

pH 변화에 따른 N-Nitrosodimethylamine (NDMA) 생성에 대한 고찰

김종오[†] · Thomas Clevenger*

목포대학교 환경교육과 · *미국 미조리대학교 토목환경공학과

(2005년 1월 5일 접수, 2005년 4월 8일 채택)

A Study on N-Nitrosodimethylamine (NDMA) Formation According to pH Variation

Jongo Kim[†] · Thomas Clevenger*

Department of Environmental Education, Mokpo National University

*Department of Civil & Environmental Engineering, University of Missouri-Columbia, USA

ABSTRACT : N-nitrosodimethylamine (NDMA), a potent carcinogenic, has recently been observed at drinking water supply systems in USA and Canada. The NDMA formation was studied as a function of chloramine concentration (0.001-0.1 mM) at a fixed dimethylamine (DMA) concentration of 0.05 mM at different initial pH (6, 7, 8). It was found that the NDMA formation rate varied with pH values. The formation of NDMA increased with increasing chloramine concentration and showed maximum yields of 2.4% and 1.6% at pH 7 and 8, respectively. A good correlation ($r^2 > 0.99$) was observed between the molar ratio (chloramine/DMA) and NDMA formation at pH 7 and 8. Linearity of the NDMA formation appeared to be related to chloramine concentrations.

Key Words : N-Nitrosodimethylamine (NDMA), Chloramine, Dimethylamine (DMA), Water Supply System

요약 : 최근 발암 가능성 물질로 알려진 N-Nitrosodimethylamine (NDMA)가 미국 및 캐나다 상수도 공급시설에서 발견되어지고 있다. 본 연구에서는, pH가 6, 7, 8인 조건에서 디메틸아민 농도를 0.05 mM로 고정시키고 클로라민 농도 (0.001 - 0.1 mM) 변화에 따른 NDMA 생성 농도를 측정하였다. 디메틸아민 농도에서 NDMA 최대 생성율은 pH 7과 8에서 각각 2.4% 및 1.5%로 나타났으며, 주입 클로라민 농도가 증가할수록 생성율은 크게 증가하는 경향을 보인 것으로 조사되었다. 그리고, pH가 7, 8인 조건에서 NDMA 생성농도와 클로라민/디메틸아민 비율 사이에 높은 연관성을 얻었다 ($r^2 > 0.99$). NDMA 생성은 클로라민 농도와 선형 연관성이 있었다.

주제어 : N-Nitrosodimethylamine (NDMA), 클로라민, 디메틸아민, 상수도

1. 서론

N-Nitrosodimethylamine (NDMA)은 수질, 대기, 토양 환경뿐만 아니라 다양한 종류의 음식물과 산업생산물에 존재하며, 발암 및 돌연변이 가능성 물질로 알려져 있다.^{1,2)} 최근에는 미국 상수에서 수원의 염소 살균 때에 미량의 질소 함유 유기화합물이 서로 화학 반응하여 생성되는 것으로 조사되었다.³⁾ 미국 환경청에서는 다양한 종류의 상수와 하수의 염소 살균 후에 존재하는 것으로 발표하였으며 백만 분일 확률로 암을 발생시킬 수 있는 NDMA 농도를 0.7 ng/L로 규정하였다.⁴⁾ 지금까지 캐나다에서 이에 대한 연구가 가장 활발히 진행되어 일부 상수원에서 1,000 ng/L 이상 검출되었다는 보고가 있고, 온타리오주 환경부에서는 NDMA 최대 허용농도를 9 ng/L로 설정하였다.⁵⁾ 이 화합물은 고분자 폴리머를 사용한 응집 침전과 이온교환을 이용한 상수처리 과정에서도 발견되는 것으로 조사되어 더욱 심각성이 높아

지고 있다. 원수의 염소처리 후 NDMA 농도는 대부분 10 ng/L인데 미량 성분까지 검출 가능하게 한 분석 방법에 덕분에 최근에 상수에 존재하는 것이 알려지게 되었으며, 트리할로메탄 보다 독성이 몇 배 강하여 환경기준도 천 배 낮은 농도로 외국에서 규제하고 있다.

NDMA 생성 과정은 크게 두 가지로 구분할 수 있다.^{6,7)} 첫째는 염소나 클로라민이 NDMA 전구물질인 디메틸아민과 반응하여 발생시킨다(Fig. 1). 이 경로는 중간 생성물로 1,1-dimethylhydrazine (UDMH)가 있는데 이 화합물이 산화되어 생성되는 것이다. 둘째는 염소 또는 클로라민이 아질산염과 반응하는 경우이다. 상수원에는 미량이지만 디메틸아민, 아질산염을 포함한 여러 종류의 전구물질이 있어 생성이 가능하며, Choi와 Valentine⁷⁾은 상수에서 브롬 및 염소이온이 NDMA 생성을 촉진시키는 촉매 역할을 한다고 발표하였다. NDMA는 중수나 하수의 염소 살균에서도 발생되는데 미국 LA 하수처리장에서는 97 ng/L까지 나타났다.⁸⁾ 우리나라도 중수 살균처리로 인한 고농도로 발생할 수가 있어 앞으로 심각한 문제로 대두 될 수 있어 이에 대한 대책 마련이 필요하다.

[†] Corresponding author

E-mail: jongokim@mokpo.ac.kr

Tel: 061-450-2782

Fax: 061-450-2780

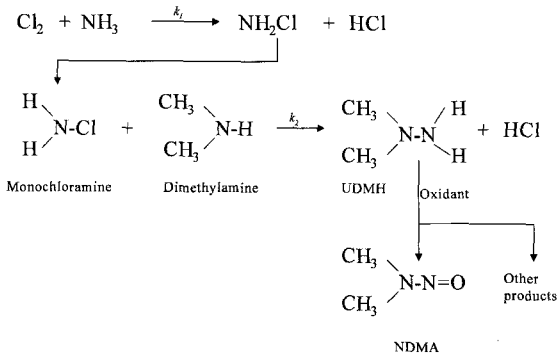


Fig. 1. A proposed NDMA formation (Mitch and Sedlak, 2002).

엽소나 클로라민을 이용한 상수 및 하수 소독처리 과정 동안 NDMA가 형성되는데, 이 연구 결과를 기초로 하면 형성된 NDMA의 생성 농도는 클로라민 농도와 직접적인 관련이 있으며 Gerecke와 Sedlak²⁾은 자연수에서 소독제인 엽소나 클로라민이 디메칠아민과 반응하여 약 0.6% NDMA가 생성된다고 발표하였다. Mitch와 Sedlak⁶⁾은 NDMA 형성이 pH에 따라 변하는데 pH 7과 8사이에서 NDMA 농도가 최고가 되는 것을 발견하였다. 국내에서는 음식물에 NDMA가 존재하는 연구가 많이 발표되었다⁹⁾ 그리고, 'NDMA: 새로운 도전'이란 주제로 외국의 예를 들어 상수에 존재하는 것을 처음 소개하였으나 그 외 연구는 없는 실정이다.¹⁰⁾

NDMA는 물에 용해가 잘되는 수용성이면서 반휘발성 유기화합물이어서 상수에 오래 동안 존재 할 수 있다 (Table 1). 먹는 물에 NDMA가 존재하여 다른 음식물보다 소비량과 체내에 흡수율이 훨씬 높아 건강에 미치는 영향에 관심이 높은 실정에서 국내에서 연구가 이루어지지 않은 NDMA 생성에 관한 설명이 더욱 필요함을 알 수 있었다. 본 연구에서는 pH 변화에 따른 디메칠아민과 클로라민에서 NDMA 생성 농도를 측정하고, 클로라민과 디메칠아민 비율에 따른 NDMA 생성농도 상관성을 알아보는 기초적 실험을 수행하였다. 이를 위하여, 증류수에 초기 디메칠아민 농도는 0.5 mM로 고정 시키고 클로라민 주입농도를 변화시켜 NDMA 생성 가능성을 점검하고, 다른 기존 연구들^{2,7)}과 비교 연구도 수행하였다. 일반적으로 기존 연구는 디메칠아민 농도가 0.1-4 mM 범위에서 실험을 하였다. 그리고 일차 회귀분석을 이용하여 클로라민과 디메칠아민 비율에 따른 상관성을 고찰하여 예측 식을 제시하였다.

2. 실험 방법

2.1. 재료

N-nitrosodimethylamine (100 ug/mL)은 Ultra Scientific NS-100(USA), NDMA-d6 (1 mg/mL)은 Cambridge Isotopes Laboratory (USA), Sodium hypochlorite 용액은 Fisher Scientific (USA), 디메칠아민은 Alpha Aesar(USA)에서 각각 구입하였다.

Table 1. NDMA Properties¹¹⁾

Molecular weight (g/mol)	74.08
Boiling point (°C) at 760 mmHg	151-154
Melting point (°C), estimated	-50
Vapor Pressure (mmHg) at 20°C	2.7
Solubility (mg/L)	Miscible, 3,978
Henry's law constant (atm. M ⁻¹), estimated	2.6×10 ⁻⁴
Log Kow	-0.57
Vapor density (g/L) at 25°C	2.56
Density at 20°C	1.0048

2.2. NDMA 생성

증류수에 디메칠아민 농도를 0.05 mM로 일정하게 유지하고 클로라민 농도에 따른 NDMA 생성농도를 24시간 후에 측정 분석하였다. 이를 위하여 1리터 갈색병에 증류수를 넣고 온도가 조절되는 어두운 장소에서 화학반응에 의한 NDMA 생성농도를 측정한다. 이를 위하여 증류수에서 존재하는 디메칠아민 농도를 고정하고 클로라민 농도를 0.001-0.1 mM로 변화시켰고, 이를 분석하기 위하여 고체상 추출법을 적용하며 추출에 필요한 흡착물질은 Amborsorb 348F (Aldrich, USA)를 사용하였다. 회수율을 점검하기 위하여 내부 표준 물질인 NDMA-d6을 주입하며 흡착물질에 추출을 위하여 250 rpm으로 1시간 동안 흔들어 주었다. 흡착물질은 여과장치에 의해 회수 한 후 후드에서 1-2시간 동안 건조시킨 후 디크로로 메탄으로 추출한다. 클로라민은 실험 바로 전에 NaHCO₃ (4 mM) 용액에 Sodium hypochlorite를 천천히 주입하여 만든 후 농도를 DPD-FAS 방법 (Standard methods, USA)에 의해 결정하였다.¹²⁾ pH 6 조정은 NaH₂PO₄와 Na₂HPO₄ 완충용액을 pH 7과 8은 NaHCO₃ (1 mM) 용액을 사용하였다.

2.3. 분석방법

분석은 Restek Rtx-Vrx 칼럼 (60 m, 032 mm ID, USA) 이 설치된 GC/MS (Varian Saturn 2000, USA)로 시료를 화학적 이온화시켜 분석하였다. 자동 시료기에 의해 4 µL 시료를 채취하여 자동 주입하는데, 분석조건은 주입, 검출 온도는 각각 35°C, 200°C, 200°C로 한 후 10°C/min되게 상승시켰다. 운반 기체는 헬륨이며 유량은 30.4 mL/min이고 Splitless로 하였다. 화학적 이온화 기체는 메탄올을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. pH 변화에 따른 생성

Fig. 2는 pH가 7과 8인 조건에서 디메칠아민 농도를 0.05 mM (=2.25 mg/L)로 고정시키고 클로라민 농도 변화에 따른 NDMA 생성 결과를 나타내었다. 일반적으로 pH 7보다 8에서 NDMA가 상대적으로 높게 생성되었으며 클로라민이 0.1 mM에서만 pH 7에서 높게 나타났다. pH 7에서는 클로

라민이 0.1 mM에서 NDMA 생성농도는 최고 53.8 µg/L로 조사되었다. Fig. 3은 pH 6과 7에서 클로라민 농도가 0.001 mM, 0.002 mM, 0.01 mM에서 생성 농도를 분석 한 결과를 보여주고 있다. 전체적으로 pH가 증가하면서 생성도 증가하여 pH가 NDMA 생성농도에 영향을 주고 있음을 발견할 수 있었다. 이는 디메칠아민이 염기성 특성을 나타내므로 높은 pH에서 클로라민과 잘 반응 할 것으로 사료된다. Choi와 Valentine¹³⁾은 pH 의존성을 디메칠아민의 특성과 중간 생성물의 안정성과 관련이 있을 것으로 추정하였다. 클로라민 농도가 증가하였을 때 NDMA는 이에 따라 증가하여, 염소 살균시 잔류염소가 높을수록 접촉시간 증가와 함께 고농도 NDMA 생성을 초래 할 수 있음을 보여 주는 연구이다. Mitch와 Sedlak⁶⁾도 pH 7과 8에서 NDMA 생성이 최고를 보이다가 6 이하 또는 8 이상일 경우 생성이 점차 감소하는 연구를 발표하였다. 또한 본 연구에서는 클로라민 농도가 0.1 mM 이상에서는 pH 7에서 8보다 높게 나타나는 역전 현상을 볼 수 있어 고농도 클로라민에서는 pH 7이 NDMA 생성에 1.6배 증가하는 결과를 알 수 있어 클로라민과 pH 연관성을 이해하는데 중요한 발견으로 생각된다.

디메칠아민 농도에서 NDMA 최대 생성율은 pH 7과 8에서 각각 2.4% 및 1.5%로 나타났다. 주입 클로라민 농도가 증가할수록 생성율은 크게 증가하는 경향을 보였다. Gerecke와 Sedlak¹⁾은 자연수에서 NDMA 최대 생성율을 약 0.6%로 발표하였는데 본 실험값이 큰 것은 고농도의 클로라민과 디메칠아민 주입과 다른 전구물질의 방해작용이 없는 것으로 생각되며 실제적으로 주입 농도가 높을수록 생성농도가 높게 조사되었다.

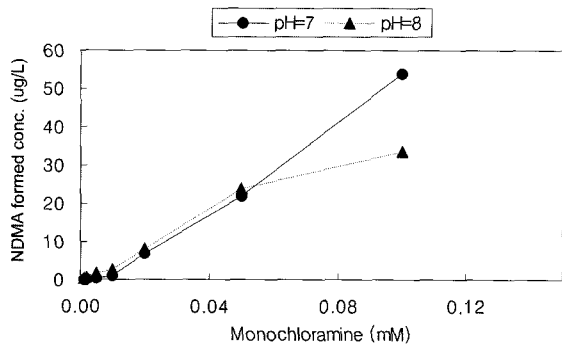


Fig. 2. NDMA formed concentration at pH 7 and 8.

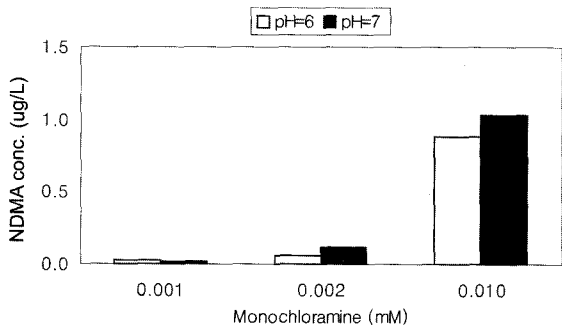


Fig. 3. NDMA formed concentration at pH 6 and 7.

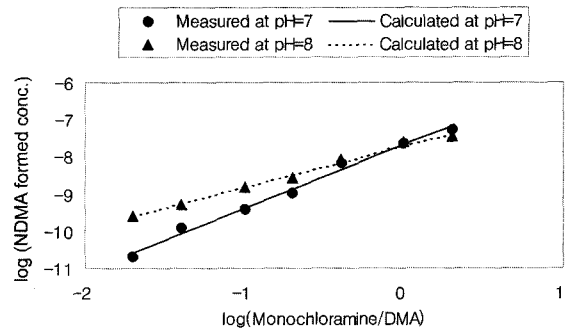


Fig. 4. NDMA formation from the ratio of chloramine to DMA.

3.2. NDMA 생성과 클로라민/디메칠아민 비율

클로라민과 디메칠아민 반응을 통해서 생성되는 NDMA를 결정하기 위하여, 클로라민/디메칠아민 비율 (또는 비율)과 NDMA 생성과 연관성을 1차 회귀식으로 나타내는 연구를 수행하였다. Fig. 4는 pH가 7, 8인 조건에서 상관성을 보여 주는데 그림에서와 같이 높은 연관성을 얻었다. 그림은 무차원 대수좌표로 각각 나타내었는데 비율은 -2와 1 사이에 존재한다. 대수좌표로 0인 경우는 비율이 1로서 클로라민과 디메칠아민 농도가 각각 같은 조건을 의미한다. pH 7에서 회귀식은 $y = 1.707x - 7.681$ ($r^2 = 0.99$), pH 8에서는 $y = 1.110x - 7.722$ ($r^2 = 0.99$)이고, 여기서 x,y는 각각 log(NDMA 생성농도)와 log(비율)을 의미한다.

이러한 선형 연관성을 나타내는 식은 클로라민 농도와 밀접한 관련이 있으며 다른 전구물질이 존재하지 않을 경우 예측식으로 사용 가능하여 수원의 원수에 따라 생성농도의 대략적인 추정이 가능 할 것이다. 기존의 연구에서는 이 비율과 NDMA 생성과 관계가 있는 것으로 조사하였지만 본 연구와 같은 식의 제시는 처음이다. 비율이 1보다 클 경우 NDMA 생성농도는 크게 증가하였는데, 이는 충분한 클로라민 공급이 반응에 크게 기여 한 것을 의미하였다.

3.3. NDMA 생성과 질소 비율

클로라민과 디메칠아민에는 각각 질소가 존재하는데 생성되는 NDMA를 결정하기 위하여, 전체 질소에서 클로라민내에 존재하는 질소 비율 (또는 질소 비율)에 따라 NDMA 생성과 연관성을 1차 회귀식으로 나타내었다. Fig. 5는 pH가 7, 8인 조건에서 질소 비율에 의한 상관성을 보여 주는데 높은 연관성을 얻었다. pH 7에서 회귀식은 $y = 2.169x - 7.026$ ($r^2 = 0.99$), pH 8에서는 $y = 1.407x - 7.299$ ($r^2 = 0.99$)이고, 여기서 x,y는 각각 log(NDMA 생성농도)와 log(질소 비율)을 의미한다.

Fig. 1에서와 같이 NDMA 생성에는 같은 수의 질소가 각각 기여하는데 앞의 3.2에서 언급한 것과 같이 클로라민 농도 증가는 질소 비율을 증가시켜 NDMA 발생을 높게 하는 것으로 조사되었다. 이것은 충분한 클로라민이 존재할 경우 NDMA 생성을 촉진시키며 디메칠아민이 고농도로 존재하더라도 클로라민이 불충분 할 경우 NDMA 생성을 감소시키는 것을 알 수 있었다.

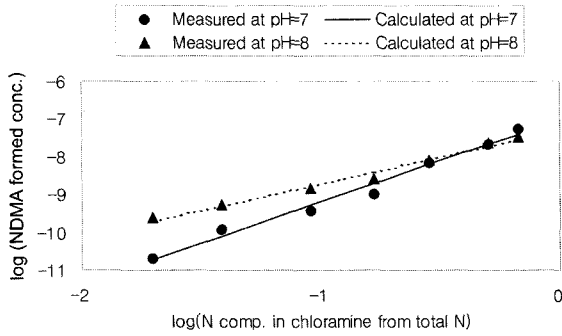


Fig. 5. NDMA formation from the ratio of nitrogen composition in chloramine to total nitrogen composition.

Table 2. NDMA presence in DMA solution

Sample	NDMA conc. (ppt)	Comment
DI water	6.4	
Buffer solution, 0 hr	5.5	
Buffer solution, 24 hr	6.1	
Buffer solution with DMA, 0 hr	24.3	DMA conc. = 0.05 mM
Buffer solution with DMA, 24 hr	26.1	DMA conc. = 0.05 mM

3.4. 정도관리

본 실험에서는, 전구물질인 디메칠아민 시약에 존재하는 NDMA 농도를 측정하였다. 이는 초기 디메칠아민이 24시간 후에도 어떤 영향을 주는가를 점검하는 정도관리 (Quality control)이었다. Table 2는 디메칠아민 용액에 존재하는 NDMA 농도를 파악하였는데 0시간 또는 24시간 반응 후 각각 24.3 ppt 및 26.1 ppt 조사되어 증류수 시료나 디메칠아민이 존재하지 않는 시료 조건보다 18-20 ppt 높게 측정되어 미량이지만 존재하는 것을 알 수 있었다.

4. 결론

상수의 수원에 적용 가능한 pH 조건에서 디메칠아민 농도를 0.05 mM로 고정시키고 클로라민 농도 (0.001-0.1 mM)를 변화시켜 NDMA 생성 농도를 측정된 결과, 디메칠아민 농도에서 NDMA 최대 생성율은 pH 7과 8에서 각각 2.4% 및 1.5%로 나타났다. 클로라민 농도가 증가하였을 때 NDMA는 이에 따라 증가하여, 염소 살균시 잔류염소 농도가 높을수록 접촉시간 증가와 함께 고농도 NDMA 생성을 촉진할 수 있음을 보여 주는 결과이었다. 국내에서도 상수 및 하수에서 NDMA 생성에 관한 연구가 없는 실정에서 pH 변화에 따른 실험이 필요 할 것으로 사료된다. 수자원이 부족한 실정에서 하수의 재사용 과정에서 중수의 소독처리로 인하여 NDMA가 고농도로 발생 할 수가 있어 앞으로 심각한 문제로 대두 될 수 있으므로 이에 대한 대책 마련이 필요할 것으로 예상된다. NDMA 생성 농도는 클로라민/디메칠아민 비율 또는 클로라민 내 질소 비율에 높은 상관성을 보여 주었다.

사 사

본 연구는 2004년도 목포대학교 해외연수 연구비 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Gerecke, A. C. and Sedlak, D. L., "Precursors of *N*-nitrosodimethylamine in natural waters," *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 1331~1336(2003).
2. 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).
3. Mitch, W. A., Gerecke, A. C., and Sedlak, D. L., "A *N*-nitrosodimethylamine (NDMA) precursors analysis for chlorination of water and wastewater," *Water Res.*, **37**, 3733~3741(2003).
4. 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).
5. MOE, Ontario Ministry of the Environment and Energy, Regulation made under the Ontario water resources act: Drinking water protection-Larger water works(2000).
6. Mitch, W. A. and Sedlak, D. L., "Factors controlling nitrosamine formation during wastewater chlorination," *Water Sci. Technol., Water Supply*, **2**, 191~198(2002).
7. Choi, J. and Valentine, R. L., "A kinetic model of *N*-nitrosodimethylamine formation during water chlorination/chloramination," *Water Sci. Technol.*, **46**, 65~71(2002).
8. Najm, I. and Trussell, R. R., "NDMA formation in water and wastewater," *American Water Works Association*, **93**, 92~99(2001).
9. 임채영, 이수경, 이일숙, 성낙주, "고등어 염장중 *N*-Nitrosamine의 생성 요인," *한국식품영양과학회지*, **26**, 45~53(1997).
10. 김승현, 유이종 "NDMA: 새로운 도전," *대한환경공학회지*, **24**, 743~746(2002).
11. Liang, S., Min, J. H., Davis, M. K., Green, J. F., and Remer, D. S., "Use of pulsed-UV process to destroy NDMA," *American Water Works Association*, **95**, 121~131(2003).
12. APHA; AWWA; WEF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th ed.; American Public Health Assoc.: Washington, DC(1998).
13. Choi, J. and Valentine, R. L., "*N*-nitrosodimethylamine formation by free-chlorine-enhanced nitrosation of dimethylamine," *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 4871~4876(2003).