

다양한 항목에 따른 N-Nitrosodimethylamine(NDMA) 생성에 관한 비교

김 종 오

목포대학교 환경교육과

(2006년 8월 9일 접수, 2007년 2월 1일 채택)

N-Nitrosodimethylamine(NDMA) Formation according to Various Factors

Jongo Kim

Department of Environmental Education, Mokpo National University

ABSTRACT : In this study, a formation of N-nitrosodimethylamine(NDMA), a disinfection by-product, was investigated as a result of monochloramine addition in water. The NDMA formation was studied in terms of pH, dimethylamine(DMA), monochloramine concentration, and nitrogen composition in monochloramine. At a fixed DMA concentration of 0.01 mM or 0.05 mM, the NDMA formed concentration was quite different when the monochloramine to DMA ratio is less or greater than 1. The NDMA formation increased with increasing pH and a ratio of nitrogen composition in monochloramine to total nitrogen composition. At pH 7 and 8, more than five times higher NDMA formation was produced as a result of five times increase in DMA concentration. It was likely that monochloramine could be related to stimulate NDMA formation, if monochloramine may be produced with chlorine disinfection, in water treatment systems.

Key Words : N-nitrosodimethylamine(NDMA), Monochloramine, Water Treatment, Disinfection

요약 : 본 연구에서는 수처리에서 모노클로라민을 주입 할 경우 살균 부산물로 NDMA 발생정도를 조사하였다. 이를 위하여 pH, 디메칠아민 및 모노클로라민 농도, 질소비율의 변화에 따른 NDMA 생성 농도를 측정하였다. 디메칠아민 농도를 0.01 mM 또는 0.05 mM 로 고정시킨 조건에서 모노클로라민/디메칠아민 비율이 1보다 클 때와 작을 때에 따라 NDMA 생성에 큰 차이가 있는 것을 알 수 있었다. NDMA 생성 농도는 일반적으로 pH와 모노클로라민에 존재하는 질소비율 증가에 따라 높게 나타나는 상관성을 보여 주었으며, pH 7과 8에서는 디메칠아민을 5배 증가시킨 결과 거의 모든 조건에서 NDMA 생성도 5배 이상 증가하였다. 수 처리장에서 염소살균 결과 모노클로라민이 존재 할 경우 NDMA 생성을 촉진시킬 수 있는 것으로 조사되었다.

주제어 : N-nitrosodimethylamine(NDMA), 모노클로라민, 수처리, 살균

1. 서 론

상수처리장에서 염소 또는 모노클로라민에 의한 살균 후에 N-Nitrosodimethylamine(NDMA)이 생성되는데 이 화합물은 발암 가능성 물질로 보고되고 있으며,^{1,2)} 미국 환경청에서는 백만 분 일 확률로 암을 발생시킬 수 있는 농도를 0.7 ng/L 로 설정하였다.³⁾ 캐나다에서 NDMA 생성에 관한 연구가 많이 진행되어 일부 상수원에서 1,000 ng/L 이상 검출된 것으로 보고하였다.⁴⁾ NDMA가 염소 또는 클로라민 살균 때에 미량의 질소함유 유기화합물과 서로 화학 반응하여 생성되는 것으로 알려져 있는데 살균 부산물(DBP: Disinfection By-product)로 간주되고 있다.⁵⁾ 원수의 살균처리 후 NDMA 농도는 대부분 10 ng/L 정도이지만 전구물질의 농도에 따라 고농도가 검출되기도 하며, 이 화합물은 다른 살균 부산물인 트리할로메탄 보다 독성이 몇 배 강하여 수질환경 기준도 몇 천배 낮은 농도로 외국에서 규제하고 있는 실정이다.³⁾

NDMA로 형성은 모노클로라민 농도와 직접적인 관련이 있으며 Gerecke와 Sedlak²⁾은 자연수에서 살균제인 염소나 모노클로라민이 디메칠아민과 반응하여 약 0.6% NDMA가 생성된다고 발표하였다. 기존 연구에서는 NDMA 생성이 모노클로라민 농도와 연관이 있고 또한 모노클로라민/디메칠아민 비율이 1보다 클 때와 작을 때로 구분하여 NDMA 생성에 큰 차이가 있다는 연구도 제시되었다.^{6,7)} 또한 NDMA는 전구물질인 디메칠아민의 초기 농도에 따라서도 생성 변화가 발생하는데 이에 대한 기존 연구가 부족한 실정으로서 조사의 필요성이 대두되고 있다. Mitch와 Sedlak⁸⁾은 하수 및 하수 처리수에서 디메칠아민의 최고 농도를 각각 660 ug/L 와 13 ug/L로 발표하였다. Mitch와 Sedlak⁸⁾은 또한 pH 8에서 NDMA 생성이 최고를 보이다가, pH 7 이하와 9 이상에서는 낮은 생성율을 보여주는 결과를 발표하였다. 이와 같이 다양한 항목에 따라 NDMA 생성 농도가 달라지는데 여러 변수에 따른 조사가 NDMA 생성에 이해하는데 더욱 도움이 될 것으로 여겨진다. 우리나라에서 중수도 재사용과 하수 방류 시 염소 살균처리가 점차 증가하는 상황에서 NDMA가 발생할 가능성이 있어 이에 대한 대책 마련도 필요하다. 우리

† Corresponding author
E-mail: jongokim@mokpo.ac.kr
Tel: 061-450-2782 Fax: 061-450-2780

나라에서는 모노클로라민을 직접 살균제로 사용하지 않지만 암모니아에 의한 클로라민 발생이 가능한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 pH(7, 8, 9), 디메칠아민, 모노클로라민 농도, 질소비율에 따른 NDMA 생성에 관한 연구와 기존에 발표된 연구와 비교하는 것이 목적이다. 이를 위하여 증류수에 초기 디메칠아민 농도는 0.01 mM 또는 0.05 mM로 변화시켜 NDMA 생성 농도를 측정하였고 모노클로라민과 디메칠아민 비율에 따른 연관성도 조사하였다.

2. 실험 방법

2.1. 재료

N-nitrosodimethylamine(100 ug/mL)은 Ultra Scientific NS-100(USA), NDMA-d6(1 mg/mL)은 Cambride Isopotes Laboratory(USA), 차아염소산 나트륨용액은 Fisher Scientific(USA), 디메칠아민은 Alpha Aesar(USA)에서 각각 구입하였다.

2.2. NDMA 생성

디메칠아민 농도를 0.01 mM 또는 0.05 mM로 일정하게 유지하고 모노클로라민 농도 변화에 따른 NDMA 생성농도를 24시간 후에 측정 분석하였다. 이를 위하여 모노클로라민 농도를 0.05~5 mM로 변화시켰고, 1 리터 갈색병에 증류수를 넣고 온도가 조절되는 어두운 장소에서 화학반응에 의한 NDMA 생성농도를 측정한다. 실험법으로는 Amborsorb 348F(Aldrich, USA)를 흡착물질로 사용하는 고체상 추출법을 적용하였다. 내부 표준물질로는 NDMA-d6을 주입한 후 교반기를 사용하여 250 rpm으로 70분 동안 흔들여 주어 충분히 흡착되도록 하였다. 흡착물질은 여과장치에 의해 회수한 후 후드에서 1~2 시간 동안 건조시킨 후 디크로로 메탄으로 추출한다. 모노클로라민 농도는 실험 바로 전에 중탄산나트륨(4 mM) 용액에 차아염소산 나트륨을 천천히 주입하여 만든 후 DPD-FAS 방법에 의해 결정하였다.⁹⁾ pH 7, 8, 9 조절은 중탄산나트륨(1 mM) 완충용액을 사용하였으며 필요 할 경우 묽은 황산이나 수산화나트륨을 사용하였다.

2.3. 분석방법

분석은 Restek Rtx-Vrx 칼럼(60 m, 032 mm ID, USA)이 설치된 GC/MS(Shimadzu, Japan)로 분석하였다. 자동 시료기에 의해 4 uL 시료를 채취하여 자동 주입하는데, 분석조건은 주입, 검출 온도가 각각 35°C, 200°C, 200°C로 한 후 10°C/min되게 상승시켰다. 운반 기체는 헬륨이며 유량은 30.4 mL/min이고 분리 없이 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 디메칠아민(0.01 mM)에서 NDMA 생성

모노클로라민/디메칠아민 비율이 1보다 클 때의 조건에서 디메칠아민 농도를 0.01 mM(=0.45 mg/L)로 고정시키고 초

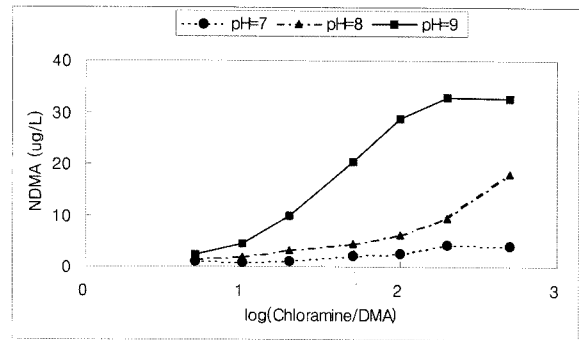


Fig. 1. NDMA formation according to different pH at a DMA concentration of 0.01 mM.¹⁰⁾

기 모노클로라민 농도는 0.05~5 mM로 변화시켜 실험을 수행하였다. Fig. 1은 pH가 7~9에서 모노클로라민 농도 변화에 따른 NDMA 생성 결과를 보여주고 있다.¹⁰⁾ 일반적으로 pH가 증가하면서 NDMA가 상대적으로 높게 생성되었으며 pH 연관성이 있음을 발견하였다. 특히, NDMA 생성율이 pH 7보다 pH 9에서 상대적으로 높게 나타났다. pH 7이고 초기 주입 모노클로라민이 2 mM에서 NDMA 생성은 최고 4.2 ug/L로 조사되었다. pH 8과 9에서도 초기 모노클로라민이 5 mM에서 각각 18 ug/L, 33 ug/L로 검출되어 모노클로라민 농도와 NDMA 생성과 밀접한 연관이 있었다. Fig. 1에서와 같이, 모노클로라민/디메칠아민 농도 비율이 증가하면서도 NDMA 생성도 점차 증가하고 있음을 알 수 있었다.

주입한 모노클로라민 농도가 증가할수록 지속적으로 NDMA가 상승하는 것으로 조사되어 지속적인 모노클로라민 공급이 NDMA 생성반응에 크게 촉진시키는 것으로 생각된다. 디메칠아민/모노클로라민 비율이 1보다 클 경우, 즉 충분한 디메칠아민이 존재할 경우 중간 생성물인 1,1-디에틸 하이드라진(UDMH)를 산화시키기 위하여 모노클로라민이 급속도로 소모되며 이로 인하여 NDMA 생성이 증가하는 것으로 알려져 있다.⁶⁾ 전체적으로 pH가 증가하면서 NDMA 생성도 증가하여 pH가 생성농도에 영향을 주고 있음을 발견 할 수 있었다. 이는 디메칠아민이 염기성 특성을 나타내므로 높은 pH에서 모노클로라민과 잘 반응 할 것으로 생각된다. Choi와 Valentine⁶⁾은 pH 의존성을 디메칠아민의 특성과 중간 생성물의 안정성과 관련이 있을 것으로 추정하였다. 본 연구에서는 NDMA 생성율이 pH 9에서 상대적으로 높게 나타나는 결과를 보여 초기 디메칠아민 농도와 연관성이 있는 것으로 추측된다. Mitch와 Sedlak⁸⁾ 연구에서는 pH 8에서 NDMA 생성이 최고를 보이다가 6 이하 또는 8 이상일 경우 생성이 점차 감소하는 연구를 발표하였다.

본 연구결과, 초기 모노클로라민 농도가 높은 경우 NDMA 생성도 이에 따라 증가하는 현상을 발견하였으므로 실제 상수처리장에서 염소 살균시 잔류염소가 높을수록 접촉시간 증가와 함께 고농도 NDMA 생성을 초래 할 수 있음을 보여주는 연구이다. 비록 본 연구가 실제 상수원에 존재하는 디메칠아민 농도에 비해 높은 경우여서 한계는 있지만 중요한 지표가 되리라 여겨진다.

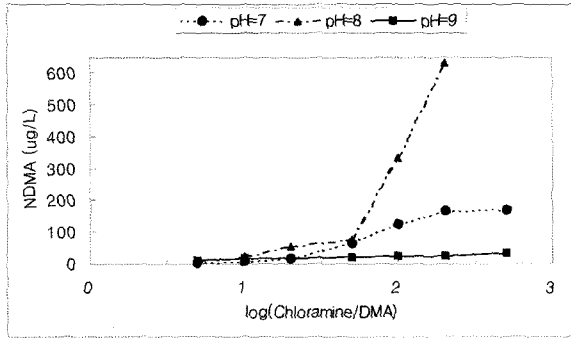


Fig. 2. NDMA formation according to different pH at a DMA concentration of 0.05 mM.

3.2. 디메칠아민(0.05 mM)에서 NDMA 생성

Fig. 2는 앞에서와 같은 pH 조건에서 디메칠아민 농도를 0.05 mM(=2.25 mg/L)로 상승시켜 모노클로라민 농도를 변화에 따른 NDMA 생성 결과를 나타내고 있다.¹⁰⁾ 이는 디메칠아민 농도를 5배 증가시켜 비교하는 실험이다. 주입한 모노클로라민 농도가 증가하면서 지속적으로 NDMA가 상승하는 것으로 조사되었으나 pH 증가에 따라서는 비례하지 않았다. Mitch와 Sedlak⁸⁾의 결과와 유사하게 pH 8에서 NDMA 생성이 최고를 보이다가 8 이상일 경우, 즉 pH 9에서는 낮은 생성율을 보여주고 있다. Fig. 2에서와 같이, pH 7과 8에서 모노클로라민이 2 mM에서 최고 NDMA 생성농도인 각각 166 ug/L, 631 ug/L이었으나 pH 9에서는 이보다 훨씬 낮았다.

초기 디메칠아민 농도를 0.05 mM인 5배 증가시켰을 경우 모노클로라민 농도가 0.1 mM 이상에서는 pH 8에서 9보다 높게 나타나는 역전 현상을 볼 수 있어 고농도 모노클로라민에서는 pH 8이 NDMA 생성을 증가하는 결과를 알 수 있어 모노클로라민과 pH 연관성을 이해하는데 흥미로운 발견으로 생각된다. Fig. 3~4에서 나타난 것과 같이, 전반적으로 디메칠아민이 0.05 mM 조건에서 0.01 mM 보다 항상 높은 발생률을 보였다.

3.3. NDMA 생성을 비교

Table 1은 pH를 7~9로 변화 조건에서 초기 디메칠아민 농

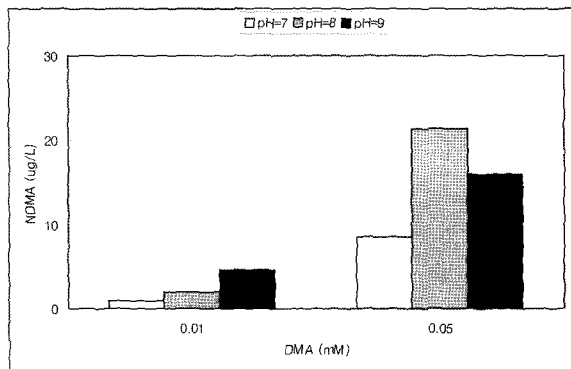


Fig. 3. NDMA formation according to different pH and DMA at 0.1 mM monochloramine.

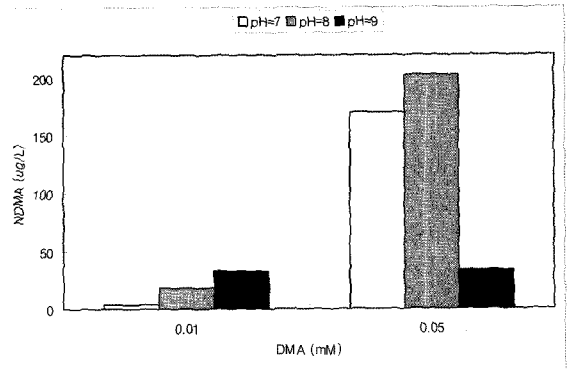


Fig. 4. NDMA formation according to different pH and DMA at 5 mM monochloramine.

도를 5배 증가시켰을 때 NDMA 생성비율을 나타낸 표이다. pH 7, 8에서는 디메칠아민을 5배 증가시킨 결과 NDMA 생성도 이와 비례하듯이 거의 모든 경우에서 5배 이상이었다. pH 7에서는 모노클로라민 농도 증가에 따라서도 NDMA 생성비율도 점차 증가하여서 최고 50배 정도 발생하였다. pH 8에서도 pH 7에서와 같이 모노클로라민 농도 증가에 따라 NDMA 생성비율이 증가하였으며 6~67배 발생하였다. pH 9인 경우는 초기 모노클로라민이 낮은 0.05~0.1 mM에서만 NDMA 생성비율이 상대적으로 높게 생성되었으며 그 이상 모노클로라민 농도에서는 큰 변화 없이 1에 가깝게 생성되고 있음을 보여주고 있다.

같은 조건일 경우 pH 8에서 가장 높은 NDMA 생성율을 보여 Mitch와 Sedlak⁸⁾의 결과와 유사하였다. 이는 pH가 NDMA 생성에 직접적인 영향을 미치므로 이에 대한 관심이 필요하다. 모노클로라민 농도가 증가할수록 지속적으로 NDMA가 상승하는 것으로 조사된 것은 충분한 모노클로라민 공급이 반응에 크게 기여 한 것을 의미하였다. 초기 디메칠아민 농도를 5배 증가시켰을 때 pH 7, 8에서는 NDMA 생성비율도 5배 이상 증가시킨 결과를 보여 디메칠아민과 모노클로라민 모두 이 화합물 생성반응에 직접적 관련이 있는 것으로 보이며 주입 모노클로라민 증가는 더욱 생성을 촉진시키는 현상을 보였다. Choi¹¹⁾ 연구에서도 디메칠아민을 0.01 mM에서 0.04 mM로 증가시켰을 경우 NDMA 생성농도가 2.1에서 8.2 ug/L로 4배 증가하는 것으로 발표하였다.

Table 1. The NDMA formation ratio according to different pH at change in DMA concentration from 0.05 mM to 0.01 mM

Monochloramine(mM)	pH=7	pH=8	pH=9
0.05	4.1	6.3	4.7
0.1	9.3	11.2	3.5
0.2	16.6	17.1	1.8
0.5	29.4	17.0	1.0
1	49.8	54.2	0.8
2	38.7	67.1	0.8
5	42.7	-	1.0

3.4. 질소 비율에 따른 NDMA 생성

모노클로라민과 디메칠아민에는 각각 1개 질소원자가 존재하는데 이들 질소가 NDMA 생성에 관여한다. 전체 질소에서 모노클로라민 내에 존재하는 질소 비율 또는 디메칠아민에 존재하는 질소 비율에 따라 NDMA 생성 농도와와의 연관성을 조사하였다. 일반적으로 모노클로라민과 디메칠아민에서 같은 수의 질소가 각각 기여하여 이 화합물 생성에 참여하는 것으로 알려져 있지만 이 연구를 통하여 어떤 질소가 더욱 생성에 관여하는지를 알 수 있는 흥미로운 분석이 될 것이다. Fig. 5는 전체 질소에서 모노클로라민내에 존재하는 질소 비율에 따라 NDMA 농도와의 관계를 보여주고 있다. 그림에서와 같이 NDMA 생성은 모노클로라민 농도에 따라 비례적으로 증가하였는데 모노클로라민 농도 증가는 질소 비율을 증가시켜 이 화합물 발생을 높게 하는 것으로 조사되었다. 이것은 충분한 모노클로라민이 존재할 경우 NDMA 생성을 촉진시키며 디메칠아민이 고농도로 존재하더라도 모노클로라민이 불충분 할 경우 생성을 감소시키는 것을 알 수 있었다. Fig. 6은 전체 질소에서 디메칠아민내에 존재하는 질소 비율에 따라 NDMA 농도와의 관계를 보여주고 있는데 이 비율이 증가할수록 생성농도는 감소하였다. Choi⁽¹¹⁾ 연구에서 디메칠아민/모노클로라민 농도 비율이 1일 경우 최대 생성을 보이다가 디메칠아민 농도만 지속적으로 증가시킬 경우 생성은 점차 감소하는 연구를 발표하였다. 이는 충분한 모노클

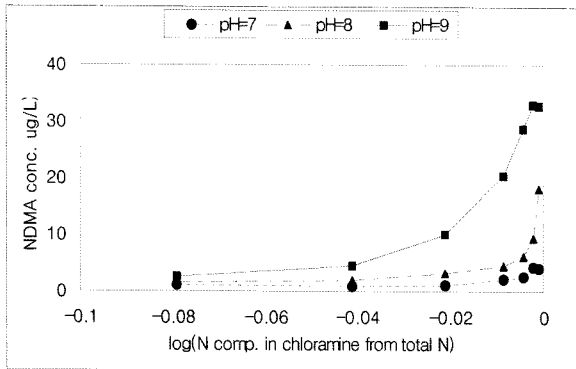


Fig. 5. NDMA formation according to the ratio of nitrogen composition in monochloramine to total nitrogen composition.

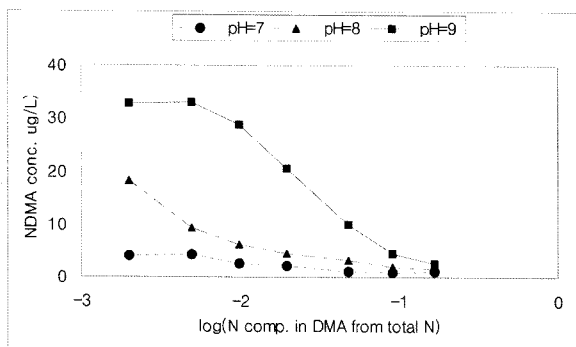


Fig. 6. NDMA formation according to the ratio of nitrogen composition in DMA to total nitrogen composition.

로라민 공급 없이는 NDMA 생성이 증가하지 않는다는 결과를 보여준 것이다. 이와 같이, 클로라민이 보다 더욱 NDMA 생성을 촉진시키는 화합물이며 모노클로라민/디메칠아민 비율이 2-3 범위까지는 증가하였다.

4. 결론

본 연구에서는 디메칠아민 농도를 0.01 또는 0.05 mM로 고정시키고 pH, 모노클로라민 농도, 질소비율의 변화에 따른 NDMA 생성 농도를 측정하여 비교하였다. 모노클로라민/디메칠아민 비율이 1보다 큰 조건에서 모노클로라민 농도가 증가시켰을 경우 NDMA 생성은 증가하였는데, 이는 염소 살균시 잔류염소 농도가 높을수록 접촉시간 증가와 함께 고농도 NDMA 생성을 촉진할 수 있음을 보여 주는 결과이었다. 수자원이 부족한 실정에서 중수 재사용을 위해 염소살균이 고려되고 모노클로라민이 존재 할 경우 살균 부산물이 발생할 가능성이 있어 이에 대한 조사와 대책 마련이 필요할 것으로 예상된다.

NDMA 생성 농도는 일반적으로 pH와 모노클로라민에 존재하는 질소비율 증가에 따라 높게 나타나는 상관성을 보여 주었다. pH 7과 8에서는 디메칠아민을 5배 증가시킨 결과 거의 모든 조건에서 NDMA 생성도 5배 이상 증가하였다. 본 연구가 모노클로라민 농도나 디메칠아민에 따른 NDMA 발생연구에 좋은 지표가 되지만 상수 처리장 수원에서는 이들 농도가 낮은 농도로 존재하여 적용에는 한계가 있을 수 있을 것으로 사료된다.

참고문헌

1. Najm, I. and Trussell, R. R., "NDMA formation in water and wastewater," American Water Works Association, **93**, pp. 92~99(2001).
2. Gerecke, A. C. and Sedlak, D. L., "Precursors of *N*-nitrosodimethylamine in natural waters," *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 1331~1336(2003).
3. United States Environmental Protection Agency(EPA), Integrated Risk Information System(IRIS), Office of Research and Development(ORD), <http://www.epa.gov/iris/subst/0045.htm>(2004).
4. MOE, Ontario Ministry of the Environment and Energy, Regulation made under the Ontario water resources act: Drinking water protection-Larger water works(2000).
5. Mitch, W. A., Sharp, J. O., Trussell, R. R., Valentine, R. L., Alvarez-Cohen, L., and Sedlak, D. L., "*N*-nitrosodimethylamine(NDMA) as a drinking water contaminant: A review," *Environ. Eng. Sci.*, **20**, 389~404(2003).
6. Choi, J. and Valentine, R. L., "A kinetic model of *N*-nitrosodimethylamine formation during water chlorination/chloramination," *Water Sci. Technol.*, **46**, 65~71(2002).

7. 김종오, Clevenger, T., "pH 변화에 따른 *N*-Nitrosodimethylamine(NDMA) 생성에 대한 고찰, 대한환경공학회지, **27**(4), 743~746(2005).
8. Mitch, W. A. and Sedlak, D. L., "Characterization and fate of *N*-nitrosodimethylamine precursors in municipal wastewater treatment plants," *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 1445~1454(2004).
9. APHA; AWWA; WEF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th ed.; American Public Health Assoc.: Washington, DC(1998).
10. Kim, J. and Clevenger, T., "Prediction of *N*-nitrosodimethylamine(NDMA) formation as a disinfection by-product," Published in Journal of Hazardous Materials(2007).
11. Choi, J. Mechanistic Studies of *N*-nitrosodimethylamine (NDMA) in Model Drinking Waters, Ph.D. Thesis, The University of Iowa(2002).