

낙동강 수계에서의 Nitrosamines 검출 현황 Occurrence of Nitrosamines in Nakdong River Basin

김경아 · 손희종[†] · 이상원 · 류동춘 · 권기원

Gyung-A Kim · Hee-Jong Son[†] · Sang-Won Lee · Dong-Choon Ryu · Ki-Won Kwon

부산광역시 상수도사업본부 수질연구소

Water Quality Institute, Busan Water Authority

(2013년 11월 26일 접수, 2014년 1월 13일 채택)

Abstract : The survey of nitrosamine occurrence at Nakdong river is conducted in this study. According to the study results, six nitrosamine compounds (NDEA as N-nitrosodiethylamine, NDPA as N-Nitrosodi-n-propylamine, NDMA as N-nitrosodimethylamine, NMEA as N-nitrosomethylethylamine, NDBA as N-nitrosodi-n-butylamine, and NDPHA as N-Nitrosodiphenylamine) were detected at the Nakdong river. Among these, NDEA and NDPA are the most important compounds in terms of the nitrosamine contamination of Nakdong river. The detected concentration of NDEA exceeded the CDHCS (California Department of Health Care Services) response level of 100 ng/L at several sites. The detected concentration of NDPA approached the response level (500 ng/L) at few sites. When all nitrosamine concentrations were summed up, the maximum concentration of 735.7 ng/L was detected at the Nakdong river.

Key Words : Nitrosamines, Nakdong River, Surface Water, GC/MS

요약 : 본 연구에서는 낙동강에서의 nitrosamine류의 검출 현황에 대해 조사하였다. 본 연구결과에 따르면 6종의 nitrosamine류 (NDEA (N-nitrosodiethylamine), NDPA (N-Nitrosodi-n-propylamine), NDMA (N-nitrosodimethylamine), NMEA (N-nitrosomethylethylamine), NDBA (N-nitrosodi-n-butylamine) 및 NDPHA (N-Nitrosodiphenylamine))가 낙동강에서 검출되었다. 검출된 nitrosamine류 6종 중에서 NDEA와 NDPA가 주요 오염물질로 나타났으며, 몇몇 지점들에서의 NDEA의 검출농도는 미국 CDHCS (California Department of Health Care Services)의 대응수준인 100 ng/L를 초과하였으며, NDPA의 경우는 소수의 지점들에서 CDHCS의 대응수준(500 ng/L)에 근접한 농도로 검출되었다. 낙동강에서 검출된 nitrosamine류 9종의 최대 검출농도는 735.7 ng/L로 나타났다.

주제어 : nitrosamine류, 낙동강, 지표수, GC/MS

1. 서론

2000년대 초반에 N-nitrosodimethylamine (NDMA)에 대한 유해성이 알려지면서 상수 원수와 먹는 물에 미량으로 함유된 NDMA에 대한 연구들이 미국과 캐나다를 중심으로 수행되었다.¹⁻³⁾ NDMA는 nitrosamine류의 한 종류이며, nitrosamine류에는 N-nitrosomethylethylamine (NMEA), N-nitrosodiethylamine (NDEA), N-nitrosopyrrolidine (NPYR), N-nitrosopiperidine (NPIP), N-nitrosodi-n-butylamine (NDBA), N-nitrosomorpholine (NMOR) 등이 속한다.⁴⁾ Nitrosamine류는 로켓의 액체연료, 고무산업, 폴리머 제조, 농약, 염료, 염색, 가죽 제조, 철강, 식품산업 등에서 직접 사용되거나 제조 공정상에서 부산물로 생성되며,^{5,6)} 하수처리장의 방류수에서도 자주 검출된다.^{7,8)} Nitrosamine류의 경우, 미국 식품의약청 (US EPA) 및 국제 암 연구소(IARC)에서 인체에 발암 가능성이 있는 물질들로 분류하고 있으며,⁹⁾ NDMA와 같은 몇몇 물질들은 유전독성(genotoxicity)도 나타내는 것으로 보고되고 있다.¹⁰⁾ US EPA¹¹⁾에서는 백만분의 일 확률(10^{-6} cancer risk level)로 암을 발생시킬 수 있는 NDMA 농도를 0.7 ng/L로 규정하였다.

최근에는 수중에 함유된 nitrosamine류의 새로운 분석법에 대한 연구논문들이 많이 발표되고 있으며¹²⁻¹⁶⁾ 또한, 소독 및 산화공정에서 생성되는 nitrosamine류의 전구물질들에 대한 다양한 연구결과들도 발표되고 있다.¹⁷⁻²⁰⁾

최근까지 발표된 국·내외의 연구결과를 토대로 하수처리장 방류수에서의 nitrosamine류 검출농도를 살펴보면 미국의 경우 일부 하수처리장의 방류수에서 100 ng/L 이상의 NDMA가 검출되었으며,²⁾ 캐나다의 경우도 145개의 하수처리장 방류수를 대상으로 조사한 연구에서 5~115 ng/L의 농도로 NDMA가 검출된 것으로 보고하고 있으며,²¹⁾ 국내의 경우, 하수처리장 방류수에서 NDMA가 불검출~821 ng/L로 검출되었으며, NDMA를 포함한 nitrosamine류 9종의 검출농도는 84~1,181 ng/L로 보고하고 있다.²²⁾ 또한, 국·내외의 상수원수에서의 검출농도를 살펴보면 미국의 경우, Santa Ana 강의 원수를 여름 건기동안 모니터링한 결과, NDMA가 10 ng/L 이하의 농도로 검출되었으며, 채수지점으로부터 상류 10 km 지점에 위치한 하수처리장의 방류수에서는 최대 24 ng/L의 NDMA가 검출된 것으로 보고하고 있다.²³⁾ 일본 전 지역의 31개 상수원수를 대상으로 조사한 결과에서 9개 지점에서 NDMA가 검출되었으며, 최대 검출농도는 4.3

[†] Corresponding author E-mail: menuturk@hanmail.net Tel: 051-669-4635 Fax: 051-669-4669

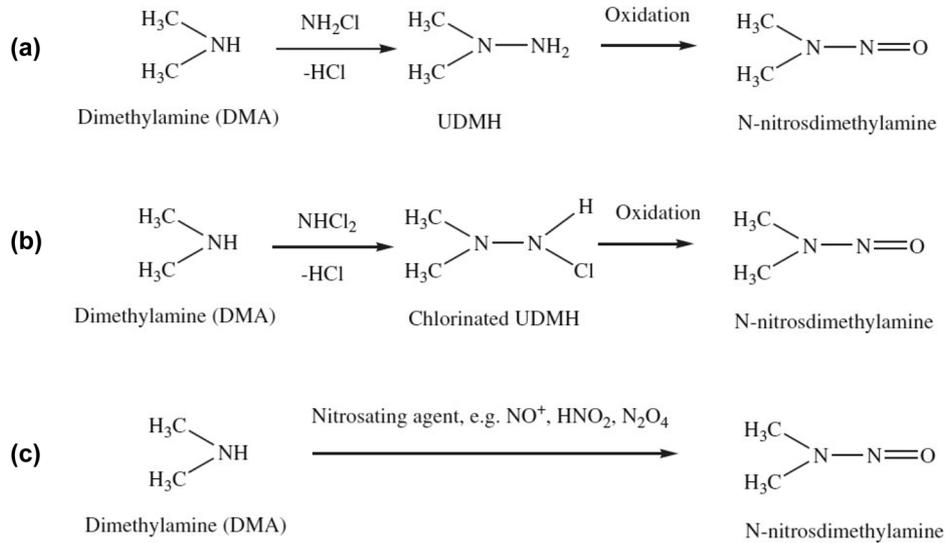


Fig. 1. NDMA formation pathways. (a) involving UDMH, (b) chlorinated UDMH and (c) nitrosation.²¹⁾

ng/L로 보고하고 있고,²⁴⁾ 스페인의 한 상수 원수에서의 nitrosamine류 9종 검출농도를 조사한 연구결과서는 NMOR만 2.8 ng/L 및 7.9 ng/L로 검출된 것으로 보고하였다.²⁵⁾ 영국의 6개 정수장의 상수 원수를 조사한 Templeton과 Chen의 연구결과²⁶⁾에서는 NDMA가 최대 6.0 ng/L, NDMA가 최대 11.6 ng/L 및 NMOR이 최대 42.8 ng/L의 농도로 검출된 것으로 보고하였다. 이탈리아의 지표수와 지하수에서의 nitrosamine류 9종 검출농도를 조사한 연구결과서는 3개의 지표수에서는 nitrosamine류가 검출되지 않았으나, 2개의 지하수에서는 NDEA가 각각 18.7 ng/L와 30.7 ng/L로 검출된 것으로 보고하였다.²⁷⁾ 국내의 경우는 낙동강의 한 지류에서 NDMA는 불검출~16.4 ng/L, 나머지 8종의 nitrosamine류는 298~736 ng/L로 검출되었으며, 지류의 상류에 하수처리장이 있는 것으로 보고하고 있다.²²⁾

하수 처리장의 최종 방류수에서 비교적 고농도의 nitrosamine류가 검출되는 것은 하수처리장 방류수 중에 함유된 유기질소 화합물들과 최종 방류수에 소독제로 사용되는 염소가 반응하여 nitrosamine류가 생성되며, Fig. 1(a)와 (b)에서와 같이 대표적인 전구물질인 디메틸아민(DMA)과 염소나 클로라민이 반응하여 1,1-dimethylhydrazine (UDMH)라는 중간 생성물이 형성되며, 추가적인 산화과정을 거친 후 최종적으로 NDMA가 생성된다.^{1,28)} UDMH의 생성은 dimethylchloramine (DMCA)의 생성반응과 서로 경쟁반응의 관계에 있기 때문에 DMCA의 생성경로로 반응이 진행될 경우 NDMA의 생성이 억제될 수 있다.²⁾ 또한, Fig. 1(c)와 같이 염소나 클로라민이 아질산염과 반응하는 경우이다.²⁹⁾ 이 경우는 수중의 NO_2^- 와 HOCl 이 매우 빠르게 질산화 반응을 하여 N_2O_4 를 생성시키고, N_2O_4 는 DMA와 반응하여 NDMA를 생성시킨다. 하수처리장의 방류수나 상수 원수에는 미량이지만 디메틸아민과 아질산염을 포함한 여러 종류의 전구물질이 함유되어 있어 NDMA와 같은 nitrosamine류의 생성이 가능하다. 또한, 수중에 존재하는 브롬이온이나 염소이온이

nitrosamine류의 생성을 촉진시키는 촉매역할을 하는 것으로 보고되었다.³⁰⁾ 최근의 연구결과에 의하면 3차 아민과 같은 질소함유물질 및 디메틸기를 포함하는 물질들도 nitrosamine류의 주요 전구물질이며,³¹⁾ 수중에 존재하는 천연유기물질(natural organic matter) 역시 NDMA의 주요 전구물질로 평가된다.³²⁾

상·하수처리 공정상에서의 nitrosamine류의 거동을 살펴보면 하수처리 공정에서는 생물학적 처리공정(활성슬러지 공법)에서 60% 이상 제거되는 것으로 보고되었으며,³³⁾ 정수처리 공정에서는 응집-침전-여과공정과 같은 재래식 정수처리 공정에서의 nitrosamine류의 제거는 nitrosamine류의 물리·화학적 특성상 거의 불가능하며, 활성탄 흡착,³⁴⁾ 고도산화공정³⁵⁾ 및 역삼투(RO) 막/UV 처리공정³⁶⁾을 적용하여도 nitrosamine류의 완전한 제어는 어려운 실정이다.⁸⁾

본 연구에서는 낙동강 수계를 중심으로 본류 및 본류로 유입되는 지천 등을 중심으로 nitrosamine류 9종에 대한 수환경에서의 잔류량 평가 및 물질별 검출 특성을 비교·분석함으로써 향후 nitrosamine류의 관리 방안 마련을 위한 기초자료를 제공하고자 하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 실험 재료

2.1.1. 시료 채수

시료는 2009년 4월과 8월에 2번 채수하였으며, 깨끗이 세척한 1 L 용량의 갈색 유리병에 채수한 후 분석 전까지 4°C로 냉장 보관하였다. 시료채수 지점은 낙동강 본류 10개 지점과 지류 5개 지점을 선택하여 채수하였으며, Fig. 2에 채수지점인 15개 지점을 간략히 나타내었고, 본류 채수지점은 ■, 지류 채수지점은 ●로 나타내었다.

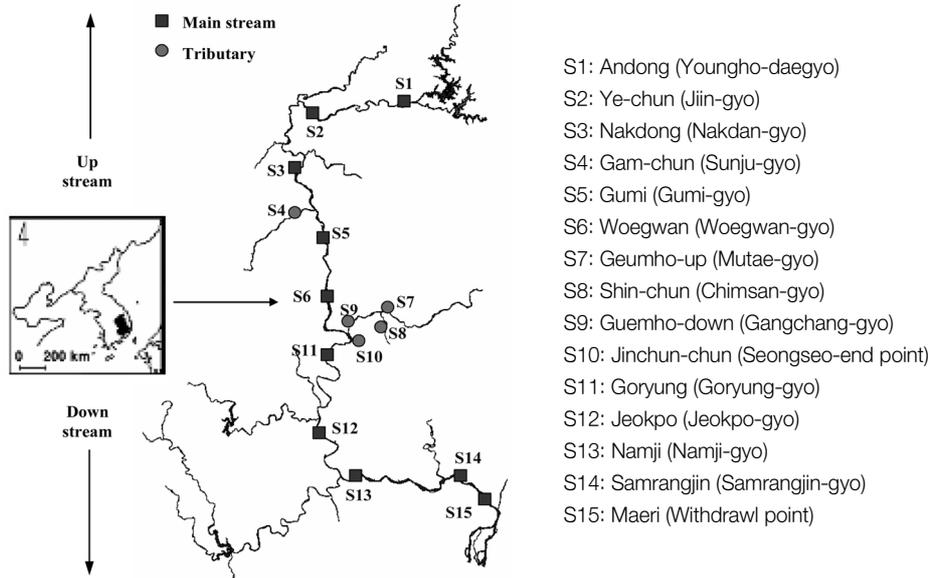


Fig. 2. Description of the sampling sites in Nakdong river basin.

Table 1. Physico-chemical properties of the nitrosamines used in this study

Nitrosamine (Abbreviation)	M.W. (g/mol)	Formula	CAS No.	Log $K_{ow}^{(9)}$	$K_{oc}^{(a)}$	Water solubility ⁽⁹⁾ (mg/L)	Standard US EPA cancer classification group ⁽⁹⁾
N-Nitrosodimethylamine (NDMA)	74.08	C ₂ H ₆ N ₂ O	62-75-9	-0.57	12	1,000,000	B2
N-Nitrosomethylethylamine (NMEA)	88.13	C ₃ H ₈ N ₂ O	10595-95-6	0.04	4~73	300,000	B2
N-Nitrosopyrrolidine (NPYR)	100.12	C ₄ H ₈ N ₂ O	930-55-2	-0.19	n.a.	1,000,000	2B (IARC)
N-Nitrosodiethylamine (NDEA)	102.14	C ₄ H ₁₀ N ₂ O	55-18-5	0.48	43	106,000	B2
N-Nitrosopiperidine (NPIP)	114.17	C ₅ H ₁₀ N ₂ O	100-75-4	0.36	n.a.	76,480	B2
N-Nitrosomorpholine (NMOR)	116.12	C ₄ H ₈ N ₂ O	59-89-2	-0.44	n.a.	861,527.5	2B (IARC)
N-Nitrosodi-n-propylamine (NDPA)	130.19	C ₆ H ₁₄ N ₂ O	621-64-7	1.36	n.a.	13,000	B2
N-Nitrosodi-n-butylamine (NDBA)	158.28	C ₈ H ₁₈ N ₂ O	924-16-3	2.63	n.a.	1,270	B2
N-Nitrosodiphenylamine (NDPHA)	198.24	C ₁₂ H ₁₀ N ₂ O	86-30-6	3.13	1202	35	B2

n.a.: not available, ^(a) <http://www.speclab.com>

2.1.2. 시약 및 표준물질

Nitrosamine류 9종의 표준물질은 9종이 2,000 mg/L의 농도로 혼합되어 있는 혼합 표준물질(AccuStandard, USA)을 사용하였으며, 회수를 확인용으로 사용된 1,000 mg/L 농도의 NDMA-d₆의 경우도 AccuStandard (USA)의 제품을 사용하였다. 추출에 사용된 용매류인 메탄올과 디클로로메탄은 Merck사(Germany)의 GC급의 제품을 사용하였으며, 표준물질 제조에 사용된 초순수는 Milli-Q 초순수 제조장치(Millipore, USA)에서 제조된 것을 사용하였다. NDMA-d₆, 디클로로메탄과 초순수의 blank test를 실시하여 nitrosamine류가 불검출되는 것을 확인한 후 분석을 실시하였다. 실험에 사용된 nitrosamine 9종에 대한 물리, 화학적 특성을 Table 1에 나타내었다.

2.2. 실험방법

2.2.1. 시료 추출 및 농축¹⁶⁾

채수한 시료는 입자상 물질들의 제거를 위하여 GF/C 여

지(Whatman, UK)와 0.45 μm 여지(Millipore, USA)를 사용하여 여과하였다. 여과된 시료(1 L)들은 US EPA method 521³⁷⁾에 준하여 추출하였으며, 고상추출(solid phase extraction) 장치는 Supelco사의 Visiprep™ Large Volume Sampler이며, SPE 카트리지는 야자계 활성탄이 충전된 SPE 카트리지(Cat. No. 26032, Restek, USA)를 사용하였으며, 디클로로메탄으로 컨디셔닝하고 메탄올과 증류수로 세척한 후 실험에 사용하였다. 여과된 시료(1 L)들은 시료병에서 각 이송라인(PTFE 재질)을 통해 연속적으로 이동되어 SPE 카트리지를 통과하도록 하여 농축하였으며, 유량은 8~10 mL/min이었다. SPE 농축 후 각각의 SPE 카트리지를 건조시키기 위해 진공하(15 in.)에서 공기를 1시간 동안 흡입시켰다. 용출은 디클로로메탄으로 저진공하(3 in.)에서 용리액이 총 12 mL가 되도록 하였다. 용리액의 농축은 질소농축기(Turbo Vaps LV Concentration Workstation, Zymark, USA)를 이용하여 낮은 질소압과 수욕조의 온도 20~25 °C에서 250 μL까지 농축하여 분석에 사용하였다.

Table 2. Analytical conditions of the GC/MSD

Column	Rtx 5 SIL MS (L 30 m x I.D. 0.25 mm x film thickness 1.0 μ m)
Column flow rate	He at 1.0 mL/min
Total flow	64 mL/min
Split ratio	Splitless
Injection port temp.	250°C
Transfer line temp.	280°C
Oven temp. program	35°C for 6 min, 4°C/min to 90°C, 2°C/min to 130°C, 10°C/min to 260°C post run : 290°C for 2 min
Run Time	54.75 min
Acq. mode	- SIM mode - Selected ions : NDMA-d6 (80,46,30), NDMA (74,42,44), NMEA (88), NDEA (102), NPYR (100,42), NDPA (70,42), NMOR (56,86,116), NPIP (114,42), NDBA (84,57), NDPHA (169, 168, 167)
solvent delay	10.0 min

2.2.2. Nitrosamines 분석¹⁶⁾

Nitrosamine류 분석을 위하여 GC/MS (Agilent 6890N/5973, Agilent Technologies, USA)를 사용하였으며, GC 컬럼은 Restek사의 Rtx 5 SIL MS를 사용하였다. GC/MS의 분석조건은 Table 2에 나타내었다. 각각의 nitrosamine 물질들은 머무름 시간(retention time, RT), 참고 스펙트럼(reference spectrum)과 실제 생성된 스펙트럼(mass spectrum)의 이온들을 비교하여 정성하였다. 8개의 nitrosamine류는 일시에 분석되었으나, NMOR은 다른 물질과 분리가 원활하지 않아 따로 injection한 후 분석하였다. 9개의 nitrosamine류 각각의 RT는 recovery STD인 NDMA-d6은 11.9분, NDMA 12.0분, NMEA 16.3분, NDEA 19.9분, NPYR 28.8분, NDPA 29.1분, NMOR 29.2분, NPIP 31.6분, NDBA 40.6분, NDPHA 48.6분이었다.

Nitrosamine류 9종의 검출한계(limit of detection, LOD)와 정량한계(limit of quantification, LOD)는 각각 2.5~46.3 ng/L와 7.9~147.6 ng/L였으며, 정밀도는 상대표준편차(relative standard deviation, RSD)로 20% 미만으로 나타났다(Table 3).

2.2.3. 통계분석

채수 지점별로 검출된 nitrosamine류의 분포패턴 분석에는 SPSS 통계 프로그램(version 11)의 주성분 추출법을 이용하였다.

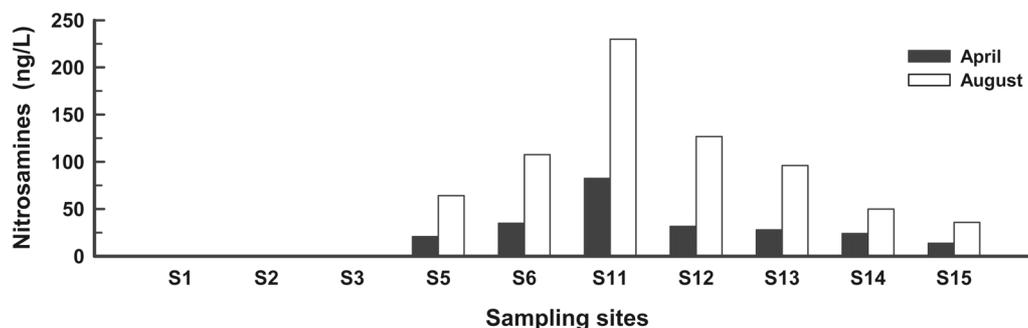


Fig. 3. Variation of total nitrosamines concentration in main stream of Nakdong river basin.

Table 3. Analytical parameters of the nitrosamines analyzed by GC/MS

Nitrosamine	LOD (ng/L)	LOQ (ng/L)	RSD (%)	Linear range (ng/L)	Correction coefficient (r^2)
NDMA	2.5	7.9	2.7	10~1,000	0.994
NMEA	4.8	15.2	4.8	10~1,000	0.994
NDEA	5.5	17.5	5.0	10~1,000	0.994
NPYR	43.0	136.9	13.4	100~1,500	0.995
NDPA	10.3	32.9	9.8	10~1,000	0.996
NMOR	46.3	147.6	14.9	100~1,500	0.994
NPIP	10.0	32.0	11.2	10~1,000	0.997
NDBA	20.3	64.7	18.8	10~1,000	0.995
NDPHA	10.3	32.9	14.3	10~1,000	0.991

3. 결과 및 고찰

3.1. 낙동강 수계에서의 nitrosamine류 검출 현황

2009년 4월과 8월에 채수하여 분석한 낙동강 분류 10개 지점에 대한 nitrosamine류 9종의 검출농도를 Fig. 3에 나타내었다. 낙동강 상류지역에 해당되는 안동(S1), 예천(S2) 및 낙동 지점(S3)에서는 2009년 4월과 8월 모두 nitrosamine류 9종은 전혀 검출되지 않았으나, 중상류에 해당되는 구미 지점(S5)부터 nitrosamine류가 검출되었다. 구미(S5)의 경우는 지류인 감천(S4)에 위치한 하수처리장의 영향을 받아 nitrosamine류가 검출된 것으로 보이며, 검출농도는 4월과 8월에 각각 20.6 ng/L와 64.0 ng/L로 나타났다. 분류 전 구간에서의 4월과 8월의 검출농도는 4월의 경우 0~82.4 ng/L, 8월의 경우는 0~229.9 ng/L의 범위로 나타났으며, 검출농도가 가장 높게 나타난 지점은 고령 지점(S11) (4월 82.4 ng/L, 8월 229.9 ng/L)이었고, 왜관(S6)과 적포 지점(S12)이 4월과 8월에 각각 34.8 ng/L와 107.5 ng/L 및 31.6 ng/L와 126.8 ng/L로 나타나 분류에서 고령 지점(S11) 다음으로 높은 검출농도를 나타내었다. 왜관 지점(S6)의 경우는 구미 지점(S5)의 하류에 위치한 구미 하수종말처리장(330,000 m³/day)과 중소 규모의 하수처리장에서 방류한 방류수가 nitrosamine류의 농도 증가에 기여한 것으로 판단되며, 적포 (S12)의 경우는 고령 지점(S11)에서 검출된 nitrosamine류가 하류로 이동하면서 영향을 미친 것으로 나타났다. 고령 지점(S11)의 하

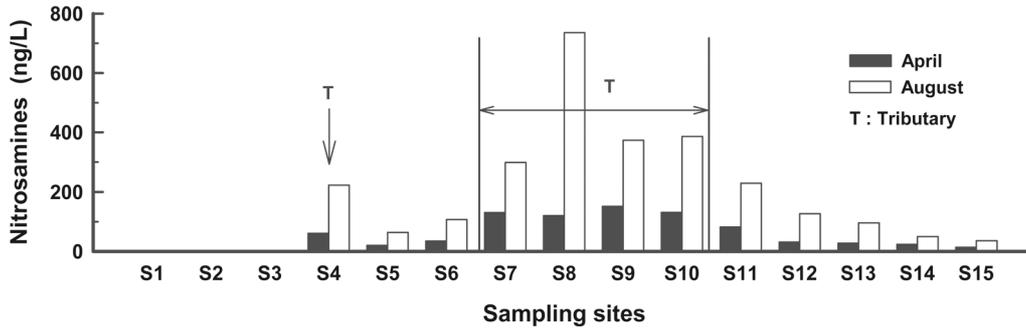


Fig. 4. Variation of total nitrosamines concentration in the Nakdong river basin.

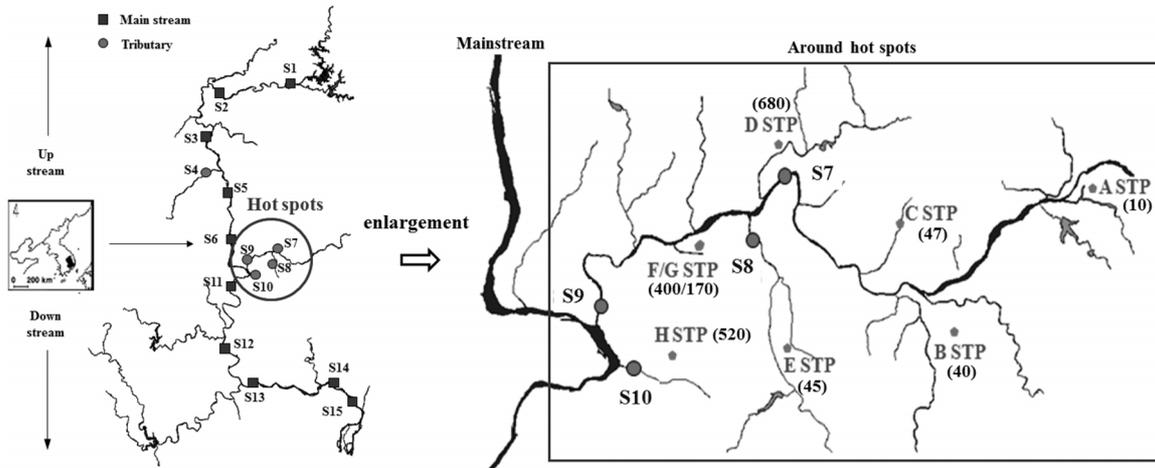


Fig. 5. Description of STP locations and their capacities (unit: $\times 10^3$ m³/day) around hot spots.

류에 위치한 지점들의 경우는 하류로 갈수록 nitrosamine류의 검출농도는 점점 감소하는 경향을 나타내었으며, 본 연구에서 최 하류에 위치한 채수지점인 매리 지점(S15)의 경우는 4월과 8월에 각각 13.7 ng/L와 35.8 ng/L로 조사되었다.

낙동강 본류 및 지류를 포함한 전 수계 15개 지점에서 2009년 4월과 8월의 nitrosamine류 9종의 검출농도 현황을 Fig. 4에 나타내었다. 낙동강 본류 지점들에서의 nitrosamine류 검출현황은 앞의 Fig. 3에서 살펴보았기 때문에 Fig. 4에서는 고농도로 검출된 지류들과 지류의 영향을 받는 본류와의 관계를 nitrosamine류 검출농도가 높은 지류(S7~S10)들을 확대한 지도(Fig. 5)를 이용하여 자세히 평가하였다.

낙동강 상류지역에서 nitrosamine류의 주요염원은 지류인 감천(S4)으로 나타나고 있으며, 4월과 8월에 각각 60.8 ng/L와 223.4 ng/L의 검출농도를 나타내었다. 감천 지점(S4)의 경우는 김천 하수처리장(80,000 m³/day)에서 방류하는 방류수의 영향을 받고 있으며, 이러한 영향이 본류에 위치한 구미 지점(S5)에 직접적인 영향을 미치고 있다. 또한, 본류에서 최고의 검출농도를 나타낸 고령 지점(S11)의 경우는 금호강 상류(S7)~진천천(S10)의 영향을 받아 높은 농도의 nitrosamine류가 검출된 것으로 나타나고 있다. 금호강 상류(S7)~진천천 지점(S10)에서의 nitrosamine류 검출농도를 살펴보면 2009년 4월에 131.2~151.6 ng/L, 2009년 8월에는 298.3~735.7 ng/L로 나타나 매우 높은 검출농도를 나타내었다. 이를 자

세히 살펴보기 위하여 금호강 상류(S7)~진천천(S10) 부근 (hot spot)을 확대한 지도를 Fig. 5에 나타내었다.

Hot spot 부근을 조사한 결과, 10,000 m³/day 처리용량의 A 하수처리장과 40,000 m³/day 처리용량의 B 하수처리장 및 47,000 m³/day 처리용량의 C 하수처리장이 금호강 상류 지점(S7)의 상류에 위치하고 있어 금호강 상류지점(S7)은 이 3개의 하수처리장에 영향을 받고 있으며, 신천 지점(S8)은 관거를 통해 하천의 유지용수로 공급되는 100,000 m³/day의 D 하수처리장 방류수와 45,000 m³/day 처리용량의 E 하수처리장 방류수의 영향을 많이 받는다. 금호강 하류지점(S9)의 경우는 금호강 유역에 있는 8개 하수처리장(A~G STP)의 영향을 받고 있으나 금호강 상류와 신천의 합류 및 주변 지천들의 유입에 따른 희석효과로 신천 지점(S8) 보다는 다소 낮은 검출농도를 나타내었다. 진천천 지점(S10)의 경우 하천유량의 대부분이 H 하수처리장 방류수로 유지되고 있어 비교적 높은 검출농도를 나타내었다. 따라서 hot spot 부근의 채수지점들은 하수처리장 방류수의 영향이 지배적인 것으로 나타나 본류인 고령 지점(S11)이 Fig. 3에서 보는 바와 같이 본류에서 nitrosamine류의 검출농도가 가장 높은 것으로 나타나고 있다. 고령지점(S11) 하류로는 지류인 회천, 황강, 남강 및 밀양강과 같은 지류의 유입에 의한 희석효과로 인하여 nitrosamine류의 검출농도가 감소하는 것으로 나타났다.

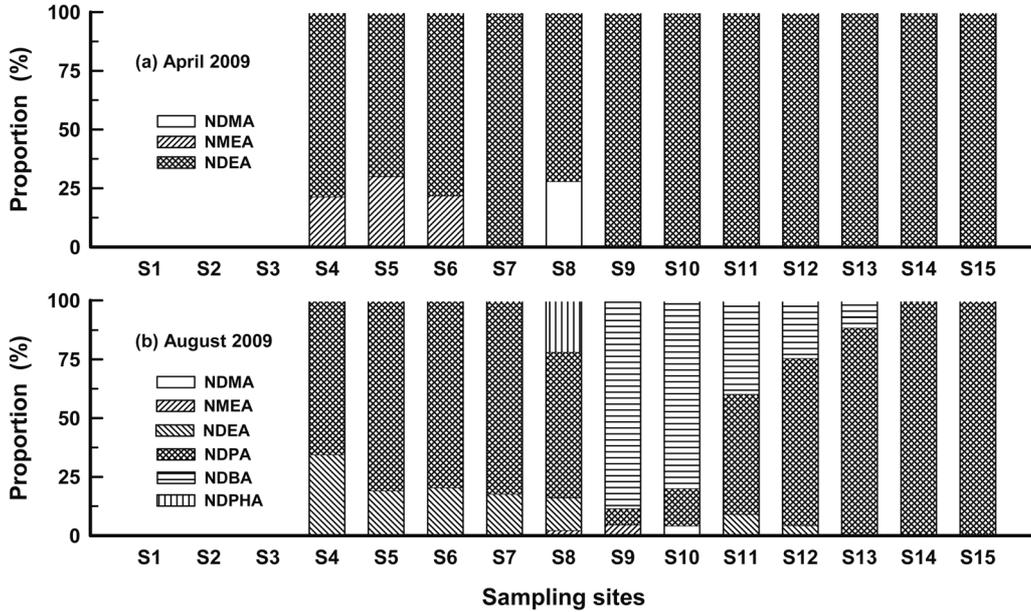


Fig. 6. The proportion of nitrosamines species in the Nakdong river basin.

3.2. 낙동강 수계에서 검출된 nitrosamine류 구성비율 및 패턴분석

낙동강 본류와 지류에서 검출된 nitrosamine류의 구성비율을 Fig. 6(a)와 (b)에 나타내었다. 2009년 4월의 낙동강 본류와 지류를 포함한 15개 지점에 대한 결과를 나타낸 Fig. 6(a)를 보면 중·상류에 위치한 지류인 감천 지점(S4)에서 유출된 NDEA와 NMEA가 구미(S5)와 왜관 지점(S6)까지 영향을 미치는 것을 알 수 있으며, 낙동강에서 nitrosamine류에 대해 hot spot에 해당되는 금호강 상류(S7)~진천천 지점(S10)들은 nitrosamine류 구성물질들의 대부분이 NDEA이며, 신천 지점(S8)의 경우는 NDMA가 28% 정도를 차지하고 있는 것으로 나타났으며, 본류와 지류를 포함한 15개 지점에서 NDMA가 검출된 것은 신천 지점(S8) 뿐이었다. Hot spot의 하류에 위치한 지점들의 경우는 NDEA만 검출된 것으로 나타났다.

2009년 8월의 경우(Fig. 6(b))는 감천 지점(S4)에서 유출된 NDEA와 NDPA가 구미(S5)와 왜관 지점(S6)까지 영향을 미치는 것으로 나타났고, hot spot(금호강 상류(S7)~진천천(S10))에 해당되는 지점들에서의 nitrosamine류 구성물질들은 4월에 비해 매우 다양하게 나타나고 있다. 4월의 경우는 NDEA가 대부분을 차지하였으나 8월의 경우는 NDPA, NDBA 및 NDPHA 등이 검출되어 주요 구성종을 이루었다. 고령 지점(S11)의 경우는 hot spot의 영향을 받아 NDPA와 NDBA가 주요 구성종이었고, 하류로 갈수록 희석효과에 의해 NDBA가 차지하는 비율은 감소하고, NDPA의 구성비율이 증가하는 경향을 나타내었다.

4월과 8월의 물질별 분포비율을 종합해보면 4월에는 NDEA가 차지하는 비율이 평균 60% 이상으로 높았으나 8월에는 NDPA의 구성비율이 지류 및 지점을 제외하면 평균 50% 이상으로 나타났고, 다양한 nitrosamine류가 분포하는

것을 볼 수 있었다. 상수 원수에서의 nitrosamine류 검출에 관한 여러 연구결과들에서 검출빈도가 높은 물질들은 NDEA, NDMA 및 NMOR로 보고되었으며,²³⁻²⁷⁾ 9종의 nitrosamine류 중에서 NMOR, NPYR 및 NPYP는 낙동강에서 검출되지 않았다. Planas 등의 연구결과²⁵⁾에서는 2군데의 원수에서 9종의 nitrosamine류 중 단지 NMOR만 검출되었다고 보고하고 있으며, Templeton과 Chen²⁶⁾은 6군데의 원수에서 8종의 nitrosamine류 중 NMOR, NDBA 및 NDMA만 검출되었다고 보고하였다. 낙동강에서의 nitrosamine의 검출 특성을 외국의 연구결과들과 비교해 볼 때 NMOR이 검출되지 않아 위치와 수원의 종류와 위치에 따라 많은 차이를 보이는 것으로 나타났다.

US EPA에서는 본 연구에 사용된 nitrosamine류 9종에 대해 인체에 암을 유발할 가능성이 있는 물질로 분류되는 발암등급인 그룹 B2로 분류하고 있다.

SPSS 통계 프로그램의 주성분(principle component, PC) 추출법을 이용하여 2009년 4월과 8월의 본류와 지류를 포함한 15개 지점에 대해 nitrosamine류의 각 지점별 분포패턴을 조사한 결과를 Fig. 7(a)와 (b)에 나타내었다. 2009년 4월의 결과를 나타낸 Fig. 7(a)를 보면 주성분 인자는 2개가 추출되었으며, 제1인자(PC1)는 nitrosamine류 중 NDEA와 MEA로 전체 기여율은 61.6%로 나타났고, 추출된 제2인자(PC2)는 NDMA로서 기여율이 38.4%로 나타났다. 각 지점별 PC1값과 PC2값으로 지점별 분포패턴을 조사한 결과 각 지점들이 3그룹으로 분류되어지는 것을 볼 수 있으며, 그룹 1(Group 1)은 nitrosamine류 중 NDEA의 구성비율이 100%인 지점으로 S7과 S9~S15이며, NDEA만 검출되는 특성을 보이고 있다. 그룹 2(Group 2)는 PC1값이 +에 해당하는 지점으로 NDEA의 구성비율이 전체의 60% 이상 되면서 NMEA도 검출되는 지점들이며, 낙동강 상류지역에 위치

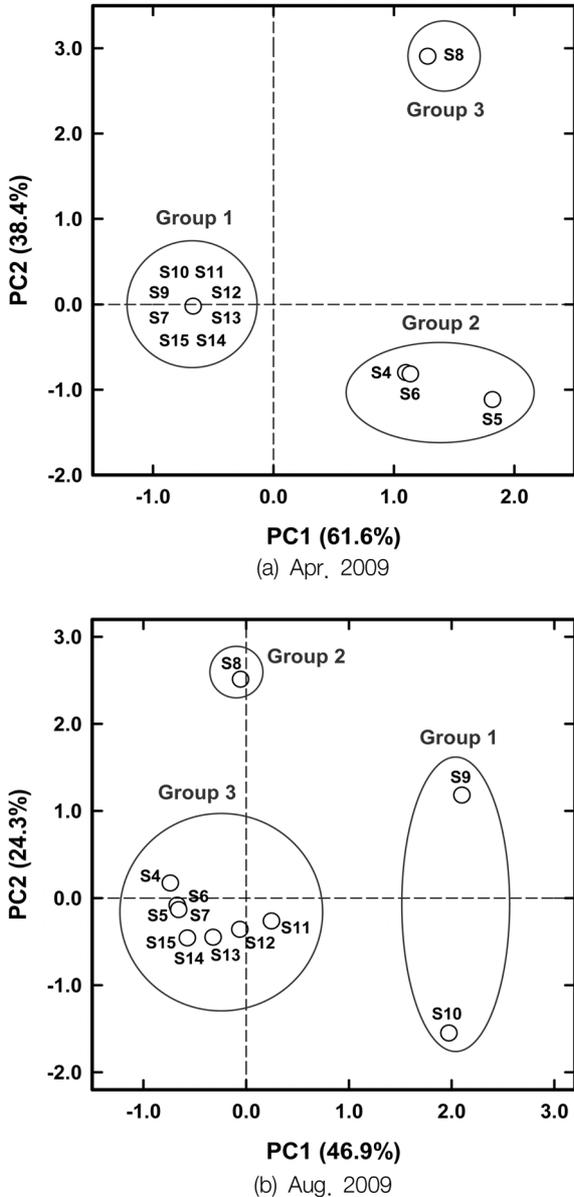


Fig. 7. Distribution patterns of nitrosamines in Nakdong river basin.

하고 있다. 그룹 3(Group 3)은 PC1과 PC2값이 +에 속하는 지점으로 NDEA와 NDMA가 함께 검출되는 지점으로 S8에 해당되며, 하수처리장이 지류의 상류에 위치하고 있다.

2009년 8월의 결과를 나타낸 Fig. 7(b)의 경우 주성분 인

자(PC)로 3개가 추출되었다. PC1(기여율은 46.9%)에 해당하는 물질들은 NDPA, NDPA 및 NDMA로 나타났고, PC2(기여율 24.3%)에 해당되는 물질들은 NDPA와 NMEA로 나타났으며, PC3(기여율 14.8%)에 해당하는 물질은 NDEA로 나타났다. 각 지점별 PC1값과 PC2값을 이용하여 지점별 분포패턴을 조사한 결과를 보면 2009년 4월의 결과(Fig. 8(a))와 마찬가지로 3개의 그룹으로 분류되었다. 그룹 1은 PC1 인자에 해당하는 물질인 NDPA의 구성비율이 70% 이상인 지점으로 S9와 S10이 해당되며, 이들 지점들은 nitrosamine류 중 NDMA도 검출되어지는 특성을 보이고 있다. 그룹 2는 PC2값이 +에 해당하는 S8지점으로 NDPA가 유일하게 검출되는 지점이며, 그룹 3은 NDPA가 총 구성비율의 40% 이하이고, NDPA가 총 구성비율의 50% 이상인 지점들이 해당된다. 그룹 1과 그룹 2는 모두 지천에 해당된다.

2009년 4월과 8월의 분포패턴 결과를 종합해 보면 S7과 S11~S15 지점들이 공통적으로 하나의 그룹을 형성하는 것으로 나타났고, S7은 Fig. 5에서 볼 수 있듯이 지류의 상류에 3개의 하수처리장(A~C STPs)들이 위치하고 있으며, 이들의 방류수 중에 함유된 nitrosamine류가 분포패턴에 직접적인 영향을 미치는 것을 알 수 있다. 또한, S11~S15 지점들은 낙동강 중류에 해당하는 고령(S11)에서 하류의 매리(S15)까지의 분류에 해당되며, 중류에서 하류로 내려올수록 Fig. 3에서 보는 것과 같이 희석효과에 의한 농도감소만 나타날 뿐 구성물질의 비율에는 큰 변화가 없음을 시사한다. 또한, S8 지점의 경우도 4월과 8월 두 번의 분포패턴 결과에서 하나의 그룹을 형성하고 있으며, 지류 상류에 위치한 하수처리장 방류수의 영향을 전적으로 받고 있었다(Fig. 5).

3.3. 낙동강 수계에서의 SMCs 검출 특성

낙동강 분류와 지류에서의 nitrosamine류 검출특성을 조사한 것을 Table 4에 나타내었다. 분류 및 지류를 합쳐서 4월과 8월 모두 검출된 물질은 NDMA, NMEA 및 NDEA였으며, NDMA는 1개 지점(4월 신천(S8), 8월 진천천(S10))에서 검출되었으며, NDEA의 경우는 4월과 8월 모두 15개 지점 중 12개 지점과 7개 지점에서 검출되어 최다 가장 많은 지점들에서 검출되었다. 또한, 평균 검출농도가 가장 높은 물질로는 NDEA, NDPA 및 NDPA였고, NDEA의 경우는 4월에 51.3 ng/L, 8월에 19.6 ng/L의 평균 검출농도를 나타내었고, NDPA 및 NDPA의 경우는 8월에 각각 96.6 ng/L

Table 4. Concentration levels of nitrosamines (ng/L) in the Nakdong river basin at detected sites (ng/L)

	NDMA		NMEA		NDEA		NDPA		NDPA		NDPA		total	
	Apr.	Aug.	Apr.	Aug.	Apr.	Aug.	Apr.	Aug.	Apr.	Aug.	Apr.	Aug.	Apr.	Aug.
Avg.	2,3	1,1	1,8	2,3	51,3	19,6	0,0	96,6	0,0	51,5	0,0	10,7	55,4	181,8
SD	8,7	4,2	3,9	6,1	52,1	32,3	0,0	118,4	0,0	111,4	0,0	41,6	53,9	201,9
Min.	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Max.	33,8	16,4	13,0	17,7	151,6	102,4	0,0	455,4	0,0	330,1	0,0	161,0	151,6	735,7
DF	1/15	1/15	3/15	2/15	12/15	7/15	0/15	12/15	0/15	5/15	0/15	1/15		

DF: detection frequency

와 51.5 ng/L의 평균 검출농도를 나타내었다. 또한, 가장 높은 농도로 검출된 물질로는 NDPA(455.4 ng/L)였으며, 다음으로 NDBA (330.1 ng/L), NDPHA (161.0 ng/L), NDEA (151.6 ng/L), NDMA (33.8 ng/L), NMEA (17.7 ng/L) 순으로 나타났다. 총 nitrosamine류에 대한 평균 검출농도는 4월과 8월에 각각 55.4 ng/L와 181.8 ng/L로 나타나 4월 보다는 하절기인 8월의 경우가 3배 정도 높은 검출농도를 나타내었다.

4. 결론

낙동강에서의 nitrosamine류 9종에 대해 모니터링한 본 연구결과는 낙동강에서의 nitrosamine류 오염현황에 대한 중요한 정보를 제공한다. 본 연구결과에 따르면 9종의 nitrosamine류 중에서 NDEA, NDPA, NDMA, NMEA, NDBA 및 NDPHA가 낙동강에서 검출되었다. 4월에는 NDEA, NDMA 및 NMEA 3종이 검출되었으며, 8월에는 6종이 검출되었다. 4월에는 NDEA가 높은 분포비율을 나타낸 반면 8월에는 NDPA가 높은 분포비율을 나타내어 NDEA와 NDPA가 주요 오염물질로 나타났다. 몇몇 지점들에서의 NDEA의 검출농도는 미국 CDHCS의 대응수준인 100 ng/L를 초과하였으며, NDPA의 경우는 소수의 지점들에서 CDHCS의 대응수준(500 ng/L)에 근접한 농도로 검출되었다. 낙동강에서 검출된 nitrosamine류 9종의 최대 검출농도는 735.7 ng/L로 나타났다. 금호강 상·하류와 진천천 부근의 hot spot 지역은 nitrosamine류의 오염이 상당한 것으로 나타났으며, 향후 nitrosamine류에 대한 지속적인 모니터링과 적절한 관리가 이루어져야할 것으로 평가되었다.

KSEE

Reference

- Choi, J. and Valentine, R. L., "Formation of N-nitrosodimethylamine (NDMA) from reaction of monochloroamine: a new disinfection by-product," *Water Res.*, **36**, 817~824(2002b).
- Mitch, W. A. and Sedlak, D. L., "Formation of N-nitrosodimethylamine (NDMA) from dimethylamine during chlorination," *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 588~595(2002).
- 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).
- Nawrocki, J. and Andrzejewski, P., "Nitrosamines and water," *J. Hazard. Mater.*, **189**, 1~18(2011).
- Ducos, P., Gaudin, R., Maire, C., Mavelle, T., Bouchikhi, B. and Debry, G., "Occupational exposure to volatile nitrosamines in foundries using the Ashland core-making process," *Environ. Res.*, **47**(1), 72~78(1988).
- Fleming, E. C., Pennington, J. C., Wachob, B. G., Howe, R. A. and Hill, D. O., "Removal of N-nitrosodimethylamine from waters using physical-chemical techniques," *J. Hazard. Mater.*, **51**, 151~164(1996).
- Krasner, S. W., Westerhoff, P., Chen, B., Rittman, B. E. and Amy, G. L., "Occurrence of disinfection by-products in United States wastewater treatment plant effluents," *Environ. Sci. Technol.*, **43**, 8320~8325(2009).
- Mitch, W. A., Sharp, J. O., Trussel, 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).
- Ventanas, S. and Ruiz, J., "On-site analysis of volatile nitrosamines in food model system by solid-phase microextraction coupled a direct extraction device," *Talanta*, **70**, 1017~1023(2006).
- Richardson, S. D., Plewa, M. J., Wagner, E. D., Schoeny, R. and DeMarini, D. M., "Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water: a review and roadmap for research," *Mutat. Res.*, **636**, 178~242(2007).
- US EPA, Integrated Risk Information System (IRIS), <http://www.epa.gov/iris/subst/0045.htm>(2004a).
- Boyd, J. M., Hruddy, S. E., Richardson, S. D. and Li, X. F., "Solid-phase extraction and high performance liquid chromatography mass spectrometry analysis of nitrosamines in treated drinking water and wastewater," *Trends Anal. Chem.*, **30**(9), 1410~1421(2011).
- Ripollés, C., Pitarch, E., Sancho, J. V., López, F. J. and Hernández, F., "Determination of eight nitrosamines in water at the ng L⁻¹ levels by liquid chromatography coupled to atmospheric pressure chemical ionization tandem mass spectrometry," *Anal. Chim. Acta*, **702**, 62~71(2011).
- McDonald, J. A., Harden, N. B., Nghiem, L. D. and Khan, S. J., "Analysis of N-nitrosamines in water by isotope dilution gas chromatography-electron ionisation tandem mass spectrometry," *Talanta*, **99**, 146~154(2012).
- Lee, M., Lee, Y., Soltermann, F. and von Gunten, U., "Analysis of N-nitrosamines and other nitro (so) compounds in water by high-performance liquid chromatography with post-column UV photolysis/Griess reaction," *Water Res.*, **47**, 4893~4903(2013).
- Kim, G. A., Son, H. J., Kim, C. W. and Kim, S. H., "Nitrosamine occurrence and Korean surface water using an analytical method based on GC/LRMS," *Environ. Monit. Asses.*, **185**(2), 1657~1669(2013).
- Shen, R. and Andrews, S. A., "NDMA formation from amine-based pharmaceuticals-impact from prechlorination and water matrix," *Water Res.*, pp. 2446~2457(2013).
- Selbes, M., Kim, D., Ates, N. and Karanfil, T., "The roles of tertiary amine structure, background organic matter and chloramine species on NDMA formation," *Water Res.*, **47**, 945~953(2013).
- Zhou, W., Chen, C., Lou, L., Yang, Q. and Zhu, L., "Formation potential of nine nitrosamines from corresponding secondary amines by chloramination," *Chemosphere*, **95**, 81~87

- (2014).
20. Yoon, S. and Tanaka, H., "Formation of N-nitrosamines by chloramination or ozonation of amines listed in pollutant release and transfer registers (PRTRs)," *Chemosphere*, **95**, 88~95(2014).
 21. Bond, T., Huang, J., Templeton, M. R. and Graham, N., "Occurrence and control of nitrogenous disinfection by-products in drinking water-a review," *Water Res.*, **45**, 4341~4354(2011).
 22. Kim, G. A., Roh, J. S., Bin, J. H. and Kim, C. W., "Investigating of nitrosamines in small tributary rivers, sewage treatment plants and drinking water treatment plants," *J. Kor. Soc. Water Qual.*, **26**(3), 446~453(2010).
 23. Pehlivanoglu-Mantas, E. and Sedlak, D. L., "The fate of wastewater-derived NDMA precursors in the aquatic environment," *Water Res.*, **40**, 1287~1293(2006).
 24. Asami, M., Oya, M. and Kosaka, K., "A nationwide survey of NDMA in raw and drinking water in Japan," *Sci. Total Environ.*, **407**, 3540~3545(2009).
 25. Planas, C., Palacios, Ó., Ventura, F., Rivera, J. and Caixach, J., "Analysis of nitrosamines in water by automated SPE and isotope dilution GC/HRMS," *Talanta*, **76**, 906~913(2008).
 26. Templeton, M. R. and Chen, Z., "NDMA and seven other nitrosamines in selected UK drinking water supply systems," *J. Water Suppl.: Res. Technol.-Aqua*, **59**(4), 277~283(2010).
 27. Pozzi, R., Bocchini, P., Pinelli, F. and Galletti, G. C., "Determination of nitrosamines in water by gas chromatography/chemical ionization/selective ion trapping mass spectrometry," *J. Chromatogr. A*, **1218**, 1808~1814(2011).
 28. Schreiber, I. M. and Mitch, W. A., "Nitrosamine formation pathway revisited: the importance of chloramine speciation and dissolved oxygen," *Environ. Sci. Technol.*, **40**, 6007~6014(2006a).
 29. Keeper, L. K. and Roller, P. P., "N-nitrosation by nitrite ion in neutral and basic medium," *Science*, **181**, 1245~1247(1973).
 30. Choi, J. and Valentine, R. L., "A kinetic model of N-nitrosodimethylamine formation during water chlorination/chloramination," *Water Sci. Technol.*, **46**, 65~71(2002a).
 31. Lee, C., Schmidt, C., Yoon, J. and von Gunten, U., "Oxidation of N-nitrosodimethylamine precursors with ozone and chlorine dioxide: kinetics and effect on NDMA formation potential," *Environ. Sci. Technol.*, **41**, 2056~2063(2007a).
 32. Gerecke, A. C. and Sedlak, D. L., "Precursors of N-nitrosodimethylamine in natural waters," *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 1331~1336(2003).
 33. Krauss, M., Longrée, P., Dorusch, F., Ort, C. and Hollender, J., "Occurrence and removal of N-nitrosoamines in wastewater treatment plants," *Water Res.*, **43**, 4381~4391(2009a).
 34. Kim, G. A., Son, H. J., Lee, S. W., Bin, J. H. and Kim, C. W., "Adsorption characteristics for nitrosamines in granular activated carbon process," *J. Kor. Soc. Environ. Eng.*, **34**(10), 709~714(2012).
 35. Lee, C., Yoon, J. and von Gunten, U., "Oxidative degradation of N-nitrosodimethylamine by conventional ozonation and the advanced oxidation process ozone/hydrogen peroxide," *Water Res.*, **41**, 581~590(2007b).
 36. Plumlee, M. H., López-Mesas, M., Heidelberger, A., Ishida, K. P. and Reinhard, M., "N-nitrosodimethylamine (NDMA) removal by reverse osmosis and UV treatment and analysis via LC-MS/MS," *Water Res.*, **42**, 347~355(2008).
 37. US EPA, Method 521, Determination of Nitrosamines in Drinking Water by Solid Phase Extraction and Capillary Column Gas Chromatography with Large Volume Injection and Chemical Ionization Tandem Mass Spectrometry (MS/MS). http://www.epa.gov/nerlcwww/m_521.pdf(2004b).