

Determination of secondary aliphatic amines in surface and tap waters as benzenesulfonamide derivatives using GC-MS

Sunyoung Park, Sungjin Jung, Yunjeong Kim, and Hekap Kim¹, ★

Department of Environmental Science, Kangwon National University, Chuncheon, Kangwon-do 24341, Korea

¹School of Natural Resources and Environmental Science, Kangwon National University, Chuncheon, Kangwon-do 24341, Korea

(Received February 5, 2018; Revised April 3, 2018; Accepted April 4, 2018)

Benzenesulfonamide 유도체로 GC-MS를 사용한 지표수 및 수돗물 중 2차 지방족 아민의 분석

박선영 · 정성진 · 김윤정 · 김희갑¹, ★

강원대학교 환경학과, ¹강원대학교 환경융합학부

(2018. 2. 5. 접수, 2018. 4. 3. 수정, 2018. 4. 4. 승인)

Abstract This study aimed to improve the method for detecting eight secondary aliphatic amines (SAAs), so as to measure their concentrations in fresh water and tap water samples. NaOH (8 mL, 10 M) and benzenesulfonyl chloride (2 mL) were added to a water sample (200 mL), and the mixture was stirred at 80 °C for 30 min. An additional NaOH solution (10 mL) was added and the stirring was continued for another 30 min. The pH of the cooled mixture was adjusted to 5.5–6.0 by adding HCl (35 %), and the SAAs were extracted using dichloromethane (50 mL). This extraction was repeated once. The extract was then washed with NaHCO₃ (15 mL, 0.05 M) and dried over Na₂SO₄ (4 g). The extract was finally concentrated to 0.1 mL, of which 1 μL was analyzed for SAAs by GC-MS. The linearity of the spike calibration curves was high ($r^2 = 0.9969$ – 0.9996). The detection limits of the method ranged from 0.01 to 0.20 μg/L, and its repeatability and reproducibility (expressed as relative standard deviation) were both less than 10 % (6.6–9.4 %). Its accuracy (measured in percentage error) ranged between 2.4 % and 6.1 %. The established method was applied to the analysis of five surface water and 82 tap water samples. Dimethylamine was the only SAA detected in all the water samples, and its average concentration was 0.79 μg/L (range: 0.20–2.54 μg/L). Therefore, this study improved the analytical method for SAAs in surface water and tap water, and the regional and seasonal concentration distributions were obtained.

요약: 이 연구는 발암 의심 물질인 nitrosamine 화합물의 유기 전구물질인 8종의 이차 지방족 아민 화합물의 분석 방법을 개선한 후, 지표수 및 수돗물에서의 농도 분포를 측정하고자 실시하였다. 여과한 물

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)33-250-8577 Fax : +82-(0)33-259-5670

E-mail : kimh@kangwon.ac.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.

시료(200 mL)에 10 M NaOH (8 mL)와 benzenesulfonyl chloride (2 mL)를 첨가하고 80 °C에서 30분 동안 교반한 후, 10 M NaOH (10 mL)를 첨가하여 30분 동안 교반하였다. 실온으로 식힌 물 시료에 35 % HCl를 첨가하여 pH를 5.5-6.0로 조절한 후, dichloromethane (50 mL)을 가하여 진탕기로 30분 동안 추출하였고, 이 추출 과정은 한 번 더 반복하였다. 추출액(100 mL)을 0.05 M NaHCO₃ 수용액(15 mL)으로 씻어준 후 Na₂SO₄(4 g)로 건조하였다. 여과액은 회전증발기와 질소가스를 사용하여 0.1 mL까지 농축한 후, GC-MS로 이차 지방족 아민에 대해 분석하였다. 검량선의 직선성은 결정계수(r^2)로 0.9969-0.9996이었다. 방법검출한계는 0.01-0.20 µg/L이었고, 반복성 및 재현성은 RSD로 나타낼 때 모두 10 % 이내이었다(6.6-9.4 %). 퍼센트 오차로 나타낸 정확도는 0.6 µg/L에 대해 2.4-6.1 %이었다. 확립된 분석 방법을 5개의 지표수와 82 개의 수도물에 대해 분석하였다. Dimethylamine은 모든 물 시료에서 검출되었으며, 농도는 평균 0.79 µg/L이었고 범위는 0.20-2.54 µg/L이었다. 따라서 본 연구에서는 지표수 및 수도물 중 이차 지방족 아민에 대한 분석 방법을 개선하였으며, 지역 및 계절별 농도 분포를 파악하였다.

Key words: benzenesulfonyl chloride, drinking water, GC-MS, nationwide distribution, secondary aliphatic amines

1. 서 론

물 중 이차 지방족 아민 화합물(secondary aliphatic amines, SAAs)은 하천이나 호수와 같은 지표수¹⁻⁶ 뿐만 아니라 지하수¹ 및 수도물⁴에서도 흔히 검출되는 것으로 알려져 있다. SAAs는 고분자, 고무, 살충제, 화장품, 의약품 등의 생산 과정뿐만 아니라 인간 및 동물의 배설물에도 존재하여 환경 중으로 쉽게 유입된다.⁷⁻⁹ 또한 단백질, 아미노산 및 기타 질소 화합물의 생물분해 과정에서 생성되며,⁷ 양배추, 샐러리, 옥수수, 생선, 커피 등과 같은 식품에서도 존재하는 물질이다.¹⁰

지표수에서 가장 흔히 검출되는 SAAs는 dimethylamine (DMA)으로, 그 농도는 0.79-3.0 µg/L의 범위이었다.¹⁵ DMA 외에 methylethylamine (MEA), diethylamine (DEA), dipropylamine (DPA), pyrrolidine (PYR), morpholine (MOR), piperidine (PIP) 및 dibutylamine (DBA)이 물 중에서 종종 검출되는 SAAs이다. 동물실험을 통해, 호흡기와 경구 섭취를 통해 SAAs에 노출될 때 피부, 코점막 및 간에 독성이 나타날 수는 있지만, 설치류에 대한 LD₅₀는 540-1,000 mg/kg으로 SAAs의 급성 독성은 매우 낮은 편이다.^{10,11} 그렇지만, 수도물의 원수에 SAAs가 함유되어 있는 경우, 정수 처리 과정 중 염소 소독, 오존 처리 및 활성탄 여과를 통해 N-nitrosamines (NAs)이 생성된다. 그 중에서도 염소 계열의 소독제(chloramines, Cl₂)를 사용하는 화학적 처리 과정에서 주로 생성된다고 알려져 있다.¹²⁻¹⁵ 특히 N-nitrosodimethylamine (NDMA)과 N-nitrosodiethylamine (NDEA)은 매우 낮은 농도인 각각 7 및 2 ng/L 수준

에서 10⁻⁵의 초과 발암 위험도를 갖는 매우 강한 발암 의심 물질로, U.S. EPA는 Group 2B(probable human carcinogen)로 분류하고 있고,¹⁶ 위의 8 종의 SAAs를 감시 항목으로 정하고 있다.¹⁷

NAs는 상수가 수도관을 통해 급수되는 과정에서도 잔류하는 SAAs로부터 수-수십 ng/L의 수준으로 생성된다고 보고되었다.^{2,4,18} 따라서 원수 중에 존재하는 SAAs는 화학 처리 이후에도 수도물 중에 µg/L의 수준으로 잔류하여, 활성탄 여과 및 chloramination 처리한 수도물에서 DMA와 DEA가 각각 0.4-4.0 µg/L 및 0.1-1.8 µg/L 수준으로 검출되었다.⁴ 경구를 통해 상수를 섭취할 경우, SAAs는 체내(복부, 방광 등)에서 아질산염(NO₂⁻)과 반응하여 추가적으로 NAs를 생성할 수 있다.¹⁹⁻²¹ 그 결과 수도물을 섭취할 때 물 중에 함유된 NAs 이외에 SAAs의 섭취에 따른 체내에서 추가적으로 생성되는 NAs을 고려하지 않으면 안 된다. 그렇지만, 이와 관련된 연구는 아직까지 미흡한 실정이며, 더군다나 국내에서는 아직까지 SAAs의 분포에 관한 연구가 부족한 편이다.

물 중 SAAs에 대한 분석은 분석기기에 따라 크게 HPLC와 GC 방법으로 나눌 수 있다. 전자의 방법은 UV-Vis²² 또는 fluorescence detector (FLD)²³를 검출기로 사용하는데, 정량한계가 수십 µg/L 이상으로 매우 높아 지표수 및 수도물 중의 수 µg/L 이하의 농도로 존재하는 SAAs를 측정하는 데 적합하지 않다. 반면에, GC 방법에서는 감도, 분해능 및 피크 모양을 개선하기 위하여 acyl화, carbamate화, sulfonyl화 등의 유도체를 만든 후 분석하며, 검출기로는 주로 MS^{1-5,7,25}를

Table 1. Chromatographic retention times and selected mass-to-charge ratios

Secondary aliphatic amine	Derivative	Retention time (min)	m/z
Dimethylamine (DMA)	<i>N,N</i> -Dimethylbenzenesulfonamide	18.2	77, 141, 185
Methylethylamine (MEA)	<i>N,N</i> -Methylethylbenzenesulfonamide	19.8	77, 141, 184
Diethylamine (DEA)	<i>N,N</i> -Diethylbenzenesulfonamide	21.1	77, 141, 198
Dipropylamine (DPA)	<i>N,N</i> -Dipropylbenzenesulfonamide	24.5	77, 170, 212
Pyrrolidine (PYR)	<i>N,N</i> -Pyrrolidinylbenzenesulfonamide	25.2	70, 210, 211
Morpholine (MOR)	<i>N,N</i> -Morpholinylbenzenesulfonamide	26.1	77, 184, 227
Piperidine (PIP)	<i>N,N</i> -Piperidinylbenzenesulfonamide	26.7	77, 84, 224
Dibutylamine (DBA)	<i>N,N</i> -Dibutylbenzenesulfonamide	28.0	77, 184, 226

사용하였고, nitrogen phosphorous detector (NPD)²⁴를 사용하기도 하였다. Benzenesulfonyl chloride (BSC)를 유도체화 시약으로 사용하여 물에서 SAAs를 sulfonyl 화 한 후(Fig. 1), dichloromethane (DCM)과 같은 유기 용매로 추출하는 방법이 널리 사용되었다.¹⁻⁵ 이 방법을 사용하여 SAAs를 분석할 경우 정량한계는 0.32-0.85 µg/L 범위이었다.⁵

이 연구에서는 물 중 SAAs를 BSC를 사용하여 유도체화하고 용매로 추출한 후 GC-MS로 분석하는 방법을 확립하였다. 이 방법은 일부 지표수와 전국의 수돗물 중 SAAs의 농도를 측정하는 데 적용되었다.

2. 방 법

2.1. 시약

분석에 사용된 SAAs의 표준물질인 DMA, MEA, DEA, DPA, PYR, MOR, PIP 및 DBA와 대체표준물질(surrogate)인 *N*-ethylbutylamine (EBA)은 Toronto Research Chemical Co. (Ontario, Canada)에서 구입하였다. Acetone, methanol 및 DCM은 Honeywell Burdick & Jackson Inc. (Muskegon, MI, USA)에서, NaOH, NaHCO₃, Na₂SO₄ 및 HCl (35 % 수용액)은 Daejeong (Siheung, Gyeonggi, Korea)에서, ascorbic acid (99.5 %)는 Kanto Chemical Co., Inc. (Chuo-ku, Tokyo, Japan)에서, 그리고 benzenesulfonyl chloride (BSC)는 Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA)에서 구입하였다.

2.2. 물 중 이차 지방족 아민류의 분석

SAAs의 분석은 기존의 방법을 수정하여 실시하였다.⁵ 물 시료 200 mL를 0.2 µm 멤브레인 나일론 필터로 여과하여 Erlenmeyer 플라스크에 담은 후 surrogate (대체표준물질) 용액(1,015 mg/L) 1 µL를 첨가하였다. 여기에 8 mL의 10 M NaOH 수용액과 2 mL의 BSC

시약을 첨가한 후 상온에서 30분 동안 교반하였다. 이어서 10 mL의 10 M NaOH 용액을 추가로 첨가하여 80 °C에서 30분 동안 교반하여 *N,N*-dialkylbenzenesulfonamide 유도체를 만들었다. 물 시료를 식힌 후 35 % HCl을 첨가하여 pH를 5.5-6.0로 조절한 뒤 250 mL의 분액깔때기에 옮겨 담았다. 여기에 50 mL의 DCM을 첨가한 후 30분 동안 진탕 추출하였으며, 이 과정을 한 번 더 반복하였다. 추출액(100 mL)은 15 mL의 0.05 M NaHCO₃ 수용액으로 진탕하여(10분) 씻어 준 후 약 4 g의 Na₂SO₄를 첨가하여 건조했다. 여과 후 회전감압농축기 및 질소가스로 0.1 mL까지 농축하였다.

기존의 분석 방법에서는⁵ 동일한 과정으로 유도체를 만든 후, 18.5 % HCl을 첨가하여 pH를 5.5-6.0로 조절하였다. 여기에 25 mL의 DCM을 첨가하여 30분 동안 진탕 추출하였으며, 이 과정을 한 번 더 반복하였다. 이 기존의 방법과 이 연구에서 사용한 방법에 대한 크로마토그램에서의 피크 면적을 비교하였다.

분석 시료는 GC-MS(Model 7890 GC, 5973C MS; Agilent, Santa Clara, CA, USA)에 1 µL를 주입하여 분석하였다. 주입구의 온도는 290 °C이었고 10:1로 분할 주입하였으며, 운반 기체는 99.999 % He (1 mL/min)이었다. 분리에 사용한 컬럼은 Agilent DB-5MS (30 m × 0.25 mm × 0.25 µm)이었다. 오븐 조건은 초기 온도 40 °C에서 140 °C까지 10 °C/min으로 승온시켜 3분 동안 유지시킨 후, 210 °C까지 3 °C/min으로 승온시켰다. 이어서 10 °C/min으로 290 °C까지 승온시킨 후 5분 동안 유지시켰다. MS는 70 eV에서 electron impact (EI)로 이온화하는 방법을 사용하였으며, 이온원 및 사중 극자의 온도는 각각 230 및 150 °C이었다. 대상물질 및 대체표준물질의 m/z 값은 Table 1과 같았다.

2.3. 분석 방법의 검증

QA/QC는 초순수에 SAAs 표준물질 및 대체표준물

질(EBA)을 첨가한 후 전처리 과정을 걸쳐 기기분석을 실시하여 평가하였다. 정밀도(precision)는 반복성

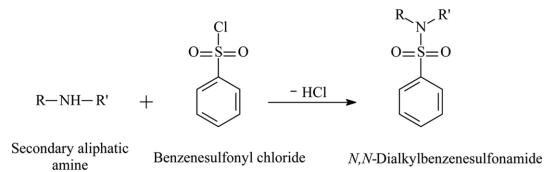


Fig. 1. Chemical derivatization of a secondary aliphatic amine to sulfonamide.

(repeatability)과 재현성(reproducibility)으로 평가했으며 상대표준편차(relative standard deviation, RSD)로 나타났다. 반복성은 한 실험자가 동일 날짜에 0.6 및 1 µg/L의 표준시료를 각각 3회 반복하여, 재현성은 한 실험자가 다른 날짜에 DMA에 대해 1 µg/L, 다른 SAAs에 대해서는 0.6 µg/L 수준의 표준시료를 4회 분석하여 평가하였다. 정확도(accuracy)는 참값(theoretical value) 1 µg/L에 대해 측정값(experimental value)이 얼마나 잘 일치하는지를 4번 반복하여 실험한 후 평균을 구해 퍼센트 오차(percent error, (Experimental -



Fig. 2. Tap water sampling sites. Forty one sites were visited for sample collection in summer and winter.

Theoretical) $\times 100/\text{Theoretical}$)로 나타났다. 직선성(linearity)은 다섯 농도에 대해 검정곡선을 작성하여 결정계수(r^2)을 구하여 평가하였다. DMA는 0.1, 0.5, 1.0, 2.0 및 3.0 $\mu\text{g/L}$ 에 대해, 나머지 화합물들은 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 및 1.0 $\mu\text{g/L}$ 에 대해 검정곡선을 작성하였다. 방법검출한계(method detection limit, MDL)는 분석 대상물질에 대해 $S/N = 3$ 에 해당하는 농도를 추정 후, 추정 농도의 5배에 해당하는 농도의 표준시료를 7개 조제하여 분석하여 구한 농도의 표준편차에 t 분포값인 3.143 (98% 신뢰도, $n-1$)을 곱하여 산출하였다. 또한 방법정량한계(limit of quantification, LOQ)는 위의 표준편차에 10을 곱하여 산출하였다.

2.4. 물 시료의 채취 및 분석

두 종류의 물, 즉 지표수와 수돗물 시료를 채취하였다. 지표수 시료는 강원도 춘천에 위치하고 있는 호수 3곳과 하천 2곳에서 2016년 11월 2일에 채취하였다. 반면에, 수돗물 시료는 전국적인 SAAs의 분포를 알아보기 위하여, 서울 5곳, 경기 지역 5곳(경기도 4곳, 인천 1곳), 강원 지역 5곳, 충청 지역 7곳(충청북도 3곳, 세종 1곳, 충청남도 3곳, 대전 1곳), 전라 지역 8곳(대전 1곳, 전라북도 3곳, 광주 1곳, 전라남도 3곳), 경상 지역 9곳(경상북도 3곳, 대구 1곳, 경상남도 3곳, 부산 1곳, 울산 1곳), 제주 지역 2곳 등 모두 41곳에서 여름(2016. 8. 16.-2016. 9. 29.)과 겨울(2017. 1. 6.-2017. 2. 9.)에 동일한 지점에서 각각 1회씩 채취하였다(Fig. 2). 물 시료는 250 mL의 갈색 유리병에 가득 채워하였으며, 잔류 염소를 제거하기 위해 시료마다 25 mg의 ascorbic acid를 첨가한 후 분석 전까지 4 °C 이하에서 보관하였다. 채취한 시료는 2.2절의 확립된 방법에 따라 분석하였다.

2.5. 통계 분석

통계분석에는 IBM SPSS 24 (Armonk, NY, USA)를 사용하였으며, 95% 신뢰수준에서 유의성을 검증하였다. 여름철과 겨울철로 시료를 구분한 후 계절 간 SAAs의 농도에는 유의한 차이가 있는지를 알기 위해 쌍체 t -검정을 실행하였다. 또한 7개의 지역(서울, 경기, 강원, 충청, 전라, 경상, 제주)으로 구분한 후, 지역 및 계절 요인에 대해서는 각각 일원배치 분산분석을 실행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 이차 지방족 아민류 분석 방법 개선

기존의 방법에서 유도체화 후 pH를 5.0-6.0으로 조

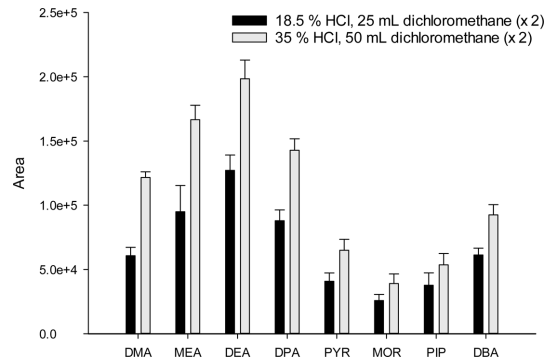


Fig. 3. Comparison of extraction efficiency for eight secondary aliphatic amine derivatives between the two conditions ($n = 3$).

절하기 위해 18.5%의 HCl 수용액을 사용할 경우 약 20 mL가 소요되어 시료의 부피가 약 220 mL로 증가하였고, 25 mL의 DCM으로 추출할 때 그 효율이 낮을 수 있다.⁵ 따라서 이 연구에서는 18.5% HCl 수용액 대신 희석하지 않은 35% 시약을 그대로 사용하였으며, 추출 용매인 DCM의 부피를 25 mL에서 50 mL로 증가시켜 비교 평가하였다. 그 결과 기존의 분석 방법에 비하여 이 방법이 1.4-2.0배 더 높은 추출 효율을 나타냈다(Fig. 3). SAAs 유도체에 대한 크로마토그램은 Fig. 4와 같이 피크의 모양이 좌우 대칭이었고 피크 간의 분리도 우수하였다. 따라서 이 연구에서는 기존의 방법에 비해 더 진한 산을 사용하여 부피를 줄이고 추출 용매의 부피는 두 배로 증가시킴으로써 분석 방법을 개선하였다.

3.2. 분석 방법 검증

확립된 분석 방법을 검증하기 위해 실시한 정밀도(반복성 및 재현성), 정확도, 방법검출한계 및 정량한계 결과는 Table 2에 나타났다. 반복성은 0.6과 1 $\mu\text{g/L}$ 수준에 대해 둘 다 RSD 값이 10% 이내(5.9-9.4%)이었고, 재현성은 1 $\mu\text{g/L}$ 수준에 대해 6.7-7.7%로 양호하였다. 확립된 분석 방법에 대한 MDL과 LOD는 각각 0.01-0.09 $\mu\text{g/L}$ 과 0.04-0.29 $\mu\text{g/L}$ 범위이었다. 이 확립된 분석 방법의 MDL은 기존 방법의 0.32-0.85 $\mu\text{g/L}$ 에 비해⁵ 약 1/10의 수준으로 훨씬 더 낮은 수준까지 분석이 가능하다는 것을 보여주었다.

약 1.0 $\mu\text{g/L}$ 의 농도에 대해 이론값과 측정값 간의 퍼센트 오차로 나타낸 정확도는 2.4-6.1%의 범위를 나타내 양호하였다(Table 3). 검량선은 각 화합물별로 다섯 농도 수준에 대해 EBA를 대체표준물질로 사용

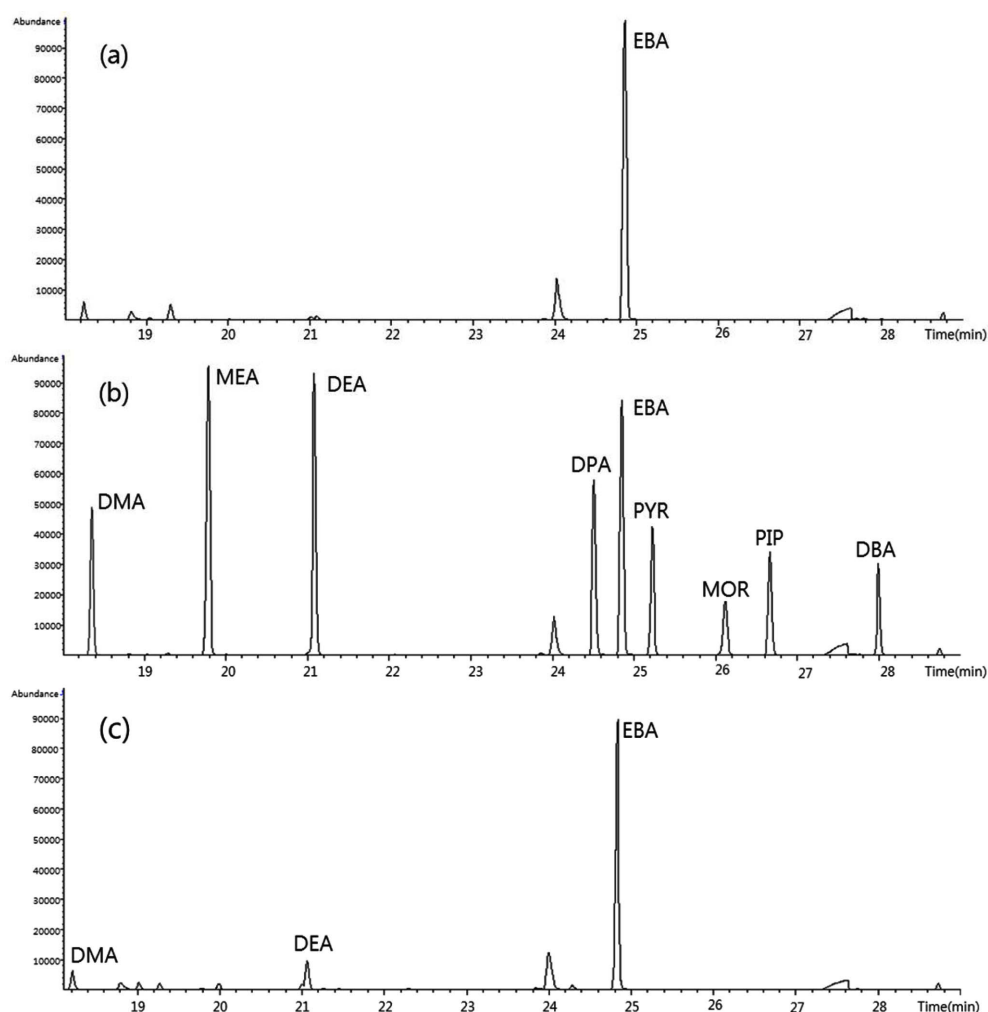


Fig. 4. Gas chromatograms of eight secondary amines (DMA, MEA, DEA, DPA, PYR, MOR, PIP, DBA) and a surrogate, ethylbutylamine (EBA): (a) an ultrapure water blank; (b) a 10 µg/L standard mixture solution; and (c) a surface water sample.

Table 2. Method validation results for repeatability, reproducibility, method detection limit, and limit of quantitation

Secondary aliphatic amine	Repeatability (RSD, %)		Reproducibility (RSD, %)	Method detection limit (µg/L)	Limit of quantitation (µg/L)
	0.6 µg/L	1 µg/L	0.6 µg/L (1 µg/L DMA)		
DMA	6.6	8.3	7.0	0.05	0.14
MEA	6.8	6.6	7.6	0.03	0.10
DEA	7.3	6.8	7.6	0.09	0.29
DPA	7.9	6.7	7.4	0.02	0.05
PYR	6.6	6.8	7.4	0.05	0.17
MOR	9.4	6.5	6.7	0.07	0.22
PIP	5.9	6.8	7.6	0.01	0.04
DBA	7.5	7.2	7.7	0.04	0.13

Table 3. Evaluation of method accuracy for eight secondary aliphatic amines using theoretical and experimental concentrations

Secondary aliphatic amines	Theoretical concentration ($\mu\text{g/L}$)	Experimental concentration ($\mu\text{g/L}$)	Percent error (%)
DMA	1.00	0.94	6.1
MEA	0.94	0.90	5.0
DEA	0.97	0.92	5.8
DPA	1.01	0.96	5.1
PYR	1.02	0.98	3.9
MOR	0.99	0.93	5.7
PIP	0.94	0.90	4.4
DBA	1.07	1.09	2.4

한 내부표준법으로 작성하였으며, 검량선의 직선성은 결정계수(r^2)가 0.9969-0.9996 범위에 있어 매우 우수하였다(Fig. 5).

3.3. 지표수 중 이차 지방족 아민류

강원도 춘천의 5 개 지표수 중 SAAs의 농도를 분석한 결과, DMA는 모든 시료에서, DEA는 5 개 중 1 개의 시료에서 검출되었으며, 나머지 SAAs는 검출되지 않았다. DMA의 농도는 평균 \pm 표준편차로 $0.85\pm 0.23 \mu\text{g/L}$ 이었고, 범위는 0.62-1.15 $\mu\text{g/L}$ 이었다. 한 개의 시료에서 검출된 DEA의 농도는 0.59 $\mu\text{g/L}$ 이었다.

이는 기존의 연구에서 SAAs 중 가장 흔히 검출되

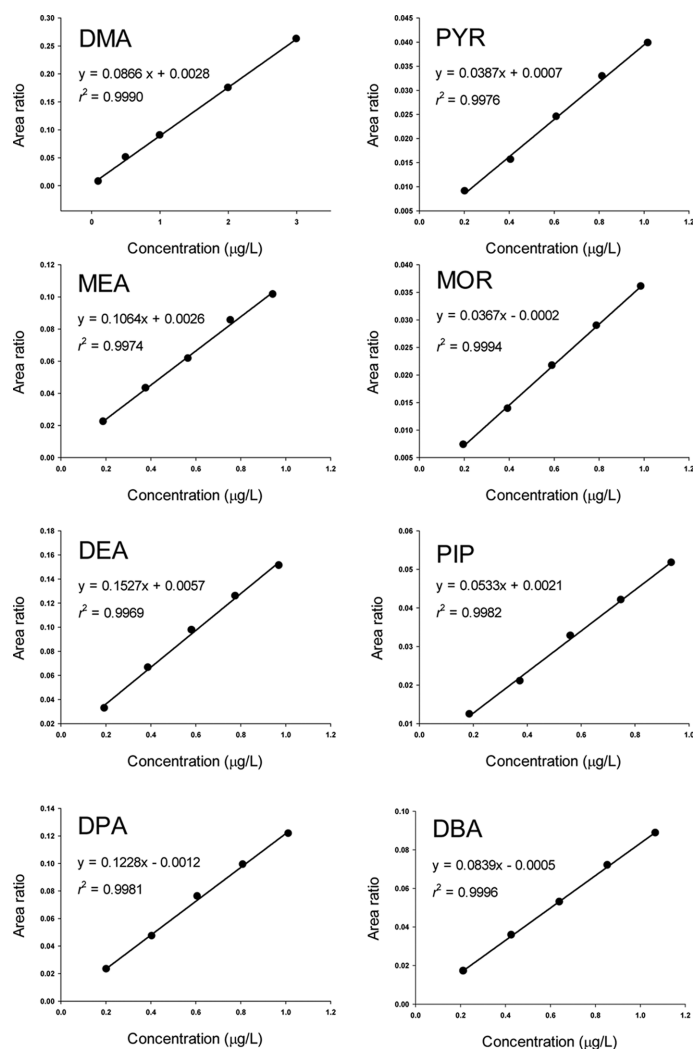


Fig. 5. Calibration curves for eight aliphatic aromatic amines. The area ratio for each point was calculated by dividing the chromatographic area of each analyte standard by that for the surrogate (EBA).

는 것이 DMA라는 것과 일치하였다. DMA 및 DEA의 농도는 중국, 독일, 노르웨이 등에서 보고된 0.2-3.9 µg/L 및 0.3-2.4 µg/L의 농도 범위 이내이었고, 외국에 비해 다소 낮은 수준에 있는 편이었다.¹⁻⁶ 이를 통해 호소수나 하천수와 같은 지표수를 상수의 원수로 사용할 경우, 염소계 소독제를 사용하는 화학 처리 과정에서 SAAs가 NAs의 유기 전구물질로 작용할 것이라는 것을 예상할 수 있다.¹²⁻¹⁵

3.4. 수돗물 중 이차 지방족 아민류

전국의 수돗물 중 SAAs의 농도를 두 계절인 여름과 겨울에 대하여 분석한 결과, DMA는 82개의 모든 시료에서 검출된 반면에, DEA, DPA, PYR, MOR, PIP 및 DBA는 1-3개의 시료에서 검출되었고 MEA는 모든 시료에서 검출한계 미만이었다(Table 4).

DMA의 농도는 모든 시료에 대해 평균 0.79(±0.35) µg/L이었고 범위는 0.20-2.54 µg/L이었다(Table 5). DMA 이외에 일부 시료에서 검출된 농도는 DMA보다 낮았으며, DEA는 및 DPA는 각각 2개의 시료에서 평균 0.26(±0.35) 및 0.23(±0.07) µg/L, PYR, MOR 및 PIP은 모두 1개의 시료에서 각각 0.27, 0.27 및 0.05 µg/L이었다. 반면에 DBA의 농도는 3 개의 시료에서 평균 0.15(±0.03) µg/L이었다.

모든 시료에 대해 검출된 DMA의 농도에 대해 7지

역 및 계절로 구분하여 Table 5에 나타났다. 여름과 겨울의 평균 농도는 각각 0.83(±0.38) µg/L과 0.76(±0.32) µg/L으로 거의 유사한 수준이었다. 대부분의 지역에서 여름과 겨울 간에는 농도 차이가 크지 않았지만, 강원 지역에서는 그 농도가 각각 0.92(±0.19) µg/L와 0.45(±0.10) µg/L으로 2배 이상의 차이를 나타냈다. 전체 시료에 대해 제주도가 평균 0.51(±0.11) µg/L으로 가장 낮은 농도를 보였고, 충청 지역이 0.90(±0.30) µg/L으로 가장 높았다.

전체 시료에 대해 쌍체 t-검정을 통해 계절 간에 차이를 알아 본 결과, 유의확률(p)은 0.313으로 두 계절 간에는 통계적인 차이가 없었다. 반면에, 7개의 지역으로 구분하여 계절 간의 차이를 검정하였을 때에는, 강원 지역에 대해서만 유의확률(p)이 0.009로 5% 유의수준에서 두 계절 간에 차이가 있었다. 강원 지역에서 여름에 비해 겨울에 DMA의 농도가 낮은 것은 타 지역에 비해 겨울의 온도가 낮아 미생물의 활동이 둔화되었거나(춘천, 원주, 태백), 축사 등에서 배출되는 양이 상대적으로 낮았기 때문인 것으로 추정된다.²⁷

여름과 겨울의 모든 시료에 대해 7지역 간의 DMA의 농도 차이를 일원배치 분산분석을 통해 검정한 결과, 모든 지역 간에는 차이가 없음을 알 수 있었다(p > 0.05). 그렇지만, 제주도에서의 평균 농도 0.51 µg/L는 타 지역 전체의 평균 농도 0.81 µg/L보다 현저하

Table 4. Detection rates (the number of samples detected/the number of total samples) of secondary aliphatic amines in drinking water

Season	DMA	MEA	DEA	DPA	PYR	MOR	PIP	DBA
Summer	100 (41/41)	*	-	-	2.44 (1/41)	-	-	7.32 (3/41)
Winter	100 (41/41)	-	4.88 (2/41)	4.88 (2/41)	-	2.44 (1/41)	2.44 (1/41)	-

*None detected.

Table 5. Seasonal and regional distribution of DMA concentration (µg/L) in drinking water

Sampling site	n	Summer	n	Winter	n	Total
Seoul	5	0.57±0.11	5	0.63±0.19	10	0.60±0.15
Gyeonggi	5	0.81±0.22	5	0.93±0.40	10	0.87±0.31
Gangwon	5	0.92±0.19	5	0.45±0.10	10	0.68±0.28
Chungcheong	8	0.94±0.37	8	0.86±0.22	16	0.90±0.30
Jeolla	7	0.86±0.18	7	0.85±0.38	14	0.86±0.29
Gyeongsang	9	0.89±0.66	9	0.79±0.39	18	0.84±0.53
Jeju	2	0.45±0.01	2	0.57±0.15	4	0.51±0.11
Total	41	0.83±0.38 (0.41-2.5)	41	0.76±0.32 (0.20-1.5)	82	0.79±0.35 (0.20-2.5)

게 낮으며, 제주 지역의 시료 개수가 더 많다면 통계적인 유의성이 발견될 것으로 추정된다.

3.5. 이차 지방족 아민류의 발생 의미

이 연구에서 지표수 및 수돗물 중 DMA의 농도는 평균 0.79 µg/L, 최대 2.5 µg/L까지 검출되었다. 따라서 SAAs 자체는 발암성이 없지만, SAAs가 함유된 지표수를 상수의 원수로 사용하고 염소 계열의 소독제로 처리할 경우, ng/L 수준에서 발암성을 나타내는 NAs가 생성될 것으로 예상된다.¹²⁻¹⁵ 국내에서 상수 중 NAs의 농도 분포에 대한 연구 결과는 많이 발표되지 않았지만, 저자 소속 연구실에서 수행한 결과에 따르면, 수돗물 중 NDMA 및 NDEA의 평균 농도는 23.9 및 5.21 ng/L 수준으로 미국 EPA의 10⁻⁵ 초과 발암률에 해당하는 농도인 7 및 2 ng/L를 크게 초과하고 있는 것으로 보고되었다.^{28,29} 또한 SAAs가 함유된 물을 섭취할 경우, 복부나 방광과 같은 기관에서 체내에 존재하는 아질산염(NO₂⁻)과 반응하여 NAs를 생성하는 것으로 알려져,^{19,21} 먹는 물 중 NAs뿐만 아니라 SAAs에 대한 관리가 필요하다는 것을 제안할 수 있다.

4. 결 론

이 연구를 통해 유도체화 및 GC-MS를 사용한 물 중 이차 지방족 아민류를 분석하는 방법을 개선하였다. 이 방법에서는 pH를 조절하기 위해 사용되는 강산의 부피를 줄이는 대신에, 추출 용매의 부피를 늘린 결과 추출 효율이 증가함으로 알 수 있었다. 정밀도, 정확도 및 검량선의 직선성을 통해 분석 방법이 검증되었다. 또한 확립된 방법은 지표수 및 수돗물에 존재하는 이차 지방족 아민을 분석하기에 충분한 정량한계이었으며, 지표수 및 수돗물 중의 농도는 전국적으로나 계절적으로 유사한 분포를 보였다. 향후 확립된 분석 방법은 지표수 및 수돗물 중 이차 지방족 아민류의 농도 측정에 사용됨으로써, 먹는물의 수질 관리에 활용될 수 있을 것으로 기대된다. 또한 원수 중 이차 지방족 아민류가 존재하기 때문에 생성되는 nitrosamines에 대한 연구에도 활용될 것이다.

감사의 글

이 연구는 한국연구재단의 지원을 받아 수행되었으며(2015R1A2A203008216), 이에 감사를 드립니다.

References

1. F. Ma, Y. Wan, G. Yuan, L. Meng, Z. Dong, and J. Hu, *Environ. Sci. Technol.*, **46**(6), 3236-3243 (2012).
2. W. A. Mitch, J. O. Sharp, R. R. Trussell, R. L. Valentine, L. Alvarez-Cohen, and D. L. Sedlak, *J. Environ. Sci. Eng.*, **20**(5), 389-404 (2003).
3. H. Zhang, S. Ren, j. Yu, and M. Yang, *J. Environ. Sci.*, **24**(11), 1885-1890 (2012).
4. W. Wang, S. Ren, H. Zhang, J. Yu, W. An, J. Hu, and M. Yang, *Water Res.*, **45**(16), 4930-4938 (2011).
5. F. Sacher, S. Lenz, and H. J. Brauch, *J. Chromatogr. A*, **764**(1), 85-93 (1997).
6. A. Poste, M. Grung, and R. F. Wright, *Sci. Total Environ.*, **481**(15), 274-279 (2015).
7. H. Kataoka, *J. Chromatogr. A*, **733**(1), 19-34 (1996).
8. A. Q. Zhang, S. C. Mitchell, and R. L. Smith, *Clin. Chim. Acta.*, **233**(1-2), 81-88 (1995).
9. G. W. Schade and P. J. Crutzen, *J. Atmos. Chem.*, **22**(3), 319-346 (1995).
10. U. S. EPA, Acute Exposure Guideline Levels (AEGLs) for dimethylamine, 2008.
11. H. Greim, D. Bury, H-J. Klimisch, M. Oeben-Negele, and K. Ziegler-Skylakakis, *Chemosphere*, **36**(2), 271-295 (1998).
12. K. Rostkowska, K. Zwierz, A. Rózański, J. Moniuszko-Jakoniuk, and A. Roszczenko, *Pol. J. Environ. Stud.*, **7**(6), 321-325 (1998).
13. J. Nawrocki and P. Andrzejewski, *J. Hazard. Mater.*, **189**(1-2), 1-18 (2011).
14. Z. Chen and R. L. Valentine, *Environ. Sci. Technol.*, **41**(17), 6059-6065 (2007).
15. Y.-Y., Zhao, J. Boyd, S. E. Hrudey, and X.-F. Li, *Environ. Sci. Technol.*, **40**(24), 7636-7641 (2006).
16. U. S. EPA Integrated Risk Information System, <http://www.epa.gov/iris/>, accessed 15 April 2009.
17. U. S. 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), EPA/600/R-05/054, Ohio, 2004.
18. B. Jurado-Sánchez, E. Ballesteros and M. Gallego, *Water Res.*, **46**(14), 4543-4555 (2012).
19. G. Hawksworth and M. J. Hill, *Br. J. Cancer*, **29**(5),

- 353-358 (1974).
20. C. L. Walters, F. P. A. Carr, C. S. Dyke, M. J. Saxby, P. L. R. Smith, and R. Walker, *Food Cosmet. Toxicol.*, **17**(5), 473-479 (1979).
 21. S. S. Mirvish, *Cancer*, **58**(8), 1842-1850 (1986).
 22. F. Hao, T. Lwin, W. J. Bruckard, and J. T. Woodcock, *J. Chromatogr. A*, **1055**(1-2), 77-85 (2004).
 23. R. Herràez-Hernàndez, C. Chàfer-Pericàs, J. Verdù-Andrès, and P. Campins-Falcò, *J. Chromatogr. A*, **1104**(1-2), 40-46 (2006).
 24. M. Àbalos, J. M. Bayona, and F. Ventura, *Anal. Chem.*, **71**(16), 3531-3537 (1999).
 25. N. V. Huy, M. Murakami, H. Sakai, K. Oguma, K. Kosaka, M. Asami, and S. Takizawa, *Water Res.*, **45**(11), 3369-3377 (2011).
 26. X. H. Yang, M. I. Scranton, and C. Lee, *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, **108**(3), 303-312 (1994).
 27. Y. H. Lee and S. U. Park, *Water Air Soil. Pollut.*, **135**(1-4), 23-37 (2002).
 28. S. Jung, D. Kim, and H. Kim, *Pol. J. Environ. Stud.*, **25**(6), 2689-2693 (2016).
 29. K. Han and H. Kim, *Anal. Sci. Technol.*, **23**(6), 551-559 (2010).