

국내 샘물에서 몰리브덴(Mo)의 수질 특성에 관한 연구

이이내 · 손보영 · 양미희 · 최인철 · 박상민 · 이원석 · 박주현[†]

국립환경과학원 상하수도연구과

Study on the Water Quality Characteristics of Domestic Spring Water in Terms of Molybdenum Content

Lee-nae Lee, Bo-young Son, Mi-hee Yang, In-cheol Choi, Sang-min Park,
Won-seok Lee, and Ju-hyun Park[†]

Water Supply and Sewerage Research Division, National Institute of Environmental Research

Received October 13, 2017/Revised November 3, 2017/Accepted November 13, 2017

This study examines the Molybdenum content in the water source at bottled water manufacturing facilities across the country and its geographical and geological distribution characteristics. This study also reviews the need for prior risk management in assessing the risk of Molybdenum. The subject samples include 147 and 152 samples collected from intake holes in 2015 and 2016, respectively. They were analyzed with ICP-MS. The average concentration of detected Molybdenum was 4.44 $\mu\text{g/L}$ (0~31.68 $\mu\text{g/L}$) and 3.21 $\mu\text{g/L}$ (0~29.76 $\mu\text{g/L}$) for the 2015 and 2016 samples, respectively. The detection rates were 98.3% and 98.7% for the two periods, respectively. The distribution in Molybdenum content was the highest during the Mesozoic era, at 5.78 $\mu\text{g/L}$, and the lowest during the Paleozoic era at, 0.96 $\mu\text{g/L}$. The average values of sedimentary, metamorphic, and igneous rocks were 6.22 $\mu\text{g/L}$, 2.09 $\mu\text{g/L}$, and 5.02 $\mu\text{g/L}$, respectively, which indicates that it was highest for sedimentary rocks. This study also analyzes correlations between Mo and other minerals and discovered that Na recorded 0.47, As 0.34, SO_4 0.29, confirming the correlations between Mo and other minerals. Other elements including Ca, Mg, K, U, Sb, V, Cu, Ba, Fe etc., had little correlations with Mo. The risk assessment results show that the average risk was 0.021 HQ and 0.015 HQ for the 2015 and 2016 samples, respectively. These results are considerably lower than "1" and suggest that there are few possibilities of Mo consumption risk.

Key words: Geological, Hazard quotient, Molybdenum, Rock

1. 서 론

몰리브덴(Mo)은 휘수연석(輝水鉛石)이라 불리는 이황화 몰리브덴(MoS_2)과 파우엘라이트(CaMoO_4), 올페나이트(PbMoO_4)의 주성분이며 다양한 산화상태에서 발생하고 은백색의 광택을 내는 전이 금속이다.¹⁾ 화학적으로는 텅스텐과 바나듐과 유사한 특성을 가지고 있으며 6족에 속하는 크롬족 원소의 하나로 녹는점이 2610°C, 비점이 5560°C로 기계적인 내부구성이 강하여 특수강 합금 및 용접봉의 구성요소이다. 용도는 부식방지제, 안료 및 세

라믹의 제조, 윤활제 첨가제, 전기 접촉, 플러그, 필라멘트 등의 용도로 사용되기도 하고 작물의 몰리브덴 결핍을 막기 위해 농업에서도 사용되며 산업 활동의 결과로 지하수에서 검출되기도 한다.²⁾

몰리브덴(Mo)은 인간을 비롯하여 동·식물 및 미생물 등의 다양한 생물학적 기능에 없어서는 안 될 필수적인 미량 원소로 알려져 있으며, WHO에서는 몰리브덴에 대한 연령별 일일 섭취 필요량을 성인 0.1 mg/L, 2세 미만의 경우 0.015~0.04 mg/day, 10세 이하 어린이는 0.025~0.15 mg/day, 10세 이상은 0.075~0.25 mg/day

[†]To whom correspondence should be addressed.

Tel: , Fax: , E-mail:

로 보고한 바 있다.³⁾ 성인 남성의 몰리브덴 섭취량은 0.24 mg/day, 성인 여성은 0.1 mg/day이며 부족할 시 비뇨기 대사산물의 비정상적인 분포, 신경 장애, 호흡 곤란, 심한 두통, 야맹증, 메스꺼움, 구토 등이 발생한다고 보고하였다.^{4,7)} 한편, 몰리브덴 과다 섭취 시에는 구리의 섭취를 억제하여 구리 결핍 장애를 일으키고 설사, 빈혈, 식욕부진, 다리와 손의 관절 통증, 위장과 간 그리고 신장 장애, 골다공증, 모발변색 등이 발생하여 구리 결핍증의 증상과 유사하게 나타난다는 보고가 있다.⁸⁻⁹⁾

유럽 식수에서는 몰리브덴(Mo)에 대한 법적인 제한이 없는데 이러한 이유는 성인의 일일 권장량 0.1~0.3 mg/L보다 훨씬 낮은 농도인 0.01 mg/L 미만 검출되고 있어 건강상의 우려가 없기 때문이다. 그러나 WHO에서는 1993년부터 몰리브덴(Mo)에 대한 건강 기준 지침 값을 실험동물의 독성 연구의 결과에 기초하여 유도된 권고치와 인간에 대한 직접적인 2년간의 노출연구에서 도출된 권고치가 유사한 범위 내에 있음을 밝히면서, 최종 권고치 값을 0.07 mg/L로 설정하였다.²⁾ 한편 EPA는 WHO보다 낮은 0.04 mg/L를, 일본은 WHO와 같은 0.07 mg/L, 호주는 0.05 mg/L로 수질기준 또는 가이드라인으로 설정하고 있다.

먹는물의 원수 또는 정수에서 해당 물질의 검출자료는 해당물질의 인체 위해성평가를 하는데 필수적인 자료이다. 그러나 국내 먹는물에서 전국 단위의 몰리브덴 수질검사항목은 거의 전무한 실정으로 위해 관리 여부를 평가를 위해 수질자료의 축적은 반드시 필요하다.

본 연구에서는 전국적으로 분포되어 있는 먹는샘물 제조업체의 원수를 대상으로 몰리브덴(Mo) 수질 함량을 조사하였다. 조사결과를 토대로 몰리브덴 분포특성과 환경요인과의 비교 분석으로 몰리브덴의 환경거동을 이해하고, 또한 몰리브덴(Mo)의 인체노출 및 위해성 평가를 통하여 몰리브덴의 위해 관리 필요성 여부 검토 및 적정 관리방안을 제안하고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1. 조사대상 및 지질조사

본 연구에서 조사된 샘플은 2015년 1월을 기준으로 62개 생수 제조업체 중에서 가동정지 및 휴업 등의 사유로 취수가 불가능한 업체들은 제외한 지하수이며, 위치는 Fig. 1에 도시하였다. 조사기간은 2015년부터 2016년까지 상반기(3~5월), 하반기(7~9월)로 구분하여 총 4회 실시하였고, 2015년에는 총 46개 제조업체에서

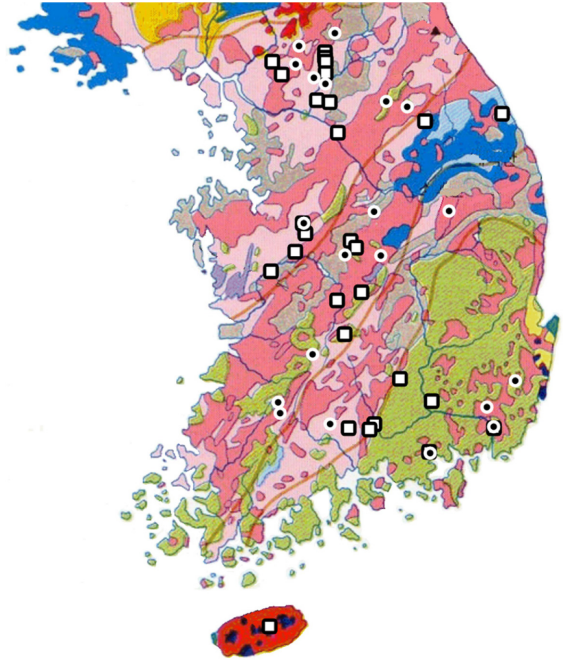


Fig. 1. Location map of the sampling sites for natural mineral water in Korea.

147개 취수공과 2016년에는 총 46개 제조업체에서 152개 취수공을 대상으로 연 2회 분석하여 Table 1과 같이 6개의 행정구역으로 나누어 지역별 함량특성을 비교 분석하였다.

조사지역의 지질은 한국지질자원연구원의 1:50,000 한국지질도를 이용하여 선캄브리아대 44개소, 고생대 10개소, 중생대 60개소, 신생대 14개소와 시대미상 15개소로 구분하여 총 143개소의 취수공을 조사하였고, 구성 암석으로는 퇴적암 22개소, 변성암 44개소, 화성암 62개소로 총 128개소의 취수공에서 비교 분석하였다.

2.2. 분석항목 및 방법

몰리브덴 외 무기질 분석은 US EPA Method 200.8에 따라 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과하고 50 mL Polyethylene bottle에 담아 0.2% 질산을 첨가한 후 pH 2 이하로 조절하여 분석물의 양을 점검하기 위해 내부표준물질(Internal standard)을 20 μg/L로 하여 Jena사의 Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (Plasma Quant MS)를 사용하여 분석하였다.

미네랄류(칼슘, 나트륨, 칼륨, 마그네슘)는 「먹는샘물 등의 기준과 규격 및 표시기준 고시(환경부고시 제2014-

Table 1. Number of investigations in research area

| Division | Gyeonggi | Gangwon | Chungcheong | Jeolla | Gyeong-sang | Jeju | Total |
|-----------------------|----------|---------|-------------|--------|-------------|------|-------|
| Number of suppliers | 2015 | 13 | 5 | 11 | 5 | 11 | 46 |
| | 2016 | 13 | 7 | 9 | 5 | 10 | 46 |
| Number of intake hole | 2015 | 53 | 17 | 29 | 12 | 31 | 147 |
| | 2016 | 56 | 19 | 26 | 12 | 32 | 152 |

Table 2. Instrument operating conditions for Mo determination by ICP-MS, ICP-OES, IC

| ICP-MS | | ICP-OES | | IC | |
|--------------------------|---------------------------|---------------------|-------------------|--------------------------|---|
| Item | Conditions | Item | Conditions | Item | Conditions |
| Instrument | ICP-MS Plasma Quant MS | Instrument | Horiba ActivaS | Instrument | IC Metrohm 850 |
| Plasma Flow | 9.0 L/min | Forward Power | 1000 W | Column | Metrosep A SUPP 5 |
| Auxiliary Flow | 1.2 L/min | Plasma Flow | 18.0 L/min | Eluent | 3.2 mM Na ₂ CO ₃ , 1.0 mM NaHCO ₃ |
| Nebulizer Flow | 1.0 L/min | Auxiliary Flow | 1.2 L/min | Sample loop | 20 uL |
| Sheath Gas | 0.14 L/min | Sample Flow Rate | 1.2 mL/min | Regeneration solution | 100 mM sulfuric acid |
| Sample Injection Rate | 0.9 mL/min | Nebulizer Type | Meinhard | Flow | 0.7 mL/min |

101호)」에 따라 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과하여 질산을 첨가한 후 Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer (Jobin Horiba, ActivaS)를 사용하여 분석하였다. 황산이온은 먹는물수질공정시험기준에 따라 0.20 μm 멤브레인 필터로 여과하여 Ion Chromatography (Metrohm 850)로 분석하였고 기기분석조건은 Table 2에 정리하였다.

2.3. 위해성 평가 방법

본 연구에서는 2.1에 따른 샘플 시료의 분석결과를 바탕으로 위해성 평가를 수행하였다. 위해성 평가는 크게 위험성 확인(Hazard Assessment), 용량-반응 평가(Dose-Response Assessment), 노출평가(Exposure Assessment), 위해도 결정(Risk Characterization)의 4단계로 구분되며,¹⁰⁾ 위험성확인인 데이터베이스를 통한 자료 수집의 단계로서 Integrated Risk Information System (IRIS) 분류체계에는 분류되어 있지 않다. 보고된 자료가 없기 때문에 비발암 물질로 가정하여 평가하였고, 용량-반응 평가는 노출수준과 사람 및 환경에 미치는 영향과의 상관성을 결정짓는 과정으로,¹¹⁾ EPA의 IRIS 자료를 참고하여 일일허용기준 참고치(RfD)를 활용하였다. 노출 평가는 환경 중에 존재하는 원인 물질이 인체노출의 강도, 빈도, 기간 등에 따라 얼마나 노출되는지를 평가하여 결정하는 단계로 국립환경과학원 고시 제2014-48호

별표 5와 Integrated Risk Information System(IRIS), International Agency for Research on Cancer(IARC) 자료 등에서 제시하고 있는 조건들을 적용하여 평생 일일 노출량(Lifetime average daily dose, LADD)과 음용수 상응농도(Drinking Water Equivalent Level, DWEL)를 산출하였다. 이를 조합하여 산출된 일일 허용기준 참고치와 평생 일일 노출량 등의 비교를 통해 위험 값(Hazard Quotient, HQ)을 평가하였다. 위험 값(HQ)은 '1' 이하인 경우에는 독성이 발생할 가능성이 적으며 '1'을 초과하는 경우에는 오염원에 노출될 우려가 있고, '1'에서 크게 상회한다면 조치가 요구된다.¹²⁾

3. 결과 및 고찰

3.1. 조사지역의 몰리브덴 함량 및 분포

본 연구는 2015년에 총 147개 취수공 중에서 몰리브덴의 검출빈도는 상반기 144건(98.0%), 하반기 145건(98.6%)의 검출률을 보였고, 2016년에는 총 152개 취수공 중에서 상반기 151건(99.3%), 하반기 149건(98.0%)이 검출되었다(Table 3). 몰리브덴의 평균 검출 농도는 상반기 2015년도에 3.81 $\mu\text{g/L}$ (0~29.38 $\mu\text{g/L}$), '16년도는 2.56 $\mu\text{g/L}$ (0~29.76 $\mu\text{g/L}$)로 나타났고, 하반기 2015년에는 5.06 $\mu\text{g/L}$ (0~31.68 $\mu\text{g/L}$), 2016년에는 3.86 $\mu\text{g/L}$ (0~29.75 $\mu\text{g/L}$)로 평균농도가 상반기에 비해 하반기에

Table 3. Determined concentration of Mo in source water (Unit: µg/L)

| Division | | Detection (%) | Minimum | Maximum | Average | Median |
|-------------|------|------------------|---------|---------|---------|--------|
| First half | 2015 | 144 / 147 (98.0) | N.D. | 29.38 | 3.81 | 1.54 |
| | 2016 | 151 / 152 (99.3) | N.D. | 29.76 | 2.56 | 0.82 |
| Second half | 2015 | 145 / 147 (98.6) | N.D. | 31.68 | 5.06 | 1.59 |
| | 2016 | 149 / 152 (98.0) | N.D. | 29.75 | 3.86 | 0.99 |

*N.D.(Not Detected)

Table 4. Regional analytical results and statistical data for the samples in source water range (Unit: µg/L)

| Province | | Number of Sampling sites | Minimum | Maximum | Average | Median |
|-------------|------|--------------------------|---------|---------|---------|--------|
| Gyeonggi | 2015 | 106 | N.D. | 12.78 | 2.37 | 1.31 |
| | 2016 | 112 | N.D. | 15.37 | 1.40 | 0.53 |
| Gangwon | 2015 | 34 | N.D. | 22.02 | 4.75 | 1.77 |
| | 2016 | 38 | 0.02 | 24.00 | 3.35 | 0.53 |
| Chungcheong | 2015 | 58 | N.D. | 16.67 | 1.85 | 1.17 |
| | 2016 | 52 | N.D. | 5.85 | 1.35 | 0.96 |
| Jeolla | 2015 | 24 | 0.76 | 31.23 | 16.26 | 13.55 |
| | 2016 | 24 | 1.06 | 29.75 | 13.82 | 12.49 |
| Gyeongsang | 2015 | 62 | 0.14 | 31.68 | 6.14 | 2.55 |
| | 2016 | 64 | 0.05 | 29.76 | 4.38 | 1.36 |
| Jeju | 2015 | 10 | 0.68 | 1.55 | 1.06 | 1.06 |
| | 2016 | 14 | 0.46 | 1.14 | 0.79 | 0.83 |

*N.D.(Not Detected)

서 약간 높아지는 것으로 나타났다. 건조한 날씨 후에는 몰리브덴과 같은 무기질이 감소될 수 있다고 하였는데¹³⁾ 향후 계절적인 영향여부에 대한 정밀한 조사는 필요할 것으로 판단된다.

행정구역별로 평균 검출 농도를 비교해 보면(Table 4), 2015, 2016년 각각 경기도에서 2.37 µg/L, 1.40 µg/L, 강원도에서 4.75 µg/L, 3.35 µg/L, 충청도에서 1.85 µg/L, 1.35 µg/L, 전라도는 16.26 µg/L, 13.82 µg/L, 경상도는 6.14 µg/L, 4.38 µg/L, 제주도는 1.06 µg/L, 0.79 µg/L의 함량으로 전라도, 경상도, 강원도, 경기도, 충청도, 제주도 순으로 높게 나타났으며 전라도에서는 다른 지역에 비해 다소 높은 함량을 보였고 이는 전라도 지역의 지질 특성과 관련이 있을 것으로 추정되며 주기적인 모니터링과 관리가 필요하다. 제주도는 최소, 최대, 평균값이 큰 차이 없이 전체적으로 비슷하게 나타났으며 이는 화산활동 여부, 지형, 환경, 토양 및 지질 특성 등에 따라 다양하게 나타날 수 있기 때문에 화산지역 지하수의 특성을 일반화하기는 어려운 것으로 사료된다.¹⁴⁾¹⁶⁾ 우리나라 전체 평균 농도 이상으로 검출된 지점은 Fig. 1에 구분하여 나타냈고, 일본과 WHO(0.07 mg/L), 호주(0.05 mg/L) 그리고 EPA(0.04 mg/L)의 건강 참고치와

비교해보면 인체 위해를 우려할 수준은 아닌 것으로 판단된다.

3.2. 몰리브덴 함량과 지질과의 관계

국내 조사지역들의 지질은 선캄브리아기부터 신생대까지 다양한 지층과 암석들로 구성되어 있으며 시대별로 구분하여 2015~2016년 2년간 몰리브덴을 분석한 결과, 전체적으로 평균이 선캄브리아대 2.46 µg/L(0~16.43 µg/L), 고생대 0.96 µg/L(0~7.40 µg/L), 중생대 5.78 µg/L(0~30.72 µg/L), 신생대 5.59 µg/L(0.40~30.49 µg/L), 시대미상 1.57 µg/L(0.13~9.43 µg/L)로 중생대에서 가장 높게 나타났고, Table 5에 연도별로 구분하였다.

암석별로는 대표적으로 역암, 사암, 이암, 석회암, 셰일이 포함된 퇴적암류, 편마암, 규암, 천매암이 포함된 변성암류, 화강암, 현무암, 섬록암 등의 화성암류로 구분하였다. 평균적으로 퇴적암류는 6.22 µg/L (0~30.49 µg/L), 변성암류는 2.09 µg/L(0~16.02 µg/L), 화성암류는 5.02 µg/L(0~30.72 µg/L)로 퇴적암류가 평균적으로 높게 나타났고 Table 6에 연도별로 구분하였다. 일리노이주에서는 황철석 및 석회석이 있는 검은색 혈암의 지하

Table 5. Determined concentrations of Mo according to the geologic age (Unit: $\mu\text{g/L}$)

| | Division | Minimum | Maximum | Average | Median |
|------|-------------|---------|---------|---------|--------|
| 2015 | Precambrian | N.D. | 17.48 | 2.89 | 1.44 |
| | Paleozoic | N.D. | 13.75 | 1.49 | 0.64 |
| | Mesozoic | N.D. | 31.68 | 6.18 | 2.18 |
| | Cenozoic | 0.48 | 31.23 | 5.82 | 1.36 |
| | Age-unknown | 0.14 | 13.01 | 2.09 | 1.03 |
| 2016 | Precambrian | N.D. | 15.37 | 2.03 | 0.98 |
| | Paleozoic | N.D. | 1.05 | 0.44 | 0.39 |
| | Mesozoic | N.D. | 29.76 | 5.37 | 1.45 |
| | Cenozoic | 0.32 | 29.75 | 5.36 | 0.97 |
| | Age-unknown | 0.11 | 5.85 | 1.06 | 0.70 |

*N.D.(Not Detected).

Table 6. Determined concentrations of Mo according to the rock (Unit: $\mu\text{g/L}$)

| | Division | Minimum | Maximum | Average | Median |
|------|------------------|---------|---------|---------|--------|
| 2015 | Sedimentary rock | N.D. | 31.23 | 6.37 | 3.09 |
| | Metamorphic rock | N.D. | 16.67 | 2.45 | 1.24 |
| | Igneous rock | N.D. | 31.68 | 5.36 | 1.62 |
| 2016 | Sedimentary rock | N.D. | 29.75 | 6.07 | 2.35 |
| | Metamorphic rock | N.D. | 15.37 | 1.75 | 0.81 |
| | Igneous rock | N.D. | 29.76 | 4.67 | 1.14 |

*N.D.(Not Detected).

암반에서 1.8~14.6 $\mu\text{g/L}$ 의 결과가 보고되었고,¹⁷⁾ 베네수엘라의 카리아 코 드렌치의 적층 황갈색 혈암에서 50~300 mg/kg의 농도를 발견했고 이런 상관성의 결과로 몰리브덴은 퇴적물의 환경 지표로 사용되어왔다.¹⁸⁾ 고농도 몰리브덴은 철광석에서도 발견이 되며 석회석에서도 높게 나타난다. 캐나다의 앨버타주 북부에서는 셰일 침전물을 포함하는 기반암 지하수에서 발견되는 철, 비소, 몰리브덴의 원천이라고 하였고 2.5~4.5 $\mu\text{g/L}$ 의 결과가 보고되었다.¹⁹⁾ 북아메리카의 몇몇 지역에서도 몰리브덴은 퇴적암류의 셰일과 관련이 있다고 보고되었고,²⁰⁾ 셰일 중에서도 블랙 셰일은 유기 황 화합물과 관련하여 특히 높은 농도를 가질 수 있으며 우라늄, 바나듐과 함께 종종 나타날 수 있다고 하였다.²¹⁾

퇴적암의 농도는 주로 유기성 유황과 탄소의 농도에 따라 달라지며 사암과 탄산염보다 혈암과 진흙에서 더 높은 경향을 보였고 영국의 블랙셰일 매장지에서는 몰리브덴 농도가 70 mg/kg까지 나타났다고 보고하였다.¹⁾ 영국과 웨일즈의 지하수를 분석한 결과는 대수층에서 상대적으로 풍부한 철 산화물과 관련이 있었고, 녹색사암 대수층의 지하수에서 가장 높은 몰리브덴의 농도는 환원조건에서 발생하는 경향이 있었다. 몰리브덴 농도를 증가시키는 요소는 환원조건의 생성, 대수층의 몰리브덴

이 풍부한 산화철이나 황화물, 지하수 체류 시간을 포함한다.¹⁾ 이러한 여러 국의 연구 자료를 바탕으로 비교해 보면 본 연구의 조사지역에서도 퇴적암류(석회석, 셰일, 사암 등)에서 높게 나타나 유사한 경향을 보였다.

3.3. 몰리브덴과 다른 요인들과의 상관관계

상관관계분석은 일반적으로 이용되고 있는 피어슨 상관계수(Pearson correlation coefficient)법으로 몰리브덴과 다른 요인들과의 상관관계 값을 구하였다. 상관계수(r)값은 -1에서 +1까지의 값을 갖는데 0~0.19는 상관성이 거의 없고, 0.2~0.39는 약간의 상관성, 0.4~0.59는 보통의 상관성, 0.6~0.79는 높은 상관성, 0.8~1은 매우 강한 상관성을 가진다.²²⁾ 미네랄류 중 칼슘(0.06), 칼륨(-0.26), 마그네슘(-0.21)은 상관성이 없는 것으로 보였고 나트륨은 0.47로 보통의 상관성을 나타냈다(Fig. 2). 비소는 0.34, 황산이온은 0.29 순으로 약간의 상관성을 보였다. 지하수 내 몰리브덴과 비소 및 철은 매우 중요한 상관관계가 보고되어 상관성을 기대했지만 철(-0.04)은 예상과 달리 상관성이 없는 것으로 나타났다.²³⁾

몰리브덴은 황화물이 풍부한 광석 시대에 집중되어 있으며 일반적으로 우라늄, 안티몬, 비소, 바륨, 구리, 납, 아연의 고농도와 연관되어 있고 바나듐과는 유사한 특

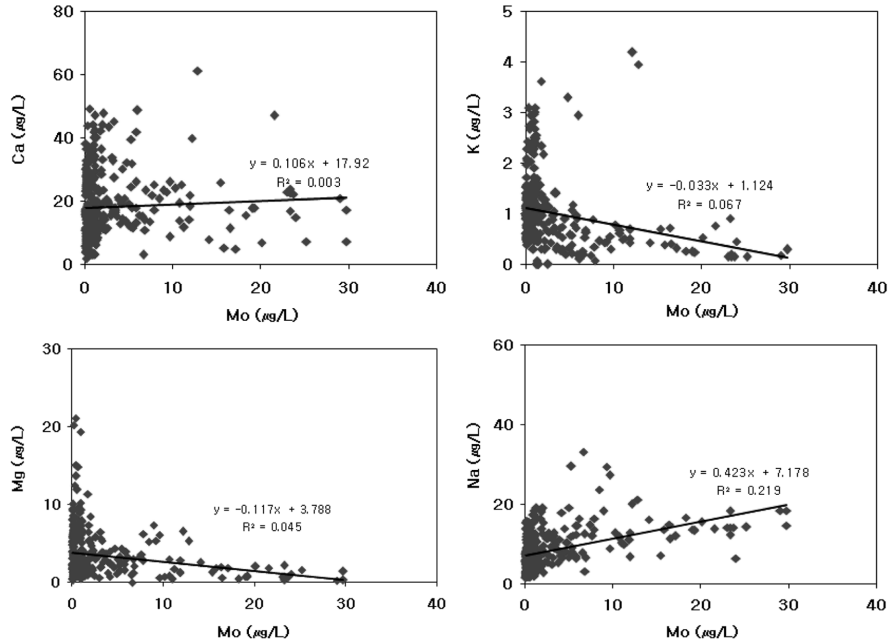


Fig. 2. Correlation between Mo and the elements Ca, K, Mg, and Na.

성을 가지고 있다고 보고¹⁾된 반면, 국내 샘플에서는 우라늄(0.13), 안티몬(0.08), 황산이온(0.10), 바나듐(-0.14), 바륨(-0.04), 구리(-0.05) 등은 거의 상관성이 없는 것으로 나타났다(Fig. 3). 이러한 이유는 국내에는 결과값이 고농도의 지점들이 많지 않으며 지질과 암석의 차이가 있을 것이라고 사료된다.

pH의 경우, 산화 환원 조건에서 밀접하게 관련이 있고, pH 5 이상이면 폴리브테이온(MoO_4^{2-})으로 존재하며 점토 광물에 대한 폴리브덴 흡착은 상대적으로 낮은 pH 수준(pH 3)에서 일어나는 반면, 금속 산화물 광물에 대한 흡착은 높은 pH 수준(pH 4~8)에서 발생한다고 하였다.²³⁾ 본 조사지역의 pH는 평균적으로 pH 7.6(pH 6.5~8.5)으로 점토 광물에 관한 영향은 없는 것으로 판단되며 폴리브덴과 pH의 상관계수는 0.23으로 금속 산화물 광물에 의한 영향으로 약간의 상관성이 있다고 판단된다.

3.4. 몰리브덴의 위해성 평가

위해성 평가는 어떤 독성물질이나 위험상황에서 노출되어 나타날 수 있는 개인 혹은 집단의 건강 피해 확률을 추정하는 과학적인 과정으로서¹¹⁾ EPA 지침에는 몰리브덴의 발암성에 관한 자료는 없으며¹⁾ 사람에게서 물

리브덴 독성 사례는 드물다고 알려져 있다.¹⁾ 음용수를 통해 노출된 인간에 대한 2년간의 연구에서 NOAEL (No-observed-adverse-effect level)은 0.2 mg/L로 밝혀져 있지만 연구의 질에 대한 우려는 있다.²⁴⁾

샘물의 건강 위해성 평가는 EPA (2005)의 Integrated Risk Information System(IRIS) 자료를 참조하여 위험 값을 산출하였다. 국립환경과학원 고시 2014-48호 별표 5에 적용하여 체중은 성인 평균 64.2 kg, 먹는물 일일섭취량은 1.5 L/day를 기준으로 하였고, 접촉률(EF)은 흡입, 경구 또는 피부 접촉을 통하여 매체와 신체가 접하는 정도로서 일일 음용수 섭취량으로 가정하였다. 노출빈도(EF)와 노출지속시간(ED), 노출평균기간(AT)은 Table 7에 나타났다.²⁵⁾ 아래 식에 따라 먹는물에 상응하는 농도(DWEL)와 평생건강권고치를 Table 8와 같이 산출하였고, 64.2 kg 성인이 일일 1.5 L/day 물을 평생 섭취한다고 가정하면 몰리브덴 농도가 약 0.21 mg/L 이상을 섭취하면 독성 위험 값이 1 이상으로 조치가 요구되며, 평생건강권고치(Lifetime HAs)는 0.02 mg/L로 산출할 수 있다.

$$- RfD \text{ (mg/kg/day)}$$

$$= \frac{\text{NOAEL or LOAEL (mg/kg/day)}}{UF \times MF}$$

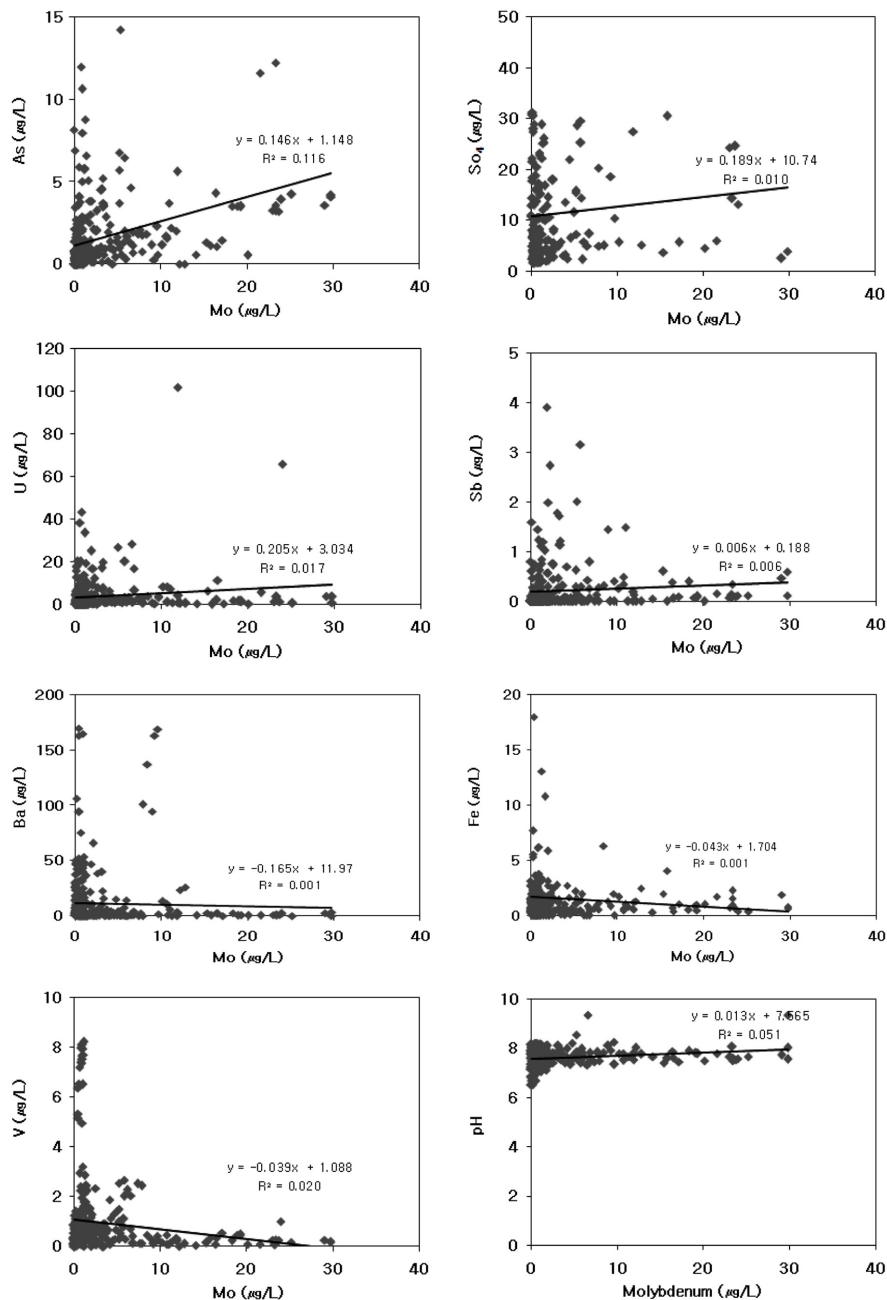


Fig. 3. Correlation between Mo and each of As, SO₄, U, Sb, Ba, Fe, V and pH.

Table 7. Requisite parameters for calculating hazard quotient

| BW | CR | LOAEL | MF | UF | EF | ED | AT |
|------|-----|-------|----|----|-----|----|-------|
| 64.2 | 1.5 | 1.4 | 30 | 1 | 350 | 30 | 25550 |

*BW(kg): Body Weight, CR(L/day): Contact rate, LOAEL(mg/kg/day): Lowest-Observed-Adverse-Effect Level, MF: Modyfing factor, UF: Uncertainty factor, EF(day/year): Exposure frequency, ED(years): Exposure duration, AT(day): Period over which exposure is averaged

Table 8. Results of Lifetime Average Daily Dose and Lifetime Health Advisories of Mo in spring water

| | Mo | LADD | DWEL | Lifetime HAS |
|------|------|-------|----------------------|--------------|
| 2015 | Ave. | 4.44 | 1.0×10^{-4} | |
| | Med. | 1.57 | 3.7×10^{-5} | |
| | Min. | 0.00 | 0 | |
| | Max. | 30.53 | 7.1×10^{-4} | 0.214 0.0214 |
| 2016 | Ave. | 3.21 | 7.5×10^{-5} | |
| | Med. | 0.91 | 2.1×10^{-5} | |
| | Min. | 0.00 | 0 | |
| | Max. | 29.76 | 6.9×10^{-4} | |

*DWEL(mg/L): Drinking Water Equivalent Level, Lifetime HAS(mg/L): Lifetime Health Advisories, LADD(mg/kg/day): Lifetime Average Daily Dose.

$$- \text{DWEL (mg/L)} = \frac{\text{RfD (mg/kg/day)} \times \text{BW (kg)}}{\text{WIR (L/day)}}$$

$$- \text{Lifetime HAS (mg/L)} = \text{DWEL (mg/L)} \times \text{RSC (\%)}$$

몰리브덴의 위험 값(HQ)을 산출한 결과(Table 9)는 평균값이 2015년에는 HQ 0.021(0~0.143), 2016년에는 HQ 0.015(0~0.139)로 추정하였고 위해 지수가 1 이하인 경우에는 유해영향 가능성이 없다는 참고 값에 따라 국내 몰리브덴에 의한 위해 가능성은 거의 없는 것으로 평가되었으며, 연도별이나 시기별로도 유의한 차이는 없는 것으로 판단된다. 다만, 국립환경과학원에서는 최대 위험 값이 0.1 이상이면 감시항목 기준에 설정하여 관리를 하고 있다. 이에 해당하는 초과율은 약 5%로 나타났고 앞으로 지속적인 관리가 필요할 것으로 사료된다.

$$- \text{LADD (mg/kg/day)} = \text{Concentration (mg/L)} \times \frac{\text{CR (L/day)} \times \text{EF (d/year)} \times \text{ED (years)}}{\text{BW (kg)} \times \text{AT (day)}}$$

$$- \text{HQ} = \frac{\text{LADD (mg/kg/day)}}{\text{RfD (mg/kg/day)}}$$

4. 결 론

본 연구에서는 2015~2016년에 상·하반기로 구분하여 총 4회에 걸쳐 국내 샘플의 몰리브덴 함량을 분석한 결과, 검출률과 검출평균농도는 15년도 상반기에는 98%, 3.81 µg/L(0~29.38 µg/L), 하반기에는 98.6%, 5.06 µg/L(0~31.68 µg/L), 16년도 상반기는 99.3%, 2.56 µg/L(0~29.76 µg/L), 하반기는 98%, 3.86 µg/L(0~29.75 µg/L)로 검출되었으며, 국외 수질 기준에 비하면 하회한 수준이었다.

지질시대별로 비교해보면, 평균농도가 선캄브리아대 2.46 µg/L(0~16.43 µg/L), 고생대 0.96 µg/L(0~7.40 µg/L), 중생대 5.78 µg/L(0~30.72 µg/L), 신생대 5.59 µg/L(0.40~30.49 µg/L), 시대미상 1.57 µg/L(0.13~9.43 µg/L)로 중생대에서 가장 높게 나타났고, 암석별로는 퇴적암류가 6.22 µg/L (0~30.49 µg/L), 변성암류는 2.09 µg/L(0~16.02 µg/L), 화성암류는 5.02 µg/L(0~30.72 µg/L)로 퇴적암류가 비교적 높게 나타났다. 이는 퇴적암류(세일, 석회암 등)에서 몰리브덴이 많이 검출되고 있다는 국외 연구 자료와 유사한 결과를 보였다.

몰리브덴과 상관관계를 보면, 나트륨은 0.47로 보통의 상관성을 보였고, 비소는 0.34, 황산이온은 0.29 순으로 약간의 상관성을 보였다. 그 외 칼슘(0.06), 칼륨(-0.26), 마그네슘(-0.21)은 우라늄(0.13), 안티몬(0.08), 바나듐(-0.14), 구리(-0.05), 바륨(-0.04), 철(-0.04) 등은 거의 상관성이 없는 것으로 나타났다. 몰리브덴은 비소 및 철과 높은 상관관계가 있다는 연구와 비교하면 국내에서 비소는 약간의 상관성을 띄었지만 철은 상관성이 없는 것으로 나타났다.

몰리브덴의 위험 값(HQ)을 산출한 결과는 평균값이 2015년에는 HQ 0.021(0~0.143), 2016년에는 HQ 0.015(0~0.139)로 평가되었고, 몰리브덴에 의한 위해 가능성은 거의 없는 것으로 추정할 수 있으며, 연도별이나 시기별로도 유의한 차이는 없는 것으로 판단된다. 다만, 최대 위험 값이 0.1 이상이면 감시항목 설정 요건에 해당하며 이에 해당하는 초과율은 약 5%로 나타났고 앞으로 지속적인 관리는 필요할 것으로 사료된다.

Table 9. Results of Hazard Quotient(HQ) of Mo in spring water

| | HQ | | | | |
|------|-------|-------|-----|------|-------|
| | Ave. | Med. | 95% | Min. | Max. |
| 2015 | 0.021 | 0.007 | 0 | 0 | 0.143 |
| 2016 | 0.015 | 0.004 | 0 | 0 | 0.139 |

*HQ: Hazard Quotient.

참고문헌

1. P. L. Smedley, D. M. Cooper, D. J. Lapworth, and E. L. Ander, "Molybdenum in British drinking water: a review of sources and occurrence and a reconnaissance survey of concentrations", British Geological Survey Centre for Ecology & Hydrology (BGS). **2008**.
2. World Health Organization (WHO). "Guidelines for drinking-water quality 2nd ed Geneva", **1996**, 1-12.
3. National Academy Science (Washington Dc). "Recommended dietary allowances, 10th ed. Washington, DC", **1989**, 243-246, 284.
4. T. A. Tsongas, R. R. Meglen, P. A. Walravens, and W. R. Chappell, "Molybdenum in the diet: an estimate of average daily intake in the United States", *American Journal of Clinical Nutrition*, **1980**, 1103-1107.
5. J. A. T. Pennington, B. E. Young, and D. B. Wilson, "Nutritional elements in U.S. diets: results from the total diet study, 1982 to 1986, *Journal of the American Dietetic Association*, **1989**, 659-664.
6. J. L. Johnson, W. R. Waud, K. V. Rajagopalan, M. Duran, F. A. Beemer, and S. K. Wadman, "Inborn errors of molybdenum metabolism: Combined deficiencies of sulfite oxidase and xanthine dehydrogenase in a patient lacking the molybdenum cofactor", *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **1980**, 77, 3715-3719.
7. N. N. Abumrad, A. J. Schneider, D. Steel, and L. S. Rogers, "Amino acid intolerance during prolonged total parenteral nutrition reversed by molybdate therapy", *American Journal of Clinical Nutrition*, **1981**, 34, 2551-2559.
8. V. V. Koval'skiy, G. A. Yarovaya, D. M. Shmavonyan, and V. I. Vernadskiy, "Changes of purine metabolism in man and animals under conditions of molybdenum biogeochemical provinces", *Journal of General Biology*, **1961**, 22, 179-191.
9. Food Standards Agency (FSA). "Safe Upper Levels for Vitamins and Minerals", **2003**, 219-225.
10. United States Environmental Protection Agency (U. S. EPA). "Guideline for Carcinogen Risk Assessment, Risk Assessment Forum, Washington, DC.,", **2005**.
11. National Research council (NRC). "Risk assessment in the federal government: Managing the process", **1983**.
12. United States Environmental Protection Agency (U. S. EPA). "Risk Characterization Handbook, EPA 100-B-00-002, Science Policy Council", Environmental Protection Agency, Washington, DC 20460, United States Environmental Protection Agency, E-8", **2000**.
13. H. O. Askew and Nelson, "Molybdenum in relation to the occurrence of xanthin calculi in sheep", *N.Z. J. Agric. Res.*, **1958**, 447-454.
14. 강경구, "제주도 표선 유역 지하수의 수리지구화학 특성과 수질 형성과정 해석 연구" Jeju National University, Ph. D, **2010**, 4-5
15. 이이내, 안경희, 민병대, 양미희, 최인철, 정현미, 박주현, "국내 유통 중인 먹는샘물 원수의 이온류 수질특성에 관한 연구", *Korean Society on Water Environment*, **2016**, 32, 442-449
16. 이이내, 안경희, 양미희, 최인철, 정현미, 이원석, 박주현, "국내 먹는샘물 원수 중 바륨(Ba)의 수질 특성에 관한 연구", *Korean Society on Water Environment*, **2017**, 35(4), 416-423
17. K. L. Warner, "Arsenic in Glacial Drift Aquifers and Implication for Drinking Water-Lower Illinois River Basin", *Groundwater*, **2001**, 39, 433-442.
18. T. W. Lyons, J. P. Werne, D. J. Hollander, and R. W. Murray, "Contrasting sulfur geochemistry and Fe/Al and Mo/Al ratios across the last oxic-to-anoxic transition in the Cariaco Basin, Venezuela", *Chemical Geology*, **2003**, 195, 131-157.
19. Department of Public Health Sciences, Faculty of Medicine, University of Alberta. "Arsenic in Groundwater from Domestic wells in three areas of Northern Alberta", Alberta Health and Wellness, **2000**.
20. M. A. Thomas, T. L. Schumann, and B. A. Pletsch, "Arsenic in Groundwater in Selected Parts of Southwestern Ohio 2002-03", U.S Geological Survey, U.S. Department of Interior, **2005**, Scientific Investigations Report 2005-5138.
21. A. K. Das, R. Chakraborty, M. L. Cervera, and M. Guardia, "A review on molybdenum determination in solid geological samples", **2007**, 987-1000.
22. J. D. Evans, "Straightforward Statistics for the Behavioral Sciences, Pacific Grove, CA: Brooks/Cole Publishing", **1996**.
23. Wisconsin Department of Natural Resources (DNR). "Caledonia Groundwater Molybdenum Investigation Southeast Wisconsin", **2013**.
24. W. R. Chappell, R. R. Meglen, C. C. Solomons, T. T. Tsongas, P. A. Walravens, and P. W. Winston, "Human health effects of molybdenum in drinking water", Environmental Protection Agency (EPA-600A-79-006), **1979**.
25. W. W. Nazaroff, and Alvarez-Cohen, "Environmental Engineering Science 01 Edition, Wiley", **1989**.