

EI-GC/MS/MS를 이용한 니트로사민류의 수질분석

Determination of N-nitrosamines in Water by Gas Chromatography Coupled with Electron Impact Ionization Tandem Mass Spectrometry

이기창 · 박재형 · 이원태*[†]

Ki-chang Lee · Jae-hyung Park · Wontae Lee*[†]

경상북도보건환경연구원 · *금오공과대학교 토목환경공학부

Gyeongsangbuk-do Institute of Health and Environment

*Kumoh National Institute of Technology

(Received October 29, 2014; Revised November 13, 2014; Accepted November 19, 2014)

Abstract : This study assessed analysis of N-nitrosamines by separation, identification, and quantification using a gas chromatography (GC) mass spectrometer (MS) with electron impact (EI) mode. Samples were pretreated by a automated solid phase extraction (SPE) and a nitrogen concentration technique to detect low concentration ranges. The analysis results by EI-GC/MS (SIM) and EI-GC/MS/MS (MRM) on standard samples with no pretreatment exhibited similar results. On the other hand, the analysis of pretreated samples at low concentrations (i.e. ng/L levels) were not reliable with a EI-GC/MS due to the interferences from impurity peaks. The method detection limits of eight (8) N-nitrosamines by EI-GC/MS/MS analysis ranged from 0.76 to 2.09 ng/L, and the limits of quantification ranged from 2.41 to 6.65 ng/L. The precision and accuracy of the method were evaluated using spiked samples at concentrations of 10, 20 and 100 ng/L. The precision were 1.2~13.6%, and the accuracy were 80.4~121.8%. The R² of the calibration curves were greater than 0.999. The recovery rates for various environmental samples were evaluated with a surrogate material (NDPA-d₁₄) and ranged 86.2~122.3%. Thus, this method can be used to determine low (ng/L) levels of N-nitrosamines in water samples.

Key Words : N-Nitrosamines, Solid Phase Extraction, EI-GC/MS/MS, Method Detection Limit, Recovery

요약 : 본 연구는 electron impact-gas chromatography/mass spectrometer (EI-GC/MS)를 이용하여 N-nitrosamines 분석하는 방법의 분리성, 정성 및 정량적 유효성을 평가하였다. 극미량의 검출을 위해 시료전처리는 자동고상추출과 질소농축과정을 거쳐 수행하였다. 표준시료를 전처리 없이 EI-GC/MS (SIM)와 EI-GC/MS/MS (MRM)를 이용하여 직접 분석한 결과, 두 방법 모두 유사한 감응도를 보였다. 반면, 전처리한 표준시료를 EI-GC/MS로 분석한 경우 불순물 피크에 의한 간섭영향에 의해 낮은 ng/L 수준의 정량은 어려운 것으로 나타났다. 8종의 N-nitrosamines에 대한 EI-GC/MS/MS 분석결과, 방법검출한계 및 정량한계는 각각 0.76~2.09 ng/L, 2.41~6.65 ng/L 수준으로 기존 분석방법에 비하여 낮게 나타났다. 첨가농도 10, 20, 100 ng/L에 대한 실험에서 정밀도(1.2~13.6%)와 정확도(80.4~121.8%) 모두 만족하였으며, 검량선의 직선성에 대한 결정계수(R²)도 0.999 이상이었다. 환경시료에 대한 대체표준물질(NDPA-d₁₄)의 회수율도 86.2~122.3%을 나타내어, 본 연구에서 평가된 방법으로 N-nitrosamines의 정밀분석이 가능함을 검증하였다.

주제어 : 니트로사민, 자동고상추출, EI/GC/MS/MS, 방법검출한계, 회수율

1. 서론

정수 및 하수처리의 소독공정에서는 trihalomethanes (THMs), haloacetic acids (HAAs) 등과 같은 탄소계 소독부산물 이외에 질소계 소독부산물인 N-nitrosamines도 발생된다.¹⁻³⁾ N-nitrosamines에는 N-nitrosodimethylamine (NDMA), N-nitrosomethylethylamine (NMEA), N-nitrosopyrrolidine (NPYR), N-nitrosodiethylamine (NDEA), N-nitrosodipropylamine (NDPA), N-nitrosodi-n-butylamine (NDBA), N-nitrosopiperidine (NPIP), N-nitrosomorpholine (NMOR), N-nitrosodiphenylamine (NDPhA)의 9종이 포함되어 있다. N-nitrosamines에 대한 검출사례는 국내외 폐수, 지표수, 먹는물에서 여러 차례 보고되었으며,⁴⁻⁷⁾ 대부분의 물질이 인간에게 발암잠재가능성 있는 건강상 유해한 물질로 알려져 최근에 각국에서 규제물질로 지정하는

등 관심이 부각되고 있다.^{1-3,8)} 네덜란드는 먹는물 중 NDMA에 대한 임시 가이드라인 농도를 12 ng/L로 제시하고 있으며, 독일에서는 NDMA와 NMOR에 대한 가이드라인 농도를 각각 10 ng/L로 정하고 있다.⁴⁾ WHO와 캐나다는 먹는물 중 NDMA에 대한 가이드라인 농도를 각각 100, 40 ng/L로 설정하였다.⁹⁾ 최근 일본은 NDMA에 대해 WHO 가이드라인을 적용하고 있으며, 추후 수질기준마련을 위해 연구 항목으로 추가하기도 하였다.⁹⁾

일반적으로 NDMA는 염소 및 클로라민으로 소독한 먹는물에서 낮은 ng/L 수준의 극미량으로 존재할 수 있어 분석에 대한 높은 정확도와 회수율을 요구한다. N-nitrosamines에 대한 기기분석방법에는 크로마토그래피가 흔히 사용되며, 기기검출한계는 보통 낮은 µg/L 정도로 나타난다. 이 때문에 수환경에서 존재하는 ng/L 수준을 검출하기 위해서는

[†] Corresponding author E-mail: wtlee@kumoh.ac.kr Tel: 054-478-7636 Fax: 054-478-7859

반드시 추출을 통한 고농축과정이 필요하다. 일반적인 N-nitrosamines 추출방법으로는 액액추출(liquid-liquid extraction, LLE), 고상추출(solid phase extraction, SPE)법이 있으며, 최근에 SPME (Solid phase microextraction)를 이용한 방법도 많이 사용되고 있다. 이 중 SPME 방법은 시료 전처리부터 최종분석까지 자동화가 가능하다는 장점이 있지만, SPME 화이버(fiber) 종류에 따른 N-nitrosamines의 선택성이 높지 않고 무엇보다 농축배수를 높이기 위해 시료량을 늘이는데 한계가 있다. Grebel¹⁰⁾은 SPME와 GC/MS (CI mode)를 이용하여 N-nitrosamines를 분석한 결과 30~138 ng/L의 방법 검출한계를 달성했다고 보고하였는데, 이 범위는 실제 시료분석에 적용할 시험방법으로는 부족하다. 이에 반해 액액추출 및 고상추출법은 검출을 위해 시료량을 조절하거나 농축기를 이용하여 농축배수를 높일 수 있다는 장점이 있으며, 이 중 고상추출법이 정확도 및 정밀도를 고려하여 가장 많이 이용되고 있다. N-nitrosamines에 대한 기기분석은 Thermal Energy Analyzer (TEA), Nitrogen Chemiluminescence Detection (NCD), Nitrogen Phosphorus Detection (NPD), Mass Spectrometry (MS) 등의 검출기가 결합된 Gas Chromatography (GC)를 주로 이용해 왔다.¹¹⁾ N-nitrosamines는 분자량이 작아 Electron Impact (EI) mode로 Single MS (GC/MS)에 의해 분석되었을 경우 화학적 간섭효과가 나타날 가능성이 높기 때문에 Chemical Ionization (CI) mode에서 GC/MS 또는 GC/MS/MS를 이용하여 주로 많이 분석하며,^{4,11,12)} GC High Resolution Mass Spectrometry (GC/HRMS)를 이용하기도 한다.¹¹⁾ Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry (LC/MS/MS) 또한 N-nitrosamines 분석에 많이 적용되고 있으나,^{6,13,14)} 선택성이 GC/MS/MS 또는 GC/HRMS 방식에 비해 다소 떨어진다.¹¹⁾ EPA Method 521은 coconut charcoal cartridge EPA521을 이용한 SPE 추출방법과 GC/MS/MS로 N-nitrosamines를 분석하는 방법을 소개하고 있다. 기기분석 시스템은 시료다량주입장치(Large Volume Injection, LVI), Ion Trap Mass Spectrometry, CI mode(메탄올 또는 아세토니트릴 이용)를 포함하고 있다. 대부분의 연구결과에서 방법검출한계를 낮추기 위해 SPE 방법 및 LVI를 많이 이용하였고, 주로 CI mode에서 질량분석기를 이용하여 분석하였다.^{12,15)} 본 연구에서는 질량이온화 방식을 기존에 많이 사용하고 있는 CI가 아닌 EI mode 방식을 선택하여 N-nitrosamines를 분석하였다. N-nitrosamines 분석에 대한 높은 정밀도와 회수율을 위해 Automated SPE 장치를 이용하여 추출하였으며, 최종 분석은 GC/MS 및 GC/MS/MS로 수행하고 결과를 비교하였다. 또한, 시료 농축배수를 높여 방법검출한계 및 정량한계를 최대한 낮추고, N-nitrosamines의 분석감응도 및 정도보증, 수환경 시료에 대한 회수율을 분석하여 시험방법에 대한 유효성을 평가하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 시약 및 기구

Table 1. The properties of N-nitrosamines (USEPA)²⁾

Nitrosamine (Abbreviation)	Formula (Molecular weight, g/mol)	Standard US EPA cancer classification group	log Ko/w
N-nitrosodimethylamine (NDMA)	C ₂ H ₆ N ₂ O (74.082)	B2	-0.57
N-nitrosomethylethylamine (NMEA)	C ₃ H ₈ N ₂ O (88.108)	B2	0.04
N-nitrosodiethylamine (NDEA)	C ₄ H ₁₀ N ₂ O (102.135)	B2	0.48
N-nitroso-di-n-propylamine (NDPA)	C ₆ H ₁₄ N ₂ O (130.188)	B2	1.36
N-nitroso-di-n-butylamine (NDBA)	C ₈ H ₁₈ N ₂ O (158.241)	B2	2.63
N-nitroso-di-phenylamine (NDPhA)	C ₁₂ H ₁₀ N ₂ O (198.221)	B2	3.13
N-nitrosopyrrolidine (NPYR)	C ₄ H ₈ N ₂ O (100.1)	2B (IARC)	-0.19
N-nitrosopiperidine (NPIP)	C ₅ H ₁₀ N ₂ O (114.15)	B2	0.36
N-nitrosomorpholine (NMOR)	C ₄ H ₈ N ₂ O ₂ (116.12)	2B (IARC)	-0.44

N-nitrosamines 표준시약은 Supelco (USA)사에서 공급하는 9종 혼합품(2,000 µg/mL)을 이용하였다. 각 항목에 대한 주요 속성을 Table 1에 나타내었다. 환경시료에 대한 회수율 분석에는 대체표준물질(Surrogate)로서 N-Nitroso-di-n-propylamine-d₁₄ (NDPA-d₁₄, 98%, Cambridge Isotope Lab.)를 사용하였다. 정량은 내부표준법으로 하였으며, 내부표준물질(Internal Standard, IS)은 toluene-d₈ (99.5%, Cambridge Isotope Lab.)을 사용하였다. 시료 추출은 GC등급의 디클로로메탄(Merck, Germany)과 메탄올(Merck, Germany)을 이용하였으며, 정제수는 Milli-Q Integral 3 (18.2 MΩ·cm, Millipore, USA)으로 제조하여 사용하였다. 시료 전처리에 사용된 자동추출장치와 고상카트리지는 각각 Autotrace SPE Workstation (Caliper, USA), EPA Method 521. Resprep[®] (Restek, USA)를 사용하였다.

2.2. 표준시료 및 환경시료

N-nitrosamines 및 NDPA-d₁₄의 표준원액과 toluene-d₈의 표준원액은 표준시약을 각각 메탄올과 디클로로메탄에 녹여 40 mg/L 농도로 제조하였으며, 이는 MS/Scan 분석에 사용되었다. 전처리 없이 바로 기기분석을 위한 검량선용 표준시료는 N-nitrosamines와 NDPA-d₁₄의 표준원액을 디클로로메탄에 혼합하여, 바탕시료, 5, 20, 100 µg/L 농도로 제조하였다. 각 농도별로 분취한 1 mL에 농도가 1 mg/L인 toluene-d₈ 20 µL를 분석 전에 첨가하였다. 전처리를 위한 표준시료는 먼저 N-nitrosamines과 NDPA-d₁₄의 표준원액을 정제수에 녹여 농도 10 µg/L로 만든 다음, 이것을 정제수로 희석하여 바탕시료, 2, 10, 100 ng/L의 농도로 준비하였다. 시료의 추출 및 농축과정을 마친 후 최종농축시료 0.5 mL에 농도가 0.5 mg/L인 toluene-d₈ 20 µL를 첨가하였다.

Table 2. Water qualities of environmental samples tested

Parameter	TW1 ^{a)}	TW2	UW1 ^{b)}	UW2	RW1 ^{c)}	RW2	EF1 ^{d)}	EF2
pH	7.4	7.2	7.4	7.5	7.8	7.8	7.4	7.6
Turbidity, NTU	0.99	0.16	0.70	0.10	2.20	10.10	0.53	1.10
Alkalinity, mg/L as CaCO ₃	32	14	38	38	78	78	56	121
Hardness, mg/L as CaCO ₃	36.6	23.6	50.9	60.5	93.1	103.1	166.2	131.8
DOC, mg/L	1.02	0.88	0.33	0.85	1.62	3.94	4.00	5.11

^{a)} Tap water, ^{b)} Underground water, ^{c)} River water, ^{d)} Effluent

환경시료에 대한 회수율 평가를 위해 수돗물, 지하수, 하천수, 하수처리방류수 각 2개씩 총 8개의 시료를 이용하였다. 시료는 0.45 µm-membrane filter (Millipore, USA)로 여과하여 사용하였으며, 각 시료에 대한 주요 수질특성을 Table 2에 나타내었다.

2.3. 전처리방법

N-nitrosamines의 추출 및 농축은 SPE 방법을 이용하여 수행하였으며, 고농축을 위해 1,500 mL의 많은 시료량을 사용하였다. 검량선 및 정도보증(QA/QC)을 위한 시료는 N-nitrosamines와 NDPA-d₁₄를 혼합한 총 10종의 화합물에 대해 준비하였다. 실제 환경시료에 대한 회수율 시험은 NDPA-d₁₄만 첨가하여 수행하였다. 자동 SPE 장치인 Autotrace SPE Workstation (Caliper, USA)은 6개 시료를 동시에 추출할 수 있으며 수형과정은 다음과 같다. 먼저 디클로로메탄 5 mL, 메탄올 5 mL, 정제수 10 mL를 10 mL/min의 유속으로 칼럼을 순차적으로 안정화시킨다. 그 다음 시료 1,500 mL를 15 mL/min의 유속으로 칼럼에 통과시킨다. 시료 유입이 완료된 후 정제수 5 mL를 20 mL/min의 유속으로 칼럼을 세정한 후 20분 동안 공기로 건조시킨다. 마지막으로 디클로로메탄 10 mL를 이용하여 5 mL/min의 유속으로 추출한다. 추출된 용매 중 수분은 IPS 여지(Phase separators, Whatman, UK)를 통해 제거하였다. 이후 질소농축기(Scinco, Korea)로 잔류 용매량을 0.5 mL까지 농축하여 최종 농축배수가 3,000배가 되도록 하였다. 최종적으로 농축시료 0.5 mL에 내부표준물질인 toluene-d₈ 20 µL를 첨가한 후 교반기(Vortex Maxi MixII, Barnstead)로 수 초간 교반하여 기기분석용 시료로 사용하였다. N-nitrosamines의 정량은 GC 질량분석기(Bruker 300MS, USA)를 이용하여 내부표준법으로 분석하였다.

2.4. 기기분석

N-nitrosamines 분석은 Bruker 450-GC와 Burker 300 Triple-Quadrupole Mass Spectrometer (TQ MS)가 결합된 기기시스템을 이용하였다. 검출피크는 VF-5ms 칼럼(30 m 길이, 0.25 mm 내경, 1 µm 필름두께)을 이용하여 분리하였다. 칼럼유속은 1 mL/min로 하였고, 이동상 가스는 초고순도 헬륨을 이용하였다. 오븐온도설정은 초기온도 40°C에서 3분

동안 유지한 후 110°C까지 승온온도 5°C/min, 150°C까지 7°C/min, 250°C까지 10°C/min로 단계적으로 승온한 다음 최종 1분 유지하도록 하였다. 질량분석은 EI mode 조건에서 Electron energy, detector voltage, filament current 값을 각각 70 eV, 1,350 V, 50 µA로 설정하였다. EI-MS/MS (MRM) 분석에는 초고순도 아르곤 가스가 이용되었고, 가스압력을 1.5 mTorr로 하였다. 시료주입구는 Splitless mode로 설정하였으며, 주입량은 2 µL로 하였다. 용존유기탄소(Dissolved Organic Carbon)는 0.45 µm-membrane filter (Millipore, USA)로 시료를 여과한 후 TOC 분석기(Sievers 900, USA)를 이용하여 분석하였다. 알칼리도는 시료 100 mL에 0.02 N-H₂SO₄로 pH 4.5까지 적정하여 결정하였다. 나머지 항목들은 먹는물수질 공정시험기준에 따라 분석하였다.

2.5. 정도보증(QA/QC) 및 회수율

N-nitrosamines 분석방법의 유효성 검증은 정도보증(QA/QC)과 환경시료에 대한 회수율 평가를 통해 수행하였다. 방법검출한계(method detection limit, MDL)와 정량한계(limit of quantification, LOQ)는 각각 정량한계 부근의 시료 7개에 대한 98% 신뢰도에서 표준편차의 3.14, 10배로 산출하였다. 또한 정확도(Accuracy) 및 정밀도(Precision), 검량선의 직선성에 대한 결정계수가 평가되었다. 환경시료에 대한 N-nitrosamines의 회수율은 대체표준물질인 NDPA-d₁₄를 이용하여 분석하였으며, 식 (1)을 이용하여 산정하였다.

$$\text{Recovery (\%)} = \text{Ca/C} \times 100 \quad (1)$$

여기서, Ca는 표준농도를 첨가한 시료의 NDPA-d₁₄ 측정농도이며, C는 첨가한 NDPA-d₁₄ 표준농도를 말한다.

3. 결과 및 고찰

3.1. N-nitrosamines의 이온 스펙트럼

N-nitrosamines, NDPA-d₁₄, toluene-d₈에 대한 Scan 분석은 Quad1의 분자량을 40~200 범위에서 수행하였다. 그 결과, N-nitrosamines 중 NPYR은 NDPA와 머무름시간(Retention Time, RT)이 겹쳐서 나타났다. Library (NIST MS Search 2.0) 검색결과, NPYR의 대표적 이온분자량(m/z)은 41, 42, 100이며, NDPA는 43, 70, 130으로 나타났다. NPYR 및 NDPA의 대표적 이온분자량은 Scan mode로 분석한 TIC 피크의 스펙트럼에서 공존하였으며, 또한 NPYR과 NDPA의 고유 이온분자량(m/z)인 100, 130을 각각 확인한 결과 RT가 정확하게 겹치는 것을 알 수 있었다. 따라서, 본 연구에서는 이 중 NPYR은 QA/QC 평가에서 제외하도록 하였다.

N-nitrosamines, NDPA-d₁₄, toluene-d₈에 대한 검출피크를 library 검색한 결과 NDMA와 NMEA는 library의 스펙트럼 비율과 다소 차이가 있었으며, 나머지 항목들은 표준품 분석결과와 비슷하게 나타났다. SIM mode 분석을 위한 NDMA

Table 3. Acquisition data for SIM and MRM mode

Com- pounds	R,T (min)	SIM mode		MRM mode			CE ^(c) (eV)
		Selected ions (m/z)		PI ^(a) (m/z)	DI ^(b) (m/z)		
		Quan- ions	Quali- fiers		Quan- ions	Quali- fiers	
NDMA	10,08	74	42	74	74	44	5
Toluene-d ₈	10,94	98	100	98	98	70	10
NMEA	13,25	88	42	88	71	73	10
NDEA	15,94	102	56	102	102	85	5
NDPA-d ₁₄	21,43	78	144	144	126	50	10
NDPA	21,67	70	130	130	113	130	5
NMOR	21,81	56	116	116	56	86	10
NPIP	23,02	114	55	114	97	84	10
NDBA	26,10	84	57	84	84	56	15
NDPhA	31,90	169	168	169	169	168	10

^{a)} Parent ion, ^{b)} Daughter ion, ^{c)} Collision energy

의 선택이온(m/z)은 42, 74, toluene-d₈은 98, 100, NMEA는 42, 88, NDEA는 56, 102, NDPA-d₁₄는 78, 144, NDPA는 70, 130, NMOR은 56, 116, NPIP는 55, 144, NDBA는 57, 84, NDPhA는 168, 169를 각각 이용하였다.

MS/MS scan 분석을 위해 먼저 Quad1에서 사용한 대표적 선택이온 한 개를 정하였다. 그런 다음 Quad3의 최대 분자량을 각 항목의 Quad1 선택이온보다 1 정도 더 크게 하였다. 마지막으로 분석항목당 collision energy (V) 범위를 5~40 정도로 해서 총 8구간으로 나누어 분석하였다. 이렇게 각 collision energy에서 나타난 검출피크 감응도와 스펙트럼을 비교하여 최적의 이온 스펙트럼을 결정하였다. MS/MS scan 분석을 통해 선택된 NDMA의 PI는 74, DI는 44, 74, toluene-d₈의 PI는 98, DI는 70, 98, NMEA의 PI는 88, DI는 71, 73, NDEA의 PI는 102, DI는 85, 102, NDPA-d₁₄의 PI는 144, DI는 50, 126, NDPA의 PI는 130, DI는 113, 130, NMOR의 PI는 116, DI는 56, 86, NPIP의 PI는 114, DI는 84, 97, NDBA의 PI는 84, DI는 56, 84, NDPhA의 PI는 169, DI는 168, 169를 이용하였다. SIM 및 MRM mode 분석에 사용된 질량이온을 Table 3에 상세하게 요약하였다.

3.2. 농축방법 및 시료주입량에 대한 영향

SPE 방식으로 추출한 다음 질소농축기를 이용한 최종 농축방법으로서 잔류증발농축과 건조증발농축을 비교하였다. 잔류증발농축은 추출한 용매 10 mL를 완전히 건조될 때까지 농축하지 않고 최종적으로 0.5 mL가 남도록 하였으며, 이 방법을 이용한 N-nitrosamines 회수는 양호한 것으로 나타났다(Fig. 1(a)). 건조증발농축은 추출한 용매를 완전히 증발시킨 후 디클로로메탄 0.5 mL를 넣어 녹여내는 식으로 하였다. 농도 2~100 ng/L에 대한 분석결과 분자량 및 logK_{ow} 값이 상대적으로 높은 NDBA와 NDPhA만 회수되었으며, 특히 NDPhA는 잔류증발식으로 얻은 결과와 유사한 회수율을 보였다(Fig. 1(b)).

Split ratio는 검출피크 감응도와 분리에 많은 영향을 미치

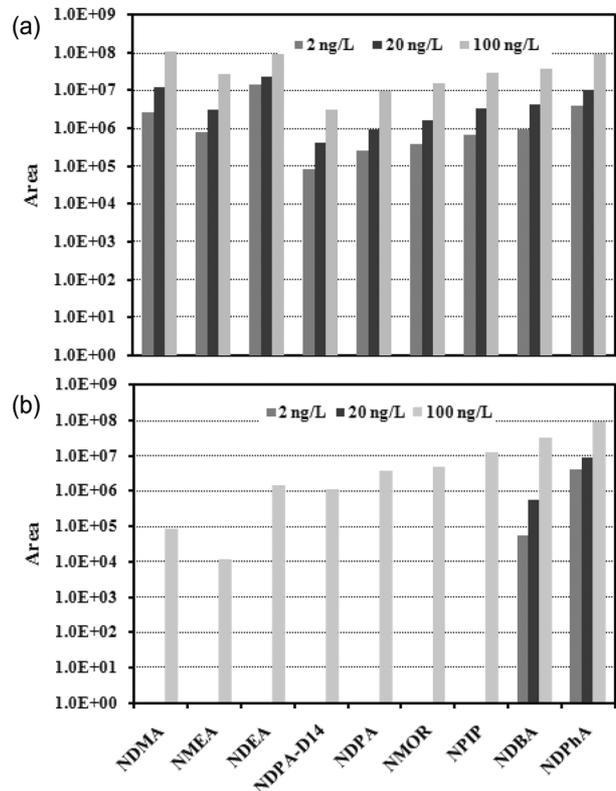


Fig. 1. Recovery of N-nitrosamines according to concentration methods: (a) residual evaporative concentration, (b) dry evaporative concentration.

며, 분석항목 및 GC 칼럼 특성에 따라 설정을 달리할 수도 있다. 일반적으로 시험항목에 대한 분석감응도가 좋은 경우 칼럼 오염도를 줄이기 위해 split mode로 많은 분석을 한다. 이에 반해 분석감응도가 낮은 물질의 경우에는 splitless mode로 설정하여 분석을 하는데, 이때 분석항목과 칼럼특성에 따라 피크의 꼬리꼬림(tailing)이 심해지거나 분리가 잘 안 되는 경우가 발생하기도 한다. 본 연구에서 VF-5ms (30 mm × 0.25 mm × 1 μm) 칼럼을 사용하여 splitless mode로 N-nitrosamines를 분석한 결과, 피크의 꼬리꼬림 및 분리성은 양호하였으며, 분석감응도는 split mode (ratio 1:5)에 비해 S/N (peak to peak)비가 3배 이상으로 높게 나타났다(Fig. 2).

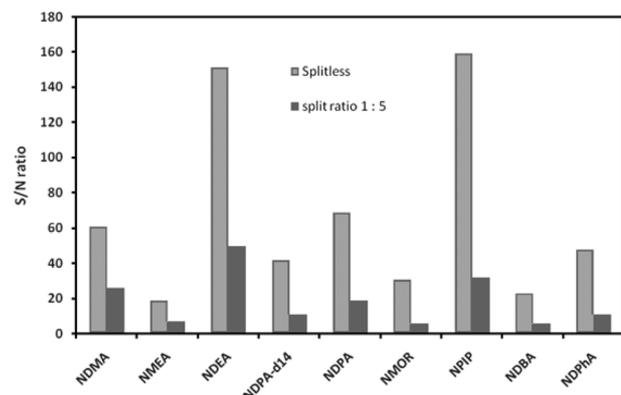


Fig. 2. Variation of analysis sensitivity according to split ratio.

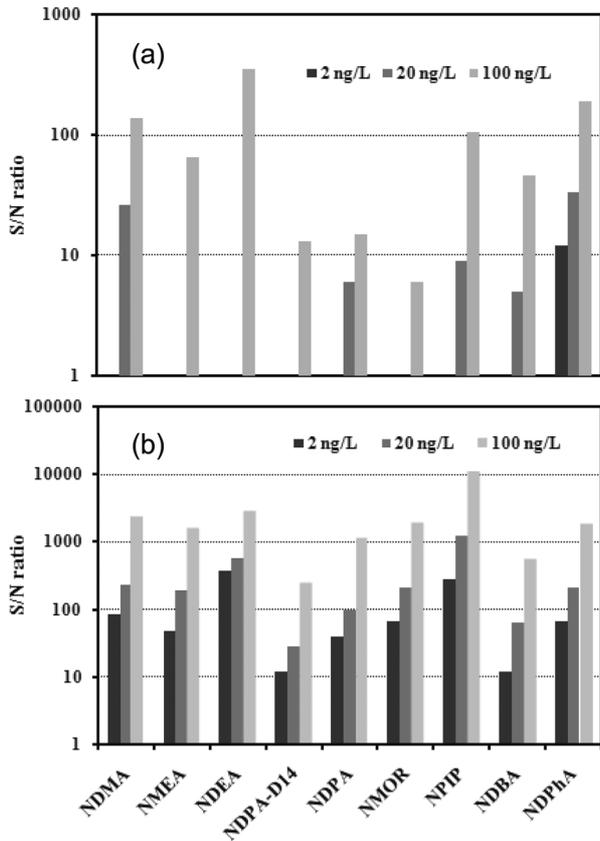


Fig. 3. Comparison of S/N ratio by SIM and MRM analysis with pretreatment: (a) SIM, (b) MRM.

3.3. SIM과 MRM 분석비교

전처리하지 않은 표준시료를 SIM 및 MRM mode로 분석한 결과, NDPA-d14를 포함한 총 10종 N-nitrosamines의 MDL은 각각 0.52~1.36 µg/L, 0.72~2.02 µg/L, LOQ는 각각 1.66~4.33 µg/L, 1.72~6.45 µg/L 범위로 항목마다 유사하게 나타났다. 정밀도는 각각 2.3~10.9%, 1.8~8.2%, 정확도는 각각 98.5~108.0%, 81.3~98.2% 이었으며, 검량선의 직선성에 대한 결정계수(R^2)는 0.99 이상으로 매우 양호하였다. 따라서, 표준시료를 전처리 없이 기기분석하는 경우에는 SIM과 MRM 분석의 큰 차이가 없어 어느 방법을 사용해도 용이한 것으로 나타났다. 하지만, 전처리 표준시료에 대한 SIM 및 MRM mode 분석결과는 크로마토그래프 형태가 매우 다르게 나타났다. SIM 분석은 크로마토그래프 baseline에 대한 노이즈 및 불순물 피크에 의한 간섭영향이 많이 나타나 낮은 ng/L 수준을 정량하기에는 어려움이 있었다. N-nitrosamines의 농도 100 ng/L에 대해서는 정성 및 정량분석이 모든 항목에서 가능하였지만, 농도 20 ng/L에 대해서는 5개 항목, 농도 2 ng/L은 오직 NDPhA만 S/N비와 선택이온 스펙트럼 비율을 만족시켜 정량분석이 가능한 것으로 나타났다(Fig. 3(a)). 이에 반해 MRM 분석에서는 불순물 피크에 의한 간섭영향이 적었으며, 가장 낮은 농도 2 ng/L에서도 정성 및 정량을 만족시키는 충분한 S/N비를 얻을 수 있었다(Fig. 3(b)). 따

라서, 전처리 시료에 대한 낮은 ng/L 수준의 정량분석 방법으로는 MRM 분석이 적절한 것으로 나타났다.

3.4. 정도보증(QA/QC) 및 회수율

수중에 낮은 ng/L 수준의 극미량으로 존재하는 N-nitrosamines를 분석하기 위해서는 추출 및 농축에 대한 전처리 과정이 반드시 필요하다. 이러한 전처리 과정을 거친 시료 분석에는 MRM mode 분석이 적절한 것으로 나타났다. 대부분의 항목들이 분석감응도와 정량에 만족되었으나 이 중 NDEA는 간섭으로 인해 정량하는데 많은 영향을 받았다. 바탕시료 분석에서 RT가 겹쳐서 NDEA로 인식된 매우 큰 피크를 Daughter Ion (DI) 스펙트럼 비율로 비교하여 정성한 결과 NDEA는 아닌 것으로 나타났다. 바탕시료에서는 DI (m/z) 102만 100% 존재하였으며, 표준시료 100 ng/L에서는 DI (m/z) 82 및 102에 대한 비율이 각각 25%, 100%로 나타났다. 또한 NDEA에 대한 검량선의 결정계수(R^2)는 0.901 정도로 낮았고, 농도 10, 20, 100 ng/L에 대한 정확도 범위가 40.7~172.4%로서 분석방법 신뢰도 측면에서 부적절하게 나타났다. 따라서, 총 10종의 N-nitrosamines 중 NPYR과 NDEA를 제외한 나머지 8종 항목들에 대한 MDL과 LOQ는 각각 0.76~2.09 ng/L, 2.41~6.65 ng/L로 매우 낮게 분석되었다. 기존 보고된 N-nitrosamines의 낮은 MDL 범위는 0.1~1.78 ng/L 수준이며 SPE와 PCI-GC/MS/MS 또는 GC/HRMS를 이용한 분석결과들이다.^{4,11,17,18)} 본 연구는 기존 EI mode에서의 분석결과보다는 더 낮은 MDL 농도를 도출하였고, EI-GC/MS/MS를 이용하여 PCI-GC/MS/MS와 유사한 분석결과를 얻었다는 점에서 매우 장점이 있다(Table 4). N-nitrosamines 농도 10, 20, 100 ng/L에 대한 정밀도는 1.4~

Table 4. MDL of various N-nitrosamines analysis methods

Number of N-nitrosamines	MDL (ng/L)	Methods used	References
Eight	0.1~1.0	PCI-GC/MS/MS with SPE	Yoon et al. ⁴⁾
Nine	0.1~1.7	GC/HRMS with automated SPE	Planas et al. ¹¹⁾
Eight	0.4~1.3	PCI-GC/MS with SPE	Charrois et al. ¹⁶⁾
Seven	0.26~0.66	EPA method 521	Munch and Bassett ¹⁷⁾
Eight	0.78~1.78	PCI-GC/MS/MS with SPE	Cheng et al. ¹⁸⁾
Five	5~20	PCI-GC/MS with SPE	Farré et al. ¹⁹⁾
Seven	30~138	PCI-GC/MS with SPME	Grebel et al. ¹⁰⁾
Nine	0.1~3.3	LC/MS/MS with SPE	Krauss and Hollender ²⁰⁾
Six	2~24	LC/MS/MS with SPE	Plumlee et al. ¹³⁾
Nine	2.5~46.3	EI-GC/MS with SPE	Kim et al. ⁷⁾
Eight	5~10	EI-GC/MS/MS with SPE	Fujioka et al. ¹⁾
Eight	0.76~2.09	EI-GC/MS/MS with automated SPE	This study

13.6%, 1.2~3.4%, 1.6~4.3%, 정확도는 각각 80.4~98.7%, 105.3~121.8%, 103.3~118.7%, 검량선의 직선성에 대한 결정계수는 0.999 이상으로 매우 양호하게 나타났다.

환경시료인 수돗물, 지하수, 하천수, 하수처리방류수의 각 시료에 NDPA-d₁₄을 50 ng/L로 첨가하여 회수율을 분석하였다. NDPA-d₁₄의 평균농도범위가 43.1~61.2 ng/L로서 모든 시료에 대한 회수율이 86.2~122.3% 범위로 적합하게 나타나, 본 방법은 수환경시료 중 N-nitrosamines 분석에 대해 유효한 분석법인 것으로 판단된다. 수질분석의 경우 EI-GC/MS 기기시스템을 이용하는 분석항목들이 대부분이어서 CI mode 기능을 갖춘 경우가 드물다. 따라서, 본 방법은 CI mode로 분석시 요구되는 기기시스템 및 이온화가스가 불필요하여 N-nitrosamines 분석을 보다 용이하게 할 수 있다는 장점이 있다.

4. 결론

자동 SPE와 EI-GC/MS/MS를 이용하여 N-nitrosamines의 수질분석방법을 확립하고 대체표준물질(NDPA-d₁₄)과 내부표준물질(toluene-d₈)로 분석법의 유효성에 대해 평가한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 시료 농축방법은 N-nitrosamines의 회수율에 큰 영향을 주었으며, 잔류증발식 농축방법이 적합하였다.
- 2) 전처리를 하지 않은 시료는 SIM과 MRM mode에 관계없이 분석결과가 유사하게 나타났지만, 전처리를 한 시료는 SIM mode에서 불순물 피크에 의한 간섭영향이 크게 나타나 낮은 ng/L 수준의 미량분석이 어려웠다.
- 3) 전처리 시료에 대해 MRM mode 분석을 이용하여 정도보증을 한 결과, MDL 0.76~2.09 ng/L, LOQ 2.41~6.65 ng/L, 정밀도 1.2~13.6%, 정확도 80.4~121.8%가 달성되었으며, 검량선의 직선성에 대한 결정계수(R²)도 0.999 이상으로 매우 높았다.
- 4) 본 분석방법의 환경시료에 대한 회수율이 86.2~122.3% 범위로 유효함에 따라 환경시료 중 N-nitrosamines를 분석하는데 적합한 방법인 것으로 사료된다.

Acknowledgement

본 연구는 경상북도의 지원과 한국건설기술연구원 주요사업(14주요-임무) 마이크로그리드 물 재이용 기술 개발(2014-0020-1-1), 중소기업청의 기술혁신개발사업(S2092789 먹는 물 중의 미량오염물질 제어 및 모니터링 연구)의 일환으로 수행되었습니다.

KSEE

References

1. Fujioka, T., Nghiem, L. D., Khan, S. J., McDonald, J. A., Poussade, Y. and Drewes, J. E., "Effects of feed solution characteristics on the rejection of N-nitrosamines by reverse osmosis membranes," *J. Membr. Sci.*, **409-410**, 66~74(2012).
2. Nawrocki, J. and Andrzejewski, P., "Nitrosamines and water," *J. Hazard. Mater.*, **189**, 1~18(2011).
3. Lee, W. T., Westerhoff, P. and Croue, J. P., "Dissolved Organic Nitrogen as a Precursor for Chloroform, Dichloroacetonitrile, N-Nitrosodimethylamine, and Trichloronitromethane," *Environ. Sci. Technol.*, **41**, 5485~5490(2007).
4. Yoon, S., Nakada, N. and Tanaka, H., "A new method for quantifying N-nitrosamines in wastewater samples by gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry," *Talanta*, **97**, 256~261(2012).
5. 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).
6. Krauss, M., Longree, P., Dorusch, F., Ort, C. and Hollender, J., "Occurrence and removal of N-nitrosamines in wastewater treatment plants," *Water Res.*, **43**, 4381~4391(2009).
7. Kim, G., Roh, J., Bin, J. and Kim, C., "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).
8. Mhlongo, S. H., Mamba, B. B. and Krause, R. W., "Monitoring the prevalence of nitrosamines in South African waters and their removal using cyclodextrin polyurethanes," *Phys. Chem. Earth*, **34**, 819~824(2009).
9. Huy, N. V., Murakami, M., Sakai, H., Oguma, K., Kosaka, K., Asami, M. and Takizawa, S., "Occurrence and formation potential of N-nitrosodimethylamine in ground water and river water in Tokyo," *Water Res.*, **45**, 3369~3377(2011).
10. Grebel, J. E., Young, C. C. and Suffet, I. H., "Solid-phase microextraction of N-nitrosamines," *J. Chromatogr. A.*, **1117**, 11~18(2006).
11. Planas, C., Palacios, Ó., Ventura, F., Rivera, J. and Caixach, J., "Analysis of nitrosamines in water by automated SPE and isotope dilution GC/HRMS-Occurrence in the different steps of a drinking water treatment plant, and in chlorinated samples from a reservoir and a sewage treatment plant effluent," *Talanta*, **76**, 906~913(2008).
12. Lee, C., Lee, Y., Schmidt, C., Yoon, J. and Gunten, V. V., "Oxidation of suspected N-nitrosodimethylamine (NDMA) precursors by ferrate(VI): kinetics and effect on the NDMA formation potential of natural waters," *Water Res.*, **42**, 433~441(2008).
13. Plumlee, M. H., López-Mesas, M., Heidberger, 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).
14. Oya, M., Kosaka, K., Asami, M. and Kunikane, S., "Formation of N-nitrosodimethylamine (NDMA) by ozonation of

- dyes and related compounds,” *Chemosphere*, **73**, 1724~1730 (2008).
15. Charrois, J. W. A. and Hrudey, S. E., “Breakpoint chlorination and free chlorine contact time: Implications for drinking water N-nitrosodimethylamine concentrations,” *Water Res.*, **41**, 674~682(2007).
 16. Charrois, J. W. A., Arend, M. W., Froese, K. L. and Hrudey, S. E., “Detecting N-nitrosamines in drinking water at nanogram per liter levels using ammonia positive chemical ionization,” *Environ. Sci. Technol.*, **38**(18), 4835~4841(2004).
 17. Munch, J. W. and Bassett, M. V., “Method development for the analysis of N-nitrosodimethylamine and other N-nitrosamines in drinking water at low nanogram/liter concentrations using solid-phase extraction and gas chromatography with chemical ionization tandem mass spectrometry,” *J. AOAC Int.*, **89**(2), 486~497(2006).
 18. Cheng, R. C., Hwang, C. J., Andrews-Tate, C., Yingbo, G., Carr, S. and Suffet, I. H., “Alternative methods for the analysis of NDMA and other nitrosamines in water,” *JAWWA.*, **98**(12), 82~96(2006).
 19. Farré, M. J., Reungoat, J., Argaud, F. X., Rattier, M., Keller, J. and Gernjak, W., “Fate of N-nitrosodimethylamine, trihalomethane and haloacetic acid precursors in tertiary treatment including biofiltration,” *Water Res.*, **45**, 5695~5704(2011).
 20. Krauss, M. and Hollender, J., “Analysis of nitrosamines in wastewater: exploring the trace level quantification capabilities of a hybrid linear ion trap/orbitrap mass spectrometer,” *Anal. Chem.*, **80**, 834~842(2008).