

N-Nitrosodimethylamine(NDMA) 생성에 관한 예측과 비교 연구

김종오[†] · 김동수*

목포대학교 환경교육과 · *광주광역시 보건환경연구원

(2005년 8월 11일 접수, 2006년 3월 23일 채택)

Prediction and Comparison for the N-Nitrosodimethylamine(NDMA) Formation

Jongo Kim[†] · Dong Soo Kim*

Department of Environmental Education, Mokpo National University · *Gwangju City Health and Environment Research Institute

ABSTRACT : N-nitrosodimethylamine(NDMA) formation was studied as a function of chloramine concentration at a fixed dimethylamine (DMA) concentration of 0.05 mM at pH 7 and 8. Regression equations were developed by molar ratio of chloramine to DMA. The NDMA formation was dependent on molar ratio(chloramine/DMA) and was different when the ratio is less or greater than 1. The formation of NDMA increased with increasing chloramine concentration and a linear correlation was examined between NDMA concentration and the ratio on a log scale. The developed regression was applied to previously reported data and relative errors ranged from -79 to 163%. Regression equations could provide a potential tool to predict NDMA formation for a simple and quick estimation in water supply systems.

Key Words : N-nitrosodimethylamine(NDMA), Chloramine, Dimethylamine(DMA), Regression Equation, Water Supply System

요약 : 본 연구에서는 pH가 7과 8인 조건에서 디메칠아민 농도를 0.05 mM로 고정시키고 클로라민 농도 변화에 따른 NDMA 생성 농도를 측정하여 회귀식을 개발하였다. 클로라민/디메칠아민 비율이 1보다 클 때와 작을 때에 NDMA 생성에 큰 차이를 보여 통계분석에서 구분하여 회귀식을 제시하였다. NDMA 생성 농도는 클로라민/디메칠아민 비율에 높은 상관성을 보여 주었다. 개발한 회귀식을 근거로 하여 NDMA 생성 농도를 기존 연구에 적용한 결과 상대오차는 -79~163%로 조사되었다. 상수 처리장에서 원수의 디메칠아민 농도를 알 경우 이 식을 적용 하면 NDMA 발생 범위를 제시하여 주입할 클로라민 농도나 전처리 필요성을 결정하는데 도움을 줄 것으로 생각된다.

주제어 : N-nitrosodimethylamine(NDMA), 클로라민, 디메칠아민, 회귀식, 상수도

1. 서론

최근에 소독 부산물로서 N-Nitrosodimethylamine(NDMA)가 상수 및 하수 처리수에 존재하는 것으로 조사되었으며 이 화합물은 발암 가능성 물질로 알려져 있다.^{1,2)} 식품에 존재하는 경우에 대한 연구는 오래 전부터 해오고 있어 새로운 것은 아니지만 우리가 먹는 물에서 생성되는 것으로 알려진 것은 불과 5년 이내 일이다. 미국과 캐나다 상수원의 염소 또는 클로라민 살균 때에 미량의 질소함유 유기화합물과 서로 화학 반응하여 NDMA가 생성되는 것으로 조사되어 새로운 소독 부산물(DBP: Disinfection Byproduct)로 간주되고 있다.³⁾ 미국 환경청에서는 다양한 종류의 상수와 하수의 염소화합물에 의한 살균 처리 후에 존재하는 것으로 발표하였으며, 백만 분 일 확률로 암을 발생시킬 수 있는 NDMA 농도를 0.7 ng/L로 규정하였다.⁴⁾ 현재까지 캐나다에서 NDMA 생성에 관한 연구가 가장 활발히 진행되어 일부 상수원에서 1,000 ng/L

이상 검출되었다는 보고가 있다.⁵⁾ 원수의 살균처리 후 NDMA 농도는 대부분 10 ng/L인데 전구물질의 농도에 따라 고농도가 검출되기도 하며, 이 화합물은 다른 살균 부산물인 트리할로메탄 보다 독성이 몇 배 강하여 수질환경 기준도 몇 천 배 낮은 농도로 외국에서 규제하고 있는 실정이다.

NDMA 생성 과정은 크게 두 가지로 구분할 수 있는데,^{6,7)} 첫째는 염소나 클로라민이 전구물질인 디메칠아민과 반응하여 발생시키는 것이고, 둘째는 염소 또는 클로라민이 아질산염과 반응하는 경우이다. 상수원에는 미량이지만 디메칠아민, 아질산염을 포함한 여러 종류의 전구물질이 있어 생성이 가능하며, Choi와 Valentine⁷⁾은 상수에서 브롬 및 염소이온이 이 화합물 생성을 촉진시키는 촉매 역할을 한다고 발표하였다. 주로 염소나 클로라민을 이용한 상수 및 하수 소독처리 과정동안 NDMA가 형성되는데, 이 연구 결과를 기초로 하면 형성된 농도는 클로라민 농도와 직접적인 관련이 있으며 Gerecke와 Sedlak²⁾은 자연수에서 소독제인 염소나 클로라민이 디메칠아민과 반응하여 약 0.6% NDMA가 생성된다고 발표하였다. Gerecke와 Sedlak¹⁾은 디메칠아민 농도를 미국지역 자연수에 0.18 ug/L 이하로, Mitch와 Sedlak⁶⁾은 하수 및 하수처리수에서는 각각 23 ug/L, 4 ug/L로 발표하였다. 상수나

[†] Corresponding author

E-mail: jongokim@mokpo.ac.kr

Tel: 061-450-2782

Fax: 061-450-2780

하수에 존재하는 NDMA 생성에 관한 예측은 쉽지 않는데 그 이유로는 다양한 전구물질 종류와 상호 화학적 작용 때문이다. Choi와 Valentine⁷⁾은 동역학 모델을 이용하여 NDMA 생성 예측에 관한 연구를 발표하였으나 예측과 실제 농도의 차이가 높게 나타나기도 하였다. 이들 이외에는 예측에 관련된 연구는 없는 상태이며 김종오와 Clevenger⁸⁾는 통계적 모델로 클로라민과 디메칠아민 비율에 따른 NDMA 생성농도 상관성을 알아보는 일차 회귀식을 제시하였다.

따라서 본 연구에서는 제시된 예측식을 근거로 하여 다른 연구자가 발표한 NDMA 생성에 관한 연구에 적용하여 비교하는 것을 주목적으로 하였다. pH가 7인 조건에서 통계적 모델과 동역학 모델간의 결과를 비교 수행하며 개발된 예측식의 클로라민과 디메칠아민 비율이 벗어난 조건에서도 적용 가능성을 알아보았다. 이를 위하여 증류수에 초기 디메칠아민 농도는 0.05 mM로 고정 시키고 클로라민 주입농도를 변화시켜 NDMA 생성 농도를 측정하였고 클로라민과 디메칠아민 비율에 따른 상관성을 분석하였다.

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), 차아염소산 나트륨용액은 Fisher Scientific(USA), 디메칠아민은 Alpha Aesar(USA)에서 각각 구입하였다.

2.2. NDMA 생성

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 0.001~5 mM로 변화시켰고, 이를 분석하기 위하여 Ambersorb 348F(Aldrich, USA)을 흡착물질로 사용하는 고체상 추출법을 적용하였다. 추출에 필요한 회수율(30~40%)을 점검하기 위하여 내부 표준물질인 NDMA-d6을 주입하여 250 rpm으로 1시간 동안 흔들어서 주었다. 흡착물질은 여과장치에 의해 회수한 후 후드에서 1~2시간 동안 건조시킨 후 디크로로 메탄으로 추출한다. 클로라민은 실험 바로 전에 중탄산나트륨(4 mM) 용액에 차아염소산 나트륨을 천천히 주입하여 만든 후 농도를 DPD-FAS 방법에 의해 결정하였다.⁹⁾ pH 7과 8 조정은 중탄산나트륨(1 mM) 완충용액을 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 uL 시료를 채취하여 자동 주입하는데, 분석조건은 주입, 검출 온도가 각

각 35°C, 200°C, 200°C로 한 후 10°C/min되게 상승시켰다. 운반 기체는 헬륨이며 유량은 30.4 mL/min이고 분리 없이 분석하였다. 화학적 이온화 기체는 메탄올을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 회귀식

pH가 7과 8인 조건에서 디메칠아민 농도를 0.05 mM(= 2.25 mg/L)로 고정시키고 클로라민 농도 변화(0.001~5 mM)에 따른 NDMA 생성 결과를 조사하였다. 단순 통계분석을 수행한 후 결정된 회귀식을 Table 1에 정리하였다. 클로라민/디메칠아민 비율(또는 비율)과 NDMA 생성과 연관성을 1차 회귀식으로 나타낸 결과이며, x, y는 각각 log(비율)과 log(NDMA 생성농도)를 의미한다. 비율이 1보다 클 경우와 작을 경우에 따라 생성농도가 다르므로 이를 구분하여 각각 다른 회귀식을 제시하였는데 매우 높은 연관성을 보여주고 있다. 표에서와 같이 비율이 1보다 작을 경우가 더 높은 상관성을 나타내었다.

이러한 선형 연관성을 나타내는 식은 클로라민 농도와 밀접한 관련이 있으며 다른 전구물질이 존재하지 않을 경우 NDMA 생성 농도를 예측할 수 있게 하여 수원의 원수 특성에 따라 생성농도의 대략적인 추정이 가능할 것이다. 일반적으로 pH 7보다 8에서 NDMA가 상대적으로 높게 생성되었으며 pH가 NDMA 생성농도에 영향을 주고 있음을 발견할 수 있었다. Choi와 Valentine⁷⁾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 초래할 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.

3.2. 클로라민/디메칠아민 비율 < 1 조건

클로라민과 디메칠아민 반응을 통해서 생성되는 NDMA를 결정하고 검증하기 위하여, 클로라민/디메칠아민 비율(또는 비율)과 NDMA 생성사이의 연관성을 조사하였다. 비율이 1보다 클 때와 작을 때에 NDMA 생성에 큰 차이가 보인 것으로 나타나 이를 구분하여 회귀분석을 시도하였다. 비율이 1보다 작을 경우는 이미 기존 연구⁸⁾에서 높은 연관성을 제시하였다(Fig. 1). 클로라민 농도가 0.05 mM 조건에서 디메

Table 1. A proposed regression equation for NDMA formation

Regression equation	Correlation coefficient(r ²)	Remark
y = 1.707x - 7.681(pH=7)	0.99	Chloramine/DMA < 1
y = 0.888x - 8.269(pH=7)	0.93	Chloramine/DMA > 1
y = 1.110x - 7.722(pH=8)	0.99	Chloramine/DMA < 1
y = 1.126x - 8.028(pH=8)	0.97	Chloramine/DMA > 1

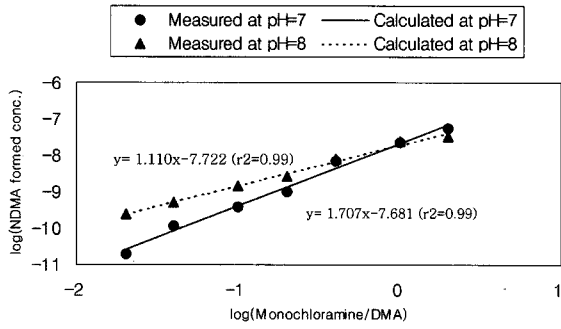


Fig. 1. NDMA formation from the ratio of chloramine to DMA⁸⁾(chloramine/DMA < 1).

칠아민에서 NDMA의 생성율은 pH 7과 8에서 각각 0.98% 및 1.1%로 pH 8에서 약간 많은 생성을 나타냈다.

결정한 회귀식 적용에 앞서 검증하는 단계로 pH 7인 조건을 Fig. 2에 나타내었다. 상수에서 NDMA 생성에 대한 실험 결과가 충분하지 않아 검증에서는 본 연구의 실험값 결과(Fig. 1)를 사용하여 나타내었으며, 회귀식에서 구한 계산 결과와 서로 비교하였다. 디메칠아민 농도를 0.05 mM로 고정시키고 클로라민 농도 변화에 따른 NDMA 생성을 나타내는데 그림과 같이 그 결과가 상관계수 0.99 이상으로 아주 잘 맞아 다른 자료에 대해서도 통계모델의 적용 가능성이 있음을 확인하였다. 디메칠아민/클로라민 비율이 1보다 클 경우, 즉 충분한 디메칠아민이 존재할 경우 중간 생성물인 1,1-디에칠 하이드라진(UDMH)를 산화시키기 위하여 클로라민이 급속도로 소모되며 이로 인하여 NDMA 생성이 증가하는 것으로 밝혀졌다.

3.3. 클로라민/디메칠아민 비율 > 1 조건

Fig. 3은 비율이 1보다 클 경우 pH가 7, 8인 조건에서 상관성을 보여 주는데 그림에서와 같이 연관성을 얻었다. 그림은 무차원 대수좌표로 각각 나타내었는데 비율이 대수좌표에서 0과 2 사이(일반좌표에서 1~100)에 존재한다. 대수좌표로 0인 경우는 비율이 1로서 클로라민과 디메칠아민 농도가 각각 같은 조건을 의미한다. Table 1에서와 같이 이 조건에서는 비율이 1보다 작을 경우와 비교해서 상관계수가 0.93~0.97로 약간 낮게 조사되었다.

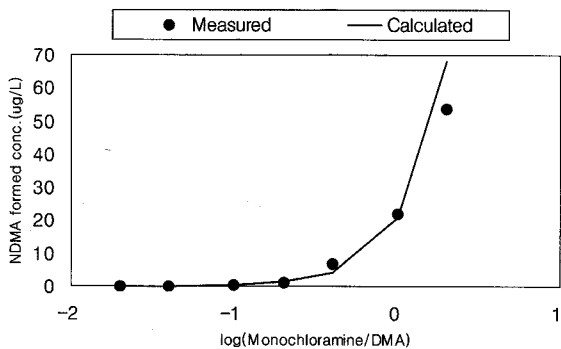


Fig. 2. Prediction of NDMA concentration from the regression equation at pH=7 and chloramine/DMA < 1.

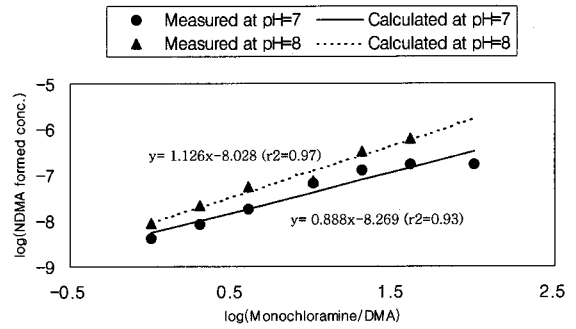


Fig. 3. NDMA formation from the ratio of chloramine to DMA(chloramine/DMA > 1).

위와 같은 조건에서 클로라민 농도가 2 mM이고 pH 7과 8에서 디메칠아민에서 NDMA 생성율은 각각 7.4% 및 28%로 조사되었는데 비율이 1보다 작을 때와 비교하여 수십 배까지 높은 생성율을 나타내고 있다. 디메칠아민이 고정되고 주입한 클로라민 농도가 증가하면 지금까지 유지한 조건에서 지속적으로 NDMA가 상승하는 것으로 조사되었다. 이는 충분한 클로라민 공급이 반응에 크게 기여한 것을 의미하였다. 앞 결과 같이, 비율이 1보다 크고 pH 7인 조건에서 NDMA 생성을 Fig. 4에 도시하였는데 이는 결정된 회귀식 모델 검증하는 단계를 보여주고 있다. 측정값과 예측값 사이에 매우 유사한 결과를 보여 주어 통계 모델의 유용성을 보여주는 결과로 생각된다.

3.4. 회귀식 적용

NDMA 생성에 관한 연구가 최근에 주로 이루어지고 있어 충분한 자료가 부족한 실정이었으며 Choi와 Valentine^{10,11)}의 자료만 본 연구와 실험 조건이 같은 조건이었다. 지금까지 NDMA 생성에 관한 연구는 불과 몇 개 정도이며 초기 pH가 다르거나 반응시간이 다른 관례로 비교할 수 없는 조건이어서 아쉬웠다. 그들은 동역학 모델에 의한 예측을 시도 하였으며 pH 7에서 실험을 하여 비교연구 할 수 있는 조건이 되리라 여겨진다. 그들 연구에서는 실제 발생 농도와 예측 결과는 큰 차이를 보이고 있는데 동역학 상수값 선택에 영향을 많이 받아 어떤 상수 값을 이용함에 따라 결과는 크게 달라졌다.

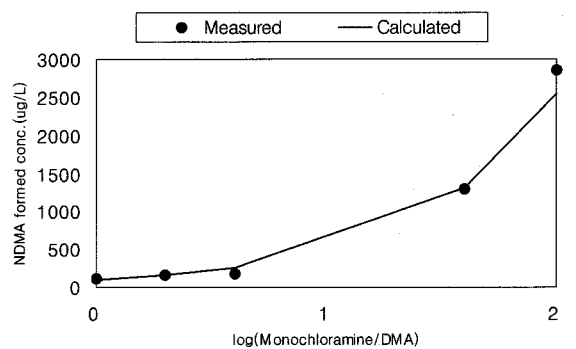


Fig. 4. Prediction of NDMA concentration from the regression equation at pH=7 and chloramine/DMA > 1.

Table 2. Comparison of measured and calculated NDMA concentration

Dimethylamine (mM)	Chloramine (mM)	Chloramine/DMA	NDMA formed conc.(ug/L) ⁷⁾	NDMA calculated conc.(ug/L)	Relative error(%)
0.1	0.1	1	12.1	21	73.6
0.1	0.2	2	32.6	68	108.6
0.1	0.05	0.5	3.96	6	51.5
0.5	0.1	0.2	4.72	1	-78.8
0.2	0.1	0.5	9.04	6	-33.6
0.08	0.1	1.25	11.79	31	162.9

Table 2에서와 같이, Choi와 Valentine은 디메칠아민은 0.08 ~ 0.5 mM, 클로라민은 0.05 ~ 0.2 mM 범위에서 NDMA 생성농도를 측정하였으며 두 화합물 몰 농도비율이 0.2 ~ 1.25로 큰 범위에서 실험을 수행하였다. 본 연구에서 결정한 회귀식(비율 < 1)을 근거로 하여 NDMA 생성 농도를 계산 결과 Table 2에 나타난 바와 같이 상대오차는 -79 ~ 163%로 크게 조사되었다. 또한 다른 회귀식(비율 > 1)은 이보다 더 큰 편차를 보여 전식이 오차가 작은 결과를 보여 주었다. 그리고 Fig. 5는 회귀식 적용에 의한 결과를 보여 주고 있다. 이는 단순 통계적 모델에 의한 결과로는 의미 있는 범위로 여겨지며 간단한 일차 회귀식이어서 더욱 사용하기가 편리한 장점이 있다. 동역학 모델은 정확한 생성농도 예측에 한계가 있으면서 여러 가지 변수가 포함되어 있어 적용에도 통계 분석에 비해 복잡한 수학적 모델이다. 특히 상수 처리장에서 이 식을 적용할 경우 중요한 것은 정확한 값 보다 NDMA 발생 범위를 제시 하는 정도에서 의미를 부여하면 된다. 따라서 원수의 디메칠아민 농도를 알 경우 주입할 클로라민을 결정하거나 전처리 필요성을 결정하는데 도움을 줄 것으로 사료된다.

Choi와 Valentine은 다른 연구자가 얻은 적용성 연구를 하지 않고 그들의 연구 결과를 사용한 검증비교이었으나 본 연구는 통계적 모델 식의 검증과 적용 그리고 비율에 따른 비교도 수행한 종합적인 결과이었다. 회귀식에 의한 예측은 동역학 모델에 비하여 적용하기 쉬운 특징을 가지고 있어 상대적으로 쉽게 NDMA 발생 농도를 예측할 수 있는 도구로 이용할 수 있다.

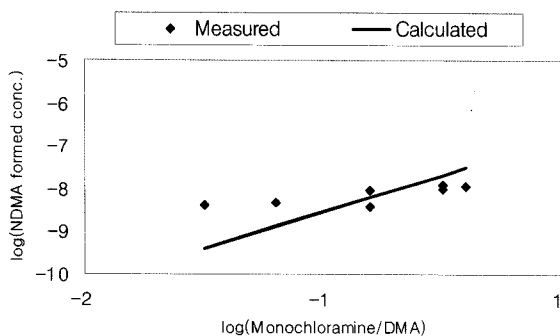


Fig. 5. Prediction of NDMA concentration from the regression equation at pH = 7(Application).

4. 결론

본 연구에서는, pH가 다른 조건에서 디메칠아민 농도를 0.05 mM로 고정시키고 클로라민 농도 변화에 따른 NDMA 생성 농도를 측정하여 단순 회귀식을 개발하였다. 클로라민 /디메칠아민 비율이 1보다 클 때와 작을 때에 NDMA 생성에 차이가 보인 것으로 나타나 구분하여 통계분석을 시도하여 회귀식을 제시하였다. 상수 처리장에서 이 식을 적용할 경우 NDMA 발생 범위를 제시하여 원수의 디메칠아민 농도를 알 경우 주입할 클로라민을 결정하거나 전처리 필요성을 결정하는데 도움을 줄 것으로 생각된다.

클로라민 농도가 증가하였을 때 NDMA는 이에 따라 증가하여, 염소 살균시 잔류염소 농도가 높을수록 접촉시간 증가와 함께 고농도 NDMA 생성을 촉진할 수 있음을 보여주는 결과이었다. 수자원이 부족한 실정에서 하수의 재사용 과정에서 중수의 소독처리로 인하여 NDMA가 고농도로 발생할 수가 있어 앞으로 심각한 문제로 대두될 수 있으므로 이에 대한 대책 마련이 필요할 것으로 예상된다.

본 연구는 통계적 모델 식의 검증과 적용 그리고 비율에 따른 비교도 수행한 종합적인 결과이다. 회귀식에 의한 예측은 동역학 모델에 비하여 단순하며 사용하기가 쉬운 장점이 있어 상대적으로 간단하게 NDMA 발생 농도를 예측할 수 있어 원수에 존재하는 디메칠아민이나 클로라민 농도를 변화시켜 NDMA를 감소시킬 수 있는 특징이 있다. 그러나 다른 전구물질이 포함되어 있을 경우는 사용에 제한이 있을 것으로 생각되며 이에 대한 연구는 앞으로 더욱 필요할 것으로 여겨진다.

참고문헌

1. Gerecke, A. C. and Sedlak, D. L. "Precursors of N-nitrosodimethylamine in natural waters," *Environmental Science and Technology*, **37**, 1331 ~ 1336(2003).
2. Mitch, W. A. and Sedlak, D. L., "Characterization and fate of N-nitrosodimethylamine precursors in municipal wastewater treatment plants," *Environmental Science and Technology*, **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 Research*, **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 Science and Technology 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 Science and Technology*, **46**, pp. 65 ~ 71(2002).
 8. 김종오, Clevenger, T., "pH 변화에 따른 *N*-Nitrosodimethylamine(NDMA) 생성에 대한 고찰, 대한환경공학회지, **27**(4), 390 ~ 393(2005).
 9. APHA; AWWA; WEF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th ed.; American Public Health Assoc.: Washington, DC(1998).
 10. Choi, J. and Valentine, R. L., "*N*-nitrosodimethylamine formation by free-chlorine-enhanced nitrosation of dimethylamine," *Environmental Science and Technology*, **37**, 4871 ~ 4876(2003).
 11. Choi, J., Mechanistic Studies of *N*-nitrosodimethylamine (NDMA) in Model Drinking Waters, Ph.D. Thesis, The University of Iowa(2002).