

# 모노클로라민과 디메틸아민 농도가 NDMA 생성에 미치는 영향

김 종 오

목포대학교 환경교육과

(2008년 2월 11일 접수, 2008년 6월 23일 채택)

## Effect of Monochloramine and Dimethylamine Concentrations on the NDMA Formation

Jongo Kim

Department of Environmental Education, Mokpo National University

**ABSTRACT :** As a disinfection byproduct, *N*-nitrosodimethylamine(NDMA) formation was studied according to chlorine, nitrogen, and carbon composition related to monochloramine and dimethylamine(DMA) concentrations. The highest NDMA formation was observed when the dimethylamine/monochloramine ratio was close to 1, and the formation was rapidly decreased when the ratio was less or greater than 1. The formation of NDMA increased with increasing chlorine/nitrogen ratio indicating the chlorine is a limiting factor. A rapid disinfection byproduct was formed at 72 hour contact time in this study. As the previous researches, pH was a significant factor for the NDMA formation.

**Key Words :** Disinfection Byproduct, Dimethylamine(DMA), Monochloramine, *N*-nitrosodimethylamine(NDMA), Water Supply System

**요약 :** 모노클로라민과 디메틸아민 농도와 관련 있는 염소, 질소, 탄소 비율에 따라서 소독부산물인 NDMA 생성을 여러 조건에서 조사하였다. 디메틸아민/모노클로라민 비율이 1에 근접 할 경우에 NDMA 생성이 높게 나타났으며 아주 작거나 너무 클 경우 생성은 급속하게 감소하였다. 염소/질소 비율이 증가함에 따라 NDMA 생성도 증가하는 것으로 조사되어 염소 성분이 생성에 중요한 지표가 됨을 알 수 있었다. 접촉시간에 따른 NDMA 생성 영향을 조사한 결과, 본 연구에서는 72시간에서 급속하게 증가하는 것을 볼 수 있다. 기존연구에서와 같이 본 연구에서도 pH는 NDMA 생성에 중요한 영향을 주는 요소로 조사되었다.

**주제어 :** 소독부산물, 디메틸아민, 모노클로라민, *N*-nitrosodimethylamine(NDMA), 정수장

### 1. 서론

질산염중의 하나인 *N*-Nitrosodimethylamine(NDMA)은 소독부산물로서 발암 가능성 물질로 알려져 있으며, 여러 가지 식품 및 상수도에서 검출되고 있는 실정이다.<sup>1,2)</sup> 미국 환경청에서는 백만 분 일 확률로 암을 발생시킬 수 있는 NDMA 농도를 0.7 ng/L로 규정하였다.<sup>3)</sup> 상수원에는 디메틸아민(DMA) 및 아질산염을 포함한 여러 종류의 NDMA 전구물질이 존재하고 있으며 캐나다 대부분 상수원에서 NDMA 농도는 10 ng/L 정도를 보이고 있으나, 1,000 ng/L 이상 검출되는 경우도 있는 것으로 알려져 있다.<sup>4)</sup> 상수원을 염소 소독처리를 할 경우 모노클로라민 농도가 증가하거나 잔류염소 농도가 높을수록 접촉시간 증가와 함께 고농도 NDMA 생성을 촉진할 수 있는 결과도 발표되었다.<sup>1)</sup>

NDMA 생성 농도를 예측하기가 어려운데 그 이유로는 다양한 종류의 전구물질과 상호 작용하는 화학적 반응이

복잡하기 때문이다. Choi와 Valentine<sup>5)</sup>은 동역학 모델을 이용하여 NDMA 생성 예측에 관한 연구를 발표하였으나 예측과 실제 농도의 차이가 높게 나타난 것으로 조사되었다. Kim과 Clevenger<sup>6)</sup>는 통계적 모델을 이용하여 pH 변화에 따른 NDMA 생성 예측식을 보고하였다. 제시된 예측식은 디메틸아민과 모노클로라민 농도비에 따라 다르게 나타나 있으며 대략적인 농도 예측이 가능한 것으로 알려져 있다. pH가 7과 8인 조건에서 모노클로라민/디메틸아민 비율이 1보다 클 때와 작을 때에 따라 NDMA 생성에 차이가 보인 것으로 조사되었으며 pH나 모노클로라민/디메틸아민 비율에 따라 회귀식도 제시하였다. 단순 회귀식에 의한 예측은 동역학 모델에 비하여 단순하며 사용하기 쉬운 장점이 있으며, 상대적으로 간단하게 NDMA 발생 농도를 예측할 수 있어 원수에 존재하는 디메틸아민이나 모노클로라민 농도를 감소시켜 NDMA를 관리 조절할 수 있는 특징이 있다. 그러나 다른 전구물질이 포함되어 있을 경우는 사용에 제한이 있을 것으로 생각되며 이에 대한 연구는 앞으로 더욱 필요할 것으로 여겨진다. 또한 Choi와 Valentine<sup>7)</sup>의 연구에서는 NDMA 생성에 영향

† Corresponding author

E-mail: jongokim@mokpo.ac.kr

Tel: 061-450-2782

Fax: 061-450-2780

을 주는 요인인 모노클로라민 농도, 염소와 질소 비율별로 조사하였으며 염소/질소 비율이 증가할 경우 NDMA 발생도 증가하는 것으로 나타났다. Mitch 등<sup>8)</sup>은 상수원을 소독할 경우를 고려하여 모노클로라민의 접촉 시간에 따른 NDMA 생성농도를 측정하였는데 지속적으로 증가하는 것으로 발표하였다. 이와 같이, 여러 요인에 따른 NDMA 생성 연관성을 조사하는 것은 상수원에서 발생 가능한 농도를 추정 또는 예측함으로써 적절한 대응을 할 수 있으므로 더 많은 연구가 필요한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 반응물의 염소, 질소, 탄소 비율에 따른 NDMA 생성을 여러 조건에서 조사하는 것을 목적으로 하였다. 이를 위하여 초기 디메틸아민 농도는 0.05 mM로 고정시키고 모노클로라민 농도에 따른 NDMA 생성 농도도 측정하였다. 또한 기존에 발표되었던 자료를 사용하여 디메틸아민, 접촉시간, 염소/질소 비율에 따라 비교연구도 함께 수행하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. NDMA 생성

주요시약인 *N*-nitrosodimethylamine(100 µg/mL)은 Ultra Scientific NS-100(USA), NDMA-d6(1 mg/mL)은 Cambridge Isotopes Laboratory(USA), 차아염소산 나트륨용액은 Fisher Scientific(USA), 디메틸아민은 Alpha Aesar(USA)에서 각각 구입하였다. 각 실험은 Milipore 증류장치(USA)에서 얻어진 증류수 500 mL, 모노클로라민, 디메틸아민을 1-L 갈색 병에 주입하고 25°C로 조절되는 어두운 장소에서 24시간 화학반응 시켰다. 모노클로라민은 실험 바로 전에 염화암모늄과 차아염소산 나트륨과 반응시켜 제조하였으며 농도를 DPD-FAS 방법에 의해 결정하였다.<sup>9)</sup> 증류수에서 존재하는 디메틸아민 농도를 0.05 mM로 고정하고 모노클로라민 농도를 0.05~5 mM로 변화시켰다. 실험법은 125 mg Ambersorb 348F(Aldrich, USA)를 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 여과장치를 이용해 회수하고 후드에서 1~2시간 동안 건조시킨 후 디클로로메탄으로 추출하여 2-mL 병에 보관하였다. 각 pH 조절을 위하여 중탄산나트륨(1 mM) 완충용액에 필요할 경우 묽은 황산이나 수산화나트륨을 사용하였다.

### 2.2. 분석방법

NDMA 분석을 위하여 GC/MS(Shimadzu QP5050, Japan)와 Restek Rtx-Vrx 칼럼(60 m, 032 mm ID, USA)을 이용하였다. 자동 시료기에 의해 4 µL 시료를 채취하여 자동 주입하는데, 분석조건은 주입, 검출 온도가 각각 35°C, 200°C로 한 후 10°C/min되게 상승시켰다. 운반 기체는 헬륨이며 유량은 30.4 mL/min이고 분리 없이 분석하였다.

분석 장비의 NDMA 검출한계는 1 µg/L이다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 모노클로라민의 영향

Fig. 1은 디메틸아민(DMA) 농도를 0.05 mM로 고정시키고 모노클로라민 농도(0.05~5 mM)와 pH(7, 8, 9) 변화에 따른 소독부산물인 NDMA 생성 결과를 보여주고 있다. 주입한 모노클로라민 농도가 증가하면서 NDMA 생성 농도도 증가하는데 모노클로라민이 2 mM이고 pH 8일 때 630 µg/L까지 발생하였다. 모노클로라민 농도가 고농도로 갈수록 지속적으로 증가하지 않고 1~5 mM 범위에서 pH 8일 경우 NDMA 생성이 급속히 증가 후 감소하고 대체적으로 생성이 둔화되는 경향을 보이고 있어 전구물질인 디메틸아민의 농도도 중요한 영향을 주는 것으로 생각된다.

Choi와 Valentine<sup>5)</sup>의 연구에서는 디메틸아민/모노클로라민 비율이 1보다 약간 큰 경우, 즉 충분한 디메틸아민이 존재할 경우 중간 생성물인 1,1-디에틸 하이드라진(UDMH)을 산화시키기 위하여 모노클로라민이 급속도로 소모되며 이로 인하여 NDMA 생성이 증가하는 것으로 설명하였다. Mitch 등<sup>8)</sup>은 모노클로라민을 4 mM까지 증가시켜 NDMA 생성에 관하여 조사하였는데 본 연구와 유사하게 점차 증가하다가 1 mM에서부터 점차 둔화되는 경향을 보였다.

Fig. 1에서와 같이, 전체적으로 pH 7, 9보다 8에서 NDMA가 상대적으로 높게 생성되었으며 지금까지 여러 연구 결과와 같이 pH가 NDMA 생성농도에 영향을 주고 있음을 알 수 있었다. Table 1에 요약하였듯이 pH 7에서 NDMA 생성은 처음 두 번 조건을 제외하고 pH 9보다 1~6.5 배 높았으며 pH 8에서는 9와 비교하여 매우 높았다. Choi와 Valentine<sup>5)</sup>은 pH 의존성을 디메틸아민의 특성과 중간 생성물의 안정성과 관련이 있을 것으로 추정하였다. 디메틸아민 농도가 0.05 mM이고 모노클로라민 농도가 5 mM에서 NDMA 최대 생성율은 pH 7, 8, 9에서 각각 7.6%, 28% 및 1.5%로 조사되었다. 주입 모노클로라민 농도가 증가할수록 일반적으로 생성율은 증가하는 경향을 보였다. Gerecke와 Sedlak<sup>1)</sup>은 자연수에서 NDMA 최대 생성율을 약 0.6%로 발표하였는데 본 실험값이 큰 것은 고농도의 모노클로라민과 디메틸아민 주입과 다른 전구물질의 방해작용 없이 반응된 결과로 여겨진다.

Fig. 2는 디메틸아민 농도와 모노클로라민 농도를 같은 농도인 0.1 mM로 고정시킨 조건에서 pH 변화에 따른 NDMA 생성 결과를 나타내고 있다. pH 7과 8은 본 연구결과에서 얻었으며 나머지 pH 조건은 Choi<sup>10)</sup>의 실험결과에서 참조하였다. 비록 다른 연구실에서 실험한 결과 이었으나 NDMA 발생은 pH 변화에 따라 비교 할 수 있는 형태를 보여주었다. 두 실험결과에서 볼 수 있듯이 pH 8에서 최대 10 µg/L 생성을 보이고 점차 감소하는 형태를 보였다. Fig. 1에서와 유사하게 본 연구에서 실험한 조건에서는 pH 8에서 높은 NDMA 생성을 초래하였다.

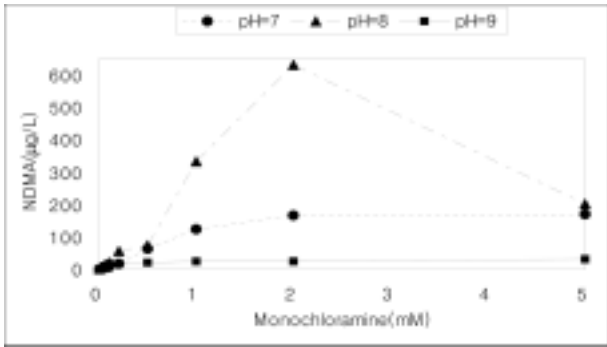


Fig. 1. NDMA formation as a function of monochloramine concentration.<sup>6)</sup>

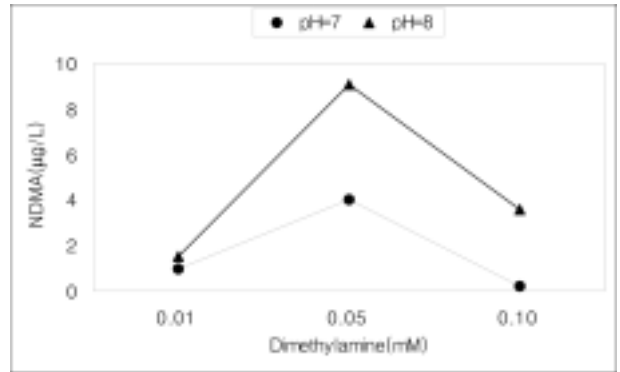


Fig. 3. NDMA formation as a function of dimethylamine concentration.

Table 1. The NDMA formation ratio according to different pH

Monochloramine (mM)	Dimethylamine = 0.05 mM	
	pH 7/pH 9	pH 8/pH 9
0.05	0.4	0.8
0.1	0.5	1.3
0.2	1.0	3.1
0.5	3.3	3.9
1	5.3	14.3
2	6.5	24.6
5	5.1	-

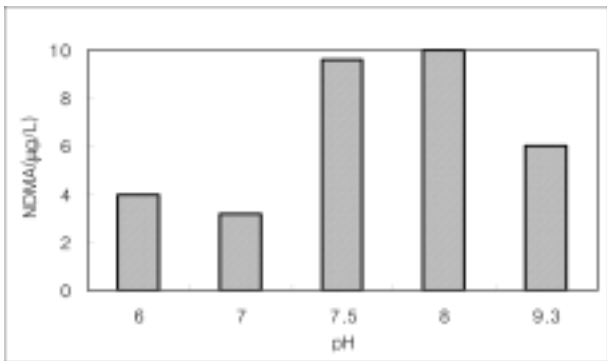


Fig. 2. NDMA formation as a function of different pH at monochloramine and dimethylamine concentrations of 0.1 mM (Data at pH 6, 7.5, and 9.3 are used from reference 10).

3.2. 디메틸아민의 영향

Fig. 3은 pH 7과 8인 조건에서 디메틸아민 농도 변화 (0.01, 0.05, 0.1 mM)에 따른 NDMA 생성 결과를 보여주고 있다. 그림에서와 같이, 디메틸아민 농도가 0.05 mM인 조건에서 다른 조건에 비하여 NDMA 생성 농도가 높았다. pH 7이고 디메틸아민 농도가 0.05 mM인 조건에서 NDMA 농도가 4.04 µg/L이었으며 다른 디메틸아민 농도에서 보다 NDMA 생성이 4~19배 높았다.

디메틸아민 농도 증가는 NDMA 생성 증가와 비례하지 않았으며, 디메틸아민/모노클로라민 비율이 생성에 영향을 주는 것으로 조사되었다. 디메틸아민/모노클로라민 비율이

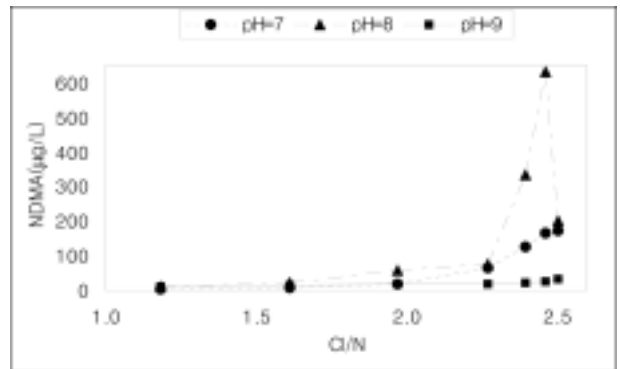


Fig. 4. NDMA formation from the ratio of nitrogen to carbon at DMA = 0.05 mM.

1에 근접 할 경우에 NDMA 생성이 높게 나타났으며 아주 작거나 너무 클 경우 생성은 급속하게 감소하였다. Choi와 Valentine<sup>5)</sup>의 연구결과에서도 디메틸아민의 영향에 대해 조사 하였는데 디메틸아민/모노클로라민 비율이 1 근처에서 최고 NDMA 생성 농도를 보여주었다. 앞에서 언급했듯이, 디메틸아민/모노클로라민 비율이 1에서는 충분한 디메틸아민이 존재하여 1,1-디에틸 하이드라진(UDMH)을 산화를 위한 모노클로라민이 급속도로 소모로 인하여 NDMA 생성이 증가하는 것으로 여겨진다.

3.3. 염소/질소 비율의 영향

염소와 질소 영향에 의한 소독부산물인 NDMA 생성 농도를 Fig. 4에 나타내었다.<sup>11)</sup> 염소는 모노클로라민에 존재하는 염소 성분을 질소는 모노클로라민과 디메틸아민에 존재하는 질소 물 비율을 의미한다. Fig. 4에서와 같이, 염소/질소 비율이 증가함에 따라 NDMA 생성도 증가하는 것으로 조사되어 염소 성분이 생성에 중요한 지표가 됨을 알 수 있다. 이는 모노클로라민 농도 증가가 NDMA 생성에 비례 하듯이 염소/질소 비율에서도 유사한 결과로 여겨진다.

Choi와 Valentine<sup>7)</sup>은 염소와 질소 비율에 따른 NDMA 생성을 조사하기 위하여 초과 암모니아 농도를 0.14~1 mM로 변화시켜 조사하였다. 이 때 모노클로라민과 디메틸아민 농도는 0.1 mM로 일정하게 유지하였다. 조사결과,

암모니아 농도를 감소시키면, 즉 염소/질소 비율이 증가할 경우 NDMA 발생도 증가하는 것으로 나타났다. 이것은 모노클로라민의 전환율이 염소/질소 비율의 증가와 함께 증가하는 경향이 있는 것으로 생각된다. 본 연구에서도 염소/질소 비율이 증가하면서 NDMA 생성도 증가 한 것으로 나타나 기존 연구와 유사함을 알 수 있었다. 한편, 김중오<sup>11)</sup>는 NDMA 생성 예측식을 전체 질소에서 모노클로라민 내에 존재하는 질소 비율 따라 NDMA 생성 농도와와의 연관성을 보고하는데, 모노클로라민과 디메틸아민에는 각각 1개 질소원자가 존재하는데 이들 질소가 NDMA 생성에 관여하는 것으로 설명하였다.

3.4. 염소/탄소 비율의 영향

Fig. 5는 염소/탄소 비율에 따라 발생하는 NDMA를 pH가 다른 조건에서 도시하였다. 탄소는 디메틸아민 분자식에서 차지하는 질량 비율을 의미한다. 염소/탄소 비율의 증가는 염소/질소 비율 증가와 유사하게 소독부산물 생성을 촉진하였다. pH 7이고 염소/탄소 비율이 0.1~2.1에서 생성되는 NDMA 농도는 4~170 µg/L이었다. 본 연구 결과는 기존 연구가 없어 비교하지 않았지만 염소/탄소 비율도 염소/질소 비율 결과와 유사하게 NDMA 생성이 증가하는 것으로 나타나 염소 성분이 중요한 성분으로 작용함을 의미한다.

3.5. 접촉시간의 영향

Fig. 6은 접촉시간이 NDMA 생성에 영향을 주는 연구를 보여주고 있다. Choi<sup>10)</sup>의 연구는 pH 7과 초기 모노클로라민이 0.1 mM인 NDMA 생성에 관한 것으로 본 연구 실험 조건과 유사하게 수행하여 비교연구를 수행하였다. 본 연구는 디메틸아민 및 모노클로라민 농도가 각각 0.05 mM과 0.1 mM로서 디메틸아민 농도가 1/2인 조건이었다. 다른 연구들은 초기농도가 다르거나 반응시간이 다른 관계로 비교할 수 없는 조건이었다. 디메틸아민과 모노클로라민 농도를 변화시킨 결과 48시간까지는 두 조건 모두 일정하게 증가하다가 디메틸아민 농도가 0.05 mM에서 72시간에 급속하게 증가하는 것을 볼 수 있다. 1비록 정확하게 같은 시간에 측정된 값은 없지만 Fig. 6에서와 같이 초기 디메틸아민 농도가 0.1 mM, 즉 2배 많은 조건에서 NDMA는 3~4배 더 높게 생성됨을 알 수 있었다. 특히 정수장에서 접촉시간과 초기 디메틸농도를 고려할 경우 염소 소독시 접촉시간 증가와 함께 고농도 NDMA 생성을 촉진할 수 있음을 보여 주는 결과이었다.

Mitch 등<sup>8)</sup>은 475시간 동안 NDMA 생성에 관하여 조사하였는데 초기 150시간까지 생성이 급속하게 증가하다가 그 이후는 점차 둔화되는 경향을 보였고 염소이온 농도도 이 시간까지 급속하게 감소하여 NDMA 생성에 연관이 있음을 발표하였다. 또한 모노클로라민을 상수와 지속적으로 접촉시키며 증가시킨 결과 NDMA 농도도 비례적으로 증가하는 경향을 보였다.

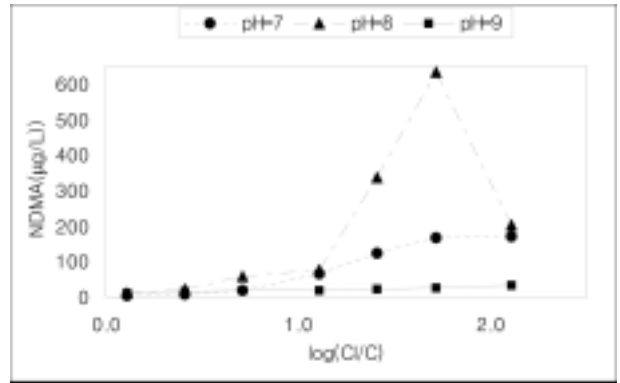


Fig. 5. NDMA formation from the ratio of chloride to carbon.

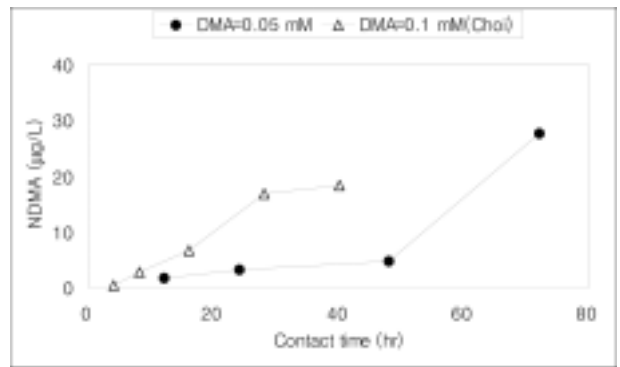


Fig. 6. NDMA formation as a function of contact time at different dimethylamine(DMA) concentrations.

4. 결론

연구결과, 디메틸아민 농도가 0.05 mM인 조건에서 0.01 mM이나 0.1 mM에 비하여 NDMA 생성 농도가 높았는데 디메틸아민 농도 증가에 의해 NDMA 생성 증가와 비례하지 않았으며, 디메틸아민/모노클로라민 비율이 생성에 영향을 주는 것으로 조사되었다. 디메틸아민/모노클로라민 비율이 1에 근접 할 경우에 NDMA 생성이 높게 나타났으며 아주 작거나 너무 클 경우 생성은 급속하게 감소하였다. 염소/질소 비율이 증가함에 따라 NDMA 생성도 증가하는 것으로 조사되어 염소 성분이 생성에 중요한 지표가 됨을 알 수 있었다. 이는 모노클로라민 농도 증가가 NDMA 생성에 비례하듯이 염소/질소 비율에서도 유사한 결과로 여겨진다.

기존 연구를 참조하여 접촉시간에 따른 NDMA 생성 영향을 조사한 결과 두 조건 모두 일정하게 증가하다가 본 연구 결과와 같이 72시간에서 급속하게 증가하는 것을 볼 수 있었다. 초기 디메틸아민 농도가 높을 경우 NDMA 생성도 높게 생성됨을 알 수 있었는데 정수장에서 접촉시간과 초기 디메틸농도를 고려할 경우 염소 소독할 경우 접촉시간 증가와 함께 고농도 NDMA 생성을 촉진할 수 있음을 보여 주는 연구이었다. 기존연구에서와 같이 본 연구에서도 모노클로라민과 pH는 NDMA 생성에 중요한 영향을 주는 항목으로 조사되었다.

사 사

본 논문은 2007년도 목포대학교 학술연구비 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

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. 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. Choi, J. and Valentine, R. L., "A kinetic model of N-nitrosodimethylamine formation during water chlorination/chloramination," *Water Sci. Technol.*, **46**, 65~71(2002).
6. Kim, J. and Clevenger, T., "Prediction of N-nitrosodimethylamine(NDMA) formation as a disinfection by-product," *J. Hazard. Mater.*, **145**, 270~276(2007).
7. Choi, J. and Valentine, R. L., "Formation of N-nitrosodimethylamine from reaction of monochloramine: a new disinfection by-product," *Water Res.*, **36**, 817~824(2002).
8. 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).
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. Mechanistic Studies of N-nitrosodimethylamine (NDMA) in Model Drinking Waters, Ph.D. Thesis, The University of Iowa(2002).
11. 김종오 "다양한 항목에 따른 N-Nitrosodimethylamine (NDMA) 생성에 관한 비교," *대한환경공학회지*, **29**(2), 192~196(2007).