

다단계 필터시스템에서의 음용수 중 1,4-Dioxane 제거

이강진 · 표희수* · 유제강 · 이대운**

131-220 서울시 중랑구 상봉동 136-18 웅진코웨이(주) 수질분석센터

*136-791 서울시 성북구 하월곡동 39-1 한국과학기술연구원, 생체대사연구센터

**120-749 서울시 서대문구 신촌동 134 연세대학교 화학과

(2005. 1. 12. 접수, 2005. 2. 21 승인)

A study on removal of 1,4-dioxane in drinking water by multi filtration system

Kang Jin Lee, Heesoo Pyo*, Je Kang Yoo, and Dae Woon Lee**

Water Analysis & Research Center, Woongjin coway CO. LTD., Sangbong-Dong, Seoul 131-220, Korea.

*Bioanalysis & Biotransformation Research Center, Korea Institute Science & Technology, P.O. Box 131, Cheongryang, Seoul 130-650, Korea

**Department of Chemistry, Yonsei University, Shinchon-Dong 134, Seoul 120-749, Korea.

(Received Jan. 12, 2005, Accepted Feb. 21, 2005)

요 약 : 최근 국내 일부 정수장에서 검출된 것으로 보도되어진 바 있어 우리나라의 하천 수의 오염이 우려되고 있고, 일부 오염정도가 높은 하천수의 정화과정에서 제거가 완전히 이루어지지 않는 것으로 사료되는 1,4-dioxane은 그 독성과 음용수의 섭취량을 고려할 때 음용수 섭취로 인한 인체효과가 문제화 될 것으로 판단된다. 따라서 본 연구에서는 활성탄과 멤브레인으로 구성된 다단계 필터시스템에서 음용수 중에 존재하는 1,4-dioxane에 대한 제거효과에 대하여 연구하였다. 확인방법은 MTBE을 이용한 액체-액체 추출방법을 사용하였으며 제거실험은 압력별 필터단계별로 30 L마다 300 L 까지 실시하였다. 그 결과 초기에는 1차 활성탄 필터이후 70% 이상의 제거 효과를 나타내었으며 멤브레인 이후 95%이상 그리고 2차 활성탄 이후 100% 제거되는 결과를 나타내었다. 그러나 통수량이 증가할수록 각 단계별 제거율은 점차 감소하였으며 300 L 통수 후 1차 활성탄에서 30%, 멤브레인 이후 88% 그리고 최종 활성탄 이후 99%의 제거율을 나타내었다.

Abstract : Recently, 1,4-Dioxane is known as the contaminant in water plants in Korea. Owing to its toxicity and potential health effect, 1,4-Dioxane must be determined at very low levels in drinking water. Studies on the removal of 1,4-Dioxane in drinking water were performed by using multi filtration system with activated carbons and membrane filter. For extraction of 1,4-Dioxane, methyl-t-butyl ether (MTBE)

★ Corresponding author

Phone : +82+(0)2-958-5181 Fax : +82+(0)2-958-5059

E-mail : pbs3692@kist.re.kr

was used and then analyzed using gas chromatography-mass selective detection (GC/MSD). Removal experiment was proceeded for 300 L with a sample volume of 30 L. At first. The removal was 70%, 95% and 100% after using activated carbon, membrane and second activated carbon respectively. At larger accumulated water fluxes, the removal rate decreased at each filter. After the flow volume was 300 L, the removal rate was 30%, 88% and 99% through the first activated carbon, membrane and second activated carbon respectively.

Key words : 1,4-Dioxane, removal, Activated carbon, membrane

1. 서 론

1,4-Dioxane은 무색의 액체로서 페인트, 광택제 및 코팅제의 제조 시에 첨가되는 화학물질이다. 고리형 에테르 구조를 가지고 있으며 염화 유기용매의 안정제로 가장 많이 사용되어지는 것으로 알려져 있다.¹ 또한 1,4-dioxane은 생활 제품에도 많이 함유되어 있는데 주방용 세제, 화장품뿐만 아니라 식품첨가제로도 사용되고 있는 것으로 보고 되었다.² 1,4-Dioxane은 미국 EPA에서 B2 그룹의 발암물질로 분류하여 관리항목으로 규정하고 있는 물질로³ 산업체 또는 생활용품으로부터 환경 중으로 오염되는데 공기나 물을 통해 인체에 노출되면 신장, 간 등에 손상을 줄 수 있는 것으로 알려져 있어⁴, 일본에서는 먹는 물 중 1,4-dioxane의 수질기준값으로 50 ppb를 제시하고 있다. 뿐만 아니라 1,4-dioxane은 자연 중에서 가수분해나 광분해 또는 생물학적으로 분해 되기 어려운 물질이므로^{5,6} 자연 중에 배출될 경우 오래 동안 환경 중에 잔류할 수 있다. 최근 국내 일부 정수장에서 검출된 것으로 보도되어진 바 있어 우리나라의 하천수의 오염이 우려되고 있고, 일부 오염정도가 높은 하천수의 정화과정에서 제거가 완전히 이루어지지 않는 것으로 사료된다. 특히, 1,4-dioxane의 독성과 음용수의 섭취량을 고려할 때 음용수 섭취로 인한 인체 위해성에도 문제가 될 것으로 판단된다.

1,4-Dioxane은 물-옥탄올 계수인 K_{ow} 값이 -0.27로서 매우 작아 물에 대한 용해도가 높기 때문에 유기용매에 대한 추출효율이 작다. 따라서 많은 부피의 물시료를 상대적으로 적은 유기용매로 추출 및 농축하는 일반적인 액체-액체 추출법으로는 정량한계가 매우 높아 $\mu\text{g/L}$ 단위의 미량분석이 불가능하다. USEPA 8260방법에서는 purge & trap/GC-MS법을 이용하여 1,4-dioxane을 분석하도록 하고 있으나 단순한 purge & trap법으로는

검출한계가 너무 높아 미량분석에는 한계가 있어 purge 단계에서 sparger를 가열하는 방법 등 여러 가지 조건 변화 나 고감도 기기를 사용하는 방법이 이용되고 있다.⁷ 또 USEPA 8270법에서는 1,4-dioxane을 methylene chloride를 이용하여 추출, 농축한 후 동위원소를 이용하여 GC/MS로 분리. 분석하는데 이 방법 역시 검출한계가 낮다는 장점이 있으나 많은 양의 시료와 유기용매가 필요할 뿐만 아니라 처리과정에 많은 노력이 필요하다는 단점이 있다. 최근에는 검출한계를 향상시키기 위하여 시료 사용량을 늘리고, 다단계 고체상을 이용하여 추출 후 GC/MS로 분석하는 방법 등이 보고 되고 있으나 분석단가가 너무 높은 단점이 있다.⁸

앞에서도 언급했듯이 1,4-dioxane은 물리적, 화학적으로 안정하기 때문에 환경 중에 노출되었을 경우 자연적으로 분해 되기 어렵고 생물학적인 처리로도 제거하기 어렵다. 또한 K_{ow} 나 헨리상수가 작아 활성탄을 이용한 흡착도 효과적이지 못하다. 최근에는 강력한 산화제를 이용한 고도산화공정법이 적용되고 있는데⁹ $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 를 이용하여 OH-라디칼을 발생시키는 최적의 주입 비를 제시하기도 하였으며¹⁰ UV/ H_2O_2 을 이용한 1,4-dioxane의 분해경로 및 처리에너지 효율을 평가하기도 하였다.¹¹ 그러나 이와 같은 고도산화공정은 1,4-dioxane을 산화시켜 생분해도를 증가시킴으로서 처리에 효과적이기는 하나 상대적으로 고 비용의 기술이라는 단점이 있다.¹²

본 연구에서는 추출 및 분석방법으로 물 시료와 추출용매의 비율을 1:1 로 하여 2회 반복추출 함으로써 추출회수율을 향상시키고 검출한계를 기존 고체상 추출법 이상으로 향상시킨 방법¹³ 을 이용하여, 활성탄과 역삼투 막을 이용한 다단계 필터시스템에서 음용수 중에 존재하는 1,4-dioxane의 제거율 측정에 관하여 연구하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 시약

정량에 사용된 1,4-dioxane 표준물질은 Supelco사 (Bellefonte, PA, USA)에서 구입하였으며, methyl t-butyl ether은 Sigma-Aldrich사 (St. Louis, MO, USA)의 제품을 methanol은 J.T. Baker사 (Phillipsburg, NS, USA)의 잔류농약급 시약을 사용하였다. 무수황산나트륨과 염화나트륨은 Junsei사 (Tokyo, Japan)의 특급시약을 구입하여 사용하였으며 조제수에 사용된 1,4-dioxane은 TCI사 (Tokyo, Japan)의 시약을 구입하여 사용하였다.

표준물질 10 mg을 10 mL methanol에 녹여 1000 ppm ($\mu\text{g/mL}$) 용액을 만든 후, 필요 농도에 맞춰 희석하여 실험에 사용하였다. 내부표준물질은 2000 $\mu\text{g/mL}$ 2-bromo-1-chloropropane 용액을 100 $\mu\text{g/mL}$ 으로 희석하여 실험에 사용하였다.

2.2. 기기 및 장치

본 연구에서 사용한 분석기기는 GC/MS는 Agilent사 (Palo Alto, CA, USA)의 6890N GC와 5973N mass selective detector를 direct inlet으로 연결한 것으로서 시료는 7683 auto injector 및 controller를 사용하여 주입하였다. 자료 분석을 위하여 Agilent사의 KAYAKPC와 G1701CA MS Chemstation과 printer를 사용하였다. 분리에 사용한 column은 DB-5MS (30 m \times 0.2 mm I.D. \times 0.25 film thickness)를 사용하였다.

제거실험에 사용한 필터는 한국 W사의 micro filter, reverse osmosis membrane (역삼투막) 및 활성탄 필터를 사용하였으며 각 필터의 사양은 Table 1과 같다.

Table 1. Filtration system conditions for the removal of 1,4-dioxane

| Membrane filter | Specification | |
|--------------------------|--|--------------|
| Micro filter | Nominal pore size 16 μm | |
| Reverse Osmosis Membrane | Dow filmtech TW Grade (30 GPD, 50 GPD) | |
| Specification | | |
| Carbon filter | Mesh | Iodine value |
| Pre carbon | 12 \times 30 | 1100 |
| Post carbon | 20 \times 40 | 1300 |

2.3. 실험방법

2.3.1. 조제 및 제거실험 시료채취

수도수 300 L에 1,4-dioxane 원액 300 mg을 가한 후 완전히 혼합하여 균일한 1,4-dioxane 1 mg/L 용액을 조제하였다. 이 용액을 통과시켜 제거효율을 확인할 필터 시스템을 Fig. 1과 같이 micromembrane - activated carbon filter - reverse osmosis membrane - activated carbon 으로 장치한다. 시험에 사용한 필터 시스템의 운전압력은 20 psi (flow : 300 mL/min) 와 60 psi (flow : 650 mL/min) 두 압력에서 실시하였다. 제거율 확인을 위한 시험용액은 활성탄과 역삼투 막 후단에서 각각 30 L마다 약 50 mL 채수하였다.

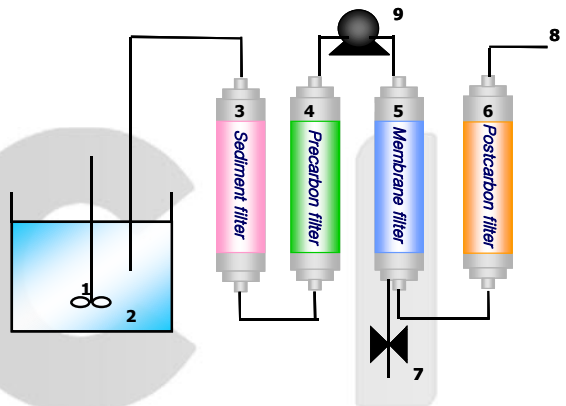


Fig. 1. Filtration system.

1. Stirrer 2. STD spiked solution (1 mg/L) 3. Sediment filter 4. Pre-carbon filter 5. RO membrane (30 GPD/ 50 GPD) 6. Post carbon filter 7. Waste water 8. Final purified water 9. Pressure gauge.

2.3.2. 시료 전처리

60 mL 분액 깔대기에 시료 10 mL를 취하여 내부표준물질로 2-bromo-1-chloro-propane 100 $\mu\text{g/mL}$ 용액 10 μL 를 첨가한 후 염화나트륨 3 g을 넣어 녹인다. t-butyl methyl ether 10 mL를 넣고 200 rpm에서 약 8분간 흔들어 추출한 후 물 층을 버린다. 여기에 새로운 시료 10 mL를 취하여 1 차 추출된 유기용매 층에 추가하여 내부표준물질 10 μL 와 염화나트륨을 가하여 2 차 추출한다. 수층과 유기용매 층이 분리되면 유기용매 층을 취하여 시험관에 옮기고 무수황산나트륨을 가하여 수분을 제거한다. 수분이 제거된 유기용매 층은 질소농축기를 이용하여 추출액이 약 200 μL 정도 남도록 증발시키고 vial에 옮겨 GC/MSD로 분석하였다.

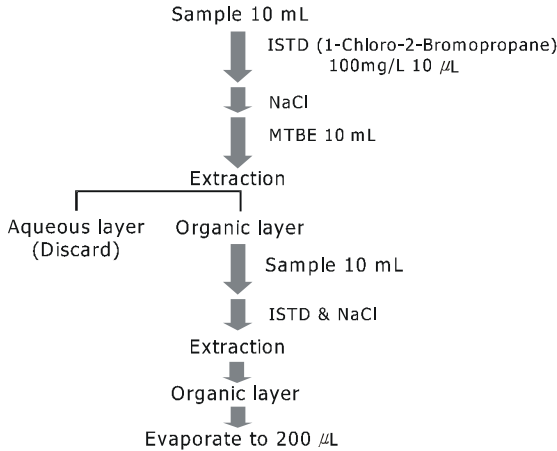


Fig. 2. Schematic diagram of sample preparation procedure of 1,4-dioxane.

2.3.3. 검량선 작성 및 검출한계 조사

물 시료에 내부표준물질을 첨가한 후 표준물질 혼합 용액을 농도별로 0.1 - 200 µg/L까지 되도록 첨가하고 2.5.2항에 설명한 방법으로 시료를 전 처리한 후 GC/MS에 각각 2 µL씩 주입하여 분석하고, 용액중의 내부표준물질에 대한 성분의 농도비에 따른 피이크 면적비에 따라 검량선을 작성하고 S/N 비가 3 이상 되는 최저농도를 검출한계로 정하였다.

2.3.4. 분석방법

시료 전 처리에서 얻은 용액을 Table 2 에 나타낸 기기조건에 따라 분석하였다. mass range 40 - 700 amu

Table 2. GC/MS operating conditions for the analysis of 1,4-dioxane.

| | | | | |
|---|---------------------|---------------------|------------------|-------------------|
| · Column : Ultra 2 (25 m × 0.20 mm I.D. × 0.33 µm film thickness) | | | | |
| · Carrier gas : He at 0.8 mL/min. | | | | |
| · Split ratio : 1/20 | | | | |
| · Injection port temp. : 250 °C | | | | |
| · Transfer line temp. : 250 °C | | | | |
| · Oven temp. program : | | | | |
| Initial temp. (°C) | Initial time (min.) | Rate (°C/min.) | Final temp. (°C) | Final time (min.) |
| 35 | 7 | 30.0 | 150 | 1.5 |
| · Run Time : 15.0 min. | | | | |
| · Solvent delay : 3.5 min. | | | | |
| Group | Start Time (min.) | Selected Ions (m/z) | | |
| 1 | 3.50 | 43, 58, 77, 79, 88 | | |

의 scan mode로 질량스펙트럼을 확인한 다음 3 개의 특성이온을 선택하여 SIM mode로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서 실시한 수돗물 중 1,4-dioxane에 대한 다단계 필터시스템에 의한 제거효과 시험결과는 다음과 같다. 이 때 microfilter는 pore size 가 크고 부유물을 제거하기 위한 필터로 사용되었기 때문에 이 필터 후단에서 제거효율 확인을 위한 채수는 하지 않았다.

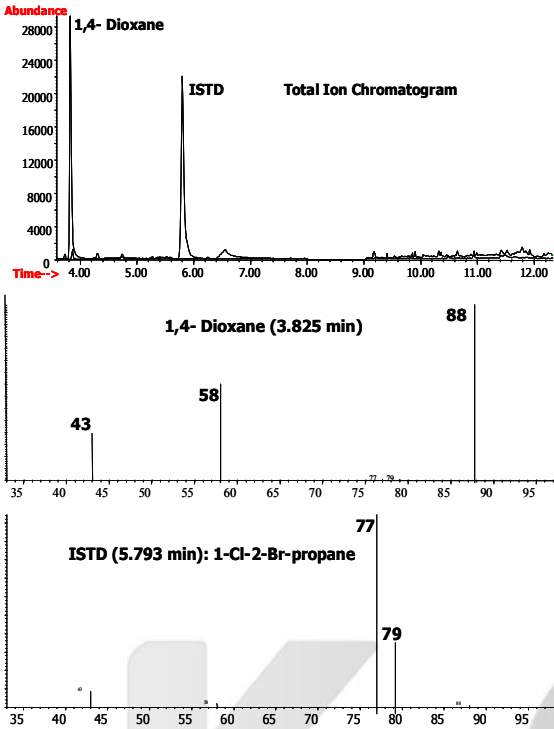
3.1. 표준물질 분석 결과

물중에 존재하는 1,4-dioxane 추출에는 액체-액체 추출법을 사용하였으며 이때 염석효과를 위해 염화나트륨을 가하여 추출하였고 추출용매로는 효율이 좋은 t-부틸메틸에테르 (MTBE)를 사용하였다. GC/MSD를 사용함으로써 화합물의 특징적인 질량스펙트럼을 얻고 선택이온검출법을 이용하여 다른 방해물질의 피이크를 제거하는 한편 검출감도를 향상할 수 있었다. GC/MS를 이용하여 얻은 total ion chromatogram과 1,4-dioxane 및 ISTD의 질량 스펙트럼을 Fig. 3에 나타내었다.

Fig. 4에 정량선택이온, 머무른 시간, 정량 농도범위에 대한 봉우리 면적으로부터 얻은 검량곡선을 나타내었다. 각 물질은 2~100 µg/L 농도범위에서 상관계수 0.99 이상의 양호한 직선성을 보였으며, 검출한계는 0.1 µg/L 였다.

3.2. 압력 60 psi (flow : 650 mL/min) 에서의 제거효율

수돗물 300 L에 1,4-dioxane 원액 300 mg을 첨가하여 완전 혼합한 후 필터 시스템으로 통과시키기 전 시료를 3 번 채수하여 초기 조제수의 농도를 측정하였다. 필터 시스템의 운전조건을 60 psi로 조절 한 상태에서 조제수를 통수시키고 30 L를 통수할 때 마다 1 차 활성탄 필터, 역삼투막 후단 및 2 차 활성탄 필터 후단에서 각 필터를 통과해 온 물을 약 50 mL씩 채수하여 1,4-dioxane의 농도를 정량분석 한 결과, 초기 농도는 1.24 mg/L 이었으며, 1 차 활성탄 필터를 통과한 후 농도는 30 L에서 300 L까지 통과해 가는 동안 306.1 ~ 882.5 µg/L로 검출되어 1 차 활성탄 통과 시 75.3 ~ 28.9%의 제거 효율을 나타내었다. 1 차 활성탄 및 역삼투막을 통과한 시료는 37.3 ~ 139.8 µg/L로 검출되어 97.0 ~ 88.7%의 제거



* ISTD : 2-bromo-1-chloropropane
STD concentration : 100 ppb

Fig. 3. GC/MS/SIM total ion chromatograms and mass spectra of 1,4-Dioxane.

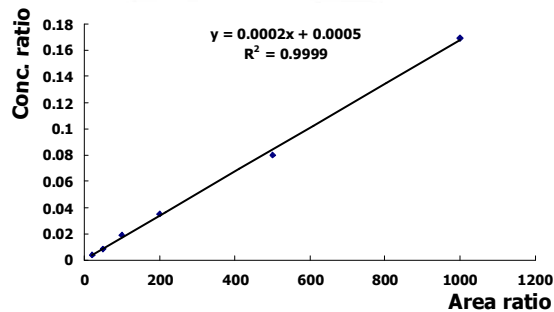


Fig. 4. Calibration curve of 1,4-dioxane in the range of 0.5 ~ 100 µg/L.

효율을 나타내었으며, 3 개의 필터를 모두 통과시킨 후의 시료에서는 0 ~ 15.0 µg/L의 농도로 검출되어 100.0 ~ 98.8%의 제거효율을 나타내었다. 60 psi 운전조건에서 시험 한 분석결과는 Table 3에 각 필터 후단에서 검출된 농도를 나타내었고, Table 4에 필터를 통과한 후의 누적 제거율을 나타내었다.

Table 3. 1,4-Dioxane concentrations (µg/L) of samples at the end of each filter. (At the operating pressure 60 psi.)

| Accumulated volume (L) | Pre carbon | RO membrane | Post carbon |
|------------------------|------------|-------------|-------------|
| 30 | 306.1 | 37.3 | 0.0 |
| 60 | 392.1 | 65.6 | 0.0 |
| 90 | 538.8 | 72.5 | 0.83 |
| 120 | 746.6 | 102.8 | 1.80 |
| 150 | 771.0 | 73.4 | 3.34 |
| 180 | 785.0 | 172.7 | 4.07 |
| 240 | 882.3 | 138.1 | 12.3 |
| 270 | 973.6 | 136.8 | 12.6 |
| 300 | 882.5 | 139.8 | 15.0 |

Concentration of spiked 1,4-Dioxane ; 1 mg/L

Table 4. Removal efficiencies of 1,4-dioxane (%) in continuous filtration. (At the operating pressure 60 psi.)

| Accumulated volume (L) | Pre carbon | RO membrane | Post carbon |
|------------------------|------------|-------------|-------------|
| 30 | 75.3 | 97.0 | 100.0 |
| 60 | 68.4 | 94.7 | 100.0 |
| 90 | 56.6 | 94.2 | 99.9 |
| 120 | 39.8 | 91.7 | 99.9 |
| 150 | 37.9 | 94.1 | 99.7 |
| 180 | 36.7 | 86.1 | 99.7 |
| 240 | 28.9 | 88.9 | 99.0 |
| 270 | 21.5 | 89.0 | 99.0 |
| 300 | 28.9 | 88.7 | 98.8 |

3.3. 압력 20 psi (flow : 300 mL/min)에서의 제거효율

수돗물 600 L에 1,4-dioxane 원액 600 mg을 첨가하여 완전 혼합한 후 필터 시스템으로 통과시키기 전 시료를 3 번 채수하여 초기 조제수의 농도를 측정하였다. 필터시스템의 운전조건을 20 psi로 조절 한 상태에서 조제수를 통수시키고 30 L를 통수할 때 마다 1 차 활성탄 필터, 역삼투막 후단 및 2 차 활성탄 필터 후단에

서 각 필터를 통과해 온 물을 약 50 mL씩 채수하여 1,4-dioxane의 농도를 정량분석 한 결과, 초기 농도는 0.96 mg/L이었으며, 1차 활성탄 필터를 통과한 후 농도는 30 L에서 600 L까지 통과해 가는 동안 139.9 ~ 960.6 µg/L로 검출되어 1 차 활성탄 통과 시 85.4 ~ -9.2%의 제거 효율을 나타내었다. 이때 제거효율이 음의 값을 나타낸 것은 통수량이 많아지면서 1 차 활성탄에 흡착되었던 1,4-dioxane이 탈착되어 방출되는 것으로 사료된다. 1 차 활성탄 및 역삼투막을 통과한 시료는 34.7 ~ 316.6 µg/L로 검출되어 96.4 ~ 64.0%의 제거 효율을 나타내었으며, 3 개의 필터를 모두 통과시킨 후의 시료에서는 0.1 ~ 139.1 µg/L의 농도로 검출되어 100.0 ~ 84.2%의 제거효율을 나타내었다.

20 psi 운전조건에서 시험 한 분석결과와 누적 제거율은 각각 Table 5과 Table 6에 나타내었다.

Table 5. 1,4-Dioxane concentrations (µg/L) of samples at the end of each filter. (At the operating pressure 20 psi.)

| Accumulated Volume (L) | Pre Carbon | RO membrane | Post Carbon |
|------------------------|------------|-------------|-------------|
| 30 | 139.9 | 34.7 | 0.1 |
| 60 | 196.3 | 93.3 | 0.1 |
| 90 | 357.4 | 132.6 | 0.8 |
| 120 | 381.7 | 171.4 | 1.1 |
| 150 | 499.4 | 213.4 | 2.6 |
| 180 | 522.4 | 178.5 | 6.0 |
| 210 | 594.4 | 218.9 | 9.3 |
| 240 | 581.1 | 268.3 | 14.4 |
| 270 | 715.6 | 300.8 | 20.4 |
| 330 | 783.1 | 223.4 | 29.1 |
| 360 | 666.2 | 280.8 | 37.4 |
| 390 | 824.0 | 322.0 | 42.5 |
| 420 | 751.4 | 320.5 | 45.8 |
| 450 | 930.2 | 306.4 | 40.7 |
| 480 | 886.7 | 318.7 | 49.3 |
| 510 | 944.8 | 313.0 | 80.4 |
| 540 | 905.5 | 322.0 | 82.2 |
| 570 | 910.0 | 311.1 | 102.9 |
| 600 | 960.0 | 316.6 | 139.1 |

Concentration of spiked 1,4-Dioxane ; 1 mg/L

Table 6. Removal efficiencies of 1,4-Dioxane (%) in continuous filtration. (At the operating pressure 20 psi.)

| Accumulated volume (L) | Pre carbon | RO membrane | Post carbon |
|------------------------|------------|-------------|-------------|
| 30 | 85.4 | 96.4 | 100.0 |
| 60 | 79.6 | 90.3 | 100.0 |
| 90 | 62.8 | 86.2 | 99.9 |
| 120 | 60.3 | 82.2 | 99.9 |
| 150 | 48.0 | 77.8 | 99.7 |
| 180 | 45.6 | 81.4 | 99.4 |
| 210 | 38.1 | 77.2 | 99.0 |
| 240 | 39.5 | 72.1 | 98.5 |
| 270 | 25.5 | 68.7 | 97.9 |
| 330 | 10.9 | 74.6 | 96.7 |
| 360 | 24.2 | 68.1 | 95.7 |
| 390 | 6.3 | 63.4 | 95.2 |
| 420 | 14.5 | 63.5 | 94.8 |
| 450 | -5.8 | 65.1 | 95.4 |
| 480 | -0.9 | 63.7 | 94.4 |
| 510 | -7.5 | 64.4 | 90.8 |
| 540 | -3.0 | 63.4 | 90.6 |
| 570 | -3.5 | 64.6 | 88.3 |
| 600 | -9.2 | 64.0 | 84.2 |

3.4. 운전압력에 따른 제거효율

일반적으로 압력의 증가에 따라 유량이 증가하고 멤브레인에서의 제거효과가 커지는 것으로 알려져 있다¹⁴. 본 실험의 결과에서도 동일한 양을 통수시켰을 경우 운전압력이 더 큰 조건에서 멤브레인에서의 제거효율이 더 큰 것으로 관찰되었다. 30 ~ 240 L를 통수시켰을 경우 20 psi 에서는 필터를 통과해 감에 따라 75.2 % ~ 63.2%가 제거되었으나, 60 psi 조건에서는 각각 87.8 ~ 84.4% 가 제거되어 운전압력에 따른 제거효율의 차이를 확인할 수 있었다. 그러나 두 압력조건 모두 통수량이 증가할수록 제거율이 점차 감소하였으며 특히 저압의 경우 통수량의 증가에 따라 제거율은 더욱 빠르게 감소하였다.

멤브레인의 경우 압력은 제거율에 직접적인 영향을 미쳐 압력 증가에 따라 제거율이 증가하는 결과를 보이지만 활성탄 필터의 경우 압력에 따른 유량변화로 인한 간접적인 영향을 미치는 것으로 사료된다. 즉, 압력이

증가함에 따라 유량이 증가하게 되고 활성탄과의 접촉 시간이 감소하여 활성탄에서의 흡착 제거율이 감소하는 결과를 나타내는 것으로 사료된다. 조제수를 30 L에서 240 L 까지 통과시키면서 1 차 활성탄 필터 후단에서의 1,4-dioxane 농도를 정량한 결과, 60 psi에서 75.3% ~ 28.9% 제거되었으나 20 psi 에서 85.3% ~ 38.1% 가 제거되어 높은 압력에서 제거율이 더 작은 것으로 관찰되었다.

3.5. 필터에 따른 제거효율

활성탄 필터에서의 1,4-dioxane의 흡착제거효율은 멤브레인 필터에서의 제거효율과 비교하여 현저히 떨어지는 동시에 통수량에 따라 감소율도 큰 것으로 관찰되었다. 1 차 활성탄을 통과하고 나온 조제수는 60 psi 조건에서 30 L ~ 240 L 동안 75.3% ~ 28.9%까지 제거율이 감소하였고 20 psi의 경우 85.4% ~ 38.1%까지 감소하였다. 이에 반해 역삼투 막으로 유입되어 여기에서 제거된 1,4-dioxane은 60 psi 조건에서 30 L ~ 240 L 동안 87.8% ~ 84.4%까지 제거율이 감소하였고 20 psi의 경우 75.2% ~ 53.8%까지 감소하여 절대적인 제거율뿐만 아니라 감소율도 활성탄에 비해 작았다. 2 차 활성탄에 유입된 1,4-Dioxane의 농도는 운전압력 60 psi에서 37.3 ug/L ~ 138.1 ug/L였고 활성탄 통과 후 0 ~ 12.3 ug/L으로 측정되어 100% ~ 91.1%의 제거효율을 나타내었다. 또한 20 psi에서는 34.7 ug/L ~ 268.3 ug/L였고 활성탄 통과 후 0.1 ~ 14.4 ug/L으로 측정되어 99.6% ~ 94.7%의 제거효율을 나타내었다. 1 차 활성탄보다 2 차 활성탄 통과 시 제거효율이 증가하는 것은 유입된 1,4-dioxane의 농도가 작으며 또, 멤브레인 통과 시 유

량이 급격히 감소되기 때문에 이에 따른 활성탄과의 접촉시간이 증가하여 흡착에 의한 제거율이 증가하기 때문인 것으로 사료된다. 본 실험의 결과 유입되는 농도가 제거효율에 영향을 미칠 수 있으나 활성탄과 멤브레인에서의 제거율 차이가 크며 특히 활성탄에서의 제거효율이 급격히 감소하는 경향을 관찰할 수 있었다. 20 psi에서 제거실험을 600 L까지 지속해 본 결과 1 차 활성탄의 경우 450 L 이상 통수 시킬 경우 더 이상 유입되는 1,4-dioxane을 제거하지 못하였으며 오히려 흡착되어 있던 1,4-dioxane이 소량씩 탈착되는 효과를 나타내었다. 역삼투 막의 경우 1 차 활성탄에서 배출되는 1,4-Dioxane의 농도가 점차 증가하여 유입되었고 이에 따른 제거율은 60 ~ 70%정도를 유지하였다. 2 차 활성탄의 경우 300 ~ 600 L 까지 통수하는 동안 87.0% ~ 56.1% 까지 감소하여 활성탄에서의 제거율이 크게 감소함을 확인할 수 있었다. 그러나 3 개의 필터를 모두 통과했을 경우 제거 효율은 30 ~ 600 L 까지 100% ~ 84.2%를 나타내었다. 60 psi에서의 각 필터후단 검출농도와 각 단계에서의 제거율을 Table 7에 나타내었으며, 20 psi에서의 농도와 제거율을 Table 8에 나타내었다.

3.6. 유입수 농도에 따른 제거효율

각 필터에서의 제거효율은 압력과 통수량에 따라 영향을 받지만 각 필터로 유입되는 농도 (전체량)에 따라서도 달라질 것으로 사료된다. 특성이 다른 멤브레인을 제외하고 두 활성탄 필터에서의 1,4-dioxane의 흡착제거효율을 비교할 경우 압력조건에 따른 유속의 차이도 존재하지만 유입수의 농도에도 큰 차이가 있다. 활성탄에 유입된 농도가 동일하지 않으므로 절대적인 제거효율에

Table 7. Removal efficiencies(%) of 1,4-dioxane in each filter at 60 psi.

| Accumulated volume (L) | Pre carbon | | RO membrane | | Post carbon | |
|------------------------------|-----------------|--------------------------|-----------------|--------------------------|-----------------|--------------------------|
| | Conc. (ug/L) | Removal efficiency(%) | Conc. (ug/L) | Removal efficiency(%) | Conc. (ug/L) | Removal efficiency(%) |
| 60 | 392.1 | 68.4 | 65.6 | 83.3 | 0.0 | 100.0 |
| 90 | 538.8 | 56.6 | 72.5 | 86.6 | 0.83 | 98.9 |
| 120 | 746.6 | 39.8 | 102.8 | 86.2 | 1.80 | 98.3 |
| 150 | 771.0 | 37.9 | 73.4 | 90.5 | 3.34 | 95.5 |
| 180 | 785.0 | 36.7 | 172.7 | 78.0 | 4.07 | 97.6 |
| 240 | 882.3 | 28.9 | 138.1 | 84.4 | 12.3 | 91.1 |
| 270 | 973.6 | 21.5 | 136.8 | 86.0 | 12.6 | 90.8 |
| 300 | 882.5 | 28.9 | 139.8 | 84.2 | 15.0 | 89.3 |

Table 8. Removal efficiencies(%) of 1,4-dioxane in each filter at 20 psi.

| Accumulated volume (L) | Pre carbon | | RO membrane | | Post carbon | |
|------------------------------|-----------------|---------------------------|-----------------|---------------------------|-----------------|---------------------------|
| | Conc. (ug/L) | Removal efficiency (%) | Conc. (ug/L) | Removal efficiency (%) | Conc. (ug/L) | Removal efficiency (%) |
| 30 | 139.9 | 85.4 | 34.7 | 75.2 | 0.10 | 99.6 |
| 60 | 196.3 | 79.6 | 93.3 | 52.5 | 0.10 | 99.9 |
| 90 | 357.4 | 62.8 | 132.6 | 62.9 | 0.81 | 99.4 |
| 120 | 381.7 | 60.3 | 171.4 | 55.1 | 1.09 | 99.4 |
| 150 | 499.4 | 48.0 | 213.4 | 57.3 | 2.62 | 98.8 |
| 180 | 522.4 | 45.6 | 178.5 | 65.8 | 5.99 | 96.6 |
| 210 | 594.4 | 38.1 | 218.9 | 63.2 | 9.27 | 95.8 |
| 240 | 581.1 | 39.5 | 268.3 | 53.8 | 14.4 | 94.7 |
| 270 | 715.6 | 25.5 | 300.8 | 58.0 | 20.4 | 93.2 |
| 330 | 783.1 | 10.9 | 223.4 | 71.5 | 29.1 | 87.0 |
| 360 | 666.2 | 24.2 | 280.8 | 57.9 | 37.4 | 86.7 |
| 390 | 824.0 | 6.26 | 322.0 | 60.9 | 42.5 | 86.8 |
| 420 | 751.4 | 14.5 | 320.5 | 57.3 | 45.8 | 85.7 |
| 450 | 930.2 | -5.8 | 306.4 | 67.1 | 40.7 | 86.7 |
| 480 | 886.7 | -0.9 | 318.7 | 64.1 | 49.3 | 84.5 |
| 510 | 944.8 | -7.5 | 313.0 | 66.9 | 80.4 | 74.3 |
| 540 | 905.5 | -3.0 | 322.0 | 64.5 | 82.2 | 74.5 |
| 570 | 910.0 | -3.5 | 311.1 | 65.8 | 102.85 | 66.9 |
| 600 | 960.0 | -9.2 | 316.6 | 67.0 | 139.1 | 56.1 |

대한 분석을 하기 어려우나 두 압력조건에서 유입농도에 대한 제거율로서 농도에 대한 영향을 관찰할 수 있었다. 즉, 60 psi 조건에서 1 차 활성탄에 유입된 농도는 1240 ug/L 로 30 L ~ 240 L 동안 유입된 75.3% ~ 28.9%까지 제거율이 감소하였고 2 차 활성탄에 유입된 농도는 37.3 ~ 138.1 ug/L 로 100 ~ 91.1%까지 제거되었다. 20 psi의 경우에도 1 차 활성탄에 유입된 농도는 960.3 ug/L 로 85.4 ~ 39.5% 까지 감소하였고 2차 활성탄에 유입된 농도는 34.7 ~ 268.3 ug/L 로 99.6 ~ 94.7%까지 제거되었다. 본 결과에서 보여지는 바와 같이 유입되는 농도가 작을 경우 즉, 활성탄과 접촉하는 물질의 절대량이 작을 수록 활성탄에서의 제거효율은 증가하는 것으로 나타났다. 이에 반해 역삼투 막으로 유입되어 여기에서 제거된 1,4-dioxane은 60 psi 조건에서 30 L ~ 240 L 동안 306.1 ~ 882.3 ug/L가 유입되어 87.8% ~ 84.4%까지 제거되었고 20 psi의 경우 139.9 ~ 581.1 ug/L가 유입되어 75.2% ~ 53.8%까지 감소하여 유입농도에 관계없이 운전압력에 의한 영향이 큰 것으로 관찰되었다.

4. 결 론

1,4-Dioxane 약 1 mg/L 농도의 조제수를 4 개의 다 단계 필터 시스템에 통과시켜 각 필터 단계별, 운전압력별 제거효율을 관찰하였다.

실험 결과 운전압력 (통수속도) 및 유입농도에 따라, 또 각 필터에 따라 제거효율에 차이가 있어 압력이 클 수록, 막에서의 제거효율은 증가하는 반면 활성탄에서의 제거율은 압력에 따라 감소함을 알 수 있었다. 이는 압력상승에 따라 유속이 증가함으로써 흡착하는 시간이 감소됨에 의한 것으로 사료되며 압력이 클수록 제거효율이 완만하게 감소함을 알 수 있었다. 또한 유입되는 물질의 농도가 각 필터에서의 제거효율에 영향을 미칠 것으로 사료되나 본 실험에서 각 필터에 대한 제거효율이 동일한 농도에 대하여 관찰 된 것이 아니므로 절대적인 제거율의 차이를 비교 판단하기는 어려웠다. 그러나 활성탄의 제거효율을 비교할 때 1 차 활성탄과 2 차 활성탄의 경우 제거효율은 유입되는 절대농도가 작

을수록 제거효율이 증가하였다.

각 필터에서의 제거율은, 운전압력 20 psi에서 600 L 까지 통수했을 때 1차 활성탄에서 85.4 ~ 92.2%의 제거율을 보여 450 L 이후부터는 더 이상 제거하지 못하고 오히려 탈착되어 나오는 것을 관찰 할 수 있었다. 역삼투 막에서는 75.2 ~ 67.0%의 제거율을 보였고 2차 활성탄에서는 99.6 ~ 56.1%의 제거율을 나타냈다. 운전압력 60 psi에서 300 L까지 통수 시킨 결과 1 차 활성탄에서 75.3 ~ 28.9%의 제거율을, 역삼투 막에서 87.8 ~ 84.2%, 2차 활성탄에서 100 ~ 89.3%의 제거율을 나타내었다.

그러나 3 개의 필터를 모두 통과했을 경우 운전압력 20 psi에서 600 L 통수 시까지 100 ~ 84.2%의 제거율을, 60 psi에서 300 L 통수 시까지 100 ~ 98.8%의 제거율을 나타내었다.

각 필터에 유입되는 1,4-dioxane의 농도와 유입조건 등을 고려할 때 제거율은 유입되는 1,4-dioxane의 농도와 압력 및 유량에 따라 차이가 있으며 활성탄에서의 제거율보다 역삼투 막에서의 제거효과가 더 오래 지속됨을 관찰할 수 있었다.

참고 문헌

1. *Office of Pollution Prevention and Toxis Fact Sheet for 1,4-Dioxane.*, U.S. EPA, 749-F-95-010 (1995).
2. T. K. G. Mohr. "Solvent stabilizers(a draft white paper)" Water Supply Division of the Santa Clara Valley Water district, San jose, California 2001.
3. *Integrated Risk Information System(IRIS) on 1,4-Dioxane.* U. S. EPA., National Center for Environmenyal Assessment, Office of research and Development, Washington DC (1999).
4. "The Merck Index. An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals." 11th Ed., S. Budavari. Merck and Co. Inc., Rahway, NJ. 1989.
5. W. J. Lyman, W. F. Reche, and D. H. Rosenblatt, "Handbook of Chemical property Estimation Methods. Environmental behavior of Organic Components". McGraw-Hill, NY, U.S.A., 1982.
6. E.L. Fincher and W.J. Payne, *Microbiology*, **10**, 542 (1962).
7. L. Y. Yoo, S. Fizzimmons, and M. Wehner. *Proceedings*

of International Symmposium, AWWA water Quality Technology, Philadelphia, USA, (2003).

8. Abe A, *J. Environ. Chem.*, **7**, 95 (1997).
9. C. D. Adams, P. A. Scanian, and N. D. Secrist, *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 1812 (1994).
10. F. J. Beltran, "Ozone Reaction Kinetics for Water and Wastewater Systems." Lewis Publishers, Boca Raton, Florida, 2004.
11. M. I. Stefan and J. R. Bolton, *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 1588 (1998).
12. Y. H. Lee and J. Y. Yoon, *J. of Environ. Hi-Technol.*, **7**, 92 (2004).
13. J. E. Hong, H. Pyo and S. J. Park, *J. Environ. Toxicol.*, **8**(3), 393 (2003).
14. K. Scott, "Handbook of industrial membranes" 2nd Ed., 37, Elsevier Advanced Technology, Oxford, U.K., 1998.