

하천수 및 상하수도처리공정에서의 니트로사민류 조사

김경아[†] · 노재순 · 빈재훈 · 김창원*

부산광역시 상수도사업본부 수질연구소

*부산대학교 환경공학과

Investigating of Nitrosamines in Small tributary rivers, Sewage Treatment Plants and Drinking Water Treatment Plants

Gyunga Kim[†] · Jaesoon Roh · Jaehun Bin · Changwon Kim*

Water Quality Institute, Busan Water Authority

*Department of Environmental Engineering, Pusan National University

(Received 6 November 2009, Revised 4 March 2010, Accepted 8 March 2010)

Abstract

This study was investigated nine nitrosamines in small tributary rivers, sewage treatment plants (STPs) and drinking water treatment plants. They are N-nitrosodimethylamine (NDMA), N-nitrosomethylethylamine (NMEA), N-nitrosodiethylamine (NDEA), N-nitrosopyrrolidine (NPYR), N-nitrosodi-n-propylamine (NDPA), N-nitrosomorpholine (NMOR), N-nitrosopiperidine (NPIP), N-nitrosodi-n-butylamine (NDBA) and N-nitrosodiphenylamine (NDPHA). The nine nitrosamines were analyzed by gas chromatography mass spectrometry (GC/MS) using solid phase extraction (SPE) with a coconut charcoal cartridge. Among the nine nitrosamines, NDMA, NMEA, NDEA, NDPA, NDBA and NDPHA were detected in small tributary rivers and sewage treatment plants. In small tributary rivers, NDMA, NMEA, NDEA, NDPA, NDBA and NDPHA were obtained as ND~16.4 ng/L, ND~17.7 ng/L, ND~102.4 ng/L, ND~455.4 ng/L, ND~330.1 ng/L and ND~161.0 ng/L, respectively. Also NDMA, NMEA, NDEA, NDPA and NDBA were investigated ND~821.4 ng/L, 22.5~55.4 ng/L, 53.2~588.5 ng/L, ND~56.6 ng/L and ND~527.9 ng/L in STPs, respectively. In drinking water treatment plants, NMEA and NDEA concentration were increased to as high as 38.8 ng/L after ozonation process. However nitrosamines were decreased subsequent biological activated carbon (BAC) treatment process. It was supposed that nitrosamines were formed by O₃ oxidation and were removed by biodegradation of BAC.

keywords : Biological activated carbon treatment, Nitrosamines, Ozonation, Sewage treatment plants, Small tributary rivers

1. 서론

최근 미국과 캐나다 상수에서 염소화합물에 의한 소독부산물로 N-Nitrosodimethylamine(NDMA)이 발견되어 이슈화되고 있는데(Charrois et al., 2004), 이 물질은 염소소독 중 dimethylamine(DMA)나 다른 2차 amine들에 의해 생성 가능성이 있는 것으로 알려져 있다(Choi and Valentine, 2002; Mitch and Sedlak, 2002). NDMA는 로켓트의 액체연료인 1,1-dimethylhydrazin의 중간체로 생성되며(Fleming et al., 1996) 고무산업, 폴리머, 농약, 염료, 철강 등의 산업에서 직접 사용되거나 부산물로 생성된다(Tricker et al., 1989). 또한 맥주, 우유, 훈제생선, 훈제육류 등의 음식물과 담배, 음용수, 하폐수 처리장 방류수 및 건조슬러지 등 다방면에서 검출되고 있다(손미혜 등, 2004; Dutra et al., 2006; Gavinelli et al., 1988; Hotchkiss, 1989; Mitch et al.,

2003; Oh et al., 2004; Yurchenko and Mölder, 2005).

1990년대 캐나다 온타리오의 상수원수에서 NDMA가 발견되고(Jobb et al., 1992) 1998년 미국 캘리포니아의 상수원수에서도 NDMA가 검출됨에 따라 새로운 오염물질로 주목받기 시작했다. 현재까지 캐나다에서 NDMA 생성에 관한 연구가 활발히 진행되어 일부 상수원에서 1,000 ng/L 이상 검출되었다는 보고가 있다(김종오와 김동수, 2006). 미국에서는 캘리포니아 주내에 위치한 하수처리장 방류수의 NDMA 농도를 조사한 결과에 의하면 일부 처리장에서는 100 ng/L를 초과하는 고농도의 NDMA가 검출되기도 하였으며(Mitch and Sedlak, 2002) 캘리포니아주 오렌지카운티 Water Factory 21의 재이용수에서 유입수(66 ng/L)보다 유출수(152 ng/L)에서 더 많은 농도가 검출되기도 하였다(김승현과 유이종, 2002). 최근 이 사업장에서는 유출수에서의 NDMA 제거를 위하여 UV시설을 설치한 후 높은 제거율을 얻었다고 보고하고 있으며, 현재 8종의 니트로사민류 조사도 병행 실시 중에 있다고 한다(유이종, 2008).

한편 국내 동향을 살펴보면 환경부 용역사업 중 물환경

[†] To whom correspondence should be addressed.
rana@korea.kr

종합평가방법개발 조사연구(III)(2006)의 일환으로 안윤주 등(2008)의 연구결과를 보면 수계 유출가능성이 있는 유해 화학물질 분류화작업에서 수질유해화학물질을 1순위에서 4 순위까지 분류했을 때 NDMA의 전구물질로 알려져 있는 DMA와 N,N-dimethylformamide(DMF)가 3순위그룹-1,2순위 그룹에서 제외된 물질 중 수계 배출량이 확인된 물질을 중심으로에 속했으며 NDMA와 NDPA가 4순위그룹-1,2,3순위 그룹에서 제외된 물질 중 수계 배출량이 미확인된 물질을 중심으로-으로 분류했다. 따라서 현재 수계에 DMA와 DMF가 배출되고 있으므로 일부 염소소독을 하고 있는 하수처리장의 경우 방류수에서 NDMA가 검출될 가능성이 높을 것으로 판단된다.

아울러 NDMA의 발암분류를 살펴보면 USEPA에서는 인간에게 발암가능성이 있는 B2그룹으로 지정하고 있으며, 국제암연구소(IARC)는 2A그룹으로 분류하고 있다(미국 환경보호국, 2009a, <http://www.epa.gov>). USEPA에서는 백만분의 일 확률(10^{-6} cancer risk level)로 암을 발생시킬 수 있는 NDMA 농도를 0.7 ng/L로 규정하였다(<http://www.epa.gov>). 또한 USEPA에서는 음용수 오염물질 후보목록에 포함되어 있으며, 캘리포니아주의 보건국에서는 NDMA의 notification level을 10 ng/L로 권장하고 있다(미국캘리포니아주 보건국, 2009, <http://www.cdph.ca.gov>). 특히 캐나다 온타리오주는 음용수에서의 정식 수질기준을 9 ng/L로 지정하고 있지만 (<http://www.gov.on.ca>) WHO에서는 가이드라인을 100 ng/L로 규정하고 있다(세계보건기구, 2009, <http://www.who.int>).

한편 니트로사민류 중 NDMA, N-nitrosodi-n-propylamine (NDPA), N-nitrosodiphenylamine(NDPHA)가 USEPA에서 유기성 우선순위 수질오염물질(organic priority pollutants)로 지정되어져 있으며 이들 물질 중 NDPA, NDPHA도 USEPA에서는 발암분류 중 B2그룹으로, 국제암연구소(IARC)는 NDPA가 2B그룹, NDPHA가 3그룹으로 분류되어져 있다. 그 외에 N-Nitrosomethylethylamine(NMEA), N-Nitrosodiethylamine(NDEA), N-Nitrosopyrrolidine(NPYR), N-Nitrosopiperidine(NPIP), N-Nitrosodi-n-butylamine(NDBA), N-Nitrosomorpholine(NMOR)도 USEPA에서는 B2그룹으로 지정되어 있다(미국 캘리포니아주 환경보건위해성 평가기관, 2009, <http://www.oehha.ca.gov>; 미국환경보호국, 2009b, <http://www.epa.gov/iris/subst/0045.htm>). 추가로, 캘리포니아주에서는 NDMA와 마찬가지로 음용수에서의 NDEA와 NDPA의 notification levels을 10 ng/L로 권장하고 있다. 나머지 니트로사민류는 지정되어 있지 않다(<http://www.cdph.ca.gov>).

그리고 NDMA의 생성과정은 크게 두 가지로 알려져 있는데 첫째, Mitch and Sedlak(2002), Choi and Valentine (2002)은 염소나 클로라민이 NDMA전구물질인 DMA와 반응하여 NDMA를 발생시킨다고 하였다. 이 경로는 중간생성물로 1,1-dimethylhydrazine(UDMH)가 있는데 이 화합물이 산화되어 생성되는 것이다. 여기서 UDMH의 생성은 dimethylchloramine(DMCA)의 생성반응과 서로 경쟁반응의 관계에 있기 때문에 DMCA의 생성경로로 반응이 진행될 경우 NDMA의 생성이 억제될 수 있다(Fig. 1). 둘째는 염

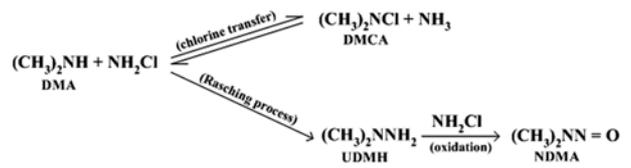


Fig. 1. Proposed reaction scheme for NDMA formation from DMA and monochloramine (Mitch and Sedlak, 2002 / Choi and Valentine, 2002).

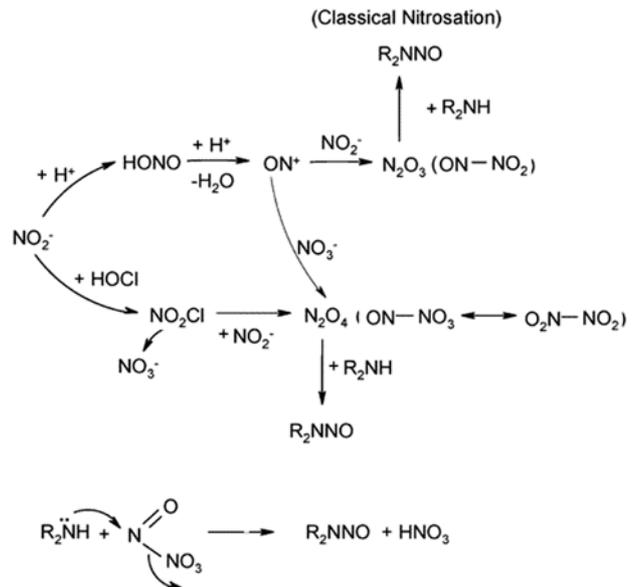


Fig. 2. Formation mechanism of NDMA by free chlorine and nitrite (Choi and Valentine, 2003).

소와 아질산염이 반응하는 경우이다. Choi and Valentine (2003)은 물속에 있는 NO₂과 HOCl이 매우 빠르게 질산화 반응을 하여 N₂O₄를 생성시키고 이후 N₂O₄는 DMA와 반응하여 NDMA를 발생시킨다고 보고하였다(Fig. 2).

한편 기본적으로 수중 NDMA 생성의 전구물질은 DMA로 알려져 있지만, 최근 연구에 의하면 DMA가 아닌 또 다른 질소화합물들이 생활하수의 소독공정에서 발생하는 NDMA의 전구물질로 적용할 수 있다고 한다. Lee 등 (2007)은 오존과 이산화염소 존재하에서 2차아민과 3차아민의 산화에 대해 조사했는데, NDMA의 형성에 기여하는 물질로는 모노클로라민, 유기화합물, DMA나 3차아민과 같은 질소함유물질, 디메틸기를 포함하는 물질들이라고 했으며 Gerecke and Sedlak(2003)은 천연유기물질(natural organic matter)이 NDMA의 중요한 전구물질이라고 주장하였다. NDMA형성에 대한 또 다른 주장으로는 Andrzejewski 등이 이산화염소(Andrzejewski et al., 2005), 오존(Andrzejewski et al., 2007), 과산화수소(Andrzejewski and Kulik, 2007)가 DMA와 반응하여 NDMA를 생성시킨다고 주장하였다.

따라서 본 연구에서는 EPA 521방법에서 응용한 SPE장치와 아자계활성탄 카트리지로 전처리하였고 또한 EPA 521방법과 동일한 GC용 컬럼을 사용하여 GC/MS로 parts per trillion levels까지 분석하여 낙동강 수계 주요 지천인 4개 지점과 4개 하수처리장에서 9종의 니트로사민류에 대

한 검출현황을 조사하고 부산시 2개 정수장내 공정별 거동을 조사하여 정수처리시 기초자료로 활용하고자 한다.

2. 연구방법

2.1. 채수방법

낙동강 수계 4개 지천은 8월에 1회 채수하였고 하수처리장은 6월, 7월과 9월에 채수하여 분석하였다. 그리고 정수처리공정에서의 거동 조사는 4월에 1회 실시하였다. 낙동강수계의 채수지점의 일반 수질조사 항목은 수온, pH, DO, TOC, NH₃-N, NO₃-N, T-N, T-P로 총 8항목이다. TOC는 SHIMADZU사의 TOC-V_{CPH}로, NH₃-N는 uv/vis spectrophotometer(Cary 100 Conc. Varian)로 분석하였다. 또한 NO₃-N는 ion chromatograph(DX-320, Dionex, Sunnyvale, California)를 이용하였으며 T-N과 T-P는 BRAN+RUEBBE사의 AutoAnalyzer3를 사용하여 결과값을 얻었다.

2.2. 전처리방법

모든 시료는 폴리에틸렌 채수통과 1 L 유리병에 담아서 채수하여 왔다. 채수된 시료들은 입자들을 제거하기 위하여 GF/C 여지(Whatman)와 0.45 μm 멤브레인 여지(Millipore)를 이용하여 여과시켰다. 여과된 시료(1 L)들은 EPA method 521을 응용하여 추출하였는데 SPE 장치는 Supelco사의 Visiprep™ Large Volume Sampler이며 SPE 카트리지를 (야자계활성탄 카트리지를 : Restek사(Bellefonte, PA, USA, cat. # 26032))는 디클로로메탄으로 컨디셔닝하고 메탄올과 증류수로 세척하였다. 여과된 시료들은 시료병에서 각 polytetrafluoroethylene(PTFE) 이송 라인을 통해 연속적으로 이동되어 SPE 카트리지를 거치도록 했다. 이때 유량은 8~10 mL/min였다. Elution은 디클로로메탄으로 저진공하에서 용리액이 전체 12 mL가 되도록 하였다. 농축은 질소농축기(TurboVapsLV Concentration Workstation, Zymark Corporation)를 이용하여 낮은 질소압과 수욕조의 온도가 20~25°C가 유지되도록 하여 250 μL까지 농축시켰다.

2.3. 시험방법

니트로사민류를 분석하기 위한 질량분석기는 Agilent사의 GC/MS(Agilent 6890N/5973, Agilent Technologies, USA)를 사용하였으며 컬럼은 Restek사의 30 m × 0.25 mm I.D. × 1.0 μm film thickness의 Rtx 5SIL MS를 이용하였다. 오픈프로그램은 초기 온도 35°C에서 6분간 유지시키고 4°C/min에서 90°C까지 승온, 2°C/min로 120°C까지 승온시킨 후 마지막으로 10°C/min로 260°C까지 열을 가하였다. 9종의 니트로사민류는 MS의 SIM모드에 의해 정량적으로 분석되었다. 헬륨가스의 유량은 1.0 mL/min로 일정하게 유지하였다. MS transfer line 온도는 280°C로 하였고 ion source 온도는 230°C로 일정하게 하였다. 그리고 MS는 EI mode로 작동되었다. 각 물질들은 머무름시간(RT), 참고 스펙트럼과 실제 생성된 스펙트럼의 이온들을 비교하여 확인하였다. 8개의 니트로사민류는 일시에 분석되어졌지만 NMOR은 다

Table 1. LOD and LOQ of the nine nitrosamines

Compound	(unit : ng/L)		
	LOD	LOQ	RSD
NDMA	2.5	7.9	2.7
NMEA	4.8	15.2	4.8
NDEA	5.5	17.5	5.0
NPYR	43.0	136.9	13.4
NDPA	10.3	32.9	9.8
NMOR	46.3	147.6	14.9
NPIP	10.0	32.0	11.2
NDBA	20.3	64.7	18.8
NDPHA	10.3	32.9	14.3

른 물질과의 분리가 원활하지 않아 따로 injection 한 후 분석하였다. 이때 신뢰구간 99% 범위에서 검출한계(LOD)는 2.5~46.3 ng/L였으며, 정량한계(LOQ)는 7.9~147.6 ng/L였다. 정밀도는 상대표준편차(RSD)로 20%미만이였다(Table 1. 참조). 또한 극미량의 니트로사민류를 주입한 시료(수도꼭지수)를 이용하여 정확도(% 회수율)와 재현성을 나타내는 정밀도(RSD)를 조사해 본 결과 30 ng/L(NPYR과 NMOR은 제외됨)일 때의 결과는 77.5~122.2% ± 2.5~11.1%였으며 100 ng/L일 때는 70.3~121.7%(100 ng/L) ± 3.3~15.8%으로 나타났다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 낙동강 수계 주요 지천에서의 니트로사민류 검출현황 조사

먼저 조사하고자 하는 9개의 니트로사민류에 대한 일반적 특성과 구조식에 대하여 Table 2와 Fig. 3에 기술하였다. 낙동강 수계 4개 지천에서 각 1개지점은 모두 인근에 하수처리장이 위치해 있는데 이들 지점의 일반적 수질특성을 Table 3에 나타내었으며, 4개 지점에서 니트로사민류를 조사한 결과 Table 4와 같은 결과를 얻을 수 있었다. NDMA의 경우는 D지점(16.4 ng/L)을 제외한 전 지점에서 모두 불검출이었으며 NPYR, NMOR, NPIP는 모든 지점에서 불검출로 나타났다. NMEA는 B와 C 지점에서 16.9 ng/L와 17.7 ng/L로 검출되었으며 NDEA의 경우는 A와 B 지점에서 53.1 ng/L과 102.4 ng/L위로 조사되었다. NDPA는 불검출~455.4 ng/L범위로 나타났으며 NDBA는 C와 D 지점에서 330.1 ng/L와 308.4 ng/L로 조사되었다. 또한 B 지점에서는 NDPHA가 161.0 ng/L로 검출되었다. 따라서 니트로사민류가 지천에서 저농도이지만 검출되고 있으며 이러한 결과는 인근 하수처리장의 영향 때문으로 판단된다.

3.2. 낙동강 상류 하수처리장 조사

낙동강 상류 S1, S2, S3, S4의 4개 하수처리장에 대하여 니트로사민류를 조사하였다. S1, S2, S3는 최종 방류구에서 채수하였으며 S4는 최종 방류되는 지천의 방류구 인근지점에서 채수하였다. S1-1은 S1하수처리장의 처리수 중 일부(10 만톤/일)를 사여과처리하여 인근 지천에 하천유지용수

Table 2. Properties of nitrosamines (Schreiber and Mitch, 2006)

Compound	Molecular weight	CAS No.	KOW ^a	KOC ^b	Water solubility (mg/L) ^a
N-Nitrosodimethylamine (NDMA)	74.08	62-75-9	0.27	12	1,000,000
N-Nitrosomethylethylamine (NMEA)	88.13	10595-95-6	1.10	4-73	300,000
N-Nitrosodiethylamine (NDEA)	102.14	55-18-5	3.02	43	106,000
N-Nitrosopyrrolidine (NPYR)	100.12	930-55-2	0.65	n.a.	1,000,000
N-Nitrosodi-n-propylamine (NDPA)	130.19	621-64-7	2.29	n.a.	13,000
N-Nitrosomorpholine (NMOR)	116.12	59-89-2	0.36	n.a.	861,527.5
N-Nitrosopiperidine (NPIP)	114.17	100-75-4	22.9	n.a.	76,480
N-Nitrosodi-n-butylamine (NDBA)	158.28	924-16-3	427	n.a.	1,270
N-Nitrosodiphenylamine (NDPHA)	198.24	86-30-6	1349	1202	35

n.a.: not available

a: Zhao et al. (2008)

b: Spectrum Laboratories Inc., 2009

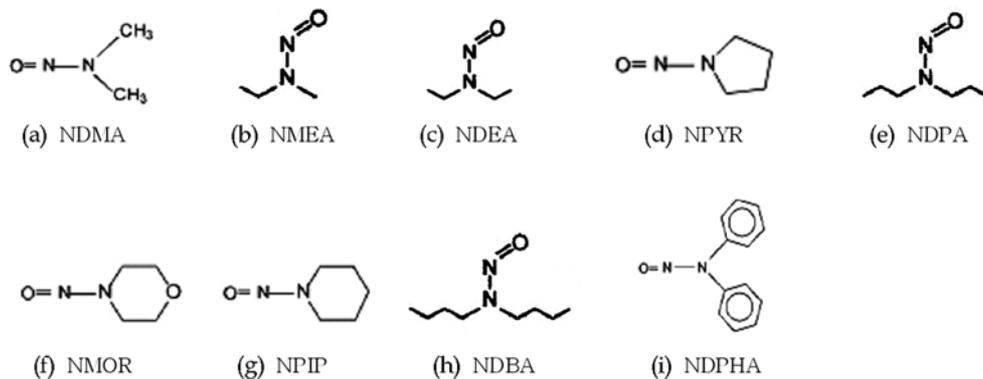


Fig. 3. Molecular structures of NDMA and other nitrosamines.

Table 3. The quality of water in 4 sites of small tributary rivers

Month	Point	Temp. (°C)	pH	DO (mg/L)	TOC (mg/L)	NH ₃ -N (mg/L)	NO ₃ -N (mg/L)	T-N (mg/L)	T-P (mg/L)
'09.8	A	26	8.3	9.6	1.98	0.080	6.084	6.303	0.183
	B	25	8.4	8.2	1.96	0.080	2.032	2.296	0.229
	C	26	7.8	8.5	2.47	0.103	5.846	6.186	0.298
	D	26	7.2	7.9	2.06	0.073	9.527	10.088	0.369

Table 4. The variations of nitrosamines in 4 sites of small tributary rivers

Month	Point	NDMA	NMEA	NDEA	NPYR	NDPA	NMOR	NPIP	NDBA	NDPHA
'09.8	A	ND	ND	53.1	ND	245.2	ND	ND	ND	ND
	B	ND	16.9	102.4	ND	455.4	ND	ND	ND	161.0
	C	ND	17.7	ND	ND	ND	ND	ND	330.1	ND
	D	16.4	ND	ND	ND	61.3	ND	ND	308.4	ND

로 방류하고 있는데 시료는 인근 지천의 방류구 근처에서 채수하였다. 이 중 S1하수처리장은 생활하수와 우수 외에 음식물처리시설의 배출수도 함께 처리하며 용량은 일일 68 만톤이며 S2하수처리장의 경우는 일일 52 만톤의 하수를 처리하는 사업장으로 생활하수와 우수 및 위생처리장 분뇨를 처리하고 있다. 또한 S3하수처리장은 일일 40만톤의 하수를 처리하며 생활하수 외에 공단폐수(염색폐수(85,000 톤/일) 포함), 위생처리장 분뇨와 매립지 침출수도 함께 처리하고 있다. S4하수처리장의 경우는 일일 4.5 만톤의 하수를 처리하는 사업장으로 생활하수와 우수를 처리하고 있다. 이 중 S1, S2, S4하수처리장의 경우 소독제로 차아염소산나트

륨을 사용하며 S3하수처리장은 최종처리수를 오존으로 소독하여 방류하고 있다(Table 5).

따라서 상기 4개 하수처리장 방류수에 대해 니트로사민류를 조사하여 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다(Table 6). 9종의 니트로사민류 중 NDMA, NMEA, NDEA, NDPA, NDBA의 5종이 검출되었는데 NDMA는 불검출~821.4 ng/L 수준이었으며 NMEA는 22.5~55.4 ng/L, NDEA는 53.2~588.5 ng/L범위를 보였고 NDPA는 불검출~56.6 ng/L범위였다. NDBA는 불검출~527.9 ng/L로 나타났다. 한편, S1하수처리장과 S2하수처리장의 경우 2~3회에 걸쳐 조사한 결과 6월보다 7월에 대체적으로 결과값이 조금 높게 나왔으며 9

Table 5. Characteristics of the studied STPs (국가환경정보센터, 2009)

Name	Disinfectant	Process	Flow (m ³ /day)	Influx
S1	NaOCl	Advanced process	680,000	Domestic sewage, Rainwater, Treated food waste water
S2	NaOCl	Advanced process	520,000	Domestic sewage, Rainwater, Human waste
S3	O ₃	Advanced process	400,000	Domestic sewage, Industrial sewage, Human waste, Leachat
S4	NaOCl	Advanced process + sand filtration	45,000	Domestic sewage, Rainwater
S1-1	NaOCl	Advanced process + sand filtration	100,000	Domestic sewage, Rainwater, Treated food waste water

Table 6. Resulting data of nitrosamines in the studied STPs

(unit : ng/L)

Month	STP	NDMA	NMEA	NDEA	NPYR	NDPA	NMOR	NPIP	NDBA	NDPHA
'09.6	S1	ND	30.5	53.2	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	S2	ND	26.9	77.8	ND	ND	ND	ND	ND	ND
'09.7	S1	ND	55.4	112.2	ND	ND	ND	ND	76.2	ND
	S2	ND	52.3	71.3	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	S3	821.4	51.7	133.5	ND	ND	ND	ND	ND	ND
'09.9	S1	ND	22.5	588.5	ND	42.5	ND	ND	527.9	ND
	S1-1	ND	28.7	212.6	ND	56.6	ND	ND	506.0	ND
	S4	ND	25.3	253.0	ND	50.7	ND	ND	414.9	ND

* S1 : pH=7.3, TOC=2.271~3.795 (mg/L)

S2 : pH=7.2, TOC=3.805~4.068 (mg/L)

S4 : pH=7.4, TOC=2.274 (mg/L)

S1-1 : pH=9.4, TOC=2.122 (mg/L)

S3 : pH=7.2, TOC=11.300 (mg/L)

월에는 니트로사민류의 검출농도도 높아지고 검출물질도 다양해졌다. 예로 들면 S1하수처리장에서의 NDBA를 보면 6월(불검출)과 7월(76.2 ng/L)에 비해 9월에 농도값(527.9 ng/L)이 크게 증가하였는데 하절기 염소소독 주입비의 증가와 하절기 때 생활하수에 많이 포함되어 있는 특수한 전구물질로 인해 나타난 결과로 추정된다. NDPA도 6, 7월에는 불검출이었으나 9월에는 42.5~56.6 ng/L로 검출된 것도 상기와 같은 원인에 의한 것으로 생각된다. 또한 S3하수처리장의 경우는 7월에 1회 조사하였는데 S1과 S2하수처리장의 NMEA와 NDEA의 검출수준과는 비슷하거나 조금 높았으며 NDBA는 검출되지 않았다. 그러나 유일하게 NDMA가 821.4 ng/L의 고농도로 검출되었다. S4하수처리장의 경우는 S1-1지점과 비슷한 결과를 보였는데 유입수와 하수처리과정이 유사하여 나타난 결과로 여겨진다. 그 외 S1-1지점은 S1하수처리장 보다 농도가 조금 줄어드는 경향을 보였으며 특히 NDEA의 경우는 약 60% 감소되는 경향을 보였다. 참고로 외국의 사례를 살펴보면 Sedlak 등(2005)은 California의 STPs 방류수를 조사한 결과 NDMA의 평균값이 88 ng/L 정도이며 7개 STPs의 검출범위는 7~790 ng/L 이라고 주장하였다. 또한 Krauss 등(2009)에 의하면 Switzerland의 20개 STPs 시료로 니트로사민류에 대한 검출조사한 결과 2차처리된 방류수에서 NDMA의 범위는 1.5(LOQ) ng/L~33 ng/L(평균 5 ng/L)이며 NMOR은 3~26 ng/L(평균 7 ng/L), NDEA, NPIP, NDBA는 5 ng/L정도였다고 보고하였다. 그러나 특정한 1개의 STP(Regensdorf) 시료에서는 NDMA 검출범위가 <1.5~188 ng/L, NDEA가 24 ng/L, NPIP, NDBA는 19 ng/L이었으며 NDPA의 경우는 1개 STP(Buchs)

에서만 12 ng/L 검출되었다고 하였다. 또한 Krauss 등(2009)은 하수처리장에 유입되는 오줌(2 sample)에서의 니트로사민류를 조사하였는데 검출범위가 100~1000 ng/L였으며 NDEA, NPYR, NPIP, NDBA는 150 ng/L이하, NMEA와 NDPA는 불검출, NMOR은 1개의 시료에서 검출되었다고 보고하였다. 한편 염색물질에서의 니트로사민류 발생을 조사한 Oya 등(2008)은 N,N-Dimethylamino functions 그룹을 가지는 Methylene blue, Auramine, N,N-Dimethylamino-benzene과 같은 염색물질들과 염색가공에 이용되는 DMF와 같은 물질이 오존과 반응하여 NDMA를 형성하는 것을 확인하였다. 그러나 본 조사에서는 S1와 S2하수처리장 방류수에서 NDMA는 검출되지 않았지만 니트로사민류 중 NMEA가 26.9~55.4 ng/L, NDEA 53.2~112.2 ng/L, NDBA가 불검출~76.2 ng/L범위로 조사되었다. 그 외 NPYR, NDPA, NPIP, NDPHA는 검출되지 않았다. S1하수처리장의 경우는 음식물처리시설의 배출수가 유입되므로 처리수에서의 NDMA 검출가능성이 높을 것이라고 예상하였다. 그러나 실제 조사 결과에서는 불검출로 나타났다. 이러한 결과는 하수처리장의 처리과정에서 소독제 주입비의 차이에 의한 전구물질의 산화율 차이에 따른 결과로 여겨진다. 한편 S3하수처리장의 경우는 타 하수처리장 보다 니트로사민류의 검출농도가 높게 나왔으며, 특히 NDMA가 고농도로 검출된 것은 앞에서 언급한 Oya 등(2008)의 연구결과와 같이 염색폐수의 유입으로 다량의 전구물질이 오존과 반응하여 NDMA로 변환됨으로써 이러한 결과가 나타난 것으로 생각된다. 그 외 Andrzejewski and Kulik(2007)은 오존과 DMA가 반응하여 NDMA를 생성시킨다고 주장하였으며 Schmidt and Brauch

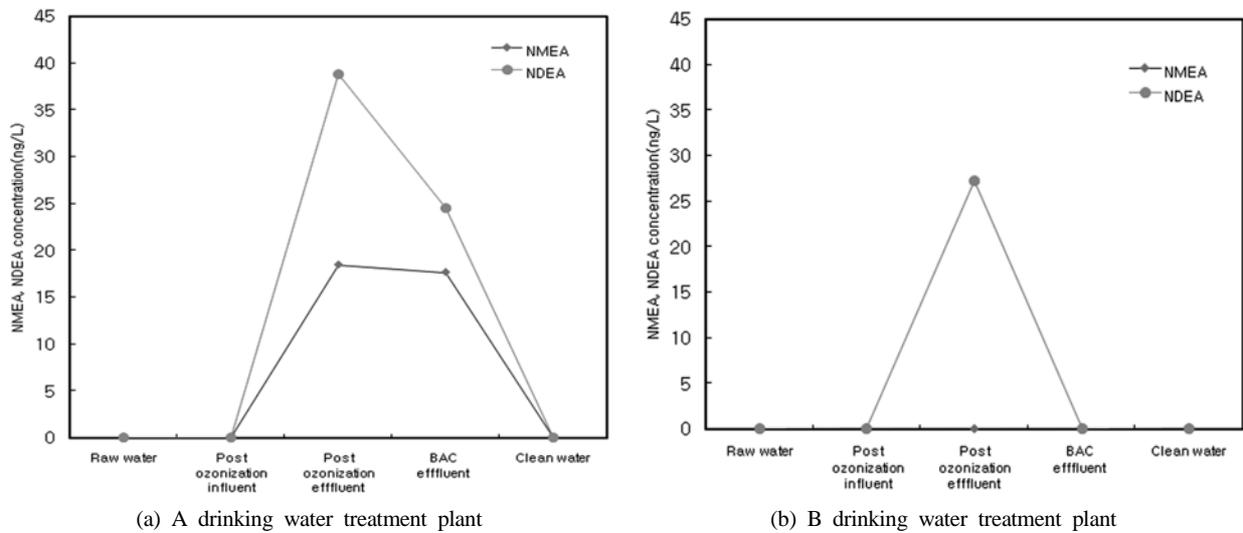


Fig. 4. Variations of NMEA and NDEA concentration in A and B drinking water treatment plant.

(2008)에 의하면 UDMH와 N,N-Dimethylsulfamide(DMS)와 같은 2차아민의 전구물질이 존재할 경우 오존과 반응하여 UDMH는 80%, DMS는 52%가 NDMA로 전환된다고 보고 하였는데 S3하수처리장의 경우도 공단폐수 중 2차아민의 전구물질이 오존과 반응하여 NDMA를 생성시켰을 것으로 생각된다.

3.3. 정수장에서의 공정별 거동 조사

정수공정에서의 니트로사민류의 거동을 조사하기 위하여 A와 B정수장에서 4월에 채수하여 조사하였다. 2개 정수장의 정수처리공정은 전염소, 전오존, 응집, 침전, 사여과, 후오존, 입상활성탄(Biological Activated Carbon, BAC) 여과, 염소소독으로 되어있다. 먼저 2개정수장의 원수에서의 니트로사민류는 모두 불검출로 조사되었다. 이때 원수의 암모니아성질소는 0.46~0.55 mg/L범위였으며 TOC는 4.901~4.997 mg/L이었다. 참고로 Asami 등(2009)은 LC/MS/MS(검출한계 1.0 ng/L)를 이용하여 일본 전 지역의 상수원수에 대하여 하계와 동계에 각각 31개지점 중 15개, 28개 지점 중 9개 지점에서 NDMA가 불검출~2.6 ng/L, 불검출~4.3 ng/L 범위로 검출되었다고 보고하였다. 전염소와 전오존에서도 니트로사민류가 검출되지 않았다. 하지만 침전수에서 NDEA만 36.6~40.8 ng/L수준으로 검출되었으며 사여과수에서는 불검출이었다. 또한 후오존처리를 거치면서 A정수장의 경우 후오존처리수에서 NMEA와 NDEA가 검출되었으며 B정수장에서는 NDEA만 검출되었다. 이후 입상활성탄여과수에서 검출농도가 낮아졌는데 NMEA는 A정수장에서만 18.5 ng/L에서 17.7 ng/L로 약 4% 저감되었으며 NDEA는 A정수장에서는 38.8 ng/L에서 24.5 ng/L로 약 37%, B정수장에서는 27.0 ng/L에서 불검출로 100%제거되는 것을 볼 수 있었다(Fig. 4). 정수처리공정의 마지막 단계인 정수에서는 니트로사민류가 모두 불검출로 나왔는데, 우선 BAC공정에 의해 전구물질인 용존유기물이 제거됨으로써 염소와 반응할 수 있는 전구물질이 적어서 하수처리장과는 달리 니트

로사민류의 생성 가능성이 낮은 것으로 여겨지며 또한 일부 니트로사민류는 염소반응에서 오히려 산화가 이루어져 농도값이 낮아진 것으로 추정되는데 차후 조사가 더 필요할 것으로 판단된다. 이때 이들 물질의 정량한계 이하인 농도값은 모두 불검출로 처리하였다. 참고로 Asami 등(2009)은 일본의 일부 정수장 공정에서 NDMA의 거동을 조사하였는데 후오존 처리시 NDMA가 최고 15 ng/L이상 증가하는 것을 확인하였으며 이후 BAC 공정에서는 90%이상 제거되었는데 NDMA가 친수성물질로 활성탄흡착이 잘 되지 않는 것으로 보고되고 있지만(Mitch et al., 2003; World Health Organization, 2008) BAC처리시 생물학적 분해로 NDMA농도가 줄어들었기 때문이라고 주장하였다. 그리고 Tateishi 등(2008)도 이와 유사한 현상을 보고하였는데 본 연구에서도 BAC공정을 거치면서 NMEA와 NDEA가 제거되는 것을 볼 수 있었기에 Asami 등(2009)의 주장처럼 BAC내의 미생물에 의한 생물학적 분해로 NMEA와 NDEA가 제거되는 것으로 판단된다. 또한 사여과에서도 NMEA와 NDEA가 제거되는 것을 확인할 수 있었는데 이것도 BAC와 마찬가지로 모래속의 미생물에 의한 분해로 제거된 것으로 추측된다. Krauss 등(2009)도 Switzerland의 20개 STPs 조사에서 사여과를 거친 후 NDEA가 43~74%(평균 56%) 제거되었는데 미생물 분해에 의해 제거되었다고 주장하였다.

4. 결론

낙동강수계 지천별 4개 지점과 대구광역시의 4개 하수처리장에서 9종의 니트로사민류에 대한 검출현황과 부산시 2개 정수장내 공정별 거동을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

- 1) 낙동강수계 지천의 채수 지점은 A~D의 4개 지점이며 NDMA는 불검출~16.4 ng/L, NMEA는 불검출~17.7 ng/L, NDEA의 경우는 불검출~102.4 ng/L범위로 조사되었다.

NDPA는 불검출~455.4 ng/L, NDBA는 불검출~330.1 ng/L로 나타났다. 또한 NDPHA는 불검출~161.0 ng/L범위였다. 그러나 NPYR, NMOR, NPIP는 모든 지점에서 불검출로 나타났다.

- 2) 낙동강 상류 4개 하수처리장(S1(S1-1), S2, S3, S4.)의 방류수를 조사한 결과 NDMA는 불검출~821.4 ng/L수준이었으며 NMEA는 22.5~55.4 ng/L, NDEA는 53.2~588.5 ng/L범위를 보였고 NDPA는 불검출~56.6 ng/L, NDBA는 불검출~527.9 ng/L로 나타났다. 특히 S3하수처리장은 NDMA가 821.4 ng/L의 고농도로 조사되었다.
- 3) 정수공정 중 전염소와 전오존에서는 검출되지 않았지만 침전수와 후오존에서 NMEA와 NDEA가 검출되었으나 사여과수와 입상활성탄(BAC)여과수에서 NMEA와 NDEA가 저감되었는데 미생물분해에 의한 제거로 판단된다. 최종 정수에서는 9종의 니트로사민류가 모두 검출되지 않았다.

따라서 낙동강수계 지천 4개 지점과 하수처리장에 대해 9종의 니트로사민류를 조사한 결과 6종(NDMA, NMEA, NDEA, NDPA, NDBA, NDPHA)의 니트로사민류가 검출되었다. 그리고 정수처리 공정 중 입상활성탄에서 니트로사민류가 감소되었으며 정수에서는 불검출로 나타났지만 낙동강수계 지천에서 ppt 수준의 저농도이지만 니트로사민류가 검출됨으로 상수원수와 정수에서의 지속적인 모니터링이 필요할 것으로 판단된다. 아울러 정수공정별 거동에서 나타난 BAC의 제거특성과 산화제(오존, 과산화수소 등)에 관한 산화특성에 대해서도 연구가 더 추가되어야 할 것으로 생각된다.

참고문헌

국가환경정보센터(2009). <http://www.konetic.or.kr/>.

김승현, 유이종(2002). NDMA 새로운 도전. *대한환경공학회지*, **24**(4), pp. 743-74.

김종오, 김동수(2006). N-Nitrosodimethylamine(NDMA) 생성에 관한 예측과 비교연구. *대한환경공학회지*, **28**(4), pp. 402-406.

미국 캘리포니아주 보건국(2009). <http://www.cdph.ca.gov/>.

미국 캘리포니아주 환경보건 위해성 평가기관(2009). <http://www.oehha.ca.gov/>.

미국 환경보호국(2009). <http://www.epa.gov/>.

미국 환경보호국(2009). <http://www.epa.gov/iris/subst/0045.htm/>.

세계보건기구(2009). <http://www.who.int/>.

손미혜, 박희정, 신정혜, 성낙주(2004). 멀치젯갈의 인공소화시 N-Nitrosamine 생성과 돌연변이의 상관성. *J. Korea. soc. Food. Sci. Nutr.*, **33**(9), pp. 1560-1565.

안윤주, 남선화, 이재관(2008). 수계 유출가능성이 있는 유해화학물질 분류화. *수질보전 한국물환경학회지*, **24**(2), pp. 247-259.

유이종(2008). Monitoring and controlling of new disinfection by products: nitrosamines and emerging contaminants from the world largest MF/RO/UV plant. *다항목 동시수질분석 4개국 국제세미나 관련 자료집*, 한국수자원공사, 한국물환경학회, pp. 139-156.

Andrzejewski, P., Kasprzyk-Hordern, B., and Nawrocki, J. (2005). The hazard of N-nitrosodimethylamine(NDMA) formation during water disinfection with strong oxidants. *Desalination*, **176**, pp. 7-45.

Andrzejewski, P., Kasprzyk-Hordern, B., and Nawrocki, J. (2007). The hazard of N-nitrosodimethylamine(NDMA) formation during water disinfection with ozone. *Water Res.*, submitted.

Andrzejewski, P. and Kulik, N. (2007). The hazard of N-nitrosamines formation during short chain secondary amines (DMA, MEA and DEA) reactions with catalyzed and non-catalyzed hydrogenperoxide. *Proc. of 10th International Conference on Environmental Science and Technology (10CEST 2007)*, submitted.

Asami, M., Oya, M., and Kosaka, K. (2009). A nationwide survey of NDMA in raw and drinking water in Japan. *Science of the Total Environment*, **407**, pp. 3540-3545.

Charrois, J. W. A., Arend, M. W., Froese, K. L., and Hrudehy, S. E. (2004). Detecting N-nitrosamines in drinking water at nanogram per liter levels using ammonia positive chemical ionization. *Environ. Sci. Technol.*, **38**(18), pp. 4835-4841.

Choi, J. and Valentine, R. L. (2002). Formation of N-nitrosodimethylamine (NDMA) from reaction of monochloroamine : a new disinfection by-product, *Water Res.*, **36**(4), pp. 817-824.

Choi, J. and Valentine, R. L. (2003). N-nitrosodimethylamine formation by free-chlorine-enhanced nitrosation of dimethylamine. *Environ. Sci. Technol.*, **37**, pp. 4871-4876.

Dutra, C. B., Andrade, R., Reyes, F. G. R., and Rath, S. (2006). Determination of volatile N-Nitrosamines in sausages by HS-SPME-GC-TEA. *Toxicology Letters*, **164S**, S274-275, pp. 22-13.

Fleming, E. C., Pennington, J. C., Wachob, B. G., Howe, R. A., and Hill, D. O. (1996). Removal of N-nitrosodimethylamine from waters using physical-chemical techniques. *Journal of Hazardous Materials*, **51**, pp. 151-164.

Gavinelli, M., Fanelli, R., Bonfanti, M., Davoli, E., and Airoldi, L. (1988). Volatile nitrosamines in foods and beverages: preliminary survey of the Italian market. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **40**, pp. 41-46.

Gerecke, A. C. and Sedlak, D. L. (2003). Precursors of N-nitrosodimethylamine in natural waters. *Environ. Sci. Technol.*, **37**, pp. 1331-1336.

Hotchkiss, J. H. (1989). Preformed N-nitroso compounds in foods and beverages. *Cancer Surv.*, **8**, pp. 295-321.

Jobb, D. B., Hunsinger, R., Meresz, O., and Taguchi, V. Y. (1992). *in Proceedings of the Fifth National Conference on Drinking Water*, Winnipeg, Manitoba, Canada.

Krauss, M., Longrée, P., Dorusch, F., Ort, C., and Hollender, J. (2009). Occurrence and removal of N-nitrosamines in wastewater treatment plants. *Water Research*, **43**(17), pp. 4381-4391.

Lee, C., Schmidt, C., Yoon, J., and von Gunten, U. (2007). Oxidation of N-Nitrosodimethylamine precursors with ozone and chlorine dioxide: kinetics and effect on NDMA formation potential. *Environ. Sci. Technol.*, **41**, pp. 2056-2063.

Mitch, W. A. and Sedlak, D. L. (2002). Formation of N-nitrosodimethylamine(NDMA) from dimethylamine during chlorination. *Environ. Sci. Technol.*, **36**, pp. 588-595.

- Mitch, W. A., Sharp, J. O., Trussell, R. R., Valentine, R. L., Alvarez-Cohen, L., and Sedlak, D. L. (2003). N-Nitrosodimethylamine(NDMA) as a drinking water contaminant: a review. *Environ Eng Sci.*, **20**, pp. 389-404.
- Oh, M. C., Oh, C. K., Yang, T. S., and Kim, S. H. (2004). The Content of N-Nitrosamine in Import Fishes. *The Korean Journal of Culinary Research*, **10**(2), pp. 30-37.
- Oya, M., Kosaka, K., Asami, M., and Kunikane, S. (2008). Formation of N-nitrosodimethylamine (NDMA) by ozonation of dyes and related compounds. *Chemosphere*, **73**, pp. 1724-1730.
- Schmidt, C. K. and Brauch, H. J. (2008). N,N-Dimethylsulfamide as Precursor for N-Nitrosodimethylamine (NDMA) Formation upon Ozonation and its Fate During Drinking Water Treatment. *Environ. Sci. Technol.*, **42**, pp. 6340-6346.
- Schreiber, M. and Mitch, W. A. (2006). Nitrosamine Formation Pathway Revisited: The importance of chloramine speciation and dissolved oxygen. *Environ. Sci. Technol.*, **40**, pp. 6007-6014.
- Sedlak, D. L., Deeb, R. A., Hawley, E. L., Mitch, W. A., Durbin, T. D., Mowbray, S., and Carr, S. (2005). Sources and fate of nitrosodimethylamine and its precursors in municipal wastewater treatment plants. *Water Environ. Res.*, **77**(1), pp. 32-39.
- Spectrum Laboratories Inc. (2009). <http://www.speclab.com/>.
- Tateishi, H., Kitamoto, Y., and Miyata, M. (2008). Occurrence and behaviour of N-nitrosodimethylamine(NDMA) in source water and drinking water treatment process. *Proceedings of 59th annual conference of Japan Water Works Association*, pp. 562-563(in Japanese).
- Tricker, A. R., Spiegelhalder, B., and Preussmann, R. (1989). Environmental Exposure to Preformed Nitroso Compounds. *Cancer Surv.*, **8**, pp. 207-239.
- World Health Organization (2008). N-Nitrosodimethylamine in drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality.
- Yurchenko, S. and Mölder, U. (2005). N-Nitrosodimethylamine analysis in Estonian beer using positive-ion chemical ionization with gas chromatography-mass spectrometry. *Food Chem.*, **89**, pp. 455-463.
- Zhao, Y. Y., Boyd, J. M., Woodbeck, M., Andrews, R. C., Qin, F., Hruddy, S. E., and Li, X. F. (2008). Formation of N-Nitrosamines from Eleven Disinfection Treatments of Seven Different Surface Waters. *Environ. Sci. Technol.*, **42**(13), pp. 4857-4862.