

연구논문

남한강 수계에서 나이트로사민류 조사 및 나이트로사민류의 자연 태양광 분해

이인자[†] · 이민희 · 윤우현 · 장도일 · 장현성

서울물연구원 수질분석부

A Survey of N-nitrosamines in Namhan River and Natural Solar Photolysis of N-nitrosamines

In Ja Lee[†], Min Hee Lee, Woo Hyun Yoon, Do Il Chang, and Hyun Seong Chang

Water Quality Analysis Bureau, Seoul Water Institute

Received December 13, 2024 / Revised January 08, 2025 / Accepted January 10, 2025

This study aimed to evaluate the impact of sunlight on the behavior of N-nitrosamines in the Jugdangcheon stream, a tributary of the Namhan River. N-nitrosamines were monitored over four occasions in 2024, and experiments were conducted to investigate their decomposition under natural sunlight, considering variables such as radiation intensity and initial concentration. More than 50% of the concentrations of the eight types of N-nitrosamines detected at all sampling points were NDMA and NDEA. The analysis of samples collected in June revealed that the total concentration of N-nitrosamines decreased by 76% from the S1 to the S3 point. The results of the N-nitrosamines decomposition experiment under natural sunlight showed that, in November, when solar radiation intensity was the lowest, the reaction rate constants for the eight types of N-nitrosamines ranged from 0.018 to 0.025 min⁻¹ (average 0.020 min⁻¹). In contrast, in June, when solar radiation intensity was the highest, the reaction rate constants ranged from 0.042 to 0.053 min⁻¹ (average 0.048 min⁻¹). These findings are consistent with the results of previous UV-based experiments, and thus, it can be concluded that sunlight may be one of the factors influencing the variation in N-nitrosamine concentrations in the Jugdangcheon stream.

Key words: Nitrosamines, Han River, Surface water, Photolysis, Solar

1. 서 론

나이트로사민류(N-nitrosamines)는 N-니트로소(-N-N=O)기와 아민기를(-NR₂) 포함하는 화합물로 정의된다. 이 화합물은 아민기에 알킬 또는 알릴 작용기가 치환됨으로써 다양한 형태로 생성되며, 현재까지 300종 이상이 보고된 바 있다.¹⁾ N-nitrosamines는 극성 물질로, 일반적으로 물에 대한 용해도가 높고 옥탄올/물 분배 계수가 낮아 유기 용매로 추출하기 어렵다.^{2,3)} 또한, 비극성 물질에 흡착되지 않아 수중에서 분리가 어려우며, 헨리 상수가 작아 공기중으로 휘발되지 않는 특성을 가진다.⁴⁾

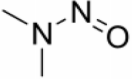
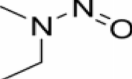
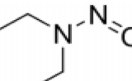
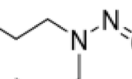
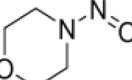
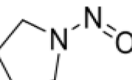
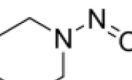
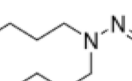
1954년 Barners와 Magee의 연구에 따르면, N-nitrosamines

화합물의 90% 이상이 발암성을 지니는 것으로 밝혀졌다.⁴⁾ 이 연구 결과를 계기로 N-nitrosamines는 사회적 관심 물질로 떠오르게 되었으며, 현재는 국내외적으로 수질 기준을 설정하여 관리되고 있다. NDMA와 NDEA의 발암 분류를 살펴보면, Table 1과 같이 미국환경보호청(United States Environmental Protection Agency, USEPA)은 이들을 인간에게 발암 가능성이 있는 B2 그룹으로 지정하였으며, 국제암연구소(International Agency for Research on Cancer, IARC)는 인체 발암 추정 물질로 2A 그룹에 분류하였다. 세계보건기구(World Health Organization, WHO)와 일본은 먹는 물에서 NDMA에 대해 100 ng/L로 기준을 설정하였으며⁵⁾, 미국 환경 보호청 (EPA)은 70

[†]To whom correspondence should be addressed.

Tel: 82-2-3146-1766, Email: leeinja0@seoul.go.kr

Table 1. Properties and carcinogenic classification of N-nitrosamines^{10,56)}

Compound	Properties		Carcinogenic classification	
	Structure	Molecular formula Molecular weight	IARC	US EPA
NDMA		C ₂ H ₆ N ₂ O 74.08	Group 2A	B2
NMEA		C ₃ H ₈ N ₂ O 88.13	Group 2B	B2
NDEA		C ₄ H ₁₀ N ₂ O 102.14	Group 2A	B2
NDPA		C ₆ H ₁₄ N ₂ O 130.19	-	-
NMOR		C ₄ H ₈ N ₂ O ₂ 116.12	-	-
NPYR		C ₄ H ₈ N ₂ O 100.12	-	-
NPIP		C ₅ H ₁₀ N ₂ O 114.17	-	-
NDBA		C ₈ H ₁₈ N ₂ O 158.28	-	-

International Agency for Research on Cancer (IARC)

- Group 2A : probably carcinogenic to humans

- Group 2B : possibly carcinogenic to humans

US Environmental Protection Agency (US EPA)

- Group B2 : probably carcinogenic to humans

ng/L로 기준을 설정하였다.⁶⁾ 캐나다 온타리오주는 NDMA를 9 ng/L로 기준을 설정하였으며, 캘리포니아주의 보건국은 NDMA의 공지 농도(notification level)를 10 ng/L로 권장하고 있다.^{7,8)} 국내는 2018년부터 환경부에서 먹는물 수질감시 항목으로 NDMA와 NDEA 두 항목을 지정하여 각각 70 ng/L와 20 ng/L로 기준을 설정하여 관리하고 있다.⁹⁾

N-nitrosamines는 1996년 캐나다 온타리오 지역의 화학 공장에서 폐수가 누출되면서 인근 클레어(Clair)강에서 NDMA가 266 ng/L 농도로 검출된 사건을 계기로 수중의 새로운 오염물질로 주목받기 시작했다.¹⁰⁾ 이러한 N-nitrosamines는 크게 세 가지 공정을 통해 생성될 수 있다. 첫째, N-nitrosamines는 정수 및 하수 처리 공정에서 질소

소독 부산물로 형성될 수 있다. N-nitrosamines의 전구 물질 중 하나인 디메틸아민(dimethylamine, DMA)과 소독제인 염소 또는 클로라민이 반응하여 1,1-디메틸하이드라진(1,1-dimethylhydrazine)이라는 중간 물질이 생성되며, 이후 산화 과정을 거쳐 NDMA (N-nitrosodimethylamine)가 생성된다. 또한, 디메틸아민은 아질산과 니트로소화 반응으로 N-nitrosamines를 형성할 수 있다.¹¹⁻¹⁶⁾ 취수 및 하수에는 디메틸아민뿐만 아니라 아질산염을 포함한 여러 종류의 전구 물질이 미량 존재하며, 이들 물질은 소독 과정에서 염소나 클로라민과 반응하여 N-nitrosamines를 생성할 수 있다.^{14,17,18,19,20)} 클로라민은 트리할로메탄(trihalomethanes, THMs) 및 할로아세트산(haloacetic acids, HAAs)과 같은 소독 부산물을

감소시키기 위해 2차 소독제로 사용되었으나, 이 과정에서 클로라민과 유기 아민 전구 물질이 반응하여 또 다른 소독 부산물인 N-nitrosamines가 형성되었다.^{15,16,17,19,21,22,23,24} 둘째, N-nitrosamines는 디메틸아민과 질산염이 포함된 식품의 가열 과정에서 생성될 수 있다. 1970년대 연구에 따르면, N-nitrosamines는 치즈, 소시지, 위스키 및 맥주 등 다양한 음식과 음료에서 검출되었으며, 특히 맥주에서는 검출률이 약 52%로 높았다.²⁵ 셋째, N-nitrosamines는 N-nitrosamines 전구체를 원료로 사용하는 공정의 부산물로 생성될 수 있으며, 이러한 부산물은 고무 생산, 농약 제조, 염료 생산 등과 같은 산업 폐수에 포함될 가능성이 있다.^{1,25,26}

수중의 N-nitrosamines는 주로 정수 및 하수, 지표수, 산업 폐수에서 검출될 수 있다. N-nitrosamines는 정수 및 하수 처리 공정에서 생성되는 소독 부산물로 알려져 있으며¹⁴, 이에 따라 기존 연구들은 주로 정수와 하수를 대상으로 수행되었다. 캐나다 앨버타(Alberta)시에서는 클로라민 처리와 UV 소독이 이루어진 배급수계통에서 NDMA가 각각 67 ng/L와 16 ng/L로 검출된 사례가 보고되었다.^{27,28} 국내에서는 2013년 전국 50개 정수장을 대상으로 N-nitrosamines 8종에 대한 실태 조사 결과, NDMA의 검출률이 19.3%로 가장 높았으며, 검출 농도 범위는 3~13 ng/L로 확인되었다.²⁹ 하수에서 N-nitrosamines에 대한 조사는 2006년부터 2008년까지 스위스의 21개 하수처리장³⁰과 2009년 낙동강 상류에 위치한 4개 하수처리장¹¹에서 수행되었다. 스위스의 20개 하수처리장에서는 1차 처리수에서 NDMA(불검출~89 ng/L)와 NMOR (3~31 ng/L)이 주로 검출되었다.³⁰ 한편, 낙동강 상류에 위치한 하수처리장에서는 방류수에서 NDMA(불검출~821.4 ng/L), NMEA(22.5~55.4 ng/L), NDEA(53.2~588.5 ng/L), NDPA(불검출~56.6 ng/L), NDBA(불검출~527.9 ng/L) 5종이 검출되었다.¹¹ 지표수에서 N-nitrosamines에 대한 조사는 2009년 낙동강¹²과 2014년 한강³¹에서 수행되었다. 낙동강 본류 10개 지점에서 N-nitrosamines 9종의 농도는 불검출 ~ 229.9 ng/L로 나타났으며,¹² 한강 지천 10개 지점에서 8종은 NDMA (28%), NMOR(23%), NDEA(22%), NDBA(20%) 순으로 주로 검출되었으며, NDMA의 최대 검출 농도는 13 ng/L로 보고되었다.³¹ 산업폐수에서 N-nitrosamines에 대한 조사는 중국³², 스페인¹⁸, 스위스³³에서 수행된 사례가 보고되었다. 2018년 중국 동부 지역 5개 도시의 12개 폐수처리장에서 2차 처리수를 조사한 결과, N-nitrosamines 9종의 검출 농도는 350~1,190 ng/L로 나타났으며, 모든 지점에서

서 NDEA가 검출되었다.³² 2021년 스페인에서는 와인, 직물, 제지, 제약 및 기초화학물질 등 38개 산업시설의 폐수처리장 방류수를 조사한 결과, 기초화학물질의 폐수처리장 방류수에서 NDMA가 11 µg/L(검출률 23%)로 가장 높게 검출되었다.¹⁸ 2017년과 2021년 스위스에서 8개의 화학 및 제약 산업시설 폐수처리장 방류수를 조사한 결과, NDMA (최대 975 µg/L), NMOR(최대 710 µg/L), NDEA (최대 91 µg/L), NDBA (최대 4 µg/L)가 검출되었다.³³

수중의 N-nitrosamines 제거를 위한 가장 효과적인 방법은 UV에 의한 광분해이다.^{4,34,35,36,37} NDMA 분자는 225-250 nm 파장을 강하게 흡수하며, UV 조사 시 빠르게 광분해가 일어난다.^{35,38,39,40} UV 조사에 의한 NDMA의 디메틸아민으로의 분해 경로는^{41,42} 많은 연구자들에 의해 제시되었으며, UV 광량, pH, NDMA 초기 농도, 과산화수소 및 오존 첨가 등에 따른 N-nitrosamines 광분해에 관한 연구가 활발히 수행되었다.^{4,34,35,36} 연구결과 대부분은 pH와 NDMA의 초기 농도가 낮을수록, 또한 UV 강도가 강할수록 NDMA의 제거 효율이 증가한다는 것을 보여주었다. UVA(약 320~400 nm)와 UVC(약 100-280 nm) 비교연구에서는, UVA조사 시 30분 반응 시간 동안 약 20%가 제거된 반면, UVC 조사 시는 9분 만에 거의 100%에 가까운 제거율을 나타냈다.³ 그 외에도 고도산화공정^{41,43}, 역삼투⁴, 흡착^{44,45}, 화학적⁴⁶ 및 생물학적 처리⁴⁷에 의한 N-nitrosamines 분해에 관한 연구가 진행되었다. 오존/과산화수소 산화 공정을 이용한 연구에서는 약 50% 이상의 NDMA가 분해되었으며, 단독 오존 반응에 의한 NDMA 산화 분해는 제거 효율이 낮은 것으로 확인되었다.⁴¹ 또한, UV/과산화수소 산화 공정을 이용하면 30분 이내에 N-nitrosamines 제거율이 80~95%로 향상되었다.⁴³ 역삼투 방법은 NDMA 제거율이 50~65%로 효과적이지 않지만, UV 처리와 조합하면 처리 효율을 높일 수 있다고 보고되었다.⁴ 제올라이트를 이용한 흡착 공정에서는 NDMA 전구체인 DMA를 70~100% 제거했다는 연구 결과가 있으며,^{44,48} 화학적 처리 방법으로는 Ni/Fe 또는 Pd/In 촉매를 이용하여 수소분위기에서 NDMA를 환원시켜 처리하는 데, Ni 촉매가 효과적이며, 중탄산이온과 질산 이온이 존재하면 NDMA 제거 효율이 낮아진다고 보고되었다.⁴⁶ 생물학적 처리로는 공장 유출수에서 장기간에 걸친 박테리아 및 균에 의한 분해 연구가 이루어졌으며, 호기성 및 혐기성 등 다양한 조건에서 분해 연구가 진행되었으나, 다른 처리 방법에 비해 상대적으로 분해 시간이 길다는 점이 문제점으로 보고되었다.⁴⁷

본 연구에서는 남한강 상류에 위치한 전자산업단지 방류수가 유입되는 인근 지천에서 N-nitrosamines 8종을 2024년 4회에 걸쳐 조사하였으며, 자연 태양광에 의한 N-nitrosamines 분해 거동을 파악하고자 하였다. 앞서 언급한 바와 같이, 수중에서 N-nitrosamines의 분해에 가장 효과적인 방법은 UV를 활용하는 것이다. N-nitrosamines의 UV 흡광도는 230 nm 부근에서 $\pi \rightarrow \pi^*$ 전이에 의한 강한 흡수 피크가 나타나고, 330 nm 부근에 $n \rightarrow \pi^*$ 전이에 의한 약한 흡수 피크를 보인다. UV 램프를 사용하는 경우, 230~250 nm 부근의 파장을 활용해서 N-nitrosamines의 N-N 결합을 분해하며, 태양광의 330~350 nm 파장은 N-nitrosamines의 N=O 결합을 분해하는 역할을 한다.^{36,49)} 기존의 연구들은 대부분 UV 램프나 태양광을 시뮬레이션한 인공 광원을 사용하여 N-nitrosamines의 분해 연구를 수행하였다. 본 연구에서는 자연 태양광 조건에서 N-nitrosamines 분해 실험을 초기 농도, 복사 조도, 매질에 따라 진행하였다. 실험 결과를 바탕으로 실제 남한강 지천에서 검출된 N-nitrosamines 농도 변화에 태양광이 미친 영향을 분석하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 시약 및 기구

실험에 사용한 표준물질은 시중에 시판되는 Accustandard사(USA)의 N-nitrosamines 8종(N-nitrosodimethylamine (NDMA), N-nitrosomethylethylamine (NMEA), N-

nitrosodiethylamine (NDEA), N-nitrosodipropylamine (NDPA), N-nitrosomorpholine (NMOR), N-nitrosopyrrolidine (NPYR), N-nitrosopiperidine (NPIP), N-nitrosodi-n-butylamine (NDBA)의 혼합 원액 (2.0 mg/mL in dichloromethane)을 구입하여 사용하였으며, 내부표준물질로 사용한 N-nitrosodi-methylamine-d₆ (NDMA-d₆)과 N-nitrosodi-n-propylamine-d₁₄ (NDPA-d₁₄)는 1.0 mg/mL (in dichloromethane)의 Accustandard사의 제품을 각각 사용하였다. 시료에 존재하는 잔류염소를 제거하기 위해 순도 98% 이상의 티오황산나트륨(Na₂S₂O₃)과 잔존 수분을 제거하기 위해 사용한 무수황산나트륨(Na₂SO₄)은 Sigma-Aldrich(USA)사에서 구입하였다. 추출 용매로 사용된 디클로로메탄과 메탄올은 J. T. Baker(USA)사의 HPLC 용 시약을 사용하였으며, 정제수는 초순수제조장치(Milli-Q IQ7010, GE)로 정제된 물을 사용하였다. 시료의 전처리에 사용된 자동 고체상 추출장치로 Autotrace SPE workstation(Thermo, USA)을 사용하였고, SPE 카트리지는 activated coconut carbon 2 g이 충전된 Enviro Clean EU521(UCT, USA)을 사용하였다. 질소농축기는 EYELA MG-2200 (Tokyo rikakikai Co. Ltd, Japan)을 사용하였다.

2.2. 시료 채취 및 기간

북한강과 남한강은 경기도 양평군 두물머리에서 합류하여 하나의 물줄기로 팔당댐까지 흐르며, 팔당댐에서 한강 잠실수중보에 이르는 구간은 서울시 수돗물의 원수를

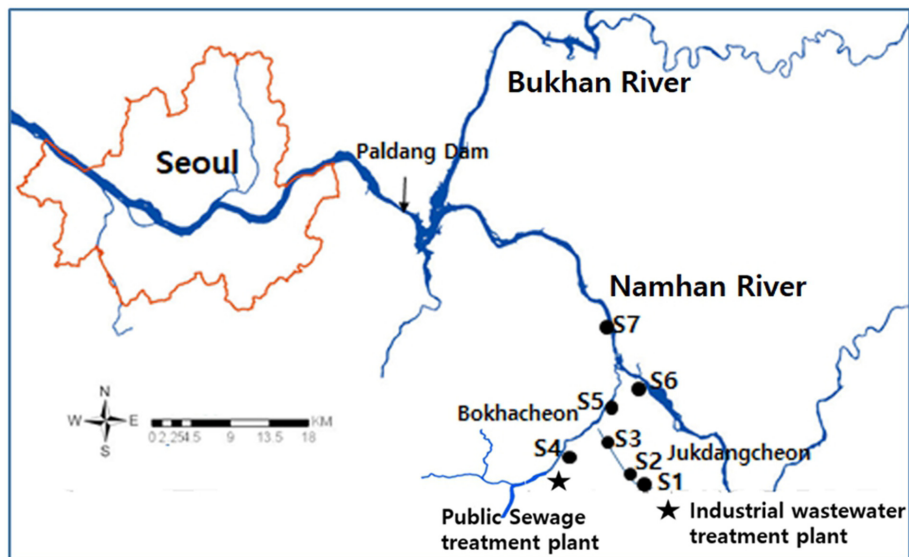


Fig. 1. Description of the sampling sites in Han River.⁵⁰⁾

Table 2. Sampling locations⁵⁰⁾

Sample site in Map	Address of sampling location	GPS location Latitude/longitude
S1	2185 Gyeongchung-daero, Bubal-eup, Icheon-si	37.2569169/127.4814036
S2	87 Sina-ro, Bubal-eup, Icheon-si	37.2615275/127.49155081
S3	887 Gobaek-ri, Bubal-eup, Icheon-si,	37.3086494/127.5229773
S4	570 Ugok-ri, Baeksa-myeon, Icheon-si	37.3044053/127.5056924
S5	546-7 Dadae-ri, Heungcheon-myeon, Yeoju-si	37.3296780/127.5332209
S6	560 Yeongneung-ro, Sejongdaewang-myeon, Yeoju-si,	37.3268590/127.6126769
S7	661 Geumsa-ri, Geumsa-myeon, Yeoju-si	37.4051111/127.5418491

취수하는 주요 지역이다. 취수의 수질관리를 위해서는 한강 상류 지점에서의 조사가 필수적이며, 특히 대규모 반도체 산업단지가 위치한 남한강 수계의 수질에 대한 조사가 중요하다고 판단하여 본 연구에서는 해당 구간을 대상으로 조사를 진행하였다. 본 연구의 조사지점은 산업단지 방류수가 유입되는 인근 죽당천(S1, S2, S3)과 죽당천이 합류되어 흐르는 북하천 하류지점(S5), 그리고 북하천이 합류되어 흐르는 남한강 하류지점(S7)이며, 북하천 상류지점(S4)과 남한강 상류지점(S6)이다. S1 지점에서 S2 지점까지의 거리는 약 1.3 km이며, S1 지점에서 S3 지점까지의 거리는 약 8 km이다. 시료 채취는 총 4회(2024년 3월, 6월, 9월, 11월)에 걸쳐 이루어졌으며, 채취 지점은 Fig. 1과 Table 2에 나타내었다.⁵⁰⁾

2.3. N-nitrosamines 분석방법

2.3.1. 전처리 방법

채수된 시료는 입자상 물질을 제거하기 위해 0.45 µm GF/C 여지(Whatman, USA)로 여과한 후, 500 mL를 분취하여 갈색 유리병에 넣고, 2종의 내부 표준물질을 각각 0.020 µg/L (NDMA-d₆), 0.040 µg/L(NDPA-d₁₄) 농도가 되도록 주입하였다. 시료에 존재하는 N-nitrosamines를 추출하기 위해 EPA method 521을 참조하여 SPE법으로 전

처리하였다. Activated coconut carbon이 충전된 SPE 카트리지에 디클로로메탄 3 mL씩 2회, 메탄올 3 mL씩 2회 주입 후 정제수 3 mL씩 5회 주입하여 세척 및 활성화하였다. 그 후, 시료 500 mL를 8 mL/min 유속으로 주입하였으며, 30분간 질소 가스로 건조시켰다. 건조된 SPE 카트리는 디클로로메탄으로 5 mL, 3 mL, 3 mL를 순차적으로 주입하여 N-nitrosamines를 추출하였다. 추출된 용매에 존재하는 수분은 소량의 무수황산나트륨을 넣어 제거한 후, 농축을 위해 눈금이 있는 유리 코니칼 용기에 옮겨 넣었으며, 기존 용기는 디클로로메탄으로 세척하여 코니칼 용기에 디하였다. 질소농축기를 사용하여 시료가 1 mL 될 때까지 농축한 후 분석하였다.³¹⁾

2.3.2. 기기 분석

N-nitrosamines분석에는 EI mode의 GC-MS/MS를 사용하였다. 장비는 Agilent 8890B GC와 triple quadrupole 질량 분석기인 Agilent 7010B를 사용하였다. N-nitrosamines는 Agilent사의 DB-624 컬럼을 사용하여 분리하였으며, 유속은 1.2 mL/min로 설정하였다. 시료는 2 µL를 주입하였고, 여러 단계의 승온조건을 설정하였다. GC-MS/MS의 70 eV로 방출된 전자와 충돌에너지에 의해 생성된 이온(product ion)을 선택하여 정량하였으며,

Table 3. Analysis parameter of GC-MS/MS

Parameters	Agilent 8890 GC-7010 B MS/MS conditions
Column	DB-624 (60 m × 0.32 mm × 1.8 µm)
Flow rate	He at 1.2 mL/min
Inj. volume	2 µL
Inj. temp.	230°C
Inlet mode	Splitless
Oven	40°C, hold 3 min to 230°C at 15°C/min, hold 5 min
Transferline temp.	250°C
Ion source temp.	250°C
Ionization mode	Electron ionization
Acquisition mode	MRM (Multiple Reaction Monitoring)

NDMA-d₆를 내부 표준물질로 사용하여 NDMA, NMEA, NDEA를 정량하였고, NDPA-d₁₄로 NDPA, NMOR, NPYR, NPIP, NDBA를 정량하였다. 장비의 분석 조건은 Table 3에 제시하였다.

2.3.3. 정도 관리

방법검출한계(Method detection limit, MDL)와 정량한계(Limit of quantification, LOQ)를 산출하기 위해 정제수에 2 ng/L 농도로 첨가한 시료 7점을 사용하여 분석하였고, 정밀도(Precision)와 정확도(Accuracy)를 산출하기 위해 정제수에 10 ng/L 농도로 첨가한 시료 4점을 사용하여 분석하였다. MDL은 표준편차에 3.14를 곱하고, LOQ는 표준편차에 10을 곱하여 구하였다. 그 결과, MDL은 0.2 ~ 1.19 ng/L, LOQ는 0.63 ~ 3.80 ng/L로 나타났으며, 정밀도는 1.1 ~ 4.6%, 정확도는 96.5 ~ 105.1%로 Table 4에 나타내었다.

2.4. 자연 태양광 분해 실험

2.4.1. 자연 태양광의 복사 조도 측정

지구 단위면적당 태양 복사에너지는 1,370 W/m²이며, 이 값은 대기질량정수(Air Mass)에 따라 달라진다. 대기권 밖에서 측정한 AM-0의 태양 복사에너지는 1,370 W/m²이

며, 태양이 수직으로 입사하는 적도에서는 AM-1로, 이때 태양 복사에너지는 1,100 W/m²이고, 중위도 지역에서는 AM-1.5로, 태양 복사에너지가 1,060 W/m²로 측정된다. 인공 태양광을 이용한 연구에서는 복사 조도를 765 W/m² (캘리포니아 한여름 대낮 복사 조도)과 1,150-1,300 W/m²로 설정한 사례가 있었다. 또한, 지구에 도달하는 태양 복사에너지 중 약 49%가 적외선, 약 44%는 가시광선, 그리고 약 7%는 자외선 영역에 해당한다.⁵¹⁾ 본 연구에서는 N-nitrosamines 분해에 영향을 주는 태양 복사에너지 중 약 7%에 해당하는 자외선 영역(250~400 nm)을 측정하였다. 태양광의 UV 복사 조도는 ILT 2400 Radiometer (International Light, USA)를 사용하여 측정하였다. 이 계측기의 detector는 태양광 중 250~400 nm 파장 영역 복사 조도를 측정할 수 있다. 실험은 pyrex 유리병을 사용하여 진행되었으며, 이에 따라 UVC 영역인 250~280 nm는 차단되어 실제 영향을 미친 파장은 280~400 nm으로 UVAB 영역에 해당한다. 복사 조도는 태양광 분해 실험 동안 샘플 채취와 동일한 15분 간격으로 측정하였고, 실험 초기를 포함하여 총 9번 측정하였다. 측정된 평균값, 최대값 및 최소값은 Table 5에 나타내었다. 본 연구는 인공 광원이 아닌 자연 태양광 하에 진행되었으며, 이로 인해 시간대에 따른 복사 조도의 변화를 관찰할 수 있었다.

Table 4. Mass spectrometry ionization conditions and QA/QC results for N-nitrosamines in the water samples

Compound	Ionization condition			QA/QC			
	Precursor ion (m/z)	Product ion (m/z)	Collision energy (eV)	MDL ^a (ng/L)	LOQ ^b (ng/L)	Accuracy (%)	Precision (%)
NDMA	74	44, 42	4, 10	0.39	1.25	96.5	3.1
NMEA	88	71, 43	2, 13	0.20	0.63	103.1	1.4
NDEA	102	85, 56	3, 15	0.24	0.77	105.1	1.1
NDPA	130	113, 43	3, 15	0.65	2.06	105.1	3.1
NMOR	116	86, 56	3, 13	0.36	1.15	100.8	2.6
NPYR	100	55, 70	7, 5	0.89	2.82	96.6	4.0
NPIP	114	84, 97	7, 7	0.35	1.12	102.7	1.8
NDBA	158	99, 141	8, 2	1.19	3.80	98.5	4.6

^aMDL: method detection limit, ^bLOQ: limit of quantification

Table 5. Temperature and irradiance on the day of the natural solar photolysis test

Test Date	Temperature (°C)	UVAB (250-400 nm) Irradiance (W/cm ²)		
		Average	Max	Min
Mar. 13, 2024.	13	0.00306	0.00324	0.00277
Jun. 13, 2024.	32	0.00419	0.00437	0.00402
Sep. 23, 2024.	25	0.00348	0.00364	0.00330
Oct. 2, 2024.	20	0.00330	0.00358	0.00310
Nov. 22, 2024.	9	0.00195	0.00223	0.00160

2.4.2. 자연 태양광 분해 실험

자연 태양광 분해 실험은 2024년 3월, 6월, 9월, 10월, 11월 구름이 없는 맑은 날에 건물 옥상에서 오후 1시부터 3시까지 진행되었다. 시료는 정제수와 여과한 방류수를 500 mL 투명 pyrex 유리병에 넣어 준비하였다. 총 8 개를 동시에 자연 태양광에 노출시킨 후, 15분 간격으로 하나씩 수거하는 방식으로 진행되었다. 동일한 조건에서 태양광 이외의 요인을 배제하기 위해서 알루미늄 호일로 태양광을 차단한 대조 시료도 준비하였다. 대조 시료는 실험이 종료될 때 까지 실험 시료와 동일한 조건에 노출되었다. 복사 조도에 따른 N-nitrosamines의 분해 정도를 분석하기 위해, 정제수에 200 ng/L 농도로 첨가한 시료를 사용하여 2024년 3월, 6월, 9월, 11월에 실험을 수행하였다. 또한, N-nitrosamines의 초기 농도별 태양광 분해 정도를 파악하기 위해, 정제수에 각각 200 ng/L, 500 ng/L, 1,000 ng/L 농도로 첨가한 시료를 사용하여 실험을 진행하였다. 매질이 N-nitrosamines 분해에 미치는 영향을 확인하기 위해, 여과한 방류수 시료와 여과한 방류수에 200 ng/L 농도로 N-nitrosamines를 첨가한 시료를 사용하여 태양광 분해 실험을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 남한강수계에서 N-nitrosamines 농도 분포

3.1.1. 채수 지점별 N-nitrosamines 검출 특성

S1 지점은 대규모 전자산업단지의 방류수가 유입되는 죽당천 상류이다. 죽당천(S1, S2, S3)은 본래 유량이 적었으나, 전자산업단지가 조성된 이후 반도체 폐수처리시설의 방류로 인해 유량이 증가하여 죽당천 유량의 90% 이상을 차지하게 되었다.⁵²⁾ 따라서 죽당천의 수질에 가장 큰 영향을 미치는 요인은 전자산업단지 방류수로 판단된다. N-nitrosamines가 방류수에서 검출되는 이유는 반도체 공정에서 직접 사용하기 보다는, 반도체 폐수처리 공정에서 부산물로 생성되기 때문으로 보인다. 전자산업폐수

는 산업 공정에 따라 그 성상이 다양하며, 반도체 현상과 정에서 발생하는 대표적인 유기 폐수 물질로는 TMAH (tetramethylammonium hydroxide)가 있다. TMAH는 주로 생물학적 처리 방법을 통해 처리되며, 이 과정에서 TMA(trimethylamine), DMA(dimethylamine), MMA (monomethylamine)를 거쳐 최종적으로 NH₄형태로 분해된다.⁵³⁾ TMAH의 분해 중간 산물인 DMA가 폐수 처리 과정에서 생성된 아질산염과 산성 조건에서 반응하여 NDMA를 형성한 것으로 추정된다.

N-nitrosamines의 채취 지점별 평균 농도(3월, 6월, 9월, 11월의 평균)를 Table 6에 나타내었다. N-nitrosamines 8종 중 검출된 항목은 5종(NDMA, NMEA, NDEA, NMOR, NDBA)이며 불검출 항목은 3종(NDPA, NPYR, NPIP)이었다. 전 지점에서 검출된 농도의 50% 이상이 NDMA와 NDEA였으며, 특히 S1과 S2 지점에서는 이들 물질이 전체 농도의 90% 이상을 차지하였다. 지점별 N-nitrosamines 총합 농도를 Fig. 2의 막대 그래프로 나타내었고 검출 최고값과 최저값을 평균값 위아래로 표시했다. S1 지점 N-nitrosamines 총합 농도의 최고 및 최저값은 11월과 6월로 각각 315 ng/L, 67 ng/L로 나타났다. S1, S2 및 S3의 평균 N-nitrosamines 총합 농도는 각각

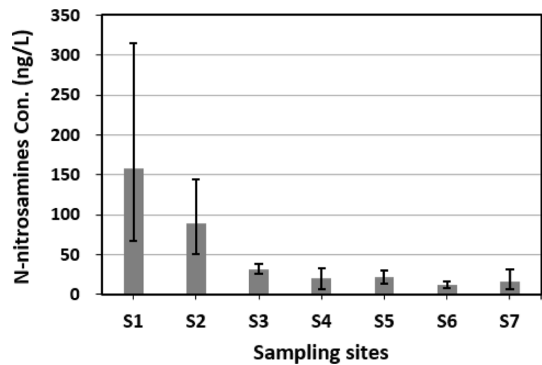


Fig. 2. Total concentration of N-nitrosamines in Namhan River.

Table 6. Average concentration (ng/L) of N-nitrosamines in surface water at the sampling sites

Sites	NDMA	NMEA	NDEA	NDPA	NMOR	NPYR	NPIP	NDBA
S1	120.6	0.4	30.7	<MDL	4.1	<MDL	<MDL	2.5
S2	63.4	0.3	20.5	<MDL	3.2	<MDL	<MDL	2.2
S3	14.0	0.2	8.7	<MDL	3.2	<MDL	<MDL	4.6
S4	7.0	0.2	4.2	<MDL	3.5	<MDL	<MDL	5.5
S5	10.0	0.2	5.3	<MDL	2.7	<MDL	<MDL	3.1
S6	2.4	<MDL	4.0	<MDL	2.1	<MDL	<MDL	3.5
S7	5.1	<MDL	3.7	<MDL	3.3	<MDL	<MDL	4.4

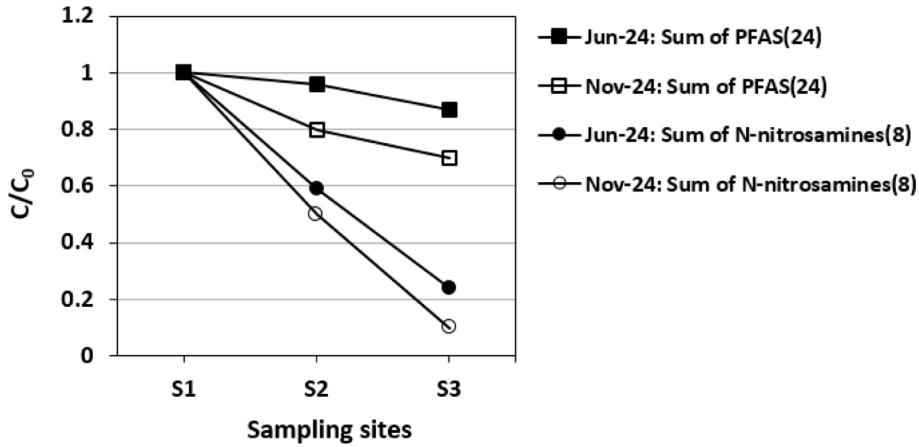


Fig. 3. Comparison of the rate of decrease in total PFAS concentration and total N-nitrosamine concentration from S1 to S3 in June and November of 2024.

158 ng/L, 90 ng/L 및 31 ng/L였으며, S2 지점의 농도는 S1에 비해 평균 43% 감소했으며, 약 8 km 떨어진 S3 지점에서는 S1 대비 평균 66% 감소한 것으로 나타났다. S1 지점 대비 S3 지점까지의 N-nitrosamines 총합 농도 감소 비율을 시기별로 살펴보면, 6월에는 76%, 11월에는 90%로 나타났다. 동일 지점에서 N-nitrosamines 시료와 동시 채취한 PFAS 24종 총합 농도 감소 비율은 6월에는 13%, 11월에는 30%로 N-nitrosamines 시료의 총합 농도 감소 비율에 비해 현저히 낮았다 (Fig. 3) PFAS의 조사 대상 물질 및 분석방법 등은 참고문헌⁵⁰⁾에 상세하게 기술되어 있다. 해당 참고문헌은 2023년에 수행된 조사 결과이며 동일한 지점에서 2024년에는 N-nitrosamines와 함께 PFAS에 대한 추가 조사가 수행된 것이다.

S1 지점에서 S3 지점까지 특정 점오염원의 유입이나 지천의 유입이 없는 만큼 S1에서 S3 지점까지 동시 채수한 시료 속의 N-nitrosamines 농도 변화가 PFAS의 농도 변화에 비하여 현저하게 크다는 점은 N-nitrosamines가 S3 지점까지 흐르면서 주위 환경에 PFAS보다 민감하게 영

향을 받았다는 것이고 그에 대한 요인 중 하나가 태양광이라고 추정하였다.

3.1.2. 채수 시기별 N-nitrosamines 검출 특성

채수 시기(3월, 6월, 9월, 11월)에 따른 지점별 NDMA와 NDEA의 농도를 Table 7에 제시하였다. 앞서 언급한 바와 같이, S1 지점 유량의 90%가 전자산업단지 폐수처리시설 방류량에 해당하므로 NDMA와 NDEA 농도의 시기별 차이는 계절적 요인보다는 폐수처리시설 운영 조건에 더 큰 영향을 받는 것으로 판단된다.⁵⁰⁾ S1 지점의 NDMA는 31.6~277.9 ng/L, NDEA는 25.1~37.0 ng/L로 NDMA가 더 높게 검출이 되었고 시기별로 농도 변화의 폭도 더 컸다. 가장 높게 검출된 11월의 S1 지점에서 S3 지점까지의 농도 감소율을 살펴보면 S1 지점 대비 NDMA와 NDEA는 각각 92%, 69%로 NDMA의 농도 변화가 더 컸다. 검출된 N-nitrosamines 농도 변화에 대한 태양광의 영향을 분석하기 위해서는 정확한 유속 측정이 필요하다. 그러나 유량이 작은 하천은 일정한 속도

Table 7. Concentration(ng/L) of NDMA and NDEA by sampling period in 2024

Sites	NDMA				NDEA			
	Mar. 7	Jun. 5	Sep. 4	Nov. 12	Mar. 7	Jun. 5	Sep. 4	Nov. 12
S1	103.6	69.2	31.6	277.9	26.7	34.1	25.1	37.0
S2	69.9	43.8	20.8	118.9	19.7	13.8	22.7	25.8
S3	17.3	8.4	8.8	21.5	8.7	5.0	9.5	11.4
S4	12.9	10.0	5.0	<MDL	2.9	3.0	4.0	7.1
S5	6.6	12.4	7.7	13.1	3.7	3.4	5.8	8.4
S6	3.1	4.4	2.1	<MDL	2.6	1.4	4.6	7.4
S7	14.2	5.1	0.9	<MDL	2.6	1.7	3.6	6.8

Table 8. Photodecay rates of real effluent samples by natural solar photolysis on the test date ([NDMA, NDEA]₀ is concentration at S1 in Table 7)

Sites	NDMA				NDEA			
	Mar. 13	Jun. 13	Sep. 23	Nov. 22	Mar. 13	Jun. 13	Sep. 23	Nov. 22
k _p (min ⁻¹)	0.027	0.025	0.015	0.016	0.010	0.017	0.007	0.005
r ²	0.969	0.955	0.957	0.988	0.934	0.936	0.912	0.876
Half life (min)	25.5	28.3	47.2	42.5	71.5	40.1	101.9	141.5

로 흐르지 않아 유속 측정이 어려운 경우가 많다. 이를 보완하기 위해 2024년 11월에 S1 지점에서 S2 지점까지 (약 1.3 km) 부표가 유하하는 시간을 측정하였고 이를 11월 분석 결과 해석에 활용하였다. 측정결과, S1 지점에서 S2 지점까지 부표가 유하하는 평균 시간은 약 60분으로 나타났다. 방류수 시료로 태양광 분해 실험한 결과를 Table 8에 나타내었다. 실제 채수한 시점의 태양광 조도와 실험일의 태양광 조도가 같지 않으며, 실제 환경에서는 다양한 변수가 존재한다. 그러나 본 연구에서는 채수 시점과 가장 가까운 맑은 날을 선택해 태양광 분해 실험을 진행함으로써, 최대한 실제 환경과 유사한 조건에서 결과를 도출하고자 하였다. 11월 방류수 시료의 NDMA와 NDEA의 반응속도상수는 각각 0.016 min⁻¹과 0.005 min⁻¹이며 반감기는 42.5 min과 141.5 min이었다. 11월 태양광 분해 실험을 통해 도출된 반응속도식을 적용하면 Table 7에서 NDMA의 S1 지점에서의 농도 277.9 ng/L가 S2 지점의 118.9 ng/L로 낮아지는데 걸리는 시간은 약 47분이며, NDEA의 S1 지점에서의 농도 37.0 ng/L가 S2 지점의 25.8 ng/L로 낮아지는데 걸리는 시간은 약 55분으로 실제 유하시간인 60분과 근사한 수치 인 것을 알 수 있다. 따라서 남한강의 지천인 죽당천에서 N-nitrosamines 농도 변화에 영향을 미친 요인 중 하나가 태양광인 것을 합리적으로 추정할 수 있다.

3.2. 자연 태양광 분해 실험 결과

3.2.1. N-nitrosamines의 태양광 분해

광화학 반응에서 양자 수율(Quantum Yield, Φ)은 흡수된 광자 1몰당 변환된 반응물의 몰수의 비율을 의미한다. N-nitrosamines의 양자 수율(Φ = 0.41)은 감광성 환경 오염물질로 알려진 나프록센 (Φ = 0.04)이나 계면활성제 대사 물질인 노닐페놀 (Φ = 0.003)에 비해 10~100배 더 높은 것으로 보고되어 있다. UV 조사에서는 광분해 속도가 더 빨라질 것으로 예상된다.⁵⁴⁾ 이는 254 nm에서의 NDMA의 흡수광계수(ε)가 7,378로, 332 nm에서의 값보다 약 70배 더 크므로 NDMA가 더 많은 빛을 흡수할 수 있기 때문이다.³⁾ Stefan 및 Bolton은 NDMA가 UV 조사 하에 수용액에서 분해되는 과정을 연구하였다. 연구결과, NDMA의 광분해는 0.01~1 mM(0.74~74 mg/L)일 때 0차 반응속도를 따르며, 0.01 mM 미만일 때는 1차 반응속도를 따르는 것으로 나타났다.⁵⁷⁾ 본 연구의 모든 속도 측정은 0.01 mM 미만의 농도에서 수행되었으며, 실제로 1차 반응속도론이 관찰되었다. 따라서 본 연구에서는 유사 1차 반응을 가정하여 속도 상수와 반감기를 도출하였다.

3.2.2. 복사 조도에 따른 정제수 시료의 N-nitrosamines 분해 속도 비교

N-nitrosamines의 태양광 분해에 미치는 복사 조도의

Table 9. Photodecay rates ([N-nitrosamines]₀=200 ng/L) by natural solar photolysis on the test date

Date	Rate constant	NDMA	NMEA	NDEA	NDPA	NMOR	NPYR	NPIP	NDBA
Mar. 13	k _p (min ⁻¹)	0.041	0.054	0.048	0.040	0.048	0.046	0.043	0.037
	r ²	0.995	0.987	0.998	0.995	0.993	0.991	0.996	0.995
	Half life (min)	16.9	12.9	14.6	17.5	14.6	15.2	16.1	18.6
Jun. 13	k _p (min ⁻¹)	0.047	0.053	0.052	0.042	0.052	0.046	0.049	0.044
	r ²	0.988	0.974	0.984	0.999	0.998	0.999	0.996	0.997
	Half life (min)	14.7	13.1	13.3	16.5	13.3	15.0	14.2	15.9
Sep. 23	k _p (min ⁻¹)	0.044	0.042	0.042	0.047	0.069	0.055	0.052	0.045
	r ²	0.997	0.998	0.998	1.000	0.989	0.997	1.000	0.999
	Half life (min)	15.8	16.4	16.6	14.7	10.0	12.7	13.5	15.4
Nov. 22	k _p (min ⁻¹)	0.020	0.019	0.018	0.019	0.025	0.021	0.020	0.018
	r ²	0.998	0.996	0.992	0.985	0.983	0.985	0.983	0.981
	Half life (min)	34.8	36.3	38.7	37.1	27.9	33.8	34.7	37.7

영향을 확인하기 위해 Milli-Q 정제수에 8종의 N-nitrosamines를 200 ng/L 농도로 첨가하여, 2024년 3월, 6월, 9월, 11월에 실험을 수행하였다. 실험 결과는 Table 9 과 Fig. 4에 제시하였으며, 복사 조도 변화에 따른 N-nitrosamines의 태양광 분해 속도 상수는 Fig. 5에 나타내었다. 태양광의 복사 조도가 가장 낮은 11월의 8종 N-nitrosamines 반응속도상수는 0.018~0.025 min⁻¹ (평균 0.020 min⁻¹)이며, 복사 조도가 가장 높은 6월의 8종의 N-nitrosamines 반응속도상수는 0.042~0.053 min⁻¹ (평균 0.048 min⁻¹)로 태양광의 UVAB의 복사 조도가 증가할수록 반응속도상수는 약 2배로 증가하며, 평균 반감기가 약 2배 짧아지는 경향을 확인하였다. 2024년 3월, 6월, 9월, 11월의 실험 결과, NMOR을 제외한 7종의 N-nitrosamines는 구조적 차이에 따른 일정한 반응속도 경향을 보이지 않았다. 한편, NMOR의 반응속도상수는 0.025~0.069 min⁻¹ (평균 0.048 min⁻¹)로, 다른 N-nitrosamines에 비해 가장 높은 값을 나타냈다. 복사 조도에 따른 분해 속도의 차이는

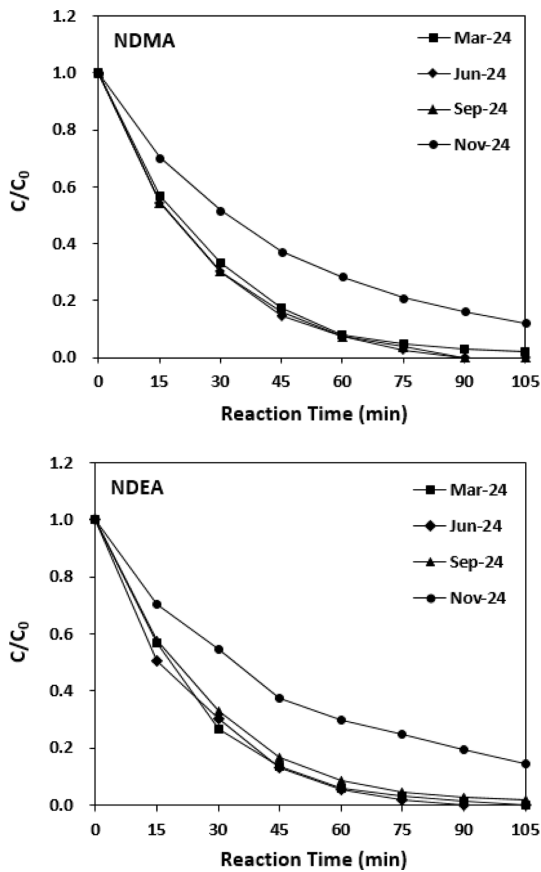


Fig. 4. Photodegradation of NDMA and NDEA ([C]₀=200 ng/L) by natural solar photolysis on the test date.

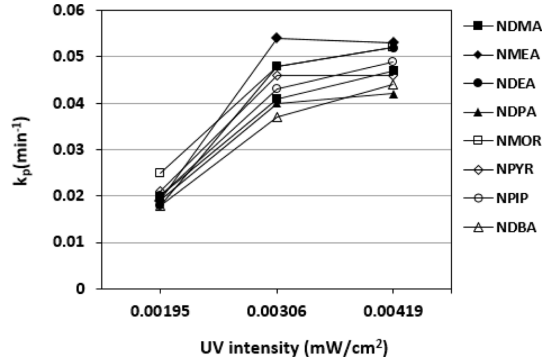


Fig. 5. Effect of different intensities of UVAB radiation from natural solar light on the degradation of N-nitrosamines.

UV를 이용한 기존 연구 결과에서도 뚜렷하게 확인되었다.^{3,43} NDMA의 초기 농도를 50 μM로 설정하고 UVA 및 UVC 조건(3 W/L)에서 실험한 결과, 반응속도상수는 각각 0.002 min⁻¹(UVA)과 0.571 min⁻¹ (UVC)로 측정되었으며, UVC가 훨씬 높은 효율을 보였다.³⁾ 또한, N-nitrosamines의 초기 농도를 0.10 mg/L로 설정하고 UV 조건(19.12~153.00 μW/cm², Hg lamp 75W, 253.7 nm)에 따라 실험한 결과, NPIP의 반응속도상수가 0.0342 min⁻¹에서 0.0952 min⁻¹로 증가하는 것을 확인하였다.⁴³⁾ 이와 유사하게, 본 연구에서도 자연 태양광의 복사 조도가 증가함에 따라 N-nitrosamines의 반응속도가 증가하는 경향을 확인할 수 있었다. 이는 기존 UV 기반 실험 결과와 일치하며, 자연 태양광에서의 복사 조도 변화가 N-nitrosamines의 분해 속도에 미치는 영향을 뒷받침하는 근거를 제공한다.

3.2.3. N-nitrosamines 초기 농도별 태양광 분해 속도 비교

N-nitrosamines의 태양광 분해에 초기 농도가 미치는 영향을 조사하기 위해 Milli-Q 정제수에 8종의 N-nitrosamines를 각각 200 ng/L, 500 ng/L, 1000 ng/L 농도로 첨가하여 실험을 진행하였다. 실험 결과는 Table 10에 제시하였다. 태양광 이외의 요인이 미치는 영향을 배제하기 위해, 알루미늄 호일로 태양광을 차단한 대조 시료를 함께 실험하였다. 8종의 N-nitrosamines를 200 ng/L, 500 ng/L, 1000 ng/L로 조제한 대조 시료의 경우, 초기 농도 대비 평균 농도 변화는 각각 1.3%, 2.8%, 0.5% 수준으로 나타났다. 이를 통해 농도 변화에 미치는 외부 요인의 영향은 크지 않은 것으로 확인되었다. 2023년 S1지점에서 NDMA의 평균 검출 농도가 748 ng/L⁵⁵⁾로 보고된

Table 10. The effect of initial N-nitrosamine concentration on photodecay rates by natural solar photolysis (Test date : Mar. 13, 2024.)

Con.(ng/L)	Rate constant	NDMA	NMEA	NDEA	NDPA	NMOR	NPYR	NPPI	NDBA
200	k_p (min^{-1})	0.041	0.054	0.048	0.040	0.048	0.046	0.043	0.037
	r^2	0.995	0.987	0.998	0.995	0.993	0.991	0.996	0.995
	Half life (min)	16.9	12.9	14.6	17.5	14.6	15.2	16.1	18.6
500	k_p (min^{-1})	0.038	0.035	0.035	0.037	0.049	0.040	0.038	0.035
	r^2	0.999	0.998	0.996	0.994	0.998	0.993	0.998	0.994
	Half life (min)	18.3	19.7	20.0	18.9	14.2	17.5	18.4	19.7
1000	k_p (min^{-1})	0.039	0.042	0.042	0.033	0.036	0.036	0.036	0.033
	r^2	0.999	0.996	0.995	0.974	0.963	0.962	0.970	0.982
	Half life (min)	18.0	16.4	16.7	20.8	19.1	19.1	19.3	20.8

것을 바탕으로 지천에서 실제로 검출 가능한 저농도에서 고농도 수준의 범위를 설정하였다. 실험은 구름이 없는 맑은 날, 오후 1시부터 3시까지 2시간 동안 진행되었으며, 이때 태양광의 UVAB 평균 조도는 0.00306 W/cm^2 측정되었다(Table 5). 200 ng/L 8종의 N-nitrosamines 반응속도상수는 $0.037\sim 0.054 \text{ min}^{-1}$ (평균 0.044 min^{-1}), 500 ng/L 농도의 반응속도상수는 $0.035\sim 0.049 \text{ min}^{-1}$ (평균 0.038 min^{-1}), 1000 ng/L 농도의 반응속도상수는 $0.033\sim 0.042 \text{ min}^{-1}$ (평균 0.037 min^{-1})로 나타났다. 8종의 N-nitrosamines 초기 농도가 증가할수록 반응속도상수가 점차 감소하는 경향을 확인할 수 있었다. 8종의 N-nitrosamines 평균 반감기가 각각 200 ng/L, 500 ng/L, 1000 ng/L 농도 일 때 15.8 min, 18.3 min, 18.8 min으로 나타났다. 8종의 N-nitrosamines 초기 농도가 증가할수록 반감기가 길어지는 경향을 확인할 수 있었다. 초기 농도에 따른 분해 속도의 차이는 UV를 이용한 기존 연구 결과에서 더욱 명확하게 확인할 수 있었다. NDMA의 초기 농도를 각각 10, 40, 70, 100 μM 로 설정하고, pH5 및 UVC (3 W/L) 조건에서 실험한 결과, 반응속도상수는 각각 1.060, 0.703, 0.470, 0.450 min^{-1} 로 나타났다. 이를 통해 초기 농도가 증가할수록 반응속도상수가 감소하는 것을 알 수 있었다.³⁾ pH7 및 UV 조도 $153 \mu\text{W/cm}^2$ (저압 수은 램프, 75W,

253.7 nm), 과산화수소 농도 $25 \mu\text{mol/L}$ 조건에서 초기 농도를 $50 \mu\text{g/L}$ 에서 $150 \mu\text{g/L}$ 로 증가시킨 결과, nitrosodiphenylamine의 반응속도상수는 0.0383 min^{-1} 에서 0.0180 min^{-1} 로 감소하였고 nitrosopiperidine의 반응속도상수는 0.1112 min^{-1} 에서 0.0754 min^{-1} 로 감소하였다.⁴³⁾ 자연 태양광에서 초기 농도에 따른 N-nitrosamines의 태양광 분해 속도 차이는 본 연구에서 설정한 농도 범위 내에서는 현저하지 않았지만, 기존 N-nitrosamines의 UV 분해 연구 결과^{3,43)}와 유사하게 초기 농도가 증가함에 따라 평균 반응속도상수는 소폭 감소하였고 평균 반감기는 증가하는 경향을 보였다.

3.2.4. 매질에 따른 태양광 분해 속도 비교

N-nitrosamines의 태양광 분해에 매질이 미치는 영향을 조사하기 위해, Milli-Q 정제수와 방류수에 8종의 N-nitrosamines를 각각 200 ng/L 농도로 첨가하여 실험을 진행하였다. 실험 결과는 Table 11과 Fig. 6에 제시하였다. 알루미늄 호일로 태양광을 차단한 대조 시료에서 NDMA와 NDEA의 초기 농도 대비 농도 변화는 각각 0.8%와 1%로 나타나, 농도 변화가 미미하다는 것을 확인하였다. 실험은 구름이 없는 맑은 날, 오후 1시부터 3시까지 2시간 동안 진행되었으며, 이때 태양광의 UVAB 평

Table 11. Comparison of photodecay rates of N-nitrosamines (spiking concentration: 200 ng/L) depending on spiking matrix (Test date : Oct. 2, 2024.)

Matrix	Rate constant	NDMA	NMEA	NDEA	NDPA	NMOR	NPYR	NPPI	NDBA
Milli-Q water	k_p (min^{-1})	0.039	0.037	0.036	0.041	0.053	0.039	0.041	0.037
	r^2	1.000	0.999	0.996	0.995	0.999	0.982	0.990	0.994
	Half life (min)	17.7	18.5	19.3	17.0	13.1	17.6	17.1	18.9
Effluent filtered	k_p (min^{-1})	0.034	0.034	0.028	0.038	0.037	0.038	0.039	0.037
	r^2	0.998	0.999	0.988	0.996	0.987	0.989	0.995	0.997
	Half life (min)	20.6	20.1	24.9	18.1	18.5	18.2	17.8	18.7

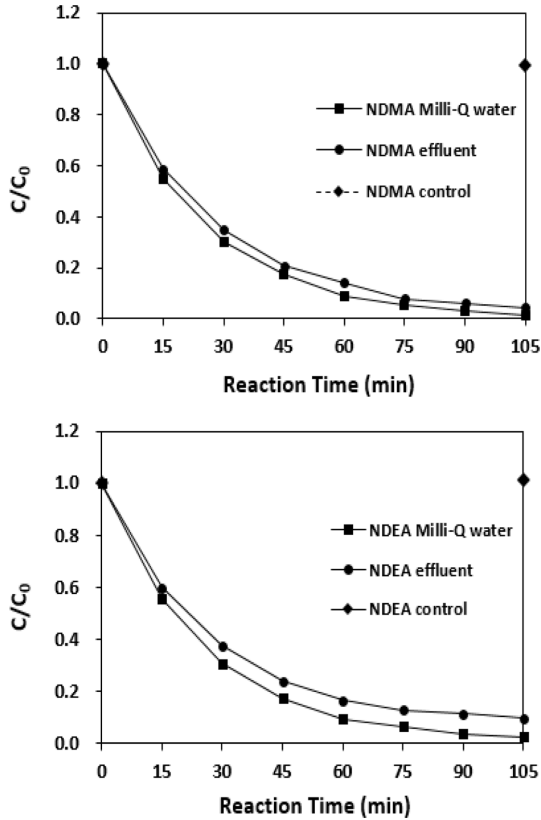


Fig. 6. Photodegradation of NDMA and NDEA (expressed as C/C_0 , spiking concentration: 200 ng/L) as a function of time.

균 조도는 0.00330 W/cm^2 로 측정되었다(Table 5). Milli-Q 정제수에 200 ng/L 농도로 첨가한 8종의 N-nitrosamines 반응속도상수는 $0.036\text{--}0.053 \text{ min}^{-1}$ 범위로 나타났으며, 평균 반응속도상수는 0.040 min^{-1} , 평균 반감기는 17.4 min으로 측정되었다. 방류수에 200 ng/L 농도로 첨가한 8종의 N-nitrosamines 반응속도상수는 $0.028\text{--}0.039 \text{ min}^{-1}$ 범위로 나타났으며, 평균 반응속도상수는 0.036 min^{-1} , 평균 반감기는 19.6 min으로 측정되었다. 8종의 N-nitrosamines의 매질에 따른 반응속도상수는 정제수 시료 대비 방류수 시료에서 평균 4% 낮았으며, 반감기는 약 13% 정도 증가하였다. 이는 방류수 시료 내 입자나 유기물이 광분해 속도에 영향을 미치는 것으로, 용액의 탁도가 증가할수록 빛의 투과도가 낮아지는 현상과 관련이 있는 것으로 판단된다. 이와 유사한 경향은 다른 연구 문헌에서도 보고된 바 있다. 인공 태양광(300W 제논 아크 램프, 1325 W/m^2)을 이용하여 TOC가 12.2 mg/L와 16.5 mg/L인 유출수에 N-nitrosamines를 첨가한 시료의 1차 반응속도를 측정된 결과, 유기물이 제거된 정제수에 첨가한 시료

보다 약 50% 낮은 것으로 나타났다.³⁹⁾ Milli-Q 정제수와 방류수에서 N-nitrosamines의 반응속도 변화는 구조에 따라 차이를 보였다. 반응속도가 10% 이내로 감소한 물질은 NMEA, NDPA, NPYR, NPIP, NDBA 5종이었으며, 약 14% 감소한 물질은 NDMA였다. 또한, 반응속도가 20% 이상 감소한 물질은 NDEA와 NMOR 이었다. 방류수 자체 농도로 태양광 분해 실험을 진행한 결과를 보면(Table 8), NDMA와 NDEA 모두 정제수 및 방류수에 일정 농도를 첨가한 시료들보다 반응속도가 느리다는 것을 확인할 수 있었다. 특히 NDEA는 NDMA에 비해 반응속도가 확연하게 느려지고 반감기도 증가한 것을 확인할 수 있었다. 방류수 시료는 반도체 산업단지 폐수처리 운영 상황 등 다양한 요인의 영향을 받기 때문에 어떤 요인이 주된 원인인지를 파악하기 어려운 부분이 있지만, 매질의 영향에서는 NDMA보다 NDEA가 더 강하게 영향을 받는다는 것을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구는 남한강 상류에 위치한 전자산업단지 방류수가 유입되는 인근 지천을 대상으로 2024년 동안 총 4회에 걸쳐 N-nitrosamines 8종의 농도를 조사하고, 자연 태양광에 의한 N-nitrosamines의 분해 거동을 규명하고자 수행되었으며, 그 결과는 다음과 같다.

N-nitrosamines 8종 중 검출된 항목은 5종(NDMA, NMEA, NDEA, NMOR, NDBA)이며 불검출 항목은 3종(NDPA, NPYR, NPIP)이었다. 전 지점에서 검출된 농도의 50% 이상이 NDMA와 NDEA였으며, 특히 S1과 S2 지점에서는 이들 물질이 전체 농도의 90% 이상을 차지하였다. 6월에 채수한 결과, S1 지점 대비 S3 지점까지의 N-nitrosamines 총합 농도 감소 비율은 76%로 나타났으며, 이는 동기간에 관찰된 PFAS 총합 농도 감소 비율인 13%와 비교할 때 현저히 높은 수치이다. 이러한 결과는 N-nitrosamines가 S3 지점까지 이동하는 동안 태양광에 의해 분해되었을 가능성을 시사한다.

N-nitrosamines의 자연 태양광 분해 실험은 복사 조도, 초기 농도, 그리고 매질의 특성에 따라 수행되었다. 본 연구는 방류수 시료를 여과한 후 자연 태양광을 이용하여 실험을 수행하였으므로, 온도 변화와 미생물 멸균을 통한 생분해 및 비활성화 등 N-nitrosamines 농도 감소에 영향을 미칠 수 있는 요인들이 충분히 제어되지 않은 한계가 있음을 명시한다. 자연 태양광의 복사 조도에 따른 N-nitrosamines의 분해 실험 결과, 태양광의 복사 조도가 가

장 낮은 11월에는 8종의 N-nitrosamines 반응속도상수는 0.018~0.025 min⁻¹ (평균 0.020 min⁻¹)로 나타났다. 반면, 복사 조도가 가장 높은 6월에는 반응속도상수가 0.042~0.053 min⁻¹ (평균 0.048 min⁻¹)로 측정되었다. 이는 태양광의 UVAB의 복사 조도가 증가함에 따라 반응속도상수는 약 2배로 증가하고, 평균 반감기가 약 2배 짧아지는 경향을 보여준다. 초기 농도에 따른 N-nitrosamines의 분해 실험 결과, 200 ng/L 8종의 N-nitrosamines 반응속도상수는 0.037~0.054 min⁻¹ (평균 0.044 min⁻¹), 500 ng/L 농도의 반응속도상수는 0.035~0.049 min⁻¹ (평균 0.038 min⁻¹), 1000 ng/L 농도의 반응속도상수는 0.033~0.042 min⁻¹ (평균 0.037 min⁻¹)로 나타났다. 8종의 N-nitrosamines 초기 농도가 증가할수록 반응속도상수가 점차 감소하는 경향을 확인할 수 있었다. 매질에 따른 N-nitrosamines의 분해 실험 결과, 방류수 시료에서의 반응속도상수는 정제수 시료에 비해 평균 4% 낮게 나타났으며, 이에 따라 방류수 시료의 반감기는 약 13% 증가하는 경향을 보였다.

자연 태양광에서 실시한 N-nitrosamines 분해 실험 결과는 기존 UV 기반 실험결과와 비슷한 경향을 보이며, 이에 따라 남한강 지천인 죽당천에서 N-nitrosamines 농도 변화에 영향을 미친 요인 중 하나가 태양광일 수 있다는 결론을 도출할 수 있다. 또한 다변화하는 산업환경에서 전자산업단지 방류수에 대한 실태조사가 미비한 상황으로, 전자산업단지 방류수가 주변 생태계에 미칠 영향을 고려할 때 지속적인 모니터링이 필요하다고 판단된다.

참고문헌

1. A. J. Gushgari, R. U. Halden, and A. K. Venkatesan, "Occurrence of N-nitrosamines in U.S. freshwater sediments near wastewater treatment plants", *Journal of Hazardous Materials*, **2017**, 323, 109-115.
2. 송원용, 장순웅, "UV공정을 이용한 NDMA 처리 통계적 최적화 연구", *Journal of Korean Society on Water Qualit*, **2009**, 25(1), 96-101.
3. 송원용, 장순웅, "고도산화공정(UV공정)을 이용한 NDMA의 효율적인 처리와 독성평가", *Journal of Korean Society on Water Qualit*, **2009**, 25(1), 90-95.
4. J. Nawrocki and P. Andrzejewski, "Nitrosamines and water", *Journal of Hazardous Materials*, **2011**, 189(1-2), 1-18.
5. 일본후생노동성, <http://www.mhlw.go.jp>, March 2020.
6. US Environmental protection agency, <http://www.epa.gov>, January 2017.

7. The California Department of Health Services, <http://www.cdph.ca.gov>, 2006.
8. W. A. Mitch, J. O. Sharp, R. R. Trussell, R. L. Valentine, L. Alvarez-Cohen, and D. L. Sedlak, "N-Nitrosodimethylamine (NDMA) as a drinking water contaminant: A review", *Environmental Engineering Science*, **2003**, 20(5), 389-404.
9. 환경부, "먹는물 수질감시항목 운영 등에 관한 고시", **2018**, 제2018-124호.
10. Health Canada, "Guidelines for Canadian Drinking Water Quality", **2011**.
11. 김경아, 노재순, 반재훈, 김창원, "하천수 및 상하수도처리 공정에서의 니트로사민류 조사", *Journal of Korean Society on Water Qualit*, **2010**, 26(3), 446-453.
12. 김경아, 손희중, 이상원, 류동춘, 권기원, "낙동강 수계에서의 Nitrosamines 검출 현황", *대한환경공공학회지*, **2014**, 36(1), 49-57.
13. 민기, 손아섭, 조강우, 홍성원, "상수 염소 처리 과정중에 형성되는 N-니트로소디메틸아민에 대한 이해:전구체의 특징, 경로와 경감", *상하수도학회지*, **2018**, 32(3), 279-289.
14. M. Sgroi, F. G. A. Vagliasindi, S. A. Snyder, and P. Roccaro, "N-Nitrosodimethylamine (NDMA) and its precursors in water and wastewater: A review on formation and removal", *Chemosphere*, **2018**, 191, 685-703.
15. W. Zhou, C. Chen, L. Lou, Q. Yang, and L. Zhu, "Formation potential of nine nitrosamines from corresponding secondary amines by chloramination", *Chemosphere*, **2014**, 95, 81-87.
16. F. Soltermann, M. Lee, S. Canonica, and U. V. Gunten, "Enhanced N-nitrosamine formation in pool water by UV irradiation of chlorinated secondary amines in the presence of monochloramine", *Water Research*, **2013**, 47(1), 79-90.
17. E. Bei, Y. Shu, S. Li, X. Liao, J. Wang, X. Zhang, C. Chen, and S. Krasner, "Occurrence of nitrosamines and their precursors in drinking water systems around mainland China", *Water Research*, **2016**, 98, 168-175.
18. M. J. Farre, S. Insa, W. Gernjak, L. Corominas, M. Celic, and V. Acuna, "N-Nitrosamines and their precursors in wastewater effluents from selected industries in Spain", *Journal of Hazardous Materials*, **2023**, 451, 131159.
19. D. M. West, Q. Wu, A. Donovan, H. Shi, Y. Ma, H. Jiang, and J. Wang, "N-nitrosamine formation by monochloramine, free chlorine, and peracetic acid disinfection with presence of amine precursors in drinking water system", *Chemosphere*, **2016**, 153, 521-527.
20. W. H. Chen, C. Y. Wang, and T. H. Huang, "Formation and fates of nitrosamines and their formation potentials from a surface water source to drinking water treatment

- plants in Southern Taiwan”, *Chemosphere*, **2016**, 161, 546-554.
21. 김종오, 이우범, 박수호, “상하수에서 N-Nitrosodimethylamine (NDMA) 발생 및 처리법 비교분석”, *한국물환경학회지*, **2014**, 30(1), 95-101.
 22. 박성천, 김종오, “상수원에서 N-Nitrosodimethylamine (NDMA) 발생과 처리법 고찰”, *한국수처리학회지*, **2009**, 17(3), 119-125.
 23. 민기, 손아섭, 조강우, 홍성원, “하수 중 N-nitrosodimethylamine 분포 및 라니티딘에 의한 이의 형성: 클로라민 처리 방법과 산화 전처리 영향”, *Journal of Korean Society on Water Environment*, **2022**, 36(1), 23-32.
 24. C. Wang, X. Zhang, J. Wang, S. Liu, C. Chen, and Y. Xie, “Effects of organic fractions on the formation and control of N-nitrosamine precursors during conventional drinking water treatment processes”, *Science of the Total Environment*, **2013**, 449, 295-301.
 25. C. C. Fan and T. F. Lin, “N-nitrosamines in drinking water and beer: Detection and risk assessment”, *Chemosphere*, **2018**, 200, 48-56.
 26. M. Asami, M. Oya, and K. Kosaka, “A nationwide survey of NDMA in raw and drinking water in Japan”, *Science of the Total Environment*, **2009**, 407(11), 3540-3545.
 27. J. W. A. Charrois, M. W. Arend, K. L. Froese, and S. E. Hrudey, “Detecting N-nitrosamines in drinking water at nanogram per liter levels using ammonia positive chemical ionization”, *Environmental Science & Technology*, **2004**, 38(18), 4835-4841.
 28. A. M. Tugulea, R. Aranda-Rodriguez, B. Jay, C. Kubwabo, and B. Koudjonou, “Emerging disinfection byproducts (NDMA, MX) in Canadian drinking water - a survey of fifteen distribution systems. Proceeding”, 13th Canadian National Drinking Water Conference, **2008**.
 29. 손보영, 이이내, 양미희, 박상민, 표희수, 이원석, 박주현, “나이트로스아민류의 국내 정수장 분포 특성 및 위험성 평가”, *상하수도학회지*, **2018**, 32(5), 389-398.
 30. M. Krauss, P. Longree, F. Dorusch, C. Ort, and J. Hollender, “Occurrence and removal of N-nitrosamines in wastewater treatment plants”, *Water Research*, **2009**, 43(17), 4381-4391.
 31. 윤우현, 이준호, 이현주, 이수원, 안재찬, 김복순, “GC-MS/MS를 이용한 한강수계 및 상수도계통에서 N-nitrosamines 조사”, *Journal of Korean Society on Water Environment*, **2016**, 32(5), 410-418.
 32. Z. Li, X. Liu, Z. Hung, S. Hu, J. Wang, Z. Qian, J. Feng, Q. Xian, and T. Gong, “Occurrence and ecological risk assessment of disinfection byproducts from chlorination of wastewater effluents in East China”, *Water Research*, **2019**, 157, 247-257.
 33. F. Breider, C. G. Aquillon, and U. V. Gunten, “A survey of industrial N-nitrosamine discharges in Switzerland”, *Journal of Hazardous Materials*, **2023**, 450, 131094.
 34. I. Abusallout and G. Hua, “Natural solar photolysis of total organic chlorine, bromine and iodine in water”, *Water Research*, **2016**, 92, 69-77.
 35. W. Q. Yuan, L. Chao, D. Ye, W. W. Long, H. Huang, and H. H. Ying, “Elimination of disinfection byproduct formation potential in reclaimed water during solar light irradiation”, *Water Research*, **2016**, 95, 260-267.
 36. A. Afzal, J. Kang, B. M. Choi, and H. J. Lim, “Degradation and fate of N-nitrosamines in water by UV photolysis”, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, **2016**, 52, 44-51.
 37. B. Xu, Z. Chen, F. Qi, J. Ma, and F. Wu, “Comparison of N-nitrosodiethylamine degradation in water by UV irradiation and UV/O₃: Efficiency, product and mechanism”, *Journal of Hazardous Materials*, **2010**, 179(1-3), 976-982.
 38. H. Mestankova, K. Schirmer, S. Canonica, and U. V. Gunten, “Development of mutagenicity during degradation of N-nitrosamines by advanced oxidation processes”, *Water Research*, **2014**, 66, 399-410.
 39. B. Chen, W. Lee, P. K. Westerhoff, S. W. Krasner, and P. Herckes, “Solar photolysis kinetics of disinfection byproducts”, *Water Research*, **2010**, 44(11), 3401-3409.
 40. S. W. Krasner, W. A. Mitch, D. L. McCurry, D. Hanigan, and P. Westerhoff, “Formation, precursors, control, and occurrence of nitrosamines in drinking water: A review”, *Water Research*, **2013**, 47(13), 4433-4450.
 41. Z. Chen, J. Fang, C. Fan, and C. Shang, “Oxidative degradation of N-Nitrosopyrrolidine by the ozone/UV process: Kinetics and pathways”, *Chemosphere*, **2016**, 150, 731-739.
 42. C. Liu, M. Zhang, H. Gao, L. Kong, S. Fan, L. Wang, H. Shao, M. Long, and X. Guo, “Cyclic coupling of photocatalysis and adsorption for completely safe removal of N-nitrosamines in water”, *Water Research*, **2022**, 209, 117904.
 43. C. Zhou, N. Gao, Y. Deng, W. Chu, W. Rong, and S. Zhou, “Factors affecting ultraviolet irradiation/hydrogen peroxide (UV/H₂O₂) degradation of mixed N-nitrosamines in water”, *Journal of Hazardous Materials*, **2012**, 231-232, 43-48.
 44. R. Xue, A. Donovan, H. Zhang, Y. MA, C. Adams, J. Yang, B. Hua, E. Innis, T. Eichholz, and H. Shi, “Simultaneous removal of ammonia and N-nitrosamine precursors from high ammonia water by zeolite and powdered activated carbon”, *Journal of Environmental*

- Sciences*, **2018**, 64, 82-91.
45. Q. WU, H. Shi, Y. Ma, C. Adams, H. Jiang, J. Wang, T. Eichholz, and T. Timmons, "Removal of N-nitrosamine precursors in drinking water system using adsorption methods", *Separation and Purification Technology*, **2015**, 156, 972-979.
 46. L. Gui, R. W. Gillham, and M. S. Odziemkowski, "Reduction of N-Nitrosodimethylamine with Granular Iron and Nickel-enhanced Iron. 1. Pathways and Kinetics", *Environmental Science & Technology*, **2000**, 34(16), 3489-3494.
 47. Q. Zhou, S. McCraven, J. Garcia, M. Gasca, T. A. Johnson, and W. E. Motzer, "Field evidence of biodegradation of N-Nitrosodimethylamine(NDMA) in groundwater with incidental and active recycled water recharge", *Water Research*, **2009**, 43(3), 793-805.
 48. W. Beita-Sandi, M. S. Ersan, H. Uzun, and T. Karanfil, "Removal of N-nitrosodimethylamine precursors with powdered activated carbon adsorption", *Water Research*, **2016**, 88, 711-718.
 49. M. H. Plumlee and M. Reinhard, "Photochemical Attenuation of N-Nitrosodimethylamine (NDMA) and other Nitrosamines in Surface Water", *Environmental Science & Technology*, **2007**, 41(17), 6170-6176.
 50. 이인자, 윤우현, 정관조, 조석주, "남한강수계에서 과불화화합물 분포 및 위해도 평가", *환경분석과 독성보건*, **2024**, 27(1), 29-38.
 51. 기상청, <https://www.kma.go.kr>, 2024.
 52. 남우경, 최일우, 김요용, 임한수, 김문정, 임채국, 김수현, 김태화, "북하천 수질특성 및 오염원분석을 통한 개선 방안", *한국환경분석학회지*, **2017**, 20(3), 174-182.
 53. 심예림, 이나희, 정찬혁, 허성구, 김상윤, 남기전, 유창규, "첨단 전자산업 폐수처리시설의 Water Digital Twin(I):e-ASM 모델 개발과 Digital Simulation 구현", *한국청정기술학회지*, **2022**, 28(1), 63-78.
 54. D. Gunnison, M. E. Zappi, C. Teeter, J. C. Pennington, and R. Bajpai, "Attenuation mechanisms of N-nitrosodimethylamine at an operating intercept and treat groundwater remediation system", *Journal of Hazardous Materials*, **2000**, 73(2), 179-197.
 55. 이민희, 이인자, 장현성, 조석주, "한강수계 내 니트로소아민류 실태조사", *대한환경공학회 추계학술대회 포스터발표*, **2024**, P-173.
 56. K. Li, K. Ricker, F. C. Tsai, C. J. Hsieh, G. Osborne, M. Sun, M. E. Marder, S. Elmore, R. Schmitz, and M. S. Sandy, "Estimated Cancer Risks Associated with Nitrosamine Contamination in Commonly Used Medications", *International Journal of Environmental Research and Public Health*, **2021**, 18(18), 9465.
 57. M. Stefan and J. R. Bolton, "N-nitrosodimethylamine (NDMA):Kinetic and product study", *Helvetica Chimica Acta*, **2002**, 85(5), 1416-1426.