

국내 먹는물 중 염소소독부산물 모니터링 및 위해성 평가

황선혜^{1,2} · 권운용^{1,2} · 김현구³ · 김태승³ · 김승기¹ · 최종호² · 표희수^{1,†}

¹한국과학기술연구원 융합오믹스센터, ²고려대학교 화학과

³국립환경과학원 먹는물연구과

Monitoring and Risk Assessment of Disinfection By-products Found in Chlorinated Drinking Water in Korea

Sunhye Hwang^{1,2}, Woon Yong Kwon^{1,2}, Hyun-Koo Kim³, Tae seung Kim³,
Seungki Kim¹, Jong-Ho Choi², and Heesoo Pyo^{1,†}

¹Integrated Omics Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul, Korea

²Department of Chemistry, Korea University

³Drinking Water Division, National Institute of Environmental Research

Received February 18, 2010/Accepted March 15, 2010

Many disinfection by-products were produced during the chlorination of drinking water. By the law, disinfection by-products should be maintained at low level due to their potential toxicity. In this study, we conducted the monitoring of 34 treated water samples collected from water treatment facilities in Han river, Keum river, Nakdong river and Youngsan river from year 2000 to 2008 to quantify disinfection by-products (DBPs) such as trihalomethanes (THMs). Analytical results of total DBPs in four Korean rivers showed that Nakdong river's detection frequency accounted for 72.06% of the total number and its average concentration was 2.54 ng/mL. Regarding seasonal variations, winter detection frequency was 66.91% and average concentration was 2.49 ng/mL in Summer. Lastly, the human risk assessment was performed. Dichlorobromomethane (DCBM) total excess cancer risk (ECR) was chloroform (CF) total hazard quotient (HQ) of Nakdong river was 9.71×10^{-6} and 1.05×10^{-1} , respectively. The result of human risk assessment on DBPs for the past nine years showed the drinking water safe because it was less than the WHO's guideline.

Key words: Chlorination, Disinfection by-products, Monitoring, Risk Assessment

1. 서 론

물은 사람의 식수로 쓰일 뿐만 아니라 공업이나 농업 등 다양한 산업분야에서 많이 활용되고 있다. 따라서 깨끗한 수질의 유지 및 관리는 필수적이다. 특히 사람은 매일 2-3 L의 물을 평생 마시고 있기 때문에 먹는물에 유해물질이 미량으로 함유되어 있더라도 건강에 미치는 영향은 매우 크다. 따라서 대부분의 국가에서는 하천수, 호소수 등의 지표수를 정수처리한 수도물을 먹는물로 공급하고 있다. 그러나 지표수는 많은 유

해물질에 오염 될 수 있으며 WHO 보고서에 의하면 물에는 약 2,000여종의 물질이 오염될 수 있고 약 750여종은 실제로 검출되었다고 한다. 이에따라 각국은 먹는물 중에 오염될 가능성이 높은 유해물질에 대하여 일생동안 섭취하여도 유해하지 않은 농도인 최대허용량을 먹는물 수질기준으로 정하고, 이 기준에 적합하도록 정수처리한 먹는물을 공급하고 있다. 먹는물의 수질기준도 시대에 따라 변하여 과거에는 주로 지표미생물, 지질성분, 중금속 등이었으나 현재는 농약, 유기화학물질, 소독부산물 등 미량이지만 독성이 높은 물질위주로

[†]To whom correspondence should be addressed.

Tel: 82-2-958-5181, Fax: 82-2-958-5059, E-mail: pbs3692@kist.re.kr

추가되고 있으며, 기준농도도 $\mu\text{g/mL}$ 수준에서 ng/mL 수준으로 강화되고 있다.

안전한 물을 공급하기 위해서는 침전, 여과, 소독이라는 정수처리과정을 거친다. 침전, 여과 과정을 통하여 주로 물리적인 오염물질들을 처리하고, 소독과정에서는 분원성대장균 및 바이러스와 같은 미생물의 제거를 주목적으로 하고 있다. 소독제의 종류에는 유리염소, 결합염소, 이산화염소(ClO_2), 오존(O_3), 자외선(UV) 조사, 과망간산칼륨(KMnO_4), 가열, 강한 pH 같은 방법들이 있지만 소독효과, 인체유해성여부, 소독효과의 지속성, 경제성 등을 고려하여 선택한다.¹⁾

우리나라의 경우는 대다수의 정수장에서 염소소독을 1차적으로 하고 있다. 염소소독 방식은 저렴한 가격과 소독효과의 지속성이 크다는 장점을 가지고 있지만, 물속에 존재하는 fulvic acid, humic acid와 같은 유기산과 반응하여 소독부산물을 생성한다는 단점이 있다.²⁻⁴⁾

본 조사대상물질인 CDBs, THMs의 독성정보는 다음과 같다.

Dibromoacetonitrile(DBAN)와 bromochloroacetonitrile(BCAN)은 임신 중 rat에 식이투여시 모체의 체중증가의 감소와 태아 출생시 체중감소가 나타났다. DBAN은 mouse의 폐암 발생에는 유의적인 증가를 보이지 않았으나 고용량 적요에 의한 피부의 squamous cell carcinoma발현에는 유의적인 증가를 보이는 것으로 보고되었고, BCAN은 식이투여한 mouse에서 비정상적인 정자를 나타내었다.⁵⁻⁶⁾

또한 dichloroacetonitrile(DCAN)은 rat에 식이투여시 고농도에서 태아독성과 함께 태아에서의 순환기계, 소화기계, 비뇨기계 등의 기형이 나타나고, trichloroacetonitrile(TCAN)은 모체의 치사와 유산을 나타냈다.⁶⁾ TCAN 저용량에서는 용량과 상관성을 지닌 태아독성과 연조직 기형을 나타냈고, 출생시 생존률도 감소되는 것으로 보고되었다.⁶⁾

THMs의 대표적인 물질인 chloroform(CF)은 발암물질로 알려져 있으며 중추신경계의 기능을 저하시키거나 마취하는 성질을 가지고 있다. 특히 간이나 신장에 손상을 주는 것으로 알려져 있고, 마취할 경우 호흡곤란 또는 심장 이상으로 인하여 사망에 이르는 경우도 있다.⁷⁻⁸⁾

Dichlorobromomethane(DCBM)은 과거에는 어린이들의 기침을 진정시키는 용도로 이용되기도 하였는데 때때로 약물의 과잉 투여로 인한 사망이 보고되었다. 사망을 가지고 온 치명적인 병리학적 증상은 주로

중추신경계의 기능저하와 호흡정지였다.⁷⁾

Dibromochloromethane(DBCM)은 피부나 흡입 그리고 음용수나 음식물의 섭취에 의해 체내로 들어온다. 호흡기와 소화기에 영향을 미칠 수 있으며 간과 신장에 손상을 준다. National toxicology program(NTP) 생물학적 정량 시험에서, DBCM은 암컷 mouse에서 간 종양을 유발하였으며 수컷 mouse에서도 그럴 가능성이 있게 나타났으나 rats에서는 종양을 나타내지 않았다.⁷⁾

Bromoform(BF)은 중추신경계 및 신장과 간에 영향을 주는 것으로 알려져 있다. NTP 생물학적 정량 시험에서 BF는 rats에서는 암컷, 수컷 모두에서 대장에 드물게 종양을 나타내지만, mouse에서는 종양을 유발하지 않았다.⁷⁾

이러한 독성이 있는 염소소독부산물의 미량분석을 위한 최적의 분석기기로는 가스크로마토그래프(GC; gas chromatograph)를 많이 사용하며, 분석대상 물질의 특성에 따라 칼럼(column), 검출기(detector), 시료주입방법(injector mode)등을 결정해야한다. 본 연구에서는 질량선택형 검출기(MSD; mass selective detector)를 사용하였다.

분석기기를 선택한 후 시료로부터 추출 혹은 농축시키는 방법을 결정해야한다. CDBs는 일반적인 추출방법인 액체-액체 추출법(LLE; liquid-liquid extraction)을 사용하였고, THMs는 퍼지 & 트랩(purge & trap)을 사용하였다.

모니터링 결과에 따른 인체 위해도 평가는 Monte-Carlo simulation(Crystal Ball ver. 7.2.2 professional edition, Decisioneering Inc., 2005)을 사용하여 수행하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 기기

2.1.1. 시약

본 연구에 사용된 CDBs, THMs의 표준물질과 THMs 내부 표준물질인 fluorobenzene, 1,2-dichlorobenzene- d_4 혼합용액은 Supelco사(Bellefonte, PA, USA)에서 구입하였고, CDBs의 내부표준물질인 2-bromo-1-chloropropane은 Sigma-Aldrich사(Milwaukee, WI, USA)에서 구입하였다. Methyl-t-butyl ether (MTBE), methanol은 J.T. Baker Inc.(Philipsburg, USA)의 잔류농약급을 사용하였다. 무수황산나트륨과

염화나트륨은 Junsei사(Tokyo, Japan) 의 특급시약을 구입하여 사용하였다.

CDBs는 7종의 2,000 µg/mL 혼합용액을 100 µg/mL로 묽혀 사용하였고, THMs는 총 60종의 VOCs(200 µg/mL) 혼합용액을 묽혀 사용하였다. 표준용액은 -20°C 암소에서 보관 후, 필요 농도에 맞춰 희석하여 실험에 사용하였다.

내부표준물질은 CDBs를 정량하기 위하여 2,000 µg/mL의 2-bromo-1-chloropropane 표준용액을 10 µg/mL으로 희석하여 사용하였고, THMs를 정량하기 위해서 fluorobenzene, 1,2-dichlorobenzene-d₄ 혼합내부표준용액 2,000 µg/mL을 5 µg/mL으로 희석하여 실험에 사용하였다.

2.1.2. 기기 및 장치

본 연구에서 CDBs의 분석은 5973 mass selective detector를 직접 연결한 Agilent사의 6890 gas chromatograph를 사용하였다. THMs는 Tekmar ALS 2016, LSC 3000 purge & trap을 사용하여 추출 및 GC로 자동주입 하였고, 5972 mass selective detector를 직접 연결한 Hewlett-Packard 5890 series II GC를 사

용하여 분석하였다.

2.2. 실험방법

2.2.1. 시료 전처리

2.2.1.1. CDBs의 전처리

100 mL funnel에 시료 25 mL를 취하여 내부표준물질(10 µg/mL 용액) 25 µL를 첨가한 후, 염화나트륨 2 g을 넣고 흔들어 녹인다. MTBE 2 mL를 넣고 추출한 후 유기용매층만 남기고 물층을 버린다. 유기용매 층에 다시 시료 25 mL와 염화나트륨 2 g, 내부표준물질(10 µg/mL 용액) 25 µL를 첨가하고 흔들어 추출한 후 유기층만 받아 시험관에 취한다. 분리된 MTBE 층에 무수황산나트륨을 첨가하여 수분을 제거한 후, vial에 옮겨 GC/MSD로 분석하였다.

2.2.1.2. THMs의 전처리

시료 5 mL를 5 mL 주사기로 취하여 내부표준혼합용액(5 µg/mL 용액) 10 µL를 가한다. 퍼지가스를 40 mL/min의 유속으로 조정한다. 트랩이 부착된 퍼지장치에 전처리에서 준비된 시료용액 5 mL를 퍼지용기에 주입하고, 실온에서 15분 동안 퍼지한다. 수분제거 후 탈착 모드로 220°C에서 20 mL/min 유속으로 1분 동안 탈

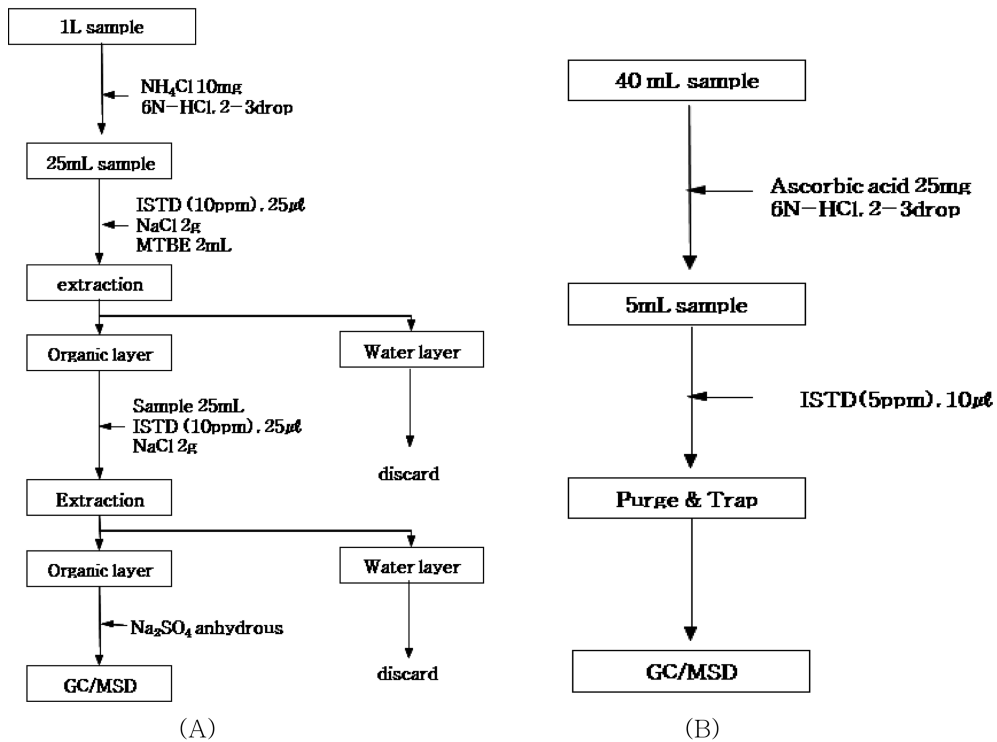


Fig. 1. Sample preparation procedure of CDBs (A) and THMs (B).

착하고(이때 시료주입구는 -150°C 이하로 냉각시킨다), 주입구의 크리오제닉 트랩을 250°C 로 급속히 가열한다. 동시에 가스크로마토그래프를 작동시켜 MSD로 분석하였다.

2.2.2. 기기분석방법

CDBs와 THMs를 질량범위 m/z 40-350의 scan mode로 질량스펙트럼을 확인한 후 물질별로 2-3개의 특성이온을 선택하여 SIM(Selected Ion Monitoring) mode로 분석하였다.

2.2.3. 검정곡선 작성 및 검출한계 조사

물시료에 CDBs의 표준물질 혼합용액을 0.05-20 ng/mL로, THMs은 0.02-50 ng/mL이 되도록 첨가하고 내부표준물질을 각각 첨가하여, 위의 시료 전처리 방법에 따라 추출한 후 분석하였고, 내부표준물질에 대한 각 성분의 농도비에 따른 피크 면적비를 사용하여 검정곡선을 작성하였다.

2.2.4. 실제시료의 분석

2000년부터 2008년까지 우리나라 4대강 34개 정수장에서 채취한 정수 시료를 대상으로 CDBs와 THMs을 정량 분석하여 검출된 항목인 CDBs(4종), THMs(4종)에 대하여 나타내었다. 4대강 중 한강은 서울, 경기, 충북과 강원도 지역, 금강은 대전, 충남 지역을 중심으로 분류하여 조사하였고, 낙동강은 부산, 대구, 경북, 경남 지역을 영산강은 전북과 전남 지역으로 분류하여 분석하였다.

2.2.5. 위험도 평가

2.2.5.1. 인체노출 평가 방법

인체노출 평가에서는 검출농도의 평균값 등 point value를 사용하는 경우에 발생할 수 있는 불확실성을 최소화하기 위하여, 수식에 사용되는 변수들의 분포값을 이용하고, 그 분포값 범위 안에서 발생할 수 있는 여러 가지 상황을 고려하여 최종적인 결과를 발생 확률값으로 제시하는 Monte Carlo simulation(Crystal Ball ver. 7.2.2 professional edition, Decisioneering Inc., 2005)을 사용하여 물질별 분석결과에 의한 인체노출 평가를 수행하였다. 노출평가 계산에 사용한 여러 자료 중 국내 성인 평균 체중은 61 kg(성인 남자: 66.9 kg, 성인 여자: 53.2 kg, 전 연령층 남자: 58 kg, 전 연령층 여자: 49.1 kg; 한국표준과학연구원, 국민표준체위

조사 보고서, 1997년)을, 1일 음용수섭취량은 1.4 L/day (90%값이 2.0 L/day, U.S. EPA, 1989)를 사용하였으며, 이 값들은 각각 정규분포를 사용하여 simulation을 수행하였다. 음용수를 통해 노출된 기간은 발암물질과 비발암물질 모두 30년(U.S. EPA, 주거지역, 1989)으로 가정하여 계산하였다. 또한 평균시간(혹은 기대시간)은 발암물질일 경우 우리나라의 평균 기대 수명인 75.5년(남자: 73.4년, 여자: 80.4년; 통계청, 생명표, 2002년)을 사용하였으며, 비발암 물질일 경우 노출기간과 같은 30년을 사용하였다. 오염도 값은 단위를 mg/L로 환산하여 사용하였으며, N.D 값은 검출한계의 1/2 값으로 하여 계산하였다. 이때 만성 1일 노출량(Chronic Daily Intake, CDI ; 단위 : mg/kg/day)은 다음과 같은 식으로 주어진다.

$$\text{CDI} = \frac{(\text{오염도} \times \text{노출기간} \times 365 \text{일} \times 1 \text{일 음용수섭취량})}{(\text{체중} \times \text{기대시간} \times 365 \text{일})}$$

단위 :

CDI : mg/kg/day	오염도 : mg/L
노출기간 : year	1일음용수 섭취량 : L
체중 : kg	기대시간 : year

2.2.5.2. 위험도 평가 방법

발암물질의 경우 linearized multistage model에서 계산된 발암력($Q1^*$, oral slope factor)을 CDI 값에 곱하여 ECR(excess cancer risk)값으로 표시하였다. 비발암 물질들에 적용된 1일 허용기준 참고값(reference dose, RfD)은 1일 허용 섭취량(acceptable daily intake, ADI)에 상응하는 값으로서 해당물질의 유해영향이 발생하지 않는 평생 1일 노출량(lifetime daily exposure dose)을 의미하며, 계산된 CDI 값을 RfD 값과 비교하여 HQ (hazard quotient)로 나타냈다.

검출된 물질들을 발암성과 비발암성으로 구분하여 Table 1에 나타낸 값($Q1^*$ 혹은 RfD)을 사용하여 인체 위험도 평가를 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 표준물질 분석 결과

CDBs의 경우 MTBE로 추출 하였고, THMs의 경우 purge & trap을 이용하여 추출한 후 GC/MSD로 분석하였고, total ion chromatogram(TIC)을 Fig. 2에

Table 1. Toxicity values of CDBs and THMs

Group	Compounds	R _D (mg/kg/day)	Q ₁ * (mg/kg/day) ⁻¹	carcinogen, EPA or IARC
CDBs	BCAN	-	-	-
	DBAN	0.02	-	(C)
	DCAN	0.008	-	(C)
	TCAN	0.0002	-	-
THMs	CF	0.01	0.0061	L/N
	DCBM	0.003	0.062	L
	DBCM	0.02	0.084	S
	BF	0.03	0.0079	L

(C) : Possible human carcinogen

L/N : Likely to be carcinogenic above a specified dose but not likely to be carcinogenic below that dose because a key event in tumor formation does not occur below that dose

L : Likely to be carcinogenic to humans

S : suggestive evidence of carcinogenic potential

나타내었다.

CDBs 4종은 분자량이 비교적 작고 끓는점이 낮은 것을 고려하여 GC의 오븐조건을 40°C부터 300°C까지 서서히 승온 하였으며, THMs 또한 35°C 저온에서부터 200°C까지 서서히 승온 하여 분석하였다.

GC/MSD로 화합물을 분석하기 위해서 scan mode를 사용하여 전체 질량스펙트럼을 측정하고 각 화합물의 특징적인 질량스펙트럼을 얻어 이들 중 상대적 크기가 큰 이온과 화합물 고유의 특성이온 등 2-3개의 이온만을 선택하여 SIM으로 분석하였다. 이때 전체를 몇 개의 그룹으로 나누는데 각 화합물의 머무름 시간과 선택된 특성 질량스펙트럼에 근거한다.

BCAN은 Br과 Cl이 1개씩 치환되어 있어 동위원소 효과에 의해 M⁺: [M+2] 즉, m/z 153:155가 3:4의 비율로 나타났고, [M-Br]⁺인 m/z 74와 76이 3:1의 비율로 검출되었다. 이를 바탕으로 선택이온을 m/z 74, 76, 155로 정하였으며, TCAN의 선택이온은 m/z 108, 110, 82, DCAN은 m/z 74, 82, 47, DBAN은 m/z 118, 120, 199으로 선택하였다. CDBs분석에 사용된 내부표준물질은 2-bromo-1-chloropropane으로서 이 물질의 분자이온[M]⁺인 m/z 156은 Cl과 Br의 동위원소 효과에 의하여 m/z 156:158:160이 3:4:1의 비율로 나타났고, 주피이크는 Br이 떨어진 토막이온[M-Br]⁺인 m/z 77로 나타났다. 이 역시 Cl이 한 개 포함된 동위원소효과에 의해 m/z 77:79가 3:1의 비율로 나타났다. 따라서 이때의 선택이온은 m/z 77, 79, 41로 정하였다.

CF은 [M-Cl]⁺인 m/z 83과 85가 3:2의 비율로 검출되었다. 이를 바탕으로 선택이온을 m/z 83, 85로 정하

였으며 DCBM은 m/z 83, 85, DBCM은 m/z 127, 129, 131으로, BF은 m/z 173, 171, 175, 252을 선택 이온으로 정하였다. THM분석에 사용된 내부표준물질은 fluorobenzene과 1,2-dichlorobenzene-d₄로서 fluorobenzene은 분자이온[M]⁺인 m/z 96으로 정량하였고 1,2-dichlorobenzene-d₄은 m/z 150:152:154이온의 크기가 9:6:1로 나타났지만 분자이온[M]⁺ m/z 150은 다른 dichlorobenzene류와 겹치기 때문에 m/z 152 이온을 정량이온으로 선택하였다.

3.2. 검정곡선 작성 및 검출한계 조사

CDBs와 THMs의 검정곡선은 내부표준물질분석법을 사용하여 작성하고 검출한계를 구하였다. Table 2에 각 물질별 정량선택이온, 상대 머무름 시간, 검정곡선과 검출한계 농도를 수록하였다.

3.2.1. CDBs의 검정곡선 작성 및 검출한계

BCAN 등 5종에 대해서 검정곡선 및 검출한계를 조사한 결과를 Table 2에 나타내었으며, 0.05-20 ng/mL 농도 범위에서 상관계수 r²이 각각의 물질 모두 0.99 이상으로 직선성이 매우 좋았으며 검출한계는 신호대 잡음비(S/N)가 3이상에서 BCAN, DBAN, TCAN은 0.05 ng/mL, CH, DCAN은 0.03 ng/mL으로 나타났다.

3.2.2. THMs의 검정곡선 작성 및 검출한계

CF 등 4종에 대해서 검정곡선 및 검출한계를 조사한 결과 0.02-50 ng/mL 농도 범위에서 상관계수가 각각의 물질 모두 0.99 이상으로 직선성이 매우 좋았으며, 검

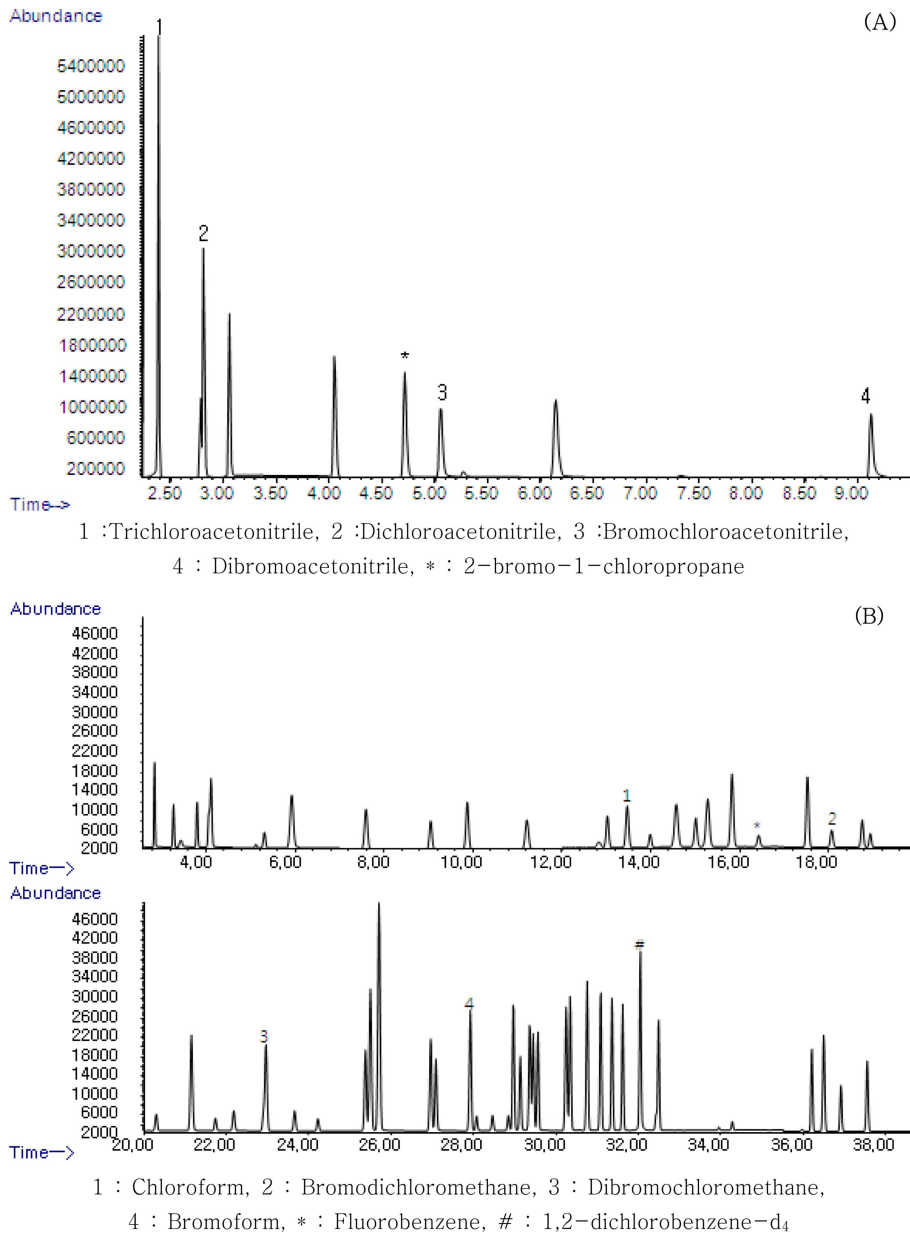


Fig. 2. Total ion chromatograms of CDBs (A) and THMs (B).

출한계는 신호대 잡음비가 3이상에서 CF가 0.05 ng/mL, DCBM이 0.5 ng/mL, DBCM이 0.2 ng/mL, BF이 0.2 ng/mL이었다.

3.3. 실제시료의 분석

본 연구에서는 CDBs 4종(BCAN, DBAN, DCAN, TCAN)와 THMs 4종(CF, DCBM, DBCM, BF)에 대한 분석결과를 조사하였다. 2000년부터 2008년까지 전

국의 34개 정수장에서 채취한 1088개의 정수시료를 대상으로 CDBs와 THMs 등의 정량 분석한 결과를 수계별과 계절별로 정리하여 Table 3, 4에 나타내었다.

TDBPs 수계별 검출빈도를 비교해본 결과 영산강 66.02%, 낙동강 72.06%로 비슷한 수준을 보이고 있으나, 평균농도는 2.54 ng/mL로 낙동강이 가장 높게 나타났다. 낙동강 유역에는 구미, 창원, 대구 등 많은 산업 도시들이 밀집해 있어 원수 내 포함된 많은 오염물질

Table 2. Calibration data and detection limits of disinfection by-products

Group	Compounds	Selected Ion, m/z	RRT	concentration range, ng/mL	y = ax + b			MDL, ng/mL
					a	b	r ²	
CDBs	BCAN	74	1.300	0.05 - 20	1.0797	-0.0035	0.999	0.05
	DBAN	118	1.797	0.05 - 20	0.5881	-0.0012	0.990	0.05
	DCAN	74	0.670	0.03 - 20	1.2050	0.0010	0.999	0.03
	TCAN	108	0.514	0.05 - 20	1.0470	-0.0012	0.996	0.05
THMs	CF	83	0.781	0.05 - 50	0.3340	0.0140	0.998	0.05
	DCBM	83	1.138	0.5 - 50	0.2690	-0.0123	0.998	0.50
	DBCM	127	1.539	0.2 - 50	0.1990	-0.0071	0.998	0.20
	BF	173	0.632	0.2 - 50	0.1480	-0.0070	0.998	0.20

RRT : Relative Retention Time

MDL : Method Detection Limit

Table 3. Analytical results of disinfection by-products in four Korean rivers(unit : ng/mL)

Group	Compounds	Han River (n=464)		Keum River (n=96)		Youngsan River (n=128)		Nakdong River (n=400)	
		Conc (ng/mL)	Frequency (%)	Conc (ng/mL)	Frequency (%)	Conc (ng/mL)	Frequency (%)	Conc (ng/mL)	Frequency (%)
TDBPs		1.93	60.18%	1.70	61.72%	1.26	66.02%	2.54	72.06%
CDBs	BCAN	0.93	382(82.33%)	0.91	86(89.58%)	0.74	113(88.28%)	0.80	342(85.50%)
	DBAN	0.54	193(41.59%)	0.60	52(54.17%)	0.38	73(57.03%)	0.55	223(55.75%)
	DCAN	1.71	380(81.90%)	1.35	85(88.54%)	1.24	115(89.84%)	1.16	328(82.00%)
	TCAN	0.54	106(22.84%)	0.25	19(19.79%)	0.25	31(24.22%)	0.26	69(17.25%)
THMs	CF	9.75	406(87.50%)	7.39	86(89.58%)	5.44	113(88.28%)	12.17	372(93.00%)
	DCBM	3.35	389(83.84%)	4.41	77(80.21%)	2.67	111(86.72%)	5.38	354(88.50%)
	DBCM	1.33	282(60.78%)	1.77	52(54.17%)	1.35	82(64.06%)	2.86	275(68.75%)
	BF	0.54	96(20.69%)	0.37	22(22.92%)	0.36	32(25.00%)	0.60	149(37.25%)

Table 4. Analytical results of disinfection by-products in each season (unit : ng/mL)

Group	Compounds	Spring (n=306)		Summer (n=340)		autumn (n=204)		Winter (n=238)	
		Conc. (ng/mL)	Frequency (%)	Conc. (ng/mL)	Frequency (%)	Conc. (ng/mL)	Frequency (%)	Conc. (ng/mL)	Frequency (%)
TDBPs		1.94	66.26%	2.49	59.63%	2.31	65.01%	1.35	66.91%
CDBs	BCAN	0.84	275(89.87%)	1.02	274(80.59%)	0.91	175(85.78%)	0.69	214(89.92%)
	DBAN	0.52	177(57.84%)	0.74	127(37.35%)	0.39	119(58.33%)	0.45	126(52.94%)
	DCAN	1.45	239(78.10%)	1.70	279(82.06%)	1.22	191(93.63%)	1.19	212(89.08%)
	TCAN	0.38	96(31.37%)	0.49	48(14.12%)	0.20	9(4.41%)	0.36	80(33.61%)
THMs	CF	8.82	280(91.50%)	13.11	311(91.47%)	11.34	198(97.06%)	5.43	204(85.71%)
	DCBM	4.42	272(88.89%)	5.07	271(79.71%)	4.24	185(90.69%)	2.51	217(91.18%)
	DBCM	1.61	193(63.07%)	1.76	227(66.76%)	2.11	121(59.31%)	2.55	160(67.23%)
	BF	0.64	90(29.41%)	0.52	85(25.00%)	0.56	63(30.88%)	0.39	61(25.63%)

을 제거하기 위해 다른 지역보다 염소소독을 강화하여 소독부산물의 농도가 높은 것으로 판단된다. 특히 나 낙동강에서는 THMs의 농도가 다른 수계에 비해 높게

나타나고 있다. THMs 생성에 관한 정확한 메커니즘은 밝혀지지 않았지만 낙동강은 바다에 인접해 있어서 해 수의 영향을 받아 Br이 포함된 BF의 농도가 다른 수

계에 비해 높은 것으로 판단된다.

TDBPs 계절별 빈도를 비교해 보면 겨울이 66.91%로 가장 많이, 여름이 59.63%로 가장 낮은 빈도를 보이고 있지만, 총 소독부산물의 평균농도는 여름이 2.49 ng/mL로 가장 높게 나타났다. 여름철에는 수온이 높아져 미생물의 번식이 활발하기 때문에 염소소독을 강화하여 여름철의 TDBPs 평균농도가 높은 것으로 판단된다.

CF의 경우 수온이 20°C차이가 날 때 2배 정도의 생성 차이를 보이는 것으로 보고된 바 있는데, CF의 겨울 평균농도가 5.43 ng/mL, 여름의 평균농도가 13.11 ng/mL로 검출되었고, 수온의 차이에 의한 생성차이일 것이라고 판단된다.⁽⁹⁻¹⁰⁾

3.4. 위해도 평가

본 연구에서는 검출농도의 평균값 등 point value를 사용하는 경우에 발생할 수 있는 불확실성을 최소화하기 위하여, 수식에 사용되는 변수들의 분포값을 이용하고, 그 분포값 범위 안에서 발생할 수 있는 여러 가지 상황을 고려하여 최종적인 결과를 발생 확률값으로 제시하는 Monte-Carlo simulation(Crystal Ball ver. 7.2.2 professional edition, Decisioneering Inc., 2005)을 사용하여 물질별 분석결과에 의한 인체노출 평가를 수행하고 건강 위해성을 산출하였다.

3.4.1. 발암력에 의한 ECR 평가

발암가능성이 있는 것으로 추정되는 물질인 THMs의 2000-2008년 수계별 계절별 95 percentile CDI와 ECR를 Fig. 3에 나타내었다. 수계별 95 percentile ECR 값은 DCBM이 낙동강에서 9.71×10^{-6} , 계절별 95 percentile ECR값은 CF이 가을에 1.10×10^{-6} 로 높게 계산되었지만, WHO에서 일반적으로 제시하고 있는 허용초과발암위해도 1.0×10^{-5} 에 비해 DCBM과 CF를 포함한 다른 물질 모두 낮은 값으로 나타나 안전한 것으로 판단된다.

3.4.2. 비발암성에 의한 HQ 평가

소독부산물의 비발암성에 의한 2000-2008년 수계별 계절별 95 percentile CDI와 HQ를 Fig. 4에 나타내었다. 수계별 95 percentile HQ 값은 CF이 낙동강에서 1.05×10^{-1} , 계절별 95 percentile HQ값은 CF이 가을에 1.03×10^{-1} 로 높게 계산되었다. 미국 EPA를 비롯한 국제 공인기구에서는 1보다 작으면 안전한 것

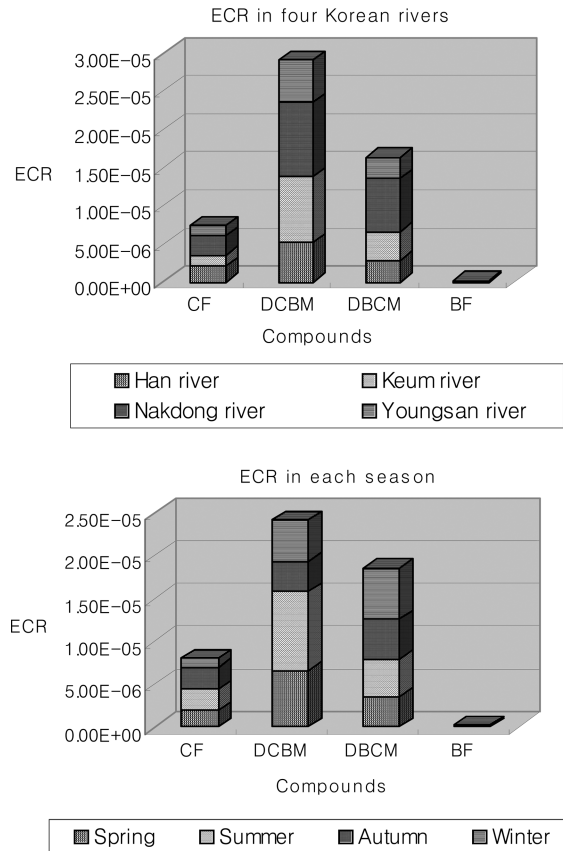


Fig. 3. 95 percentile excess cancer risk (ECR) of CDBs and THMs detected (above) in four Korean rivers and in each season (under).

로 평가하고 있는데 CF를 포함한 다른물질들 또한 위해성평가 결과 1이하로서 안전한 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서 각 소독부산물 별로 좋은 검출감도와 낮은 검출한계를 보이는 방법을 채택하여 실험을 실시했다. CDBs는 다른 분석법과 비교했을 때 검출감도가 비교적 좋고 낮은 검출한계를 보인 LLE-GC/MSD법을 사용하였고, THMs는 purge & trap-GC/MSD법을 사용하여 물 중 소독부산물을 분석하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

LLE를 통해 GC/MSD를 사용하여 CDB를 분석한 결과 검정곡선의 직선성은 0.99 이상이었으며, 검출한계는 0.05-0.2 ng/mL로 나타났고, purge & trap을 통해 GC/MSD를 사용하여 THMs를 분석한 결과 검정곡선의 직선성은 0.99 이상이었으며, 검출한계는 0.05-

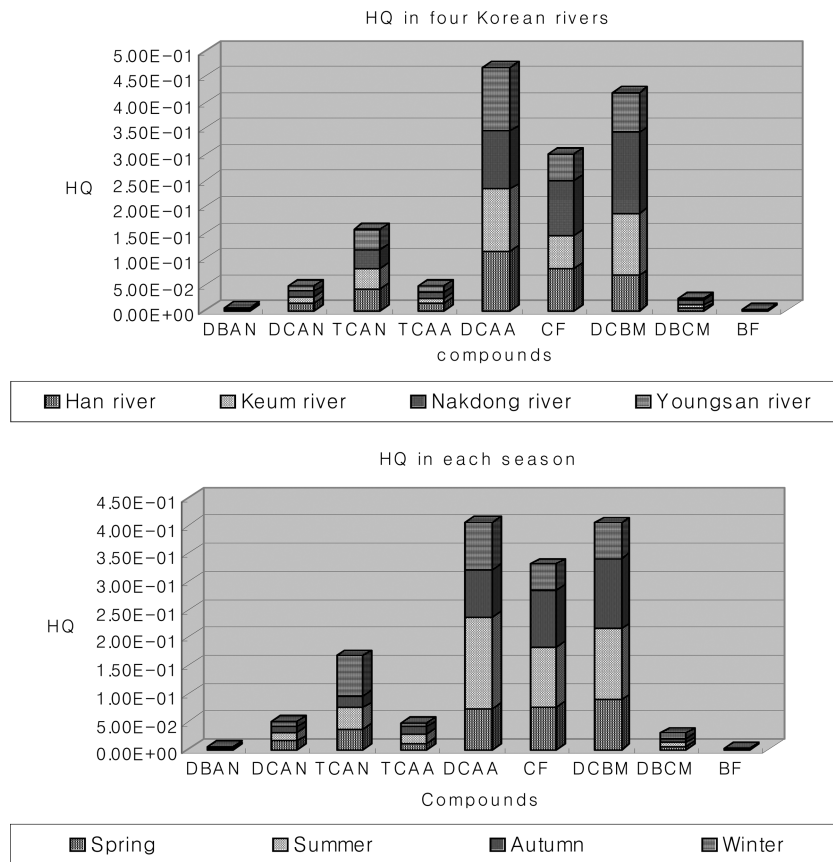


Fig. 4. 95 percentile hazard quotient (HQ) of CDBs detected (above)in four Korean rivers and in each season (under).

0.1 ng/mL로 나타났다.

시료는 2000년부터 2008년까지 우리나라 4대강 유역의 34개의 정수장에서 채취된 1088개의 정수 시료에 대하여 분석하였다.

CDBs와 THMs의 TDBPs 수계별 빈도를 비교해본 결과 낙동강이 72.06%로 가장 높았고, 평균농도도 2.54 ng/mL로 낙동강이 가장 높게 나타났다. 낙동강 유역에는 많은 산업도시들이 밀집해 있어 원수 내 포함된 많은 오염물질을 제거하기 위해 다른 지역보다 염소소독을 강화하여 소독부산물의 농도가 높은 것으로 판단된다.

CDBs와 THMs의 TDBPs 계절별 빈도를 비교해 보면 겨울이 66.91%로 가장 높았고, 평균농도는 여름이 2.49 ng/mL로 가장 높게 나타났다. 여름철에는 수온이 높아져 미생물의 번식이 활발하기 때문에 염소소독을 강화하여 여름철의 TDBPs 평균농도가 높은 것으로 판단된다. CF의 경우 수온이 20°C차이가 날 때 2배 정

도의 생성 차이를 보이는 것으로 보고된 바 있는데 겨울의 CF 평균농도가 5.43 ng/mL, 여름의 평균농도가 13.11 ng/mL로 2배 가량 차이가 났다.⁹⁻¹⁰⁾

위해성 평가 결과 수계별 95 percentile ECR 값은 DCBM이 낙동강에서 9.71×10^{-6} , 계절별로는 CF이 가을에 1.10×10^{-6} 로 높게 계산되었고, 수계별 95 percentile HQ 값은 CF이 낙동강에서 1.05×10^{-1} , 계절별로는 CF이 가을에 1.03×10^{-1} 로 높게 계산되었다. 산업도시가 밀집해 있는 낙동강의 경우 TDBPs의 수계별 평균 농도가 가장 높고, 95 percentile ECR과 HQ도 역시 가장 높은 것으로 계산되었다. 계절별로 비교해 보았을 때, TDBPs의 평균농도가 가장 높은 여름에 95 percentile ECR과 HQ이 가장 높게 계산되었다. 하지만 ECR값이 WHO에서 일반적으로 제시하고 있는 허용초과발암위해도 1.0×10^{-5} 에 비해 낮은 값으로 나타나 안전한 것으로 판단된다.

또한 HQ값 역시 미국 EPA를 비롯한 국제 공인기구

에서는 1보다 작으면 안전한 것으로 평가하고 있는데 CF를 포함한 다른물질들 또한 위해성평가 결과 1이하로서 안전한 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구의 시료채취에 도움을 주신 환경부, 국립환경과학원 및 전국 정수사업소 관계자분들께 감사드립니다.

참고문헌

1. N.L., S.W. Krasner, J.G. Jacangelo and K.M. Reagan, *Water Works Assoc.*, **1989**, 81, 41-53.
2. Rohini Kanniganti, J. Donald Johnson, Louise M. Ball and M. Judith Charles, *Environ. Sci. Technol.*, **1992**, 26, 1998-2004.
3. Ed W. B. De Leer, Jaap S. Sinninghe Damste, Corrie Erkelens and Leo De Galan, *Environ. Sci. Technol.*, **1985**, 19, 512-522.
4. W. Emile Coleman, Jean W. Munch, William H. Kaylor, Robert P. Streicher, H. Paul Ringhand and John R. Meier. *Environ. Sci. Technol.*, **1984**, 18, 674-681.
5. R. Poon, I. C hu, G. LeBel, A. Yagminas and V.E. Valli, *Food and Chemical Toxicology*, **2003**, 41, 1051-1061.
6. M.K. Smitha, E.L. Georgea, H. Zenickb, J.M. Mansonc and J.A. Stobera, *Toxicology*, **1987**, 46, 83-93.
7. Janice R. Thornton-Manninga, John C. Seelyb and Rex A. Pegram, *Toxicology*, **1994**, 94, 3-18.
8. Michael V. Templin, Keith C. Jamison, Douglas C. Wolf, Kevin T. Morgan and Byron E. Butterworth, *Cancer Letters*, **1996**, 104 71-78.
9. J. W. Miller and P. C. Uden, *Environ. Sci. & Technol.*, **1983**, 17, 150-157.
10. C. J. Peters, R. J. Young and R. Perry, *Environ. Sci. & Technol.*, **1980**, 14, 1391-1395.