

[報 文]

## 수도수중 염소 소독부산물로 인한 건강위해성 평가에 관한 연구

— 서울시 수도수중 Trihalomethanes 및 Haloaceticnitriles을 중심으로 —

정 용 · 신동천 · 양지연 · 박연신 · 김준성

연세대학교 환경공해연구소

## Health Risk Assessment of Disinfection By-products by Chlorination in Tap Water Ingestion

Yong Chung, Dong-Chun Shin, Ji-Yoen Yang, Yuon-Sin Park and Jun-Sung Kim

*Institute for Environmental Research, Yonsei University*

### ABSTRACT

Public concerns about hazardous health effect from the exposure to organic by-products of the chlorination have been increased. There are numerous studies reporting that chlorination of drinking water produces numerous chlorinated organic by-products including THMs, HAAs, HANs. Some of these products are known to be animal carcinogens. The purpose of this study was to estimate health risk of DBPs by chlorinated drinking water ingestion in Seoul based on methodologies that have been developed for conducting risk assessment of complex-chemical-mixture.

The drinking water sample was collected separately at six water treatment plant in Seoul at March, April, 1996. In tap water of households in Seoul, DBPs were measured with the mean value of 36.6 µg/L.

Risk assessment processes, which include processes for the estimation of human cancer potency using animal bioassay data and calculation of human exposure, entail uncertainties. In the exposure assessment process, exposure scenarios with various assumptions could affect the exposure amount and excess cancer risk.

The reference dose of haloacetonitriles was estimated to be 0.0023 mg/kg/day by applying dibromoacetonitrile NOAEL and uncertainty factor to the mean concentration.

In the first case, human excess cancer risk was estimated by the US EPA method used to set the MCL (maximum contaminant level). In the second and third case, the risk was estimated for multi-route exposure with and without adopting Monte-Carlo simulation, respectively. In the second case, exposure input parameters and cancer potencies used probability distributions, and in the third case, those values used point estimates (mean, and maximum or 95% upper-bound value). As a result, while the excess cancer risk estimated by US EPA method considering only direct ingestion tended to be underestimated, the risk which was estimated by considering multi-route exposure without Monte-

Carlo simulation and then using the maximum or 95% upper-bound value as input parameters tended to be overestimated.

In risk assessment for Trihalomethanes, considering multi-route exposure with adopting Monte-Carlo analysis seems to provide the most reasonable estimations.

## 서 론

최근 관심이 집중되고 있는 음용수중의 오염물질로는 소독제 (disinfectant)로 인한 소독부산물 (disinfection by-products: DBPs)을 들 수 있다. 소독처리에 따른 소독부산물의 생성은 현재 수처리 기술과 수질관리가 가지는 주요한 문제중 하나이다. 미생물학적 질병을 예방하기 위해 실행되는 음용수의 소독이 화학적 부산물을 생성하여 보건학적으로 위해성을 나타내고 있다. 염소처리에 의해 다양한 염소소독부산물의 생성이 밝혀지고<sup>1),2)</sup> 그중 일부 물질이 동물실험을 통해 발암성이 입증됨<sup>3)</sup>에 따라 이들 부산물이 포함된 음용수의 섭취에 따른 건강피해에 대한 관심이 고조되고 있다.<sup>4)</sup>

다양한 오염원으로부터 오염된 원수를 음용수에 적합하도록 염소소독을 하는 과정에서 원수중의 휴믹물질 (humic substance)과 염소와의 반응으로 인해 780가지 이상의 다양한 염소 소독 부산물이 생성됨이 밝혀졌다 (Stevens 등, 1989). 이러한 염소 소독 부산물의 대부분이 할로겐화합물로 알려져 있으며, 인체 발암력을 지니고 있는 것으로 잘 알려진 트리할로메탄류 (trihalomethanes: 이하 THMs) 이외에도 할로아세트산 (haloacetic acids: 이하 HAAs), 할로아세트나이트릴류 (haloaceticnitriles: 이하 HANs)와 할로피크린 (halopicrins: 이하 HPs) 등이 생성되는 것으로 보고되고 있다 (Kranzner 등, 1989; Singer, 1993). 이들 소독 부산물 중에는 클로로포름 이외에도 발암성이 인정된 물질들이 다수 존재한다고 알려져 있으며, 염소 소독된 음용수는 원수에 비해 돌연변이원성이 증가된다고 보고되었다 (George 등, 1986). 미국 NAS (national academy of science)에서도 소독제와 소독 부산물을 장기간 음용하는 것은 건강에 해를 줄 수 있다는 결론을 낸 바 있다 (NAS, 1987). 이에 미국 환경보호청 (US environmental protection agency: 이하 US EPA)은 소독 부산물중 THMs에 대한 MCLs (maximum contaminant levels:

이하 MCLs)은 100 µg/l로, HAAs에 대한 것은 60 µg/l로 규정하고 있으며, HANs와 HPs를 앞으로 규제할 대상물질로 선정해 놓고 연구, 검토중에 있다 (US EPA, 1997).

HANs는 음용수의 염소 소독 부산물 중 하나로서, 대표적인 물질은 디클로로아세토나이트릴 (dichloroacetonitrile: 이하 DCAN)이며, 이외에 트리클로로아세토나이트릴 (trichloroacetonitrile: 이하 TCAN), 브로모클로로아세토나이트릴 (bromochloroacetonitrile: 이하 BCAN) 및 디브로모아세토나이트릴 (dibromoacetonitrile: 이하 DBAN) 등이 있다. 염소 소독 처리된 음용수중 HANs는 물농도로 비교해 볼 때 평균 THMs 물농도의 약 10% 정도의 수준으로 측정된다 (Daniel FB 등, 1986). HANs는 배양된 인체 림프아구 (CCRF-CEM) 세포에서 DNA strand 파괴 현상을 나타내며, 친핵성 시약 4-(p-nitrobenzyl)pyridine과의 결합성과 세포-자유 반응계 (cell-free reaction system)에서 polyadenylic acid와 공유결합성을 보임으로 인해 인체에 대해 유전독성 활성이 있는 것으로 밝혀지고 있다.<sup>20)</sup> 또한 HANs가 마우스의 피부에 대해 초기-촉진 실험에 대해 종양 발생을 나타냈다는 보고도 있다.<sup>21)</sup>

수도수중의 소독부산물인 THMs 및 HANs는 휘발성 유기오염물질로서 인체노출은 직접적으로 마시는 섭취 경로 이외에도 다른 노출경로를 통해 발생할 수 있다. 이는 샤워, 목욕, 가사활동시 실내공기로 전이되는 휘발성 유기오염물질의 흡입노출 (inhalation exposure)과 직접적인 피부접촉 (dermal contact)을 통한 노출이 발생할 수 있으며, 휘발성 유기오염물질에 있어서는 비교적 중요한 노출경로로 반드시 고려되어야 한다.<sup>5)-8)</sup> 또한 최근연구<sup>9)</sup>에서는 이러한 다중경로를 고려하여 인체노출량을 추정하는데 있어서, 단순히 평균값이나, 신뢰한계 95% 상한값을 사용함으로써 인한 불확실성을 최소화하기 위해, 노출변수들의 확률분포를 고려하여 인체노출량의 확률분포값을 예측하고 있다.

그러나 우리나라의 경우 THMs에 대해서만 1990

년에 규제물질로 정의되어 있을 뿐 HANs는 인체 건강 위해성뿐만 아니라 발생현황 조차도 파악하고 있지 않은 실정이다. 따라서 본 논문에서는 THMs와 HANs의 인체 단·장기 독성 및 발암성의 문헌적 조사를 통해 정성적인 인체 건강 위해성을 평가하였으며, 염소 소독 정수처리시 발생하는 THMs와 HANs의 발생수준 및 섭취, 호흡 및 피부노출을 고려한 인체 노출량을 조사하였고, 대상물질들의 용량-반응 평가를 통한 인체 건강 위해도를 산출하였다.

## 재료 및 방법

본 연구는 THMs와 HANs 개개의 물질에 대한 인체 건강 위해성을 평가하기 위해 문헌고찰 및 데이터베이스 검색을 통한 위험성확인의 정성적인 평가와 음용수중 THMs 및 HANs 각 물질의 오염도 및 다중경로노출(섭취, 흡입, 피부접촉)을 고려한 인체노출평가, 대상물질 각각의 인체 및 동물실험 자료를 이용한 용량-반응평가 및 수도수중 THMs 및 HANs의 오염으로 인한 인체 건강 위해도 결정의 정량적인 평가를 통해 수행하였다.

### 1. 정성적인 위해성 평가

국내 정수처리의 경우 대부분 살균처리를 염소소독에 의존하고 있으므로 문헌적 근거에 기초하여 염소소독에 의해 발생 가능하다고 알려진 trihalomethanes (THMs) 4종과 haloacetonitriles (HANs) 4종의 총 8종의 물질을 연구대상물질로 선정하였다.

사람이 어떤 환경오염물질에 노출되었을 경우, 과연 유해한 영향을 유발시키는지 결정하기 위해 그 물질에 대한 모든 동물실험자료 및 역학자료를 토대로 가정을 통해 위험성을 결정한다. 본 연구에서는 14종의 연구대상물질에 대한 인체 유해영향을 결정하기 위해서 각종 데이터베이스<sup>8), 10), 11)</sup>를 통해 자료를 수집하였고, 수집된 자료들을 중심으로 단계적으로 동물실험 결과 및 역학적 연구결과를 검토한 후 보조적으로 단기검사를 활용하여 미국환경보호청(EPA)의 분류체계에 입각하여 발암성 물질과 비발암성물질로 분류하였다. 이와 같이 2가지로 분류하는 이유는 발암성 물질과 비발암성물질에 대한 유해영향을 추정하거나 안전수준을 결정하는데에는 접근방법이 각기 다르기 때문이다.

여기서 US EPA분류체계중 A(인체발암물질), B1 및 B2(유리한 인체발암물질)는 발암물질로, D(인체발암물질로 분류할 수 없는 물질), E(인체 비발암물질)는 비발암독성물질로 분류했으며, C(가능한 발암물질)의 경우는 각 물질에 따라 사례별(case by case)로 결정하였다.

### 2. 정량적인 위해성 평가

#### 1) 인체위해도 예측을 위한 용량-반응평가

비발암성 물질과 발암성물질의 용량-반응 평가의 접근 방법은 각기 다르다.<sup>3)</sup> 본 연구의 대상물질중 THMs은 발암성물질이고, HANs는 비발암성물질로 각각에 대한 평가방법을 달리하였다.

#### (1) 발암물질의 용량-반응평가

발암물질의 용량-반응평가는 동물실험에서 평가된 고용량의 발암성 자료를 실제환경중에 존재하는 저농도로의 인체에 상응하는 발암정도로 외삽(extrapolation)하는 단계이다. 일반적으로 발암물질의 용량-반응평가는 비역치에 입각한 수학적 모델을 이용하여 발암잠재력(carcinogen potency),  $q_1^*$  [(mg/kg/day)<sup>-1</sup>]을 추정한다.

이러한  $q_1^*$ 값을 이용하여 궁극적으로 60kg의 한 성인이 70년 동안 어떤 화학물질이 단위농도(1 µg/L)로 오염된 물을 이용하며 살 때, 이로 인해 암이 발생할 수 있는 초과위해도인 단위위해도를 산출한다.

이때 체중 60kg은 한국성인 남·여의 평균체중(보건사회통계연보, 1992)이며, 한국인의 일일 음용수섭취량은 2L(연세대 환경공해연구소, 1995)를 이용하였다. 또한, 일일 호흡량은 미국 EPA에서 제시하고 있는 20 m<sup>3</sup>/day를 이용하였다.

섭취노출시 단위위해도(Unit Risk)

$$= \frac{q_1^* \times 2 \text{ L/day}}{60 \text{ kg}}$$

흡입노출시 단위위해도(Unit Risk)

$$= \frac{q_1^* \times 20 \text{ m}^3/\text{day}}{60 \text{ kg}}$$

피부접촉에 의한 발암위해도 또는 단위위해도는 유해화학물질의 인체노출후 물질의 약물동력학적 현상이 섭취와 동일하다고 가정할 수 있으므로, 섭취에 의한 발암잠재력 또는 단위위해도를 이용하였다.

본 연구에서는 동물에서 사람으로의 용량전환 (dose scaling)을 위해서는 체표면적법을 적용하였으며, 고용량에서 저용량으로의 외삽과정에는 Linearized multistage 모델을 이용하였다. Linearized multistage 모델의 수학적 의미와 그 조건들은 다음과 같다. 본 연구에서는 TOX-RISK (Ver. 3.1)를 이용하여 대상물질에 대한 발암력 및 단위위해도를 산출하였다.

$$\text{Multistage } P(d) = 1 - \exp(-q_0 - q_1d - \dots - q_kd^k) \\ q_i \geq 0, i = 0, \dots, k, \\ k = \text{of dose groups} - 1$$

## (2) 비발암성 물질의 용량-반응평가

비발암물질에 대해서는 역치를 모델로 한 참고치 (Reference Dose: RfD)로 이용하는 접근방법이 이용되고 있으며 참고치 (Reference Dose: RfD)는 사람이 어떤 화학물질에 노출되었을 경우 유해영향이 나타나지 않을 것으로 기대되는 용량으로, 이전에 일일 허용 섭취량 (Acceptable Daily Intake: ADI)이란 용어로도 사용되었으며 이는 동물실험에서 결정된 무관찰 유해영향수준 (No Observed Adverse Effect Level: NOAEL)이나 최저유해영향수준 (Lower Observed Adverse Effect Level: LOAEL)을 불확실성 상수 (Uncertainty Factor: UF)로써 감안한 값이다.

$$\text{참고치 (RfD)} = \frac{\text{NOAEL 또는 LOAEL}}{\text{UF}}$$

비발암물질에 대한 RfD는 종내 및 종간 다양성 (intraspecies and interspecies variability), 동물실험의 질 및 기간 등을 고려하여 상이한 인구집단에 있어 실제적으로 허용 가능한 용량을 결정하기 위해 불확실성 상수를 적용하여 산출하게 된다.

본 연구에서는 소독부산물 중 위험성 확인 단계에서 비발암성물질로 확인된 HANs(4종)을 대상으로 용량-반응 평가하였으며, 이들의 NOAEL값 및 불확실성 상수는 IRIS database에서 제시하고 있는 값을 이용하였다.

## 2) 노출평가

### (1) 환경노출평가

소독부산물의 환경오염도를 파악하기 위하여 1996년 3월과 4월에 서울시 주요 급수 정수장인 영

등포, 선유, 신월, 광암, 암사 및 뚝도의 원수, 정수 및 정수장에서 5 km이내의 가정수를 채수하였다. 시료의 분석은 THMs의 경우 Purge & Trap/GC/MSD를 이용하여 측정하였고, HANs은 GC/ECD를 이용하여 측정하였다.

### (2) 인체노출평가

THMs 및 HANs는 휘발성이 강한 화학물질임으로 본 연구에서는 수도수를 통한 섭취노출량 뿐만 아니라 호흡 및 피부접촉 노출을 고려한 다중경로에 의한 인체노출량을 산출하였다.

다중경로노출량을 산출하기 위해 본 연구에서는 각 노출변수들의 확률분포를 이용한 Monte-Carlo simulation을 적용하였다.

수도수중 THMs 및 HANs의 다중경로 노출량을 산출하기 위한 수식은 다음과 같다.

#### ① 경구 섭취를 통한 인체 노출량

휘발성 유기오염물질로 오염된 음용수를 평생 섭취함으로써 가능한 인체 노출 오염원 및 접촉원은 수도수이고, 접촉율은 음용수 섭취량 (L/kg-day)이며, 365일/년, 70년의 노출기간을 고려하여 노출 빈도를 25,550일로 가정하였다. 휘발성 유기오염물질에 임의의 농도로 오염된 음용수를 평생 섭취함으로써 인체에 노출될 수 있는 용량,  $D_{ingest}$  (mg/kg-day)은 다음의 수식에 의해 산출하였다.

$$D_{ingest}(\text{mg/kg-day}) = \frac{C_w(\text{mg/L}) \text{ Ing. R}(\text{L/day})}{\text{BW}(\text{kg})}$$

$C_w$ (mg/L) : 음용수중 휘발성 유기오염물질의 오염도

Ing. R(L/day) : 일일 음용수 섭취량

BW(kg) : 체중

#### ② 호흡을 통한 인체 노출량

실내에서 휘발성 유기오염물질에 오염된 음용수를 사용함으로써 인한 호흡노출에서의 인자를 살펴보면, 오염원은 수도수이고, 접촉원은 실내공기이며, 접촉율은 체중을 고려한 호흡율이 된다. 1년 365일, 70년의 노출기간을 고려하여 노출 빈도는 25,550일로 가정하였다.

본 연구에서는 Mckone의 음용수를 통한 호흡 노출평가 모델을 이용하여 실내에서 음용수를 통한 호흡노출량을 구하였다.<sup>12)</sup> 음용수를 통한 호흡 노출량,  $D_{inhal}$  (mg/kg-day)는 다음과 같이 계산하였다.

$$D_{inhal}(\text{mg/kg-day}) = C_w \times (\text{BR}/\text{BW}) \times [1 + (C_{shower}/C_w) \times \text{ET}_s + (C_{bath}/C_w) \times \text{ET}_b + (C_{house}/C_w) \times \text{ET}_h] / (24\text{hr/day})$$

$C_w(\text{mg/L})$  : 음용수중 휘발성 유기오염물질의 오염도

$C_{shower}, C_{bath}, C_{house}$  : 샤워실, 욕실 그리고 그의 실외공간에서 각각의 오염도

BR : 일일 호흡율 ( $\text{m}^3/\text{day}$ )

BW : 체중 (kg)

$\text{ET}_s, \text{ET}_b, \text{TE}_h$  : 샤워실, 욕실, 그리고 그의 실내공간에서의 각각 일일 노출시간 ( $\text{hr}/\text{day}$ )

③ 피부접촉을 통한 인체 노출량

피부접촉을 통한 노출경로를 평가하기 위해서, 오염원과 접촉원은 모두 수돗물이고, 피부표면을 통한 휘발성 유기오염물질의 접촉비율은 시간당 체중을 고려한 피부 표면적으로 표현되며, 노출시간은 평균 70년 기준으로하여 노출 빈도를 25,550일로 가정하였다.

피부접촉을 통한 휘발성 유기오염물질의 노출평가를 위해 Brown 등에 의해 구성된 모델을 사용하였다.<sup>13)</sup> Brown 등의 모델에서는 사람의 샤워시간과 목욕시간은 같다고 가정하고 있으며, 다음의 식에 의해 피부노출을 통한 인체 노출용량,  $D_{\text{derm}}(\text{mg/kg-day})$ 를 구하였다.

$$D_{\text{derm}}(\text{mg/kg-day}) = C_w \times [\text{SA}/\text{BW}] \times f_s \times \text{PC} \times \text{ET}_s \times \text{CF}$$

$C_w(\text{mg/L})$  : 음용수중 휘발성 유기오염물질의 오염도

SA : 체표면적 ( $\text{m}^2$ )

BW : 체중 (kg)

$f_s$  : 전체 체표면적에 대한 샤워 또는 목욕시 물에 닿는 체표면적의 비율 ( $\text{m}^2$ )

PC : 피부 침투 상수 ( $\text{m}/\text{hr}$ )

$\text{ET}_s$ : 일일 노출 시간 ( $\text{hr}/\text{day}$ )

CF : 단위 환산 상수 ( $10^{-3}\text{L}/\text{m}^3$ )

위와 같이 3가지 경로에 의해 산출된 노출량을 모두 합하여 THMs 및 HANs에 대해 다중경로에 의

한 총노출량을 산정하였다.

3) 위해도 결정

(1) 발암성 물질의 위해도 결정

발암성 물질에 노출됨으로 발생가능한 최종 초과 발암위해도는 노출평가에서 산정된 인체노출량과 용량-반응평가에서 도출된 발암력을 조합함으로써 추정하였다.

$$\text{초과 발암 위해도} = \text{인체 노출량}(\text{mg/kg/day}) \times \text{발암력}, q_1 \cdot [(\text{mg/kg/day})^{-1}]$$

본 연구에서는 섭취노출, 호흡노출 및 피부접촉노출로 인한 각각의 위해도와 이들을 모두 고려한 다중경로 노출로 인한 위해도를 추정하였다. 이때 발암물질의 단위위해도는 용량-반응 평가를 통해 산출된 발암력,  $q_1$  추계치를 적용하였다.

섭취에 의한 발암 위해도 ( $\text{ER}_{\text{ingest}}$ )

$$= D_{\text{ingest}} [\text{equation}(2)] \times \text{구강 발암력}_{\text{multistage, 95\% upper-bound}} \dots \text{equation}(5)$$

흡입에 의한 발암 위해도 ( $\text{ER}_{\text{inhal}}$ )

$$= D_{\text{inhal}} [\text{equation}(3)] \times \text{흡입 발암력}_{\text{multistage, 95\% upper-bound}} \dots \text{equation}(6)$$

피부접촉에 의한 발암 위해도 ( $\text{ER}_{\text{dermal}}$ )

$$= D_{\text{dermal}} [\text{equation}(4)] \times \text{구강 발암력}_{\text{multistage, 95\% upper-bound}} \dots \text{equation}(7)$$

총 초과 발암 위해도 (TER)

$$= \text{ER}_{\text{ingest}} + \text{ER}_{\text{inhal}} + \text{ER}_{\text{dermal}}$$

(2) 비발암물질의 위해도 결정

비발암물질의 안전성평가는 현 오염수준에서의 인체노출량을 평생동안의 1일 허용량인 참고치 (RfD)와 비교함으로써 수행하였다. 위험값이 "1"을 초과하는 경우에는 위해영향 독성이 발생할 가능성을 제시해 주며 "1" 이하의 경우에는 안전역에 속해 있다고 할 수 있다.

본 연구에서는 비발암성 물질의 경우, 다중경로 노출을 고려하여 산출된 인체노출량을 이용하여 노출경로에 따른 각각의 위험값 (risk value)을 산출하였으며, 궁극적으로 이들을 합하여 총 위험값을 산출하였다.

섭취로 인한 위험값 ( $HI_{ingest}$ ) =  $D_{ingest}/RfD$

호흡으로 인한 위험값 ( $HI_{inhal}$ ) =  $D_{inhal}/RfC$

피부접촉으로 인한 위험값 ( $HI_{dermal}$ ) =  $D_{dermal}/RfD$

총 위험값 (THI) =  $HI_{ingest} + HI_{inhal} + HI_{dermal}$

## 결과 및 고찰

### 1. 정성적인 위해성 평가

본 연구에서 대상으로 삼았던 염소소독부산물중, Chloroform (이하 CF), Dichlorobromomethane (이하 DCBM) 및 Bromoform (이하 BF)은 인체에 유익한 발암물질인 B2로 분류되었으며, Dibromochloromethane (이하 DBCM), Dichloroacetonitrile (이하 DCAN) 및 Dibromoacetonitrile (이하 DBAN)은 인체에 발암 가능성이 있는 물질인 C로 분류되었다 (Table 1).

CF, DBCM 및 BF는 동물실험결과 간과 신장에 발암영향을 보이며, DBCM은 인체발암증거는 약하지만, 실험동물에 대한 발암성은 가능성이 있는 것으로 나타났다. HANs는 TCAN과 DBAN의 경우에만 간과 신장의 병변 또는 체중변화 등의 비발암성 영향을 평가할 수 있었다.

따라서 본 연구에서는 소독부산물중 THMs는 발암성 물질로, HANs는 비발암성 물질로 분류하여 정량적인 인체위해도를 결정하였다.

### 2. 정량적인 위해성 평가

#### 1) 용량-반응 평가

음용수를 직접 섭취하거나 피부접촉을 통해 흡수된 경우는, 섭취발암력을 그리고 호흡기를 통해 노출되는 경우는 호흡발암력을 추정하기 위해, 각각 섭취 및 호흡 경로를 통한 실험동물의 다양한 용량-반응 자료를 TOX-Risk ver 3.5 package에 적용하여 95% 신뢰한계 상한값을 산출하였다.

전반적인 경향을 보면, 호흡으로 인한 단위위해도가 섭취에 비해 Linearized multistage 모델을 통해 산출된 95% 신뢰한계 상한값의 차이가 10~100배 정도임을 알 수 있었다.

발암물질인 THMs의 발암력 및 단위위해도 추계치는 Table 1과 같다.

HANs의 경우 EPA분류 C group에 속하므로 비발암물질의 위해성평가 방법을 통해 위해도를 결정하였다. 먼저 참고치를 산출하였는데 이때 사용된

**Table 1.** Cancer potency and unit risk for ingestion and inhalation route of THMs

	Cancer potency(mg/kg/day) <sup>-1</sup>		Unit risk	
	Ingestion	Inhalation	Ingestion (ug/L)	Inhalation (ug/m <sup>3</sup> ) <sup>-1</sup>
CF	$1.70 \times 10^{-2}$	$1.46 \times 10^{-4}$	$5.66 \times 10^{-7}$	$4.86 \times 10^{-5}$
DCBM	$6.38 \times 10^{-2}$	$6.38 \times 10^{-4}$	$2.12 \times 10^{-6}$	$2.12 \times 10^{-5}$
DBCM	$8.40 \times 10^{-2}$	$8.40 \times 10^{-4}$	$2.80 \times 10^{-6}$	$2.80 \times 10^{-5}$
BF	$2.04 \times 10^{-2}$	$1.02 \times 10^{-4}$	$6.79 \times 10^{-7}$	$3.40 \times 10^{-6}$

**Table 2.** RfD of HANs

HANs	NOAEL (mg/kg/day)	UF	RfD (mg/kg/day)
섭취	23	10,000	0.0023

DBAN의 NOAEL값은 Hayes 등이 rat에게 야만성실험결과 skin에서 tumor발생을 보였던 연구를 통해 제시된 23 mg/kg/day값을 취하여 사용하였다. 비발암물질인 HANs의 RfD값은 Table 2와 같다.

#### 2) 노출평가

##### (1) 환경노출평가

서울시 6개 정수장의 THMs과 HANs의 오염도를 각물질별로 물의 형태에 따라 종합비교해 보면 Table 4와 같다.

정수장으로 유입되는 원수에서도 소독부산물이 검출되었는데 이는 팔당에서 원수를 채수시 전염소처리를 실시함으로써 인해 소독부산물이 생성된 원수가 유입되고 있는 것을 의미한다. 정수처리과정에서 염소처리후 소독부산물의 생성이 급격히 증가되었으며 가정수로 송수되는 과정중에서도 조금씩 증가되는 경향을 나타냈다. 암사의 경우 THMs이 55.7 µg/L로 가장 높게 발생되었으나 우리나라 THMs 기준치인 100 µg/L를 초과하지는 않았다.

소독부산물중 THMs은 4가지 화합물중 chloroform이 가정수에서 평균 13.5 µg/L로 가장 높게 발생되어 THMs의 구성비중 71%를 나타내었다. DCAN은 3.7 µg/L로 HANs중에서 가장 높게 발생되었으며 구성비 또한 84%를 차지하였다. 서울시 가정수에서 발생하는 DBPs중 평균 THMs는 18.9 µg/L, HANs는 4.3 µg/L로 나타났다. 이번 연구를 통해 우리나라의 음용수에서 THMs외에도, 상

**Table 3.** Hazard identification of the subjects of study

Components	Items	EPA classification	Toxicity and carcinogenicity
THMs	Chloroform	B2	단기노출시 불규칙적인 심장 박동이나 심장 박동이 정지하여 사망, 피부와 접촉시 발진과 데인 듯한 느낌. 눈 자극, 화상 만성노출에 의해 간암, 신장암, 갑상선암 유발
	Bromodichloromethane	B2	호흡 통한 노출시 자극성 방광염, 직장암, 결장암 등을 유발 가능성
	Dibromochloromethane	C	세포성장의 방해 및 동공운동의 방해 등을 유발 Rat를 대상으로 만성섭취 노출실험 결과 종양발생율의 증가를 보임
	× Bromoform	B2	호흡기를 통한 저농도 노출시 자극작용, 최루작용, 얼굴의 붉어짐, 병원균에 의한 감염과 같은 효과가 나타나며 간기능 저하, 섭취 노출시 동물에게 신생물 발생 유발
HANs	Trichloroacetonitrile	-	
	Dichloroacetonitrile	C	마이스의 LD <sub>50</sub> males 289 mg/kg/d, females 303 mg/kg/d, 랫트의 LD <sub>50</sub> males 245 mg/kg/day, females 361 mg/kg/day (Heyes et al. 1986). DBAN에 대한 가장 두드러진 영향은 male 랫트의 체중감소현상임. Human cell에서 DNA strand 파괴현상을 보임. <i>salmonella</i> 에서 direct-acting mutagen, mammalian cell에서 자매염색체변이 유도, mouse skin에서 initiate tumors
	Bromochloroacetonitrile	-	
	Dibromoacetonitrile	C	랫트의 체중이 감소, 간, 비장, 흉선, 폐, 콩팥의 무게가 증가함. 초기 착상 실패로 인한 임신율 저하 현상도 관찰됨. 특정한 독성학적인 영향에 대한 보고는 없음.

B2: 사람에게 있어 유력한 발암물질, C: 사람에게 있어 가능한 발암물질, - : 미분류

**Table 4.** Mean concentration of THMs and HANs according to water type (unit: ug/L)

Components	Raw water	Treated water	Tap water
	(n=6) Mean ± SD	(n=6) Mean ± SD	(n=6) Mean ± SD
THMs	1.85 ± 1.81	11.56 ± 7.92	18.93 ± 18.29
HANs	1.00 ± 0.11	2.73 ± 2.47	4.27 ± 2.76

당한 양의 위해한 소독부산물이 발생되고 있음을 확인할 수 있었다.

(2) 인체노출평가

인체노출량 산정을 위해 이용한 노출 입력 변수에 대한 통계량(평균값, 표준편차, 최소 및 최대값) 및 확률분포는 Table 5와 같다. 이 때 체중 및 체 표면적 그리고 음용수 섭취량 및 샤워 및 목욕시 노출시간과 같은 노출 변수는 연세대 환경공해 연구소에서 조사한 자료를 이용하였다.

3) 위해도결정

(1) 발암물질의 위해도 결정

(2) 비발암물질의 위해도 결정

4종의 HANs중 RfD를 산출할 수 있었던 물질은 DBAN한 물질이었기 때문에 본 연구에서는 DBAN의 위험값 만을 산출하였다.

Table 8과 Table 9는 DBAN의 인체노출량과 위험값을 나타내고 있다.

**결 론**

소독부산물중 THMs와 HANs의 전반적인 발암성 및 독성을 평가해 보고자, 서울시 일부 가정수에 대한 노출평가 자료를 이용하여 각 물질의 발암위해도를 정량적으로 평가하였다.

이 연구의 결과는 다음과 같다.

1. 연구대상물질의 위험성 확인 결과 CF, DCBM, BF는 유력한 인체발암물질(B2)로, DBCM, DCAN, DBAN은 가능한 인체발암물질(C)로

**Table 5.** Exposure parameters and probabilistic density functions for Monte-Carlo analysis

Exposure parameters description	Probabilistic distribution type	Mean	S.D.	Min.	Max.
<i>Physiological parameters :</i>					
body weight (kg)	Log-normal	59.5*	9.38		
surface area per unit body weight (m <sup>2</sup> /kg)	Log-normal	0.026*	0.001		
breathing rate per unit body weight (m <sup>3</sup> /kg-day)	Log-normal	0.688	0.939		
<i>Ingestion :</i>					
fluid intake : (L/day)	Log-normal	12.324*	1.23		
intake per unit body weight (L/kg-day)	Log-normal	0.02054*	0.0021		
<i>Inhalation :</i>					
water use rate (L/hr)					
shower	Log-normal	381.3 <sup>†</sup>	258.1		
house	Log-normal	471.4 <sup>†</sup>	200.6	8	20
ventilation rate (m <sup>3</sup> /hr)					
shower	Uniform	12 <sup>†</sup>		4	20
bathroom	Uniform	54 <sup>†</sup>		10	100
house	Uniform	750 <sup>†</sup>		300	1200
exposure time (hr/day)					
shower	Log-normal	0.13*	0.085		
bathroom	Log-normal	0.32*	0.19		
house	Uniform	1.81 <sup>†</sup>	0.99	8	20
transfer efficiency from water to shower air	Triangular	0.6 <sup>†</sup>		0.1	0.9
transfer efficiency from water to house hold	Triangular	0.3 <sup>†</sup>		0.1	0.9
<i>Dermal contact :</i>					
fraction of skin exposed during showering and bathing (unitless)	Uniform	0.65 <sup>†</sup>		0.4	0.9
skin permeability (cm/hr)	UniformUniform				
BF		0.00275 <sup>†</sup>		0.0025	0.003
BF를 제외한 THMs 및 HANs		0.7 <sup>†</sup>		0.4	1.0
<i>Cancer potency [(mg/kd/day)<sup>-1</sup>] :</i>					
oral intake and dermal uptake	Point				
CF		2.8814 × 10 <sup>-2*</sup>			
DCBM		1.2456 × 10 <sup>-2*</sup>			
DBCM		8.3994 × 10 <sup>-2*</sup>			
BF		1.2446 × 10 <sup>-1*</sup>			
inhalation					
CF		1.59 × 10 <sup>-1*</sup>			
DCBM		6.20 × 10 <sup>-2*</sup>			
DBCM		8.40 × 10 <sup>-2*</sup>			
BF		7.30 × 10 <sup>-3*</sup>			
<i>Contaminant concentration (µg/L)</i>					
	Empirical				
CF		10.49	9.88	2.24	40.25
DCBM		3.99	3.80	0.68	13.18
DBCM		0.69	0.64	0.26	2.08
BF		0.11	0.07	ND	0.20
TCAN		0.04	0.02	ND	0.06
DCAN		3.06	1.99	1.05	6.73
BCAN		0.27	0.50	ND	1.62
DBAN		0.19	0.28	ND	0.80

\* Source : Health risk assessment and management of environmental pollutants (Institute for Environmental Research, Yonsei Univ.), 1995

† Source : McKone and Bogen (1992)

S.D. : standard deviation, Min. : minimum value, Max. : maximum value



**Table 6.** Lifetime average daily exposure of THMs & HANs in drinking water of Seoul

Items	Lifetime average daily exposure (mg/kg/day)							
	Ingestion		Inhalation		Dermal uptake		Total	
	50th	95th	50th	95th	50th	95th	50th	95th
CF	$1.10 \times 10^{-4}$	$7.45 \times 10^{-4}$	$2.85 \times 10^{-4}$	$4.58 \times 10^{-3}$	$5.90 \times 10^{-9}$	$4.71 \times 10^{-8}$	$4.33 \times 10^{-4}$	$4.93 \times 10^{-3}$
DCBM	$4.54 \times 10^{-5}$	$2.50 \times 10^{-4}$	$1.17 \times 10^{-4}$	$1.80 \times 10^{-3}$	$2.46 \times 10^{-9}$	$1.86 \times 10^{-8}$	$1.72 \times 10^{-4}$	$1.96 \times 10^{-3}$
DBCM	$7.64 \times 10^{-6}$	$4.21 \times 10^{-5}$	$1.96 \times 10^{-5}$	$3.06 \times 10^{-4}$	$4.19 \times 10^{-10}$	$3.15 \times 10^{-9}$	$2.93 \times 10^{-5}$	$3.31 \times 10^{-4}$
BF	$9.64 \times 10^{-7}$	$4.46 \times 10^{-6}$	$2.86 \times 10^{-6}$	$4.62 \times 10^{-5}$	$2.35 \times 10^{-13}$	$1.77 \times 10^{-12}$	$4.50 \times 10^{-6}$	$4.98 \times 10^{-5}$
TCAN	$5.55 \times 10^{-7}$	$1.51 \times 10^{-5}$	$1.68 \times 10^{-6}$	$6.66 \times 10^{-5}$	$3.25 \times 10^{-11}$	$9.70 \times 10^{-10}$	$2.34 \times 10^{-6}$	$7.91 \times 10^{-5}$
DCAN	$5.00 \times 10^{-7}$	$1.54 \times 10^{-4}$	$1.22 \times 10^{-4}$	$1.50 \times 10^{-3}$	$2.71 \times 10^{-9}$	$1.45 \times 10^{-8}$	$1.85 \times 10^{-4}$	$1.61 \times 10^{-3}$
BCAN	$3.50 \times 10^{-6}$	$3.02 \times 10^{-5}$	$1.10 \times 10^{-5}$	$2.10 \times 10^{-4}$	$2.08 \times 10^{-10}$	$2.38 \times 10^{-9}$	$1.47 \times 10^{-5}$	$2.34 \times 10^{-4}$
DBAN	$2.16 \times 10^{-6}$	$1.64 \times 10^{-5}$	$7.10 \times 10^{-6}$	$1.34 \times 10^{-4}$	$1.43 \times 10^{-10}$	$1.50 \times 10^{-9}$	$1.08 \times 10^{-5}$	$1.45 \times 10^{-4}$

**Table 7.** Lifetime average daily exposure of THMs & HANs in drinking water of Seoul

Items	Lifetime excess cancer risk							
	Ingestion		Inhalation		Dermal uptake		Total	
	50th	95th	50th	95th	50th	95th	50th	95th
CF	$1.87 \times 10^{-6}$	$1.27 \times 10^{-5}$	$4.16 \times 10^{-5}$	$6.69 \times 10^{-4}$	$1.00 \times 10^{-10}$	$8.01 \times 10^{-10}$	$4.35 \times 10^{-5}$	$6.82 \times 10^{-4}$
DCBM	$7.72 \times 10^{-7}$	$4.25 \times 10^{-6}$	$1.71 \times 10^{-5}$	$2.63 \times 10^{-4}$	$4.18 \times 10^{-11}$	$3.16 \times 10^{-10}$	$1.79 \times 10^{-5}$	$2.67 \times 10^{-4}$
DBCM	$1.30 \times 10^{-7}$	$7.16 \times 10^{-7}$	$2.86 \times 10^{-6}$	$4.47 \times 10^{-5}$	$7.12 \times 10^{-12}$	$5.36 \times 10^{-11}$	$2.99 \times 10^{-6}$	$4.54 \times 10^{-5}$
BF	$1.64 \times 10^{-8}$	$7.58 \times 10^{-8}$	$4.18 \times 10^{-7}$	$6.75 \times 10^{-6}$	$4.00 \times 10^{-15}$	$3.01 \times 10^{-14}$	$4.34 \times 10^{-7}$	$6.83 \times 10^{-6}$

**Table 8.** DBAN의 각 경로별 인체노출량에 따른 위험값

	노출경로		
	섭취	흡입	피부접촉
	50th	$9.39 \times 10^{-4}$	-
95th	$7.13 \times 10^{-3}$	-	$6.52 \times 10^{-7}$

**Table 9.** DBAN의 다중경로 노출을 고려한 총 위험값

총 위험값	
50th	$9.39 \times 10^{-4}$
95th	$7.13 \times 10^{-3}$

분류되었다.

- 서울시 정수장을 대상으로 조사한 THMs와 HANs의 환경노출평가 결과 원수중 농도가 각각  $1.85 \pm 1.81 \mu\text{g/L}$ 와  $1.00 \pm 0.11 \mu\text{g/L}$ 로 조사되었는데 이는 상수원수 채수시 전염소치리에 의한 것으로 관찰되었다. 정수에서는  $11.56 \pm 7.92 \mu\text{g/L}$ 와  $2.73 \pm 2.47 \mu\text{g/L}$ 의 농도로 검출되었고 가정수에서는  $18.93 \pm 18.29 \mu\text{g/L}$ 와  $4.27 \pm 2.76 \mu\text{g/L}$ 의 농도로 조사되었

다.

- 서울시 일부 가정수에서 측정된 THMs의 환경노출평가 결과를 자료로 하여 산출된 THMs 각 물질의 초과발암위해도는  $10^{-5} \sim 10^{-7}$ 수준으로 미국 EPA의 음용수질 기준인 최대오염수준(maximum contaminant level, MCL)이  $10^{-5} \sim 10^{-6}$ 범위에서 설정되는 것을 감안해 보면, 미국 EPA기준과 비교시 기준을 초과하지는 않았다.
- 서울시 일부 가정수에서 측정된 HANs의 환경노출평가 결과를 자료로 하여 산출된 HANs에 대한 총 위험값은  $9.39 \times 10^{-4}$ 의 값을 나타내었다.

대표적인 소독부산물, THMs와 HANs를 대상으로 서울지역에서 1996년 3월과 4월에 채취한 시료의 오염도 결과를 이용하여 단일 및 다중경로의 인체노출량을 산정하였고, TOX-RISK (Version 3.1) software내의 Linerized multistage 모델로 부터 추정된 발암력을 적용하여, 각각의 경우의 초과 발암해도를 산정, 비교하였고, 다음과 같은 결론을 얻었다.

첫째, 소독부산물중 본 연구에서 연구대상으로 삼은 THMs이나, HANs의 경우 휘발성 유기오염물질로 위해성 평가시 단일경로에 의한 위해도보다 다중경로에 따른 위해도를 평가하여야 하며 노출경로에 따라 인체노출량이나 위해도가 다르게 나타남을 알수 있다.

둘째, 우리나라 음용수에서도 정수처리과정중 염소소독에 의한 소독부산물의 생성이 확인되었고, 원수의 수질악화와 정수처리의 미흡으로 소독부산물의 생성가능성과 그로 인한 건강위해성이 우려되므로 깨끗하고 안전한 원수의 확보, 정수처리의 개선 그리고 소독부산물에 대한 위해성평가를 통하여 합리적인 기준설정의 원리를 마련하고 우리나라의 실정에 맞는 수질기준을 설정하여야 할 것이다.

셋째, 현재 복합물질에 대한 위해성평가 방법론에 있어서는 많은 불확실성이 따르고, 많은 가정하에 평가되고 있는 것이 사실이나 환경오염물질에 대한 인체 위해를 좀 더 정확하게 평가하기위해 이들 물질이 혼합물로 존재할 때 이들 복합물질에 따른 위해도를 알아보고, 개개물질 각각에 대한 위해도와 비교 평가하여 보아야 할 것이다. 앞으로 이러한 방법론은 여러 혼합물에 대한 상호작용 기전에 대한 독성학적 연구, 혼합물질의 용량-반응평가 연구 등이 뒷받침되고 검증되어 실제 노출농도에서 발생 가능한 유해영향을 정량적으로 타당성 있게 산출하므로써 수질관리를 위한 필수정보로 활용하여야 할 것이다.

## 감 사

본 논문은 한국과학재단의 핵심전문연구비(951-0707-045-2)지원으로 수행되었으며, 지원에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

- Rook J.J., Formation of haloform during chlorination of natural waters. *Water Treat. Exam.* **23**, 234-243 (1974)
- Bellar T.A., Lichtenberg J.J., and Kroner R.C., The occurrence of organohalides in chlorinated drinking water. *J AWWA* **66**, 703 (1974)
- Weisburger E.K., Carcinogenicity studies on halogenated hydrocarbons. *Environ. Health Perspect.* **21**, 7-16 (1977)
- Jolly R.J., Brungs W.A., Cotruvo J.A. et al., Water chlorination: Environmental Impact and Health Effects. Ann Arbor Science Pub, Vols land 2
- Seed J., Brown S.S., Olin, et al., Chemical mixtures: Current risk assessment methodologies and future direction. *Regula. Toxicol. Pharmacol.* **22**, 76-94 (1995)
- Albert RE., Lewtas J., Nesnow S. et al., Comparative method for cancer risk assessment application to diesel particulate emission. *Risk Analysis.* **3**(2), 101-117 (1983)
- Lewas J., Development of a comparative potency method for cancer risk assessment of complex mixtures using short-term in vivo and in vitro bioassays. *Toxicol Ind. Health.* **1**(4) 193-203 (1985)
- Intergrated Risk Informatin System. US EPA (1996)
- Maxwell NI, Brumaster DE, and Ozonff, Trihalomethanes and maxium contaminant levels: The significance of inhalation and dermal exposure to chloroform in household water. *Regula. Toxicol Pharmacol.* **14**, 279-312 (1991)
- International Register of Potentially Toxic Chemical. UNEP (1994)
- Toxicology, Occupational Medicine & Environmental Series, plus. US EPA (1992)
- National Research Council, Risk assessment in the Federal Government: Managing the process, National Academy Press, Washington DC (1983)
- Krewski D., Thomas R.D., Carcinogenic mixtures. *Risk Analysis* **12**(1), 105-113 (1992)
- U.S. Evironmenal Protection Agency, Guidelines for the health risk assessment of chemical mixtures. *Fed. Reg.* **51**(185), 34014-34025 (1986)
- Mumtaz M.M., Sipes H.J., Clewell. et al., Risk assessment of chemical mixtures: Biologic and toxicologic ogic issues (symposium overview). *Fund. Appl. Toxicol.* **21**, 258-269 (1993)
- International Agency for Research on Cancer. International agency for research on cancer benzo[a]pyrene. IARC Monogr. *Eval. Carcinog.*

- Risk. Chem. Hum.* **32**, 211-224 (1983)
17. 임영옥, 휘발성 유기오염물질의 건강위해성 평가에 관한 연구. 연세대학교 대학원 보건학과 박사학위논문 (1996)
  18. Ozawa H., Gas chromatographic-mass spectrometric determination of halogenated acetic acids in water after direct derivatization. *J. Chromatogr.* **644**, 375-382 (1993)
  19. Kimiko F., Toyooki A., and Mieko W., Acute and subacute cytogenetic effects of the trihalomethanes on rat bone marrow cells on vivo. *Mutation Research*, **242**, 111-119 (1990)
  20. Bull R.J., Meier J.R., Robinson M., et al, Evaluation of mutagenic and carcinogenic properties of brominated and chlorinated acetone triles: By-products of chlorination. *Fundam. Appl. Toxicol.* **5**, 1065-1074 (1985)
  21. Mackon TE and Bogen KT. Uncertainties in health-risk assessment: an integrated case study based on tetrachloroethylene in California groundwater. *Regula. Toxicol, Pharmacol.* **15**, 86-103 (1992)