

GC-MS/MS를 이용한 한강수계 및 상수도계통에서 *N*-nitrosamines 조사

윤우현[†] · 이준호* · 이현주 · 이수원 · 안재찬 · 김복순

서울특별시 서울물연구원
*서울특별시 뚝도아리수정수센터

Investigation of *N*-nitrosamines using GC-MS/MS in Han-river Water Supply Systems

Woo-hyun Yoon[†] · Jun-ho Lee* · Hyun-ju Lee · Su-won Lee · Jae-chan Ahn · Bog-soon Kim

Seoul Water Institute, Seoul Metropolitan Government

*Ttukdo Arisu Water Purification Center, Seoul Metropolitan Government

(Received 28 April 2016, Revised 28 August 2016, Accepted 2 September 2016)

Abstract

This study was conducted to improve the analysis method used for *N*-nitrosamines and to investigate the occurrences of *N*-nitrosamines in tributaries of the Han-river, intake stations, water treatment plants and tap water used within the city of Seoul. The samples were pretreated through a solid phase extraction and analyzed using a gas chromatography tandem mass spectrometer (GC-MS/MS). The GC-MS/MS in CI mode was compared with the GC-MS/MS in EI mode by the method detection limits (MDLs). MDLs by GC-CI/MS/MS and GC-EI/MS/MS were 0.2 ~ 1.1 ng/L and 0.2 ~ 1.4 ng/L, respectively. Samples were collected from ten tributaries of the Han-river (T1 ~ T10), six intake stations (I1 ~ I6), six water treatment plants (P1 ~ P6) and 25 taps in Seoul city. The maximum levels of *N*-nitrosodimethylamine (NDMA) were 0.013 µg/L, 0.008 µg/L, 0.006 µg/L and 0.002 µg/L in tributary water, raw water, finished water and tap water samples, respectively. Detected levels were much lower than 0.1 µg/L corresponding to the guideline value of WHO.

Key words : Drinking water, GC-MS/MS, NDMA, *N*-nitrosamines, Tap water

1. Introduction

N-nitrosamines는 주로 베이컨, 소세지, 햄, 맥주 등의 식품과 고무, 농약, 화장품, 세제 등 우리가 쉽게 접하는 물품에서 검출되고 있는 물질로서, 현재 300여종이 알려져 있으며 약 90% 이상이 동물실험 결과 암을 일으키는 것으로 보고되고 있다(Ikeda and Migliorese, 1990; Jo et al., 2010; Planas et al., 2008).

물 환경에서는 1989년 캐나다 온타리오 주에서 정수처리 과정 중 소독부산물로 처음 검출되었으며, 1998년 캘리포니아 새크라멘토 시에서 *N*-nitrosamines의 일종인 *N*-nitrosodimethylamine (NDMA)가 정수에서 약 0.15 µg/L 농도로 검출되었다(CalEPA, 2011). 그리하여 미국 환경보호청(United States Environmental Protection Agency, EPA)은 인간에게 암을 유발할 가능성이 있는 물질인 B2 등급으로 간주하고, 먹는물에서 백만분의 일의 확률로 암을 유발할 수 있는 농

도로(10^{-6} Cancer Risk Level) 0.7 ng/L을 제시하였으며, WHO와 캐나다 등 여러 나라에서 가이드라인을 설정하여 관리하게 되었다(Kim et al., 2010; Lee et al., 2014). 식품, 소비재 물품뿐만 아니라 수돗물에서도 검출됨에 따라 많은 연구자들은 수돗물을 생산하기 위한 원료부터 소비되기까지의 전과정에서 *N*-nitrosamines의 농도 및 생성기작, 제거 방법 등에 대해 연구를 진행하게 되었다(Nawrocki and Andrzejewski, 2011).

일반적으로 물속에 미량으로 존재하는 *N*-nitrosamines의 농도를 측정하기 위해 전처리 방법으로 시료를 정제·농축한 후 기기분석을 한다. 전처리방법에는 고체상추출(Solid Phase Extraction, SPE)법, 액·액추출(Liquid-Liquid Extraction, LLE)법, 미량고체상추출(Solid Phase Micro Extraction, SPME)법 등이 보고되고 있으며, 분석기기로는 GC-MS, GC-MS/MS, GC-HRMS, LC-MS/MS 등 다양한 기기가 사용되고 있어 각각의 검출한계, 정량한계도 다양하다(Pozzi et al., 2011).

공식적인 분석법으로는 2004년에 출판된 EPA method 521 (Munch and Bassett, 2004)이 있으며, 이는 coconut charcoal이 충전된 cartridge를 이용하여 SPE법으로 전처리하고 화학이온화(Chemical Ionization, CI)방법으로 이온화시키는 GC-CI/MS/MS로 분석하는 시험법이다. 이전 연구자들은 전자이온화(Electron Ionization, EI)법으로 이온화시키는 방법의 GC-MS가 *N*-nitrosamines를 분석하기에 감도

[†] To whom correspondence should be addressed.
whyoon@seoul.go.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

가 낮아서 GC-CI/MS/MS를 사용하였다(Sannino and Bolzoni, 2013; Yoon et al., 2012). 하지만 주로 물을 분석하는 기관에서는 CI방법보다 EI방법의 GC-MS를 많이 사용하고 있으며 최근에는 분석 장비의 기술 발달로 인하여 GC-EI/MS/MS로 분석하는 연구도 보고되고 있다(Lee et al., 2014; McDonald et al., 2012).

따라서 본 연구에서는 한강수계에서의 지천, 원수, 정수 및 수돗물에 대한 N-nitrosamines 8종의 분포 실태를 파악하고자 GC-CI/MS/MS와 GC-EI/MS/MS를 이용하여 장비간의 분석능력을 평가하였으며, 이를 통해 보다 정확한 N-nitrosamines의 농도를 파악하고자 하였다.

2. Materials and Methods

2.1. 시료 채수

한강으로 유입되는 지천과 원수, 정수에 대해 2014년 1~8월까지 채수를 하였다. 지천은 T1부터 T10까지 10지점으로 6회 채수하였으며, 원수 I1~I6, 정수 P1~P6으로 6지점씩 7회 채수하였다. 자세한 채수 지점은 Fig. 1과 같다.

또한 정수센터(P1~P6)에서 생산한 수돗물은 서울시 25개 자치구에 공급이 되며 각 자치구별 시료 1점씩을 2015년 10월에 채수하여 분석하였다. 채수용기는 미리 티오황산나트륨 약 100 mg을 넣은 1 L 갈색유리병을 사용하였으며, 분석 전까지 4°C에서 냉장보관 하였다.

2.2. 시약 및 기구

실험에 사용한 표준물질은 시중에 시판되는 AccuStandard (USA)사의 N-nitrosamines 9종(NDMA, N-nitrosomethylethylamine (NMEA), N-nitrosodiethylamine (NDEA), N-nitrosodipropylamine (NDPA), N-nitrosomorpholine (NMOR), N-nitrosopyrrolidine (NPYR), N-nitrosopiperidine (NPIP), N-nitrosodi-n-butylamine (NDBA), N-nitrosodiphenylamine (NDPhA))의 혼합원액 2.0 mg/mL (in dichloromethane)를 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 AccuStandard (USA)사의 제

품을 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 용매인 디클로로메탄과 메탄올은 J. T. Baker (USA)사의 HPLC 용 시약을 사용하였으며, 정제수는 순수제조장치(ELGA PureLAB, UK)로 정제된 물을 사용하였다. 시료의 전처리에 사용된 자동고체상추출장치는 autotrace SPE workstation (Thermo, USA)를 사용하였으며, SPE 카트리지는 activated coconut carbon 2 g이 충전된 Enviro Clean EU521 (UCT, USA)를 사용하였다. 질소농축기는 EYELA MG-2200 (Tokyo rikakikai Co. Ltd, Japan)을 사용하였다.

2.3. 표준용액 조제

N-nitrosamines 표준물질과 내부표준물질은 각각의 보관방법에 따라 보관 후 사용 시 개봉하여 사용하였다. 2.0 mg/mL 농도의 N-nitrosamines은 디클로로메탄에 희석하여 20 mg/L 농도로 조제하였으며, 이를 다시 메탄올에 희석하여 0.1 mg/L 농도로 조제하였다. 내부표준물질은 각각 메탄올에 희석하여 10 mg/L 농도로 조제하였다. 검정곡선을 작성하기 위해 미리 티오황산나트륨을 넣은 갈색유리병에 정제수 500 mL를 넣고 0.1 mg/L의 N-nitrosamines를 각각 0.001, 0.002, 0.005, 0.010, 0.020, 0.040 µg/L 농도가 되게 주입하였으며, 내부표준물질인 NDMA-d₆는 0.020 µg/L, NDPA-d₁₄는 0.040 µg/L 농도가 되도록 주입한 후 시료와 동일한 방법으로 전처리하였다.

2.4. 전처리 방법

채수된 시료는 입자상 물질을 제거하기 위해 직경 47 mm의 GF/C 여지(Whatman, UK)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-nitrosamines을 추출하기 위해 EPA method 521 (Munch and Bassett, 2004)을 참조하여 SPE법으로 전처리하였다. Activated coconut carbon 이 충전된 SPE 카트리지에 디클로로메탄 3 mL씩 2회, 메

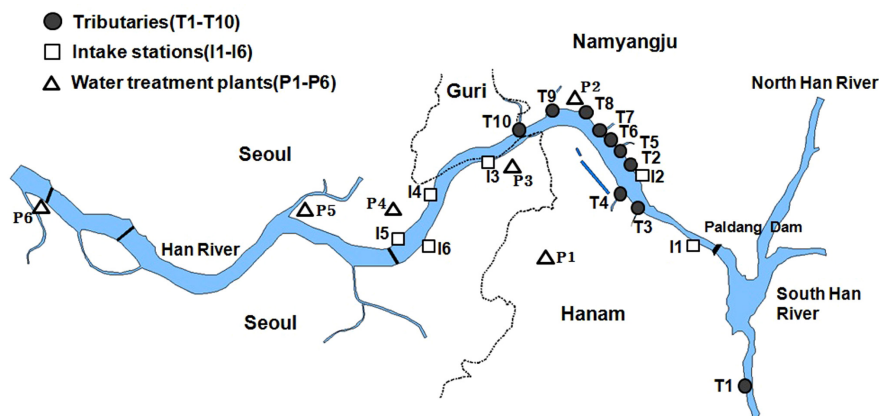


Fig. 1. Locations of sampling in Han-river basin.

탄을 3 mL씩 2회 주입 후 정제수 3 mL씩 5회 주입하여 세척 및 활성화하였다. 그 후 시료 500 mL을 8 mL/min 유속으로 주입하였으며, 15분간 질소가스로 건조시켰다. 건조된 SPE 카트리지는 디클로로메탄으로 5 mL, 3 mL, 3 mL씩 순차적으로 주입하여 목적성분을 추출하였다. 추출된 용매에 존재하는 수분은 2~3 g 정도의 무수황산나트륨을 넣어 제거하고, 농축을 위해 눈금이 있는 유리제 코니칼 용기에 옮겨 넣었으며, 기존 용기는 디클로로메탄으로 여러번 세척하여 코니칼 용기에 더하였다. 질소농축기를 사용하여 시료가 1 mL 남을 때까지 농축한 후 시험용액으로 하였다.

2.5. 기기 분석

N-nitrosamines 분석에는 CI mode와 EI mode의 GC-MS/MS를 사용하였다. CI mode의 장비는 large volume injector를 장착한 Varian 450-GC와 ion trap 질량 분석기인 Varian 240-MS를 사용하였으며, EI mode 장비는 Agilent 7890B GC와 triple quadrupole 질량 분석기인 Agilent 7000C를 사용하였다. 목적성분들은 Agilent사의 DB-624 컬럼을 사용하여 분리 및 검출하였으며, 유속은 1.2 mL/min로 설정하였다. 시료 주입량은 CI mode가 8 μ L로서 EI mode의 2 μ L보다 4배 많게 주입되었으며, 다량의 시료를 주입함으로써 목적성분과 불순물을 분리하고자 여러 단계의 승온조건

Table 1. Analysis parameter of GC-CI/MS/MS

Parameters	Varian GC-CI/MS/MS conditions
Column	DB-624 (60 m \times 0.32 mm \times 1.8 μ m)
Flow rate	He at 1.2 mL/min
Inj. volume	8 μ L
Inj. temp.	37°C for 0.5 min to 250°C at 200 °C/min for 33 min
Inj. split vent	Initial split on at 10 : 1 split off at 0.45 min split on at 2.5 min, 100 : 1
Oven	37°C, hold 4 min to 100°C at 20°C/min, hold 2 min to 140°C at 10°C/min, hold 2 min to 160°C at 2°C/min, hold 6 min to 250°C at 40°C/min, hold 1.6 min
Ionization mode	Positive chemical ionization
CI reagent	Methanol

Table 2. Analysis parameter of GC-EI/MS/MS

Parameters	Agilent GC-EI/MS/MS conditions
Column	DB-624 (60 m \times 0.32 mm \times 1.8 μ m)
Flow rate	He at 1.2 mL/min
Inj. volume	2 μ L
Inj. temp.	230°C
Inlet mode	Splitless
Oven	40°C, hold 3 min to 230°C at 15°C/min, hold 5.33 min
Transferline temp.	250°C
Ion source temp.	250°C
Ionization mode	Electron ionization
Acquisition mode	MRM (Multiple reaction monitoring)

으로 설정하게 되었다. 그 외 각 장비별 분석조건은 Table 1과 Table 2에 나타내었다.

3. Results and Discussion

3.1. *N*-nitrosamines 분석

정제수 500 mL에 표준물질을 넣고 전처리방법과 동일하게 전처리한 후 GC-CI/MS/MS와 GC-EI/MS/MS로 분석하였으며 각 분석기기 별 크로마토그램은 Fig. 2와 같다. 동일한 컬럼을 사용하였기 때문에 물질별 검출순서는 같았으며 NDMA-d₆와 NDMA는 머무름 시간이 거의 일치하여 하나의 peak로 나타났지만 나머지 7종은 잘 분리되었다. 바탕시험의 경우 내부표준물질 외 NMOR의 peak가 정량한계 이하로 검출되었으며, 검출원인은 밝혀내지 못하였다.

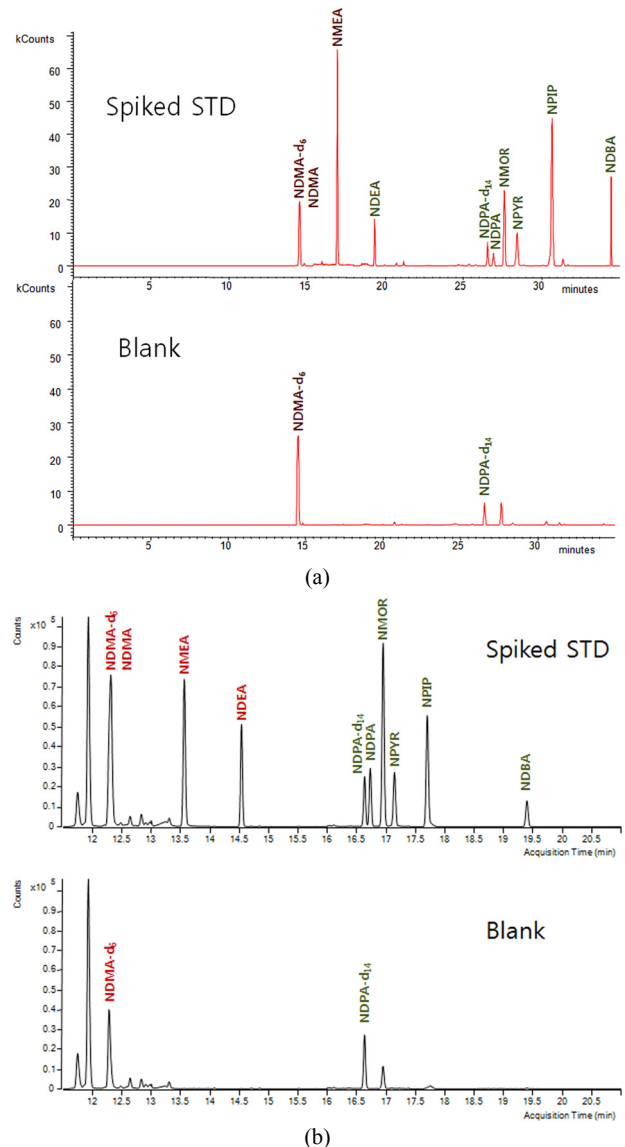


Fig. 2. Chromatogram of *N*-nitrosamines by GC-MS/MS with each ionization mode. (a) CI mode (Spiked standard (20 ng/L) and blank) (b) EI mode (Spiked standard (20 ng/L) and blank).

GC-CI/MS/MS의 경우 화학이온화제(CI reagent)인 메탄올을 먼저 이온화 시킨 후 시료분자와 반응하여 양성자가 결합된 $[M+H]^+$ 이온을 생성하기 때문에 분자량이 1만큼 증가한 선구이온(Precursor ion)을 얻었으며, 선구이온으로부터 토막 난 생성이온(Product ion)을 선택하여 정량하였다. 정량은 내부표준법을 사용하였으며, 각 내부표준물질별 인접한 물질을 선택하여 정량하였다. 그리하여 NDMA와 NMEA를 정량하기 위해 NDMA-d₆를 사용하였으며, NDEA, NDPA, NMOR, NPYR, NPIP, NDBA는 NDPA-d₁₄를 사용하여 정량하였다(Table 3). 특히, NDEA는 NDMA-d₆가 더 인접하였지만 검정곡선의 R²값이 NDPA-d₁₄로 정량하였을 때가 더 좋게 나타났다.

GC-EI/MS/MS의 경우 70 eV로 방출된 전자와 충돌에너지에 의해 조각난 생성이온(Product ion)을 선택하여 정량하였으며, NDMA-d₆를 사용하여 NDMA, NMEA, NDEA를 정량하였고, NDPA-d₁₄로 NDPA, NMOR, NPYR, NPIP, NDBA를 정량하였다(Table 4).

3.2. 정도관리

방법검출한계(Method detection limit, MDL)와 정량한계(Limit of quantification, LOQ)를 측정하기 위해 0.002 µg/L 농도로 조제한 정제수 7점과 정밀도(Precision)와 정확도(Accuracy)를 측정하기 위해 0.010 µg/L 농도로 조제한 정제수 4점을 전처리방법과 동일하게 처리하여 이온화 방법별로 분석하였다. MDL의 경우 표준편차에 3.14를, LOQ의 경우 표준편차에 10을 곱하여 구하였다. 그 결과, CI mode

의 경우 MDL은 0.2~1.1 ng/L, LOQ는 1~4 ng/L를 나타냈으며, 정밀도 3.0~13%, 정확도 89.5~120%로 나타났다. EI mode의 경우 MDL은 0.2~1.4 ng/L, LOQ는 1~4 ng/L를 나타냈으며, 정밀도 0.9~9.5%, 정확도 100~106%로 나타나 CI mode와 EI mode 간 비슷한 결과 값을 나타내었다(Table 5).

본 실험에서 구한 MDL이 다른 선행연구자의 MDL과 비교하였을 때 어느 정도의 수준인지 알기 위해 서로 비교하였다. CI mode를 사용한 EPA method 521 (Munch and Bassett, 2004)의 MDL은 0.28~0.66 ng/L 범위이었으며, Pozzi et al. (2011)의 MDL 0.8~2.7 ng/L, Yoon et al. (2009) MDL 0.1~1.0 ng/L, Charrois et al. (2004) MDL 0.4~1.6 ng/L로서 본 연구의 MDL 범위(0.2~1.1 ng/L)와 유사한 수준이었다. 또한, 이온화 방식이 다른 EI mode를 사용한 McDonald et al. (2012) 경우 MDL 범위가 0.45~1.66 ng/L, Lee et al. (2014) MDL 0.76~2.09 ng/L로서 본 연구의 MDL 범위(0.2~1.4 ng/L)와 비슷한 수준으로 나타나 CI mode 및 EI mode 둘 다 N-nitrosamines을 분석하여 다른 연구자와 대등한 데이터를 얻을 수 있는 것으로 판단되었다.

설정된 분석법으로 시료를 분석할 때 하나의 시료군(batch)에서 시료를 분석하기 전, 중간, 그리고 분석이 완료된 후에 continuing calibration check (CCC)를 측정하였다. CCC 농도로는 0.004 µg/L, 0.008 µg/L 그리고 0.020 µg/L를 측정하였으며, 결과는 Table 6에 나타내었다. EPA method 521 (Munch and Bassett, 2004)에서 CCC의 기준으로 70~130%를 제시하고 있으나, GC-CI/MS/MS로 분석하였을 때

Table 3. Retention time and MS parameter (CI mode)

Peak No.	Compounds	Retention time (min)	Precursor ion (m/z)	Product ion (m/z)	Excitation amplitude (V)
ISTD 1	NDMA-d ₆	14.50	81	50	0.30
1	NDMA	14.54	75	47	0.40
2	NMEA	16.94	89	61	0.40
3	NDEA	19.33	103	75	0.45
ISTD 2	NDPA-d ₁₄	26.52	145	97	0.35
4	NDPA	26.92	131	89	0.40
5	NMOR	27.60	117	86	0.40
6	NPYR	28.45	101	55	0.45
7	NPIP	30.67	115	69	0.35
8	NDBA	34.45	159	57	0.60

Table 4. Retention time and MS parameter (EI mode)

Peak No.	Compounds	Retention time (min)	Precursor ion (m/z)	Product ion (m/z)	Collision energy (V)
ISTD 1	NDMA-d ₆	12.28	80	50, 48	5, 10
1	NDMA	12.31	74	44, 42	4, 10
2	NMEA	13.57	88	71, 43	2, 6
3	NDEA	14.54	102	85, 56	3, 10
ISTD 2	NDPA-d ₁₄	16.63	144	126, 50	1, 10
4	NDPA	16.73	130	113, 43	1, 10
5	NMOR	16.95	116	86, 56	1, 10
6	NPYR	17.15	100	55, 70	6, 5
7	NPIP	17.70	114	84, 97	6, 6
8	NDBA	19.40	158	99, 141	6, 1

Table 5. Comparison of QAQC by GC-CI/MS/MS and GC-EI/MS/MS

Comp.	GC-CI/MS/MS				GC-EI/MS/MS			
	MDL (ng/L)	LOQ (ng/L)	Precision (%)	Accuracy (%)	MDL (ng/L)	LOQ (ng/L)	Precision (%)	Accuracy (%)
NDMA	0.8	3	3.0	89.5	0.5	2	1.8	101
NMEA	0.2	1	12	103	0.2	1	0.9	100
NDEA	0.5	2	8.2	104	0.2	1	1.5	106
NDPA	0.6	2	7.6	100	0.9	3	5.8	104
NMOR	0.6	3	7.4	120	1.4	4	9.5	103
NPYR	1.1	4	6.6	106	1.1	3	3.8	102
NPIP	0.5	2	3.5	104	0.2	1	1.8	102
NDBA	0.8	3	13	97.9	0.9	3	2.9	100

NPYR의 경우 0.004 $\mu\text{g/L}$ 와 0.008 $\mu\text{g/L}$ 에서 기준을 초과하여 186~318%로 높게 나타났으며, 고농도인 0.020 $\mu\text{g/L}$ 에서는 87%와 109%로 기준을 만족하는 것으로 나타났다. 그 외 NDMA를 포함한 7종은 모두 기준을 만족하였다. 저농도(0.004 $\mu\text{g/L}$)와 중간농도(0.008 $\mu\text{g/L}$)에서 NPYR이 기준을 벗어난 원인을 찾기 위해 전처리방법, 분석조건, 컬럼 등을 변경하여 분석하였다. DB-624 컬럼과 극성이 유사한 컬럼인 DB-VRX 컬럼으로 교체하여 분석한 결과 비슷한 검출시간(Retention time)에 같은 product ion 값을 갖는 미지의 peak가 검출되었으며, 이 peak가 NPYR의 정량에 영향을 주어 이로 인해 기준을 벗어난 것을 확인하였다(Fig. 3). 그러나 본 시험에서는 DB-VRX 컬럼을 사용할 경우 *N*-nitrosamines 중 가장 문제시 되는 NDMA의 peak가 갈라지는 현상이 발생하여 DB-VRX 컬럼 대신 기존 DB-624 컬럼을

사용하였으며, NPYR이 0.020 $\mu\text{g/L}$ 에서는 CCC의 기준을 만족하므로 정량한계를 0.004 $\mu\text{g/L}$ 에서 0.020 $\mu\text{g/L}$ 로 상향 조정하였다. 반면, EI mode는 미지물질에 대한 간섭작용이 나타나지 않았다.

3.3. 분석방법 검증

정립한 분석방법이 수중에 존재하는 *N*-nitrosamines을 정확히 검출할 수 있는지 검증하기 위해 quality control(QC) 시료(ERA, USA)를 구입하여 분석물질에 대한 정확도를 검증하였다. QC 시료에는 NMOR과 NPIP를 제외한 *N*-nitrosamines 6종이 포함되어 있으며, 제조사에서 제시한 절차서에 따라 희석하여 시험방법과 동일하게 전처리하였다. 각 이온화 방법별 GC-MS/MS로 분석하였으며, QC 시료의 보증값(Certified value)과 비교한 결과, CI mode의 경우 NDMA

Table 6. Result of continuing calibration check (CCC) in various concentrations by GC-CI/MS/MS

No	Conc. ($\mu\text{g/L}$)	Continuing calibration check (70 ~ 130%)							
		NDMA (%)	NMEA (%)	NDEA (%)	NDPA (%)	NMOR (%)	NPYR (%)	NPIP (%)	NDBA (%)
1	0.004	103	117	114	94	136	275	111	129
	0.008	103	113	123	105	119	186	105	115
	0.020	90	82	91	100	101	109	97	94
2	0.004	105	80	101	97	115	318	93	120
	0.008	92	83	77	94	113	194	84	108
	0.020	99	101	98	107	91	87	96	78

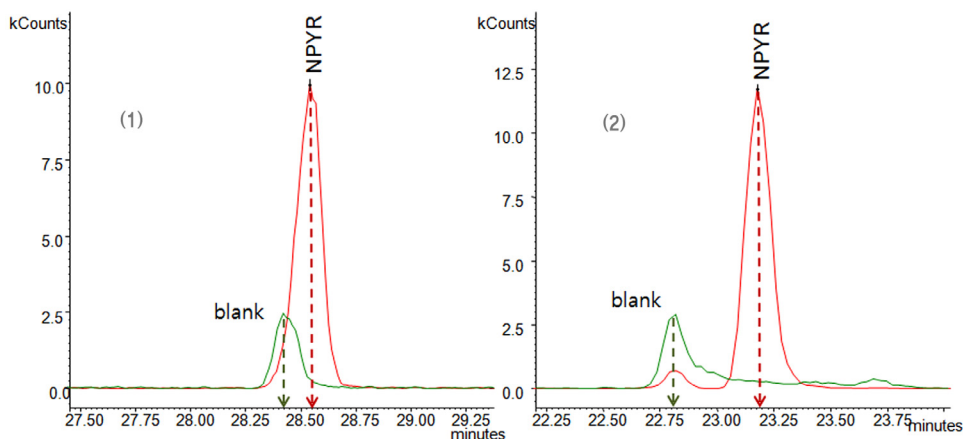
**Fig. 3.** Comparison of detected NPYR by each capillary column. (1) DB-624, (2) DB-VRX

Table 7. Analysis quality control of N-nitrosamines

No.	Compound	QC		GC-MS/MS			
		Certified value (ng/L)	CI mode		EI mode		
			Measured value (ng/L)	Accuracy (%)	Measured value (ng/L)	Accuracy (%)	
1	NDMA	17.1	17.2	100	16.9	98.8	
2	NMEA	11.3	10.7	94.9	11.5	101	
3	NDEA	5.75	4.83	84.0	6.10	106	
4	NDPA	32.4	32.2	99.3	36.2	112	
5	NPYR	18.8	21.4	114	19.9	106	
6	NDBA	7.00	7.33	105	7.20	103	

100%, 그 외 항목은 84.0~114%로 나타났으며, EI mode의 경우 NDMA 98.8%, 그 외 항목은 101~112%의 높은 정확도를 보여 분석방법이 잘 정립되었음을 확인하였다(Table 7).

3.4. 상수도계통에서의 N-nitrosamines 실태조사

지천, 원수 그리고 정수에 대해 2014년 1~8월까지 채수하고 GC-CI/MS/MS로 분석하였으며, 수돗물은 2015년 10월에 채수하여 GC-EI/MS/MS로 분석하였다.

3.4.1. 지천

한강으로 유입되는 지천 10개 지점(T1~T10)에 대해 6회 조사한 결과, N-nitrosamines 중 NDMA, NDEA, NMOR 및 NDBA가 주로 검출되었으며, NDPA와 NPYR은 전 지점에서 불검출 되었다(Table 8). 10개 지점 중 6개 지점에서 NDMA가 최대 0.013 µg/L로 검출되었고 각 지점에 대한 평균 농도는 N.D.~0.004 µg/L이었다. NDEA의 경우 7개

Table 8. Concentration of N-nitrosamines in tributaries

Area	Conc.	N-nitrosamines (µg/L)							
		NDMA	NMEA	NDEA	NDPA	NMOR	NPYR	NPIP	NDBA
T1	Max	0.003	0.002	0.014	N.D.	0.007	N.D.	N.D.	0.009
	Average	0.002	0.000	0.003	-	0.002	-	-	0.003
	Detected	3/6	1/6	2/6	0/6	2/6	0/6	0/6	2/6
T2	Max	N.D.	0.001	0.002	N.D.	0.004	N.D.	N.D.	0.006
	Average	-	0.000	0.000	-	0.001	-	-	0.002
	Detected	0/6	1/6	1/6	0/6	1/6	0/6	0/6	2/6
T3	Max	0.003	0.001	0.007	N.D.	0.007	N.D.	0.005	0.005
	Average	0.001	0.000	0.002	-	0.002	-	0.001	0.002
	Detected	2/6	1/6	2/6	0/6	2/6	0/6	2/6	2/6
T4	Max	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.004	N.D.	N.D.	N.D.
	Average	-	-	-	-	0.001	-	-	-
	Detected	0/6	0/6	0/6	0/6	1/6	0/6	0/6	0/6
T5	Max	N.D.	0.002	N.D.	N.D.	0.007	N.D.	N.D.	0.009
	Average	-	0.000	-	-	0.001	-	-	0.002
	Detected	0/6	1/6	0/6	0/6	1/6	0/6	0/6	1/6
T6	Max	0.013	N.D.	0.003	N.D.	0.007	N.D.	N.D.	N.D.
	Average	0.003	-	0.001	-	0.001	-	-	-
	Detected	3/6	0/6	2/6	0/6	1/6	0/6	0/6	0/6
T7	Max	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.005	N.D.	N.D.	N.D.
	Average	-	-	-	-	0.001	-	-	-
	Detected	0/6	0/6	0/6	0/6	1/6	0/6	0/6	0/6
T8	Max	0.004	N.D.	0.004	N.D.	0.007	N.D.	0.006	0.005
	Average	0.001	-	0.001	-	0.001	-	0.001	0.001
	Detected	2/6	0/6	1/6	0/6	1/6	0/6	1/6	1/6
T9	Max	0.007	0.001	0.003	N.D.	0.010	N.D.	N.D.	0.004
	Average	0.002	0.000	0.001	-	0.002	-	-	0.001
	Detected	2/6	1/6	2/6	0/6	1/6	0/6	0/6	1/6
T10	Max	0.007	0.002	0.009	N.D.	0.011	N.D.	0.004	0.011
	Average	0.004	0.000	0.003	-	0.005	-	0.001	0.004
	Detected	5/6	1/6	3/6	0/6	3/6	0/6	2/6	3/6
Σ T	Detection rate (%)	28	10	22	0	23	0	8	20

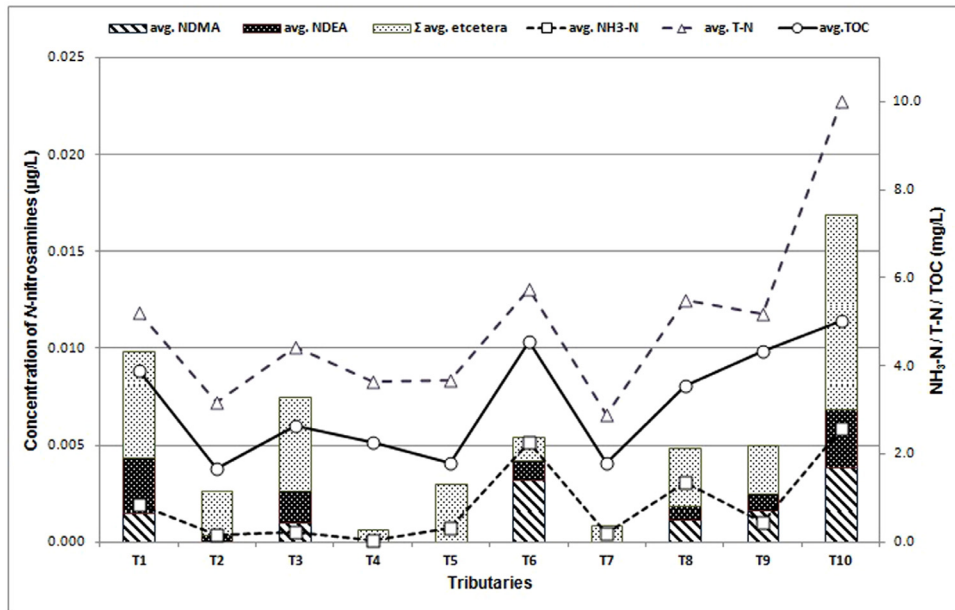


Fig. 4. Concentration of *N*-nitrosamines, $\text{NH}_3\text{-N}$, T-N and TOC in tributaries.

지점에서 최대농도 0.014 $\mu\text{g/L}$, 각 지점에 대한 평균 농도는 N.D. ~ 0.003 $\mu\text{g/L}$ 로 나타났으며, NMOR은 모든 지점에서 검출되었으며 최대 0.011 $\mu\text{g/L}$, 각 지점에 대한 평균 농도는 0.001 ~ 0.005 $\mu\text{g/L}$ 이었다. NDBA는 7개 지점에서 검출되었으며, 최대 0.011 $\mu\text{g/L}$, 각 지점에 대한 평균 농도는 N.D. ~ 0.004 $\mu\text{g/L}$ 이었다. 국내 낙동강 수계 4개 지천을 조사한 Kim et al. (2010)은 NDMA가 0.016 $\mu\text{g/L}$, NMEA 0.018 $\mu\text{g/L}$, NDEA 0.102 $\mu\text{g/L}$, NDPA 0.455 $\mu\text{g/L}$ 그리고 NDBA가 0.330 $\mu\text{g/L}$ 로 최대 검출되었으며, NPYR, NMOR, NPPI는 불검출 되었다고 보고하여 검출된 항목과 농도에 는 차이를 보였다.

N-nitrosamines과 수질인자를 비교한 Fig. 4를 보면, *N*-nitrosamines의 농도가 높은 지점인 T1, T3, T6과 T10은 $\text{NH}_3\text{-N}$, T-N, TOC 농도도 높게 검출되는 지점으로서 *N*-nitrosamines의 생성과 상관관계가 있는 것으로 나타났다. 이는 선행연구자인 Luo et al. (2012)의 연구에서 TOC와 NDMA가 서로 상관관계 있다고 하였으며, Asami et al. (2009)은 질소화합물의 농도가 높을수록 NDMA가 빈번히 검출되는 경향이 있다고 보고하였다. 또한 Kim et al. (2010), Kim et al. (2014)은 지천에서 *N*-nitrosamines가 검출되는 것이 인근 하수처리장의 영향 때문이라고 보고하였으며, 한강 지천 중 *N*-nitrosamines의 농도가 가장 높은 T10은 상류에 하수처리장 2개가 존재하는 지점으로 Kim et al. (2010), Kim et al. (2014)이 보고한 것과 같이 인근 하수처리장 방류수의 영향을 받는 것으로 사료된다.

3.4.2. 원수, 정수

원수 6개 지점(I1 ~ I6)과 정수 6개 지점(P1 ~ P6)에 대해 7회 조사하였으며, 그 결과는 Table 9에 나타내었다. 원수에서 NDMA는 I1지점에서만 최대 0.008 $\mu\text{g/L}$ 농도로 2회 검출되었으며, 다른 지점에서는 검출되지 않았다. 그러나 NDMA

를 제외한 NMEA, NDEA, NMOR, NDBA 항목들은 다른 지점에서도 검출되었으며, NMEA는 정량한계 수준인 0.001 $\mu\text{g/L}$, NDEA 0.002 ~ 0.004 $\mu\text{g/L}$, NMOR 0.003 ~ 0.005 $\mu\text{g/L}$ 그리고 NDBA는 0.004 $\mu\text{g/L}$ 농도로 미량 검출되었다. 정수의 경우 NDMA는 P3과 P6 지점에서 각각 1회씩 0.003 $\mu\text{g/L}$ 과 0.006 $\mu\text{g/L}$ 농도로 검출되었으며, 다른 항목은 P1, P3, P6에서 NDEA만 0.002 ~ 0.004 $\mu\text{g/L}$ 가 검출되었다.

Asami et al. (2009)는 일본의 원수에서 NDMA가 최대 0.004 $\mu\text{g/L}$ 이 검출되었으며, 정수에서는 최대 0.010 $\mu\text{g/L}$ 이 검출되었다고 보고하였다. 중국의 원수·정수를 연구한 Luo et al. (2012)의 결과에 따르면 원수에서 NDMA가 최대 0.022 $\mu\text{g/L}$ 검출되었고 그 외 NDEA, NMOR, NPYR, NPPI가 검출되었으며, 정수에서는 NDMA가 최대 0.008 $\mu\text{g/L}$, 그 외 NMOR과 NPYR이 검출되었다고 보고하였다. 국내의 경우 Kim et al. (2010), Kim et al. (2014)의 연구에 따르면 부산시 소재 2개 정수장에서 취수원수와 정수에 대해 조사한 결과 *N*-nitrosamines이 모두 불검출되었으며, 낙동강 본류 10개 지점에서는 *N*-nitrosamines 9종의 합이 최대 0.223 $\mu\text{g/L}$ 검출되었다고 보고하였다.

수중에서 검출되는 *N*-nitrosamines의 농도를 보면 지천 > 원수 > 정수 순으로 낮아졌으며, 오염도가 높은 지천이 한강 본류에 혼입되어 *N*-nitrosamines의 농도가 희석되고 이를 취수한 원수의 농도는 지천보다 낮게 된 것으로 사료된다.

3.4.3. 수돗물

2015년 10월에 서울시 25개 자치구에서 수돗물 25점을 채수하였으며, 채수 시 수돗물의 잔류염소는 평균 0.24 mg/L이었다. GC-EI/MS/MS로 분석한 결과 시료 25점 중 1점에서 NDMA가 정량한계 수준인 0.002 $\mu\text{g/L}$ 검출되었으며, 또 다른 시료 1점에서 NMOR이 0.008 $\mu\text{g/L}$ 검출되었다. 그 외 시료는 모두 불검출되었다.

Table 9. Concentration of N-nitrosamines in raw water and finished water

Area		Raw water (I1 ~ I6)		Finished water (P1 ~ P6)	
		NDMA	Σ etc. (7)	NDMA	Σ etc. (7)
I1, P1	Range	N.D. ~ 0.008	N.D. ~ 0.004	N.D.	N.D. ~ 0.004
	Average	0.002	0.001	-	0.001
	Detected	2/7	4/7	0/7	2/7
I2, P2	Range	N.D.	N.D. ~ 0.003	N.D.	N.D.
	Average	-	0.001	-	-
	Detected	0/7	3/7	0/7	0/7
I3, P3	Range	N.D.	N.D. ~ 0.012	N.D. ~ 0.003	N.D. ~ 0.003
	Average	-	0.002	0.000	0.001
	Detected	0/7	2/7	1/7	2/7
I4, P4	Range	N.D.	N.D. ~ 0.003	N.D.	N.D.
	Average	-	0.001	-	-
	Detected	0/7	4/7	0/7	0/7
I5, P5	Range	N.D.	N.D. ~ 0.004	N.D.	N.D.
	Average	-	0.001	-	-
	Detected	0/7	4/7	0/7	0/7
I6, P6	Range	N.D.	N.D. ~ 0.004	N.D. ~ 0.006	N.D. ~ 0.002
	Average	-	0.001	0.001	0.000
	Detected	0/7	5/7	1/7	1/7

중국에서 염소 처리된 수돗물을 분석한 Luo et al. (2012)의 결과에 따르면 시료 30점 중 12점에서 NDMA가 최대 0.013 µg/L 농도로 검출되었으며, 중국의 다른 연구자인 Bei et al. (2016)은 수돗물 74점을 조사한 결과 NDMA가 평균 0.032 µg/L 검출되었다고 보고하여 서울시 수돗물에서의 N-nitrosamines 생성량은 낮은 것으로 나타났다.

4. Conclusion

GC-MS/MS의 이온화방법에 따른 N-nitrosamines 정도관리 및 한강수계에서의 지천, 원수, 정수 및 가정으로 공급되는 수돗물에 대해 N-nitrosamines를 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 고체상추출법으로 전처리하고 GC-MS/MS의 이온화방법인 CI 방법과 EI 방법으로 정도관리한 결과, 서로 유사한 검출한계 및 정량한계를 보여 N-nitrosamines를 분석하는데 모두 적합하였다.
- 2) 한강 본류로 유입되는 지천의 경우 NDMA가 최대 0.013 µg/L 검출되었으며, 이는 질소화합물과 유기오염물질의 농도가 높을수록 N-nitrosamines가 많이 생성되므로 N-nitrosamines의 발생농도를 제어하기 위해서는 수중으로 유입되는 오염물질의 관리가 필요하다.
- 3) 서울시 정수센터에서 생산되는 정수와 수돗물에서의 NDMA 검출농도는 최대 0.006 µg/L로서 WHO 가이드라인 0.1 µg/L의 1/17 수준으로 낮은 것을 확인하였다. 비록 N-nitrosamines에 대해 우려할 만한 수준은 아니지만 인체에 유해한 영향을 줄 수 있는 물질이므로 지속적인 조사 및 관리가 필요하다.

Acknowledgement

본 연구는 환경부 “차세대 에코이노베이션사업(글로벌담 환경기술개발사업)”의 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다(GT-SWS-11-02-005-2).

References

- Asami, M., Oya, M., and Kosaka, K. (2009). A Nationwide Survey of NDMA in Raw and Drinking Water in Japan, *Journal of Science of the Total Environment*, 407, pp. 3540-3545.
- Bei, E., Shu, Y., Li, S., Liao, X., Wang, J., Zhang, X., Chen, C., and Krasner, S. (2016). Occurrence of Nitrosamines and their Precursors in Drinking Water Systems Around Mainland China, *Water Research*, 98, pp. 168-175.
- California Environmental Protection Agency (CalEPA). (2011). *State Water Resources Control Board*, http://www.waterboards.ca.gov/drinking_water/certlic/drinkingwater/NDMA.shtml (accessed Jan. 2016).
- Charrois, J. M. A., Arend, M. W., Froese, K. L., and Hrudey, S. E. (2004). Detecting N-nitrosamines in Drinking Water at Nanogram per Liter Levels Using Ammonia Positive Chemical Ionization, *Environmental Science Technology*, 38(18), pp. 4835-4841.
- Ikeda, K. and Migliorese, K. G. (1990). Analysis of Nitrosamines in Cosmetics, *The Society of Cosmetic Chemists*, 41, pp. 283-333.
- Jo, C. H., Park, H. R., Kim, D. S., Lee, K. H., and Kim, M. (2010). Exposure Assessment of N-nitrosamines in Foods, *Korean Journal of Food Science and Technology*, 42(5), pp. 541-548. [Korean Literature]
- Kim, G. A., Son, H. J., Lee, S. W., Ryu, D. C., and Kwon, K.

- W. (2014). Occurrence of Nitrosamines in Nakdong River Basin, *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, 36(1), pp. 49-57. [Korean Literature]
- Kim, G., Roh, J., Bin, J., and Kim, C. (2010). Investigation of Nitrosamines in Small Tributary Rivers, Sewage Treatment Plants and Drinking Water Treatment Plants, *Journal of Korean Society on Water Environment*, 26(3), pp. 446-453. [Korean Literature]
- Lee, K. C., Park, J. H., and Lee, W. T. (2014). Determination of *N*-nitrosamines in Water by Gas Chromatography Coupled with Electron Impact Ionization Tandem Mass Spectrometry, *Journal of Korea Society of Environmental Engineers*, 36(11), pp. 764-770. [Korean Literature]
- Luo, Q., Wang, D., and Wang, Z. (2012). Occurrences of Nitrosamines in Chlorinated and Chloraminated Drinking Water in Three Representative Cities, China, *Science of the Total Environment*, 437, pp. 219-225.
- McDonald, J. A., Harden, N. B., Nghiem, L. D., and Khan, S. J. (2012). Analysis of *N*-nitrosamines in Water by Isotope Dilution Gas Chromatography-Electron Ionisation Tandem Mass Spectrometry, *Talanta*, 99, pp. 146-154.
- Munch, J. W. and Bassett, M. V. (2004). *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)*, EPA/600/R-05/054, Cincinnati, OHIO 45268, National Exposure Research Laboratory, Office of Research and Development, U.S. Environmental Protection Agency.
- Nawrocki, J. and Andrzejewski, P. (2011). Nitrosamines and Water, *Journal of Hazardous Materials*, 189, pp. 1-18.
- Planas, C., Palacios, O., Ventura, F., Rivera, J., and Caixach, J. (2008). Analysis of Nitrosamines in Water by Automated SPE and Isotope Dilution GC/HRMS, *Talanta*, 76, pp. 906-913.
- Pozzi, R., Bocchini, P., Pinelli, F., and Galletti, G. C. (2011). Determination of Nitrosamines in Water by Gas Chromatography/Chemical Ionization/Selective Ion Trapping Mass Spectrometry, *Journal of Chromatography A*, 1218, pp. 1808-1814.
- Sannino, A. and Bolzoni, L. (2013). GC/CI-MS/MS method for the identification and quantification of volatile *N*-nitrosamines in meat products, *Food Chemistry*, 141, pp. 3925-3930.
- Yoon, S., Nakada, N., and Tanaka, H. (2012). A New Method for Quantifying *N*-nitrosamines in Wastewater Samples by Gas Chromatography-Triple Quadrupole Mass Spectrometry, *Talanta*, 97, pp. 256-261.