

극저농도 NDMA(N-nitrosodimethylamine) 물리적/생물학적 처리 효율 비교 평가

Evaluation and Comparative Physical/Biological Removal Performance for Extremely Low-Concentration NDMA(N-nitrosodimethylamine)

박 세 용¹⁾ · 김 희 주²⁾ · 김 문 일[†]
Seyong Park · Hui Joo Kim · Moonil Kim

ABSTRACT : NDMA(N-Nitrosodimethylamine) has been considered as a carcinogenic pollutant even at extremely low-concentration (10ng/L). However, previous researches on NDMA have focused on mainly high concentration due to a difficulty of analysis. In this study, removal efficiencies were evaluated for individual or combined methods with PAC(Powder Activated Carbon), GS(Granular Sludge), MF(Microfiltration), UF(Ultrafiltration) and Silica gel(MCM-41, Diatomite, Spherical silica gel) at both aerobic and anaerobic conditions. Combined method of GS, PAC and UF membrane at anaerobic condition showed the highest removal efficiency of 65% while Silica gel showed the lowest removal efficiency of 6%. The outcomes of this study could be used further study of extremely low-concentration NDMA removal.

Keywords : Extremely Low-Concentration NDMA(N-nitrosodimethylamine), PAC(Powdered Activated Carbon), GS(Granular Sludge), MF(Microfiltration)/UF(Ultrafiltration), Silica gel

요 지 : NDMA(N-Nitrosodimethylamine)는 극저농도(10ng/L)에서도 암을 일으킬 수 있는 물질로 알려져 있지만, 기존의 NDMA 제거율 평가 연구는 고농도의 NDMA를 대상으로 한 것이 대부분이었다. 따라서 극저농도의 NDMA 제거효율 평가가 필요하며 그 기초연구로서 호기성/혐기성 조건에서의 분말활성탄, GS(Granular Sludge), MF(Microfiltration), UF(Ultrafiltration)를 이용한 제거효율과 Silica gel(MCM-41, Diatomite, Spherical silica gel)을 이용한 제거효율을 평가하였다. 그 결과 혐기성 조건에서 GS, PAC를 접촉한 후 UF membrane을 이용한 고액분리가 65%의 제거율로 가장 높았으며, Silica gel(MCM-41)이 6%의 제거율로 가장 낮았다. 본 연구는 극저농도의 NDMA 제거의 기초 연구로서 향후 관련 연구의 기초자료로써 활용을 기대한다.

주요어 : 극저농도 NDMA(N-nitrosodimethylamine), 분말활성탄, GS(Granular Sludge), MF(Microfiltration)/UF(Ultrafiltration), Silica gel

1. 서 론

상수원수는 그 수계의 지리적인 조건이나 주위환경에 따라 서로 다른 특성의 자연 유기물질(Natural Organic Matter; NOM)을 함유하고 있으며, 이런 NOM은 정수처리 공정에서 주 처리 대상오염물질로 고려되고 있다(Schafer 등, 2000; Murray 등 2004). 국내·외 정수장에서는 원수 중에 함유되어 있는 유·무기물질의 산화나 정수공정 구조물 및 배·급수 관망에서 미생물 성장을 억제하기 위해 대부분 소독 공정을 채택하고 있다. 최근 음용수에서 바이러스나 원생동물과 같은 병원성 미생물에 의한 발병사례가 증가하면서 이들 소독 공정에 대한 관심이 더욱 증대되고 있으며 특히 공정에 사용되는 소독제는 수중에 존재하는 NOM과 반응하여 여러

가지 반응부산물들을 생성하기 때문에 소독 후 생성되는 소독부산물(disinfection by-products, DBPs)에 대한 관심이 증대되고 있다(Jeffrey 등, 2007). 국내 정수장에서는 잔류성이 높으며 사용이 간편하고 가격이 저렴한 염소를 소독제로 사용하고 있다. 하지만 염소 소독처리에 의해 발생하는 소독 부산물은 현재까지 400여종 이상이며(Karen 등, 1998; Rehan 등, 2004), 분석기술의 발달로 새롭게 알려지는 염소 소독부산물의 종류는 계속 증가하고 있는 추세이다(Richardson, 2003).

그 중 NDMA(N-Nitrosodimethylamine)는 수질, 대기, 토양, 환경뿐만 아니라 다양한 종류의 음식물과 산업생산물에 존재하는 물질로써(Mitch 등, 2003), 미국 환경청에서는 NDMA를 0.7ng/L의 농도로 인간에게 1/10⁶ 확률로 암을 발생시킬 수 있는 물질로 제시되었다(EPA, 2004). 기존의 대표적인 소독

1) 정희원, 한양대학교 건설환경공학과 박사과정

2) 비희원, 한양대학교 건설환경공학과 석사

† 정희원, 한양대학교 건설환경공학과 부교수(E-mail : ??)

부산물인 트리할로메탄, 할로아세트산 등은 수중 유기물들의 직접적인 염소 치환반응에 의해 생성된 부산물임에 반해 NDMA는 염소의 촉매작용에 의한 수중 아민과 유·무기 질소 화합물과의 반응에 의해 생성되는 부산물이다(이만호, 2006). 이러한 유·무기 질소 화합물의 경우 발암성 또는 돌연변이성을 가지는 유해물질로 보고되고 있으며 NDMA 역시 이러한 유해물질 중 하나로 간주되고 있다(Mitch 등, 2003; 손희중, 2005). 현재 캘리포니아와 온타리오 주는 NDMA에 대해 각각 10ng/L, 9ng/L의 규제치를 적용하고 있으나 아직까지 국내에서는 NDMA에 대한 규제치가 없다. 국내 대부분의 상·하수 처리장에서 염소소독을 하고 있기 때문에 NDMA에 대한 생성 가능성은 분명 존재하지만, 극미량 농도의 NDMA를 분석하기 위한 추출·농축법은 낮은 회수율과 장시간을 요구하는 단점을 가지고 있기 때문에(이성범, 2008) 아직까지 국내에서 NDMA가 검출된 사례가 보고된 바가 없다.

NDMA 처리의 경로는 생물학적 처리, 물리·화학적 처리 등 몇 가지가 보고되고 있다. 생물학적 처리의 경우 미국의 Rocky 산 무기저장고에서 발생하는 NDMA가 GAC(Granular Activated Carbon)를 통과 후 토양미생물에 의한 제거가 관찰되었다고 보고되었지만, 이는 NDMA의 제거가 GS(Granular Sludge)에 의한 영향인지 미생물의 영향에 의한 것인지 그 분해경로가 명백히 밝혀지지 않아 생물학적 제거에 대한 정보가 부족한 실정이다(Mitch 등, 2003). NDMA는 작고 변하지 않는 분자로서 RO(Reverse Osmosis) membrane로 제거가 어렵다. Mitch 등(2003)에 의하면 thin-film composite reverse osmosis membrane으로 약 50% 이내가 제거된다고 보고되었다. 이밖에도 현재 NDMA 처리를 위해 가장 많이 사용되어지는 방법으로 UV (Ultra Violet)에 의한 처리가 있다. 하지만 UV는 NDMA의 전구물질을 파괴하지 않기 때문에 UV 처리 후, 상수 배수 시스템에서 염소화가 진행될 경우 NDMA의 재형성이 일어날 수 있다(Jobb 등, 1994). 이처럼 기존의 NDMA 처리 방법에는 여러 가지 문제점이 있지만, 그 중에서도 가장 큰 문제점은 극저농도의 NDMA 처리에 관한 것이다. 앞서 언급했듯이 현재 규제되고 있는 NDMA의 농도는 9ng/L, 10ng/L의 극저농도이며, 발견되는 NDMA 또한 20~30ng/L의 극저농도이다(California Department of Health Services, 2002).

따라서 극저농도 NDMA의 처리가능성을 평가하기 위해 일반적으로 고농도 NDMA 제거 연구에 사용되었던 PAC (Powdered Activated Carbon), membrane, 흡착물질(Silica gel)을 이용하여 제거효율을 평가하였으며, 생물학적 처리가 저농도 NDMA 해에 가능한지를 평가하기 위해 호기성과 혐기성 조건에서 GS를 이용한 제거효율을 평가했다. 실험에 사용된 NDMA는 농축의 과정없이 단시간 내에 분석할 수

있는 ¹⁴C-NDMA를 사용하였으며, 방사선 동위원소를 정량화할 수 있는 액체섬광계수기를 사용하여 측정하였다.

2. 실험장치 및 방법

2.1 실험방법

실험에 사용된 원수는 A시 정수처리장에서 처리하는 원수를 채취하여 사용하였으며, 각 실험 조건별로 호기성과 혐기성 조건에서 12시간 동안 batch test를 진행하였으며, 실험 전 호기성, 혐기성 조건에서 7일 동안 적용된 GS를 Polypropylene 용기에 GS만을 채취하여 MLSS 8000mg/L로 맞춘 뒤 사용하였다. 또한 PAC에 의한 NDMA 제거를 위해 분말형태로 만든 coconut shell carbon 1g을 1L의 원수에 투여하여 1g/L로 준비한 후 고루 분산될 수 있도록 충분히 교반해 준 뒤 NDMA 100ng/L를 주입하여 12시간 동안 급속교반으로 실험을 진행하였다. 1시간 간격으로 MF membrane과 UF membrane을 사용하여 sampling 하였고, silica gel의 투여량과 반응시간에 따른 NDMA의 제거효율을 보았다. Silica gel은 MCM-41, Diatomite, SS(Spherical Silica)의 세 종류를 사용하였으며, 각각의 주입량은 MCM-41 주입량 0.5, 1.0g이었으며, Diatomite는 1g, 2g, SS는 1g, 2g을 주입하였다. NDMA와의 총 접촉 시간은 240분이었고, 15, 30, 60, 120, 240분에서 sampling 하였다. NDMA의 접촉을 위한 교반은 Jar-tester를 이용하였으며, 100rpm으로 교반하였다.

NDMA는 빛에 의해 분해되는 성질이 있으므로 모든 조

표 1. Batch Test 조건(Batch Test Conditions)

Run	Removal method
1	MF only
2	UF only
3	GS(aerobic condition, anaerobic condition) +MF
4	GS(aerobic condition, anaerobic condition) +UF
5	PAC +MF
6	PAC +UF
7	GS(aerobic condition, anaerobic condition) +PAC +MF
8	GS(aerobic condition, anaerobic condition) +PAC +UF
9	MCM-41(0.5g, 1.0g)
10	Diatomite(1.0g, 2.0g)
11	Spherical silica gel(1.0g, 2.0g)

* Test time(Run 3, 4, 5, 6, 7, 8 -12hr)(Run 9,10,11 - 4hr), Initial NDMA Concentration: 100ng/L

* DO(Dissolved Oxygen): Aerobic condition(8~10mg/L), Anaerobic condition(0.1~0.2mg/L)

* Temperature: 20°C, pH: 7~8, PAC: 1g/L, MLSS: 8,000mg/L

* Law water concentration: COD(250mg/L), T-N(12.5mg/L). T-P(2.5 mg/L)

건의 실험은 빛에 의한 NDMA의 농도감소를 배제하기 위하여 암실에서 진행하였다. 표 1은 Batch Test의 실험 조건을 나타낸 것이다.

2.2 실험재료

실험에 사용된 미생물은 C시 주정폐수 공장에서 운전되고 있는 GS를 채취하여 Aerobic 조건과 Anaerobic 조건에서 7일의 적응 기간을 둔 후 사용하였다. 또한 미생물을 활성화시키기 위하여 탄소원으로 glucose(DC chemical Co. Ltd., Korea)를 사용하고 질소원 및 인산원으로는 각각 NH₄Cl(Junsei Chemical Co. Ltd., Japan)과 KH₂PO₄(Junsei Chemical Co. Ltd., Japan)을 사용하였다.

실험에 사용된 PAC(Powdered Activated Carbon)(Daejung Chemical&Metals Co., Ltd., Korea)는 소독부산물의 흡착능에서 목탄계나 석탄계보다 뛰어나다고 알려진 코코넛 껍질로 만든 야자계 활성탄으로 100% 코코넛 활성탄을 해수 어항용으로 질산염과 인산염이 나오지 않게 추가 처리를 하여 과립형태로 제조한 제품을 구입하여 분말형태로 분쇄한 뒤, 입자의 크기가 212 μ m이하의 것만을 선택하여 사용하였다.

MF membrane은 polyethylene 소재의 중공사막으로 친수성 고분자를 막 표면 및 내부에 특수 코팅하여 소수성인 오염물질들의 표면부착을 최소화한 막을 사용하였고, UF membrane은 polysulfone 소재의 친수성 중공사막으로 염소 소독제에 의하여 막이 손상되는 것을 최소화한 막을 사용하였다. MF와 UF는 (주)KMS 사의 막을 사용하였으며, 그 사양을 표

표 2. 멤브레인 필터 특성(Characteristics of membrane filters)

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

표 3. Silica 흡착제 특성 (Characteristics of silica adsorbents)

Silica Adsorbent	Characteristics	
MCM-41 (Sigma Aldrich, Ltd., USA)	Form Unit cell size	powder 4.6~4.8nm 0.98cm ³ /g pore volume 2.3~2.7nm pore size
	Surface area	Spec. surface area ~1,000m ² /g
Diatomite (Sigma Aldrich, Ltd., USA)	Grade Activity Composition	USP/NF Pharamaceutical grade ≤1 EU/g(Endotoxin) SiO ₂ , 98%
	Size Color	5~8 Mesh Blue

2에 나타내었다. MF와 UF에서 가장 중요한 것은 pore size로서 MF가 UF에 비해 약 10배 가량 큰 pore size를 나타낸다. 또한 표 3은 본 실험에 사용된 Silica gel의 형태와 사양을 나타낸 것이다. Silica gel의 경우 Surface area 및 구성 성분등이 중요한 인자로서 MCM-41의 Surface area는 ~1000m²/g이며, Diatomite의 구성은 SiO₂가 98%로서 대부분을 구성하고 있다. 또한 Spherical Silica gel은 size가 5~8 mesh인 실험재료를 사용하였다.

2.3 분석 방법

¹⁴C를 이용한 NDMA의 측정은 극미량 농도의 ¹⁴C-NDMA를 분석하고자 55mci/mmol NDMA(ARC 0849, SUPELCO CO. Ltd., USA)를 이용하여 100ng/L의 표준용액을 제조하고 ¹⁴C-NDMA를 용해시키기 위한 섬광용액(LSC-cocktail; Fisher scientific)을 20mL 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 ¹⁴C-NDMA 농도를 추정하였다(이성범 등, 2008). 그 외 분석항목으로는 MLSS, CODcr, T-N, T-P가 있으며, 각 항목은 Standard methods(2005)에 준해 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Granular Sludge(Aerobic/Anaerobic) + Membrane (MF, UF)을 이용한 NDMA 처리(Run 1, 2, 3, 4)

MF membrane과 UF membrane이 가지고 있는 고유의 특성에 따라 NDMA제거를 비교해 보기 위해 원수에 NDMA 100ng/L를 주입하여 분석한 결과 NDMA가 MF membrane에 의해 8% 제거되었으며 UF membrane의 경우 13% 제거되었다. MF와 UF의 처리효율 차이는 공극의 크기 차이로

판단되며, 10% 내외의 낮은 제거효율로 보아, 0.01~0.40 μ m의 공극 크기를 갖는 membrane은 극저농도 NDMA 제거에 효과가 적다고 사료된다.

그림 1은 호기성, 혐기성 조건에서 GS + membrane을 이용하여 NDMA를 처리한 결과이다. 호기성 상태에서 제거율은 MF와 UF membrane에서 각각 32%, 43.7%였으며 그때의 NDMA의 농도는 71.7ng/L와 62ng/L였다. 또한, 혐기성 상태의 경우 제거율은 MF와 UF membrane에서 각각 49.2%, 58.9%였으며 그 때의 NDMA의 농도는 52ng/L와 47.6ng/L였다. membrane만에 의한 제거보다 24~45%의 높은 제거율을 보였다.

각각의 실험조건을 비교 분석해 보면 호기성 조건과 혐기성 조건 모두에서 MF 보다는 UF membrane이 10% 가량 높은 제거율을 보였는데, 이는 membrane의 공극 차이에 의한 영향으로 보인다.

또한, 호기성 조건보다는 혐기성 조건에서의 NDMA 제거가 15%이상 높았다. 기존 연구에 의하면 NDMA는 propane, methane, toluene을 미생물의 탄소원 또는 에너지원으로 사용하고 분해되어 발현되는 NADH, enzyme 등을 이용하여 NDMA를 분해하는 cometabolism의 반응에 의해 분해가 이루어지며 혐기성 상태에서 분해가 더 잘 된다고 보고되고 있다(Fourmier 등, 2006). 또한 NDMA 처리는 *Pseudomonas mendocina* KR1., axenic bacteria, *Methylosinus trichosporium* OB3b. 등의 미생물에 의해 처리가 된다고 알려져 있다(Sharp 등, 2005; Yoshinari 등, 1990). Sharp 등(2007)에 의하면 200ug/L NDMA가 propane을 기질로 이용하는 *Rhodococcus* sp. RHA1에 의해 분해속도가 최대 18 \pm 3 ug NDMA / (mg propane) hr로 보고 되었다.

NDMA는 유해 물질로서 2차 기질로 이용될 수 있는 come-

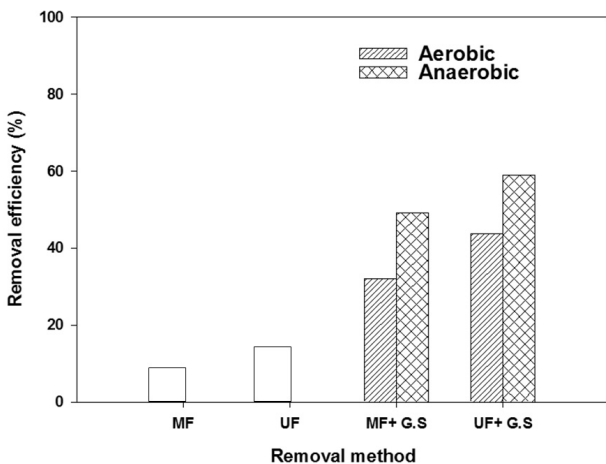


그림 1. 호기성, 혐기성 상태에서의 GS에 의한 NDMA 제거 효율비교 (Comparison of removal efficiency of Granular Sludge (GS) at aerobic and anaerobic condition)

tabolism에 의해 분해가 가능하다. 본 연구에서 사용된 미생물은 NDMA를 처리할 수 있는 특정 미생물이 아니며 사용된 탄소원도 glucose로서 분해되었을 때 글루코스-6-인산, 피부르산으로 분해된다. 따라서 미생물의 cometabolism에 의한 분해는 없거나 미비할 것으로 판단이 되며, 미생물의 adsorption에 의한 제거가 이루어졌다고 간접적으로 판단할 수 있다. 본 연구에서 혐기성 조건에서 15%이상 제거효율이 높은 것은 호기성 상태에서 지속적인 공기주입이 난류를 형성시켜 NDMA가 미생물에 흡착되는 것을 방해하는 저해요소로 작용했기 때문으로 판단된다.

NDMA의 경우 생물학적 분해를 거치면 DMA(Dimethylamine)와 MA(Methylamine)로 분해가 되는데, 본 실험에서 사용된 ¹⁴C-NDMA의 경우 분해가 되었다고 하더라도 전구물질인 DMA와 MA의 methyl기에 ¹⁴C가 포함될 경우 NDMA 뿐만 아니라 DMA와 MA의 ¹⁴C의 발생되는 섬광이 계수되어 CPM으로 측정되기 때문에 분해 경로를 알 수가 없다. 따라서 방사성 동위원소가 포함되어 있지 않은 Normal NDMA를 사용하여 정확한 분해 경로를 밝히는 연구를 통하여 생물학적 처리에 의한 제거인지 단순히 미생물 흡착에 의한 제거인지 알아보아야 할 것이다.

3.2 Granular Sludge(Aerobic/Anaerobic) + PAC (Powdered Activated Carbon) + Membrane (MF, UF)을 이용한 NDMA 처리(Run 5, 6, 7, 8)

그림 2에 호기성, 혐기성 조건에서 PAC + GS + membrane에 의한 NDMA 제거효율을 나타내었다. PAC만의 NDMA의 제거율은 MF와 UF membrane에서 각각 40.2%, 47.5%의 제거를 보였으며, 그 때의 NDMA의 농도는 62.7ng/L와 58.5ng/L

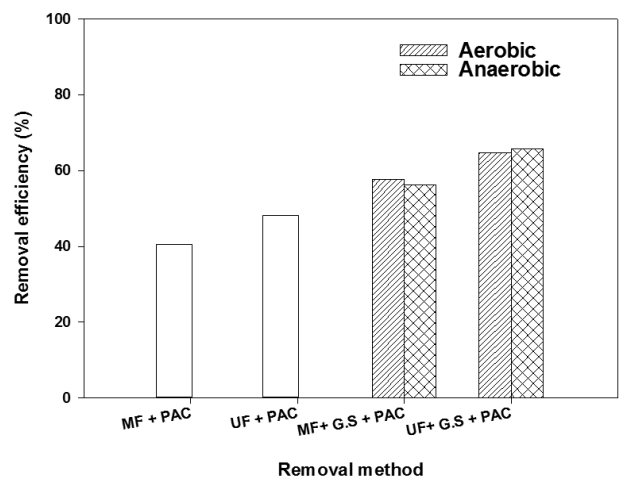


그림 2. 호기성, 혐기성 상태에서의 PAC에 의한 NDMA 제거 효율비교 (Comparison of removal efficiency at aerobic and anaerobic condition)

였다. 본 실험에서 PAC의 주입량은 1g/L를 주입하였는데, 동일한 실험재료를 가지고 실험한 이성범 (2008)의 결과에 의하면 PAC의 주입량이 250mg/L, 1g/L, 10g/L에서 평균 제거율이 각각 17~25%, 37~40%, 59~93%를 보였으나, 경제적인 측면을 고려하여 PAC 주입량을 1g/L로 결정하였다.

PAC와 GS의 공정을 조합한 결과 호기성 상태에서의 제거율은 MF와 UF membrane에서 각각 57.6%, 64.7%였으며, 그때의 NDMA의 농도는 48.3ng/L와 42.2ng/L였다. 혐기성 상태에서 제거율은 MF와 UF membrane에서 각각 56.2%, 65.7%의 제거를 보였으며 그 때의 NDMA의 농도는 47.3ng/L와 42.5ng/L였다. MF 보다는 UF에서 제거효율이 약 7~9% 가량 높았으나, 호기성과 혐기성 상태에서의 제거효율은 차이를 보이지 않았다.

GS만 사용하였을 때, 호기성, 혐기성 상태에서 NDMA 제거효율은 혐기성 상태에서 약 15% 이상 높게 도출되었지만, PAC를 주입한 후의 NDMA 처리에서는 제거효율의 차이가 거의 없었다. 이는 PAC가 폭기가 되지 않는 혐기성 상태에서 미생물과 흡착이 되어 미생물에 의한 NDMA Adsorption에 방해 인자로 작용했기 때문으로 판단된다. 따라서 호기성 상태에서 방해인자로 작용했던 폭기가 PAC와 미생물의 흡착을 막아 미생물에 의한 제거와 더불어 PAC에 의한 제거가 동시에 이루어지면서 제거효율이 증가하였다고 판단된다.

3.3 Silica gel(MCM-41, Diatomite, Spherical Silica gel)을 이용한 NDMA 처리(Run 9, 10, 11)

그림 3은 silica gel(MCM-41, Diatomite, Spherical Silica gel)을 이용하여 100ng/L의 NDMA를 처리한 결과이다.

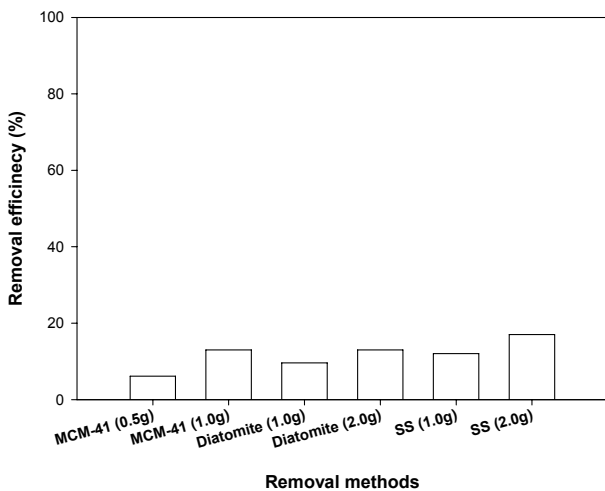


그림 3. Silica gel(MCM-41, Diatomite, Spherical Silica) 의한 NDMA 제거 효율비교(Comparison of removal efficiency of silica gel(MCM-41, Diatomite, Spherical Silica))

MCM-41의 주입량인 0.5, 1g에서 제거율이 각각 6.1%, 13%로 도출되었으며, Diatomite의 제거효율은 1g과 2g에서 각각 9.6%, 13.0%로 나타났다. 또한 SS의 제거효율은 1g, 2g에서 각각 15%, 17%의 제거효율을 보였다. 세 가지의 Silica gel의 물질에서 NDMA 흡착 수용능력은 SS를 제외하고 10% 내외로 판단이 되었으며, NDMA의 흡착 능력은 극히 적다고 생각된다. 각각 d.I 흡착 물질의 양이 증가함에 따라 제거효율도 증가하는 결과를 보여 주고 있는데, 이는 흡착 물질의 수적인 양이 증가하면서 흡착의 능력도 동시에 증가하는 것으로 판단된다.

Mitch 등(2003)에 의하면 Silica를 이용한 NDMA 흡착 제거율은 15~20%로 보고하고 있다. 하지만 기존의 연구는 4~40ppb의 고농도 NDMA를 대상으로 실험한 것으로 본 실험에서 대상으로 한 100ppt의 극저농도에 비해 40~400배 높았다. 하지만 고농도와 비교하였을 때 극저농도에서 흡착 제거율은 비슷하였으며, Silica를 이용한 NDMA 제거는 고농도뿐만 아니라 극저농도에서도 제거가 가능하다는 하였으나 제거 효율은 높지 않다고 사료된다.

3.4 NDMA 제거 효율 비교 평가

표 4는 조건별 NDMA의 제거율을 나타낸 표이다. 가장 높은 제거효율은 Run 8의 Anaerobic 상태에서 65.7%로 가장 높은 제거 효율을 보였다. 반면에 Silica gel의 MCM-41 0.5g에서 6.1%의 제거효율을 보이면서 가장 낮은 제거효율을 보여주었다.

Membrane만의 제거효율은 10% 내외로 낮은 효율을 보였지만, GS 공정을 조합하여, 호기성과 혐기성 상태를 만들어 주었을 때, 호기성 상태에서 MF, UF의 제거효율은 각각 32, 43%를 보였으며, 혐기성 상태에서 MF, UF의 제거효율은 49, 58%의 제거효율을 보였다. 이는 membrane의 공극에 의한 제거뿐만 아니라 GS의 흡착에 의한 제거, 그리고 미비하지만 생물학적인 제거에 의해 효율이 증가가 되었다고 생각된다.

PAC와 MF, UF membrane의 제거 효율은 각각 40.2, 47.5%를 보였다. 이성범 (2008)의 결과에 의하면 PAC 1g/L를 주입하였을 때 37~40%의 제거 효율을 보였다. 본 실험과 비교 하였을 때, 제거효율이 소폭 증가하는 결과를 보여 주었다. 이는 membrane의 영향에 의해 증가가 되었다고 판단되지만, membrane에 의한 제거는 극히 적다고 사료된다.

GS와 PAC, membrane의 공정을 호기성과 혐기성 상태에서 복합 적용하였을 때, 각각 호기성 상태에서의 MF, UF를 적용하였을 때, 57%, 64%의 제거율을 보였다. 또한 혐기성 상태에서의 MF, UF에서 56, 65%의 제거율을 보여 주었다.

표 4. 조건별 제거효율 비교(Comparison of Removal efficiency)

Run	Removal methods	Total Removal efficiency (%)
1	MF only	8.0
2	UF only	13.0
3	GS(aerobic condition, anaerobic condition) +MF	32.0, 49.2
4	GS(aerobic condition, anaerobic condition) +UF	43.7, 58.9
5	PAC +MF	40.2
6	PAC +UF	47.5
7	GS(aerobic condition, anaerobic condition) +PAC +MF	57.6, 56.2
8	GS(aerobic condition, anaerobic condition) +PAC +UF	64.7, 65.7
9	MCM-41(0.5g, 1.0g)	6.1, 13.0
10	Diatomite(1.0g, 2.0g)	9.6, 13.0
11	Spherical silica gel(1.0g, 2.0g)	15.0, 17.0

PAC를 이용하여 호기성, 혐기성 상태를 적용한 실험결과와는 없지만, 대략적으로 PAC와 GS, membrane의 공정(Run 7, 8)에서 약 10~20% 증가를 보였다. 이는 GS에 의한 미생물의 흡착과 함께 PAC에 의한 흡착으로 인해 제거효율이 증가하였기 때문으로 사료된다.

Silica gel에 의한 NDMA 제거는 최대 17.0%, 최소 6.1%로 10% 내외의 제거효율을 나타냈다. Silica gel의 물질에서 SS의 물질이 가장 좋은 흡착능력을 보였는데, 이는 다른 두 가지의 물질에 비해 SS의 Surface area가 다양하고 넓게 존재하기 때문으로 생각된다. 흡착 물질만을 NDMA의 제거에 이용을 한다면, 낮은 제거효율을 보일 것이며, 공정의 추가를 통해 NDMA의 제거효율을 높일 필요성이 있을 것으로 사료된다.

따라서 본 연구를 통해 알 수 있는 극저농도 NDMA처리를 위한 최적의 공정은 혐기성 상태에서의 GS+PAC+UF 공정으로 도출되었으며, 추후 연구를 통해 cometabolism을 이용한 극저농도 NDMA의 처리를 평가해야 할 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구는 각 제거 방법별 극저농도 NDMA의 제거효율을 평가한 연구로서 결론은 다음과 같다.

(1) 원수에 NDMA를 100ng/L를 주입하여 MF membrane과 UF membrane에 의한 NDMA의 제거효율을 비교하였을 때 MF membrane은 8%, UF membrane은 13%로 UF membrane에서 약 5% 정도 더 높은 제거효율을 나타내었다. 반응조에 membrane과 Granular Sludge의 복합 공정

을 이용하여 NDMA를 제거했을 때 MF보다는 UF가 10% 가량 높은 제거효율을 보였으며, 호기조건보다는 혐기조건에서 15% 이상의 높은 제거효율을 보였다. 이는 지속적인 폭기로 인한 난류가 형성이 되어 미생물 흡착에 저해 요소로 작용하였기 때문에 혐기조건에서 제거효율이 높았다고 판단이 된다.

(2) PAC에 의한 NDMA 제거는 MF와 UF에서 40, 47%의 제거효율을 보였으며, PAC(Powdered Activated Carbon)와 Granular sludge를 동시에 접촉시킨 후 MF와 UF로 여과한 후 NDMA 농도는 MF보다 UF에서 7% 가량 제거효율이 높았지만, 호기성과 혐기성 상태에서의 제거효율은 차이를 보이지 않았다. 이는 폭기가 되지 않는 혐기성 상태에서 PAC가 미생물(GS)을 흡착하여 PAC와 미생물의 흡착 제거에 방해 인자로 작용했기 때문으로 사료된다.

(3) Silica gel에 의한 NDMA제거는 MCM-41 1.0g에서 13%, Diatomite 2.0g에서 13%, SS 2.0g에서 17%의 제거효율을 보였으며, 흡착물질만의 NDMA 제거효율은 작다고 생각되지만, 고농도의 NDMA 뿐만 아니라 저농도의 NDMA도 Silica gel에 의해 제거가 가능하다는 것을 판단할 수 있으며, 추가 공정을 통해 제거효율을 증가시킬 필요성이 있다고 사료된다.

(4) 각 공정별 제거 효율을 비교 평가 한 결과 혐기성 상태에서 PAC, GS, UF 공정을 이용하였을 때, 가장 높은 제거효율을 보였으며, Silica gel의 MCM-41에서 가장 낮은 제거효율을 보였다. 흡착 물질만을 이용한 NDMA 제거는 어려운 것으로 보이며, 공정추가를 통한 NDMA 제거가 필요할 것으로 판단된다.

(5) 본 실험에서 사용된 NDMA는 methyl 기에 ¹⁴C가 있는 것으로 분석은 LSC(Liquid Scintillation Counter)를 이용하

여 분석이 가능하다. 따라서, LSC의 분석기기 특성상 모두 제거된 ^{14}C 만을 counting 할 수 있기 때문에 NDMA가 DMA, MA로 분해되었다 하더라도 ^{14}C 는 DMA(methyl- ^{14}C), MA(methyl- ^{14}C) 형태로 남아 있기 때문에 생물학적인 반응에 의한 ^{14}C -NDMA의 분해 경로는 알 수가 없었으며, ^{14}C -NDMA의 미생물에 의한 흡착과 분해되는 경로는 추후 추가적인 실험이 필요하다고 판단되며 이는 GC/MS를 이용한 분석 방법에 의하여 알 수 있을 것이라 판단된다.

기존 NDMA 제거 실험은 10ppb 이상의 고농도 NDMA를 대상으로 제거율을 평가하였다. 하지만, 실제로 존재하는 NDMA의 농도는 저농도로서 그 평가가 이루어져야 한다. 본 연구는 극저농도 NDMA의 제거를 위한 기초 실험으로서 각 조건에서 극저농도의 NDMA 제거가 가능하다는 것을 알 수 있었으며, 앞으로 이루어지는 저농도 NDMA의 제거 실험의 기초 자료가 될 것으로 생각된다.

감사의 글

본 연구는 2008년 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구(과제번호 : D00558)로 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. 손희중(2005), 염소소독 부산물의 생성특성과 고도정수처리에 의한 제어, 박사학위논문, 부경대학교, pp. 21~22.
2. 이만호(2006), 분리막과 전해소독장치를 이용한 정수처리공정 연구, 박사학위논문, 서울시립대학교, pp. 1~4.
3. 이성범(2008), Nitrosodimethylamin의 저농도 정량법과 물리·화학적 처리, 석사학위논문, 한양대학교, pp. 23.
4. 이성범, 윤여민, 최창규, 정진욱, 이용우, 박세용, 김문일(2008), 극미량 농도 물질의 측정 및 활성탄 흡착 처리, *대한환경공학회지*, Vol. 30. No. 9, pp. 913~917.
5. California Department of Health Services(2002), NDMA in California Drinking Water 15, <http://www.dhs.ca.gov/ps/ddwem/chemicals/NDMA/history.htm>.
6. Fournier, D., Haware, J., Streger, S.H., Mcclay, K. and Hatzinger, B.(2006), Biotransformation of N-Nitrosodimethylamine by Pseudomonas Mendocina KR1., *Applied and Environmental*

- Microbiology*, Vol. 72, No. 10, pp. 6693~9998.
7. Jeffrey W. A. Charrois, Hrudey, S. E.(2007), Breakpoint Chlorination and Free-Chlorine Contact Time: Implications for Drinking Water N-Nitrosodimethylamine Concentrations, *Water Research*, Vol. 41, Issue 3, pp. 674~682.
8. Jobb, D. B., Hunsinger, R. B., Meresz, O., Taguchi, V.(1994), *Removal of N-nitrosodimethylamine from the Ohsweken Water Supply Final Report*, Toronto, Ontario Ministry of Environmental and Energy, Science and Technology Branch(ISBN 0-7778-3439-1), pp. 1~11.
9. Karen L. Simson and Keith P. Hayes(1998), Drinking Water Disinfection by Products : An Australian Perspective, *Water Research*, Vol. 32, Issue 5, pp. 1522~1528.
10. Mitch, W. A., Grercke, A. C., Sedlak, D. L.(2003), A N-nitrosodimethylamine (NDMA) Precursor Analysis for Chlorination of Water and Wastewater, *Water Research*, Vol. 37, Issue 15, pp. 3733~3741.
11. Mitch, W. A., Sharp, J. O., Trussell, R. R, Valentine, R. L., Alvarez-Cohen, L., Sedlak, D. L.(2003), N-nitroso-dimethylamine (NDMA) as a Drinking Water Contaminant : A Review, *Environmental Engineering Science*. Vol. 20, No. 5, pp. 389~404.
12. Murray, C. A., Parsons, S. A.(2004), Removal of NOM from Drinking Water: Fenton's and Photo-Fenton's Processes, *CHEMOSPHERE*, Vol 54, Issue 7, pp. 1017~1023.
13. Rehan Sadiq and Rodriguez, M. J.(2004), Disinfection by Products (DBPs) in Dinking Water and Predictive Models for Their Occurrence: a Review, *Science of The Total Environment*, Vol. 321, Issue 1-3, pp. 21~46.
14. Richardson, S. D.(2003), Disinfection by-Products and Other Emerging Contaminants in Drinking Water, *Trends in Analytical Chemistry*, Vol. 22 No. 10, pp. 666~684.
15. Schafer, A. I., Schwicker, U., Fischer, M. M., Fane, A. G. and Waite, T. D.(2000), Microfiltration of Colloids and Natural Organic Matter, *Journal of Membrane Science*, Vol 171, Issue 2, pp. 151~172.
16. Sharp, J. O., Sales, C. M., Leblanc, J. C., Jie Liu, Wood, T. K., Eltis, L. D., Mohn, W. W., Lisa Alvarez-Cohen(2007), An Inducible Propane Monooxygenase is Responsible for N-Nitrosodimethylamine Degradation by Rhodococcus sp. RHA1, *Applied and Environmental Microbiology*, Vol. 73, No. 21, pp. 6930~6938.
17. Sharp, J. O., Wood, T. K. and Alvarez-Cohen, L.(2005), Aerobic Biodegradation of N-nitrosodimethylamine (NDMA) by Axenic Bacterial Strains, *Biotechnology Bioengineering*, Vol. 89, No. 5, pp. 608~618.
18. United States Environmental Protection Agency(EPA)(2004), *Intergrated Risk Information System(IRIS)*, Office of Research and Development(ORD), <http://www.epa.gov/iris/subst/0045.htm>.
19. Yoshinari, T., and Shafer, D.(1990), Degradation of Dimethyl Nitrosamine by Methylosinus Trichosporium OB3b, *Canadian Journal of Microbiol.* Vol. 36, No. 12, pp. 834~838.

(접수일: 2010. 11. 17 심사일: 2010. 11. 29 심사완료일: 2010. 12. 21)