

VOCs 측정 및 VOCs가 인체에 미치는 영향에 관한 연구 -우리나라 6개 대도시 수도수 중 THMs 분석-

김미경* · 박연신* · 정 용*

경희대학교 문리과대학 화학과, 지구환경연구소

*연세대학교 환경공해연구소

(1999. 7. 8. 접수)

Studies on the Quantitative analysis and the Health Effect of VOCs in Environment - Analysis for THMs of tap water in six cities of Korea -

Mi-Kyoung Kim[†], Yuon-Sin Park* and Yong Chung*

Department of Chemistry and Institute of Global Environment, Kyunghee University, Seoul 130-701, Korea

*Institute for Environmental Research Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

(Received July 8, 1999)

요 약: GC/MSD를 이용하여 우리나라의 대표적인 정수장, 즉 서울 시내의 4개의 정수장과 인천, 대전, 광주, 대구 및 부산의 정수장에서 염소처리하여 각 가정으로 보급되는 수도수를 대상으로 1997년 6월부터 9월까지 가정수에 함유되어 있는 총트리할로메탄(trihalomethanes, THMs)을 US EPA Method 524.2(Purge & Trap/GC/MSD)법을 응용하여 검출·분석하였다. 그 결과 6대 도시에서, chloroform이 THMs의 대부분을 차지하였으며(47.43%~93.11%), bromodichloromethane > chlorodibromomethane > bromoform의 순으로 나타났다. 인천, 대전, 광주, 대구 및 부산은 chloroform을 제외한 나머지 물질 즉, bromodichloromethane, chlorodibromomethane 및 bromoform의 함유량이 서울보다 높게 나타났다. 그러나 6월과 9월 모두 전 지역에서 THMs의 농도는 우리 나라의 먹는 물 수질기준 100 µg/L을 초과하는 곳은 한곳도 없었다. 또한 각 물질에 대하여 산출한 인체 노출량은 chloroform 6.14×10^{-4} mg/kg/day, bromodichloromethane 1.01×10^{-4} mg/kg/day, chlorodibromomethane 0.29×10^{-4} mg/kg/day, bromoform 0.01×10^{-4} mg/kg/day, THMs 7.98×10^{-4} mg/kg/day이었다

Abstract: In this study, we collected the tap water that treated from water plant in Seoul, Incheon, Taejon, Kwangju, Taegu and Pusan and supplied each house. The sampling period was June and September, 1997. The concentration of THMs formed by chlorination in drinking water was determined with the purge and trap method with GC/MSD recommended by the US EPA 542.2 method. Chloroform is the most of THMs (47.43%~93.11%) and the content order is bromodichloromethane > chlorodibromomethane > bromoform. In Incheon, Taejon, Kwangju, Taegu and Pusan, the content of bromodichloromethane, chlorodibromomethane and bromoform was higher than Seoul. But, in June and September, the concentration of THMs in six cities is not over Korea Drinking Water Regulation 100 µg/L. The calculated human exposure for each substances were chloroform 6.14×10^{-4} mg/kg/day, bromodichloromethane 1.01×10^{-4} mg/kg/day, chlorodibromomethane 0.29×10^{-4} mg/kg/day, bromoform 0.01×10^{-4} mg/kg/day and THMs 7.98×10^{-4} mg/kg/day.

Keywords: VOCs, GC/MSD, THMs, Tap Water

1. 서 론

[†]Corresponding author

Phone: 02-965-4408 Fax: 02-966-3701

E-mail: bonakim@hanmail.net

한 발달로 인류생존의 근본을 위협하는 중대한 문제가 되어 세계적인 공통 관심사로 대두되었으며, 우리나라에서도 경제개발 정책에 따른 산업화, 도시화로 야기된 환경의 오염문제가 심각한 사회문제로 부각되고 있다. 이러한 환경오염은 일반적으로 불특정다수의 대상에 연속적인 피해를 가하게 되며, 인과관계가 명확하지 않고 특징적인 피해가 없는 등의 특성을 가지고 있다. 따라서 환경오염이 건강에 미치는 영향의 정도와 그 내용을 명확하고 구체적으로 규명해 낸다는 것은 실제적으로 매우 힘든 일로, 단지 대기 및 수질오염에 의한 급성 피해 예들이 세계 각지에서 보고된 바 있다.^{1,5}

환경오염물질 중 휘발성이 강한 물질을 휘발성 유기물질(*volatile organic compounds, VOCs*)이라고 하는데, 세계보건기구(WHO)에서는 VOCs의 종류가 약 700여 가지이며 그 중에 발암성 물질, 변이원성물질 등 많은 유독물질이 음용수에 포함되어 있다고 보고한 바 있다.¹ 이 중에서 현재까지 측정 및 검출된 바 있는 VOCs는 약 300여종이고 약 70여종에 대하여 미국 환경보호청(US EPA)와 미국 국립과학아카데미(the national academy of science)에서 평가한 결과 인체 건강과 관련하여 우선적으로 고려해야할 물질로 30여종을 선정하였으며 매년 그 항목 수를 늘려가고 있다. VOCs는 대기·수질 등의 환경의 모든 영역에서 확인·측정되고 있으며, 생물·물리적 환경에서 뿐만 아니라 공중보건과 직업인들의 건강에서도 VOCs와 이들의 반응 생성물의 위험이 점차로 증가되고 있다. 특히 음용수에서 발견된 유기화합물질은 그 종류가 매우 다양하며, 비록 검출되는 VOCs의 양이 미량이라고는 하나 인체에 대한 발암 위해성을 나타내고 있는 물질들이 검출되고 있다는 점에서 VOCs에 대한 연구는 매우 중요하다.

따라서 본 논문에서는 먼저, 여러 VOCs중 22종에 대한 인체에 미치는 영향 및 배출원에 대하여 문헌조사를 하였으며, VOCs 22종 중 우리 생활에 가장 많은 영향을 미치는 가정수에 함유되어 있는 THMs (chloroform, bromodichloromethane, chlorodibromomethane, bromoform)을 대상물질로 선택하고 우리나라의 대표적인 정수장, 즉 서울 시내의 4개의 정수장과 인천, 대전, 광주, 대구 및 부산의 정수장에서 염소처리하여 각 가정으로 보급되는 수도수를 대상으로 1997년 6월과 9월 수도수에 함유되어 있는 총트리할로메탄(trihalomethanes, THMs)을 US EPA Method 524.2(Purge & Trap/GC/MSD)법을 응용하여 검출·분석하였다. 또한 각 수도수

의 오염도를 바탕으로 인체노출량(mg/kg/day)을 산출하였다.

2. 실험

2.1. 기기 및 시약

본 연구에서는 Teckmar ALS 2016 Autosampler와 Teckmar LSC-2000 Purge and trap (with Cryo-focusing interface, MCM)을 HP 6890 series gas chromatograph와 HP 5972A MSD에 연결하여 사용하였다. 분리관은 J & W사제 Scientific DB-5 (50 m × 0.2 mm × 0.33 μm)를, 데이터의 측정과 분석에는 HP MS Chemstation (Product of USA, 1996)과 WILEY 138K Mass Spectral Database software를 사용하였다. 모든 용기는 사용 전에 수도물, 질산혼합용액 (질산/중류수=50:50), 중류수로 세척하고 오븐에서 가열, 건조시킨 후 실온에서 방냉하여 사용하였다. 표준시약은 Supelco사제 EPA 524.2 VOC Mix 표준시약(200 μg/mL in methanol)을 구입하여 이용하였다. 표준물질 혼합용액 저장용액은 메탄올을 이용하여 10 mg/mL와 1 mg/mL로 희석하였다. 또한 내부표준물질로 사용한 fluorobenzene 저장용액 역시 메탄올을 이용하여 50 mg/mL로 희석하였다.

2.2. 실험방법

본 실험에서는 물 중에 미량으로 존재하는 휘발성 유기오염물질의 검출을 위하여 US EPA Method 524.2

Table 1. Analytical Condition of Purge & Trap for VOCs

Description	Condition
Purge Flow	40 mL/min
Sample volume	5 mL (5mL sparger)
Trap	Tenax/Silica Gel/ Charcoal No. #3)
Standby	35°C
Purge time	8 min
Desorb	Cooled at 0°C(MCM)
Cryo cooldown	-180°C
Desorb Preheat	225°C
Desorb Time	2 min
Inject	1 min at 200°C
Bake	10 min at 225°C
Autodrain	on

Table 2. Operating Condition of GC/MSD for VOCs

Description	Conditions
Injection port	Splitless
Carrier gas	99.999% He
Column	J&W Scientific DB-5 (50m × 0.2mm × 0.33µm)
Detector temperature	280°C
Column flow rate	20psi
Integrator	HP UNIX Chemstation
Oven temperature	Init : 7.0min at 35°C 1 step : 1.5°C/min to 50°C 2 step : 5.0°C/min to 80°C 3 step : 10°C/min to 230°C at 5min
SIM mode	Start time (min) Selected Ions (m/z) 2.0 83, 85, 47 7.8 83, 85, 127 18.0 129, 127, 173, 175, 252

(Purge & Trap/GC/MSD)법을 응용하여 분석하였다. 이때 purge & trap 및 GC/MSD의 최적조건은 Table 1 및 Table 2와 같다. 이와 같은 실험조건으로 분리된 THMs 각 표준물질들의 질량 스펙트럼을 구하고 base peak를 선택하여 SIM mode를 만들어 정성 분석하였다. 분석 시 SIM 조건은 VOCs의 각 표준물질의 질량 스펙트럼을 구하고 base peak를 선택하여 각 성분에 대한 특정 이온으로 정하였고 조건은 Table 2와 같다. 표준검정곡선은 0.01~50 µg/L 범위에서 9 points를 선택하였고, reagent water 5 mL에 내부표준물질인 fluorobenzene (50 mg/mL) 0.5 µL와 표준물 혼합용액 1 mg/mL 및 10 mg/mL을 첨가하여 검정곡선을 작성하였다.

3. 결과 및 고찰

먼저, 여러 VOCs중 22종에 대한 인체에 미치는 영향 및 배출원을 조사한 결과는 다음과 같으며, 각 물질에 대한 약물동력학 자료들을 분류하여 Table 3에 수록하였다.

Benzene: 산업장에서 많이 쓰이는 물질로, 6개월 이상 근무한 근로자를 대상으로 한 연구에서 노출량과 비례하여 백혈병, 임파암, 혈액암 등의 발생률이 증가하였다. 자연발생적 오염원으로는 화산활동, 원유의 천연성분, 산불발생시 다량 생성된다는 보고가 있다. 인위적

오염원으로는 가솔린과 벤젠 생산 및 이들 물질의 저장, 운송, 분리, 소화과정에서 발생된다. 다른 화학물질 생산의 중간물질로 사용되며 오일류 누출, 코크스로 (coke oven) 등에서 간접 발생되기도 한다. 비철금류 제조공정, 광물 또는 석탄 채광작업, 섬유제조공정, 담배연기 등으로부터도 소량 생성되며, 자동차에서 연료의 발산이나 배기장치를 통해 배출되기도 한다.^{1,5}

Carbon tetrachloride: 산업 용제로 사용되는 물질로 근로자들에게서 간 종양 발생이 관찰되었으나 자료가 다소 부족한 편이다. 동물실험에서 랫트를 대상으로 한 주사투여실험에서 간세포 암종의 발생률이 증가하였으며, 마우스를 대상으로 콘오일 섭취노출실험에서는 농도에 비례하여 간세포 암종의 발생률이 유의하게 증가됨이 보고된 바 있다. 자연발생원은 알려진 바 없으며, 인위적 발생원으로 냉각제, foam-blowing agent 및 chlorofluorocarbons의 생산공정에서 배출된다. 훈증제, 금속세척, 페인트, 플라스틱 제조 등의 공정에서 유기용매로도 사용된다. 철강제조, 주물, 금속제련, 도료와 잉크 제조, 석유정제, 비철금속 제조공정에서 발생하는 폐수에서 주로 검출된다.^{1,6}

Chlorobenzene: 산업장(폐늘, 아닐린, DDT 공장 및 페인트의 용매)에서 많이 쓰이며, 역학적 증거는 거의 없다. 동물실험에서 랫트와 마우스를 대상으로 콘오일을 이용한 섭취실험 결과 고농도 투여시 사망률이 유의하게 증가하였고, 수컷 랫트에서 간 세포 신생성소결 발생이 유의하게 증가하였으나 간세포종양은 발생하지 않았으며, 암컷 랫트에서는 신장세관 세포암종이 발생하였다.^{1,5,7}

1,2-dichlorobenzene: 방향제, 살충제, 토양살균제로 사용되는 물질로 근로자를 대상으로 한 역학조사에서 염색체 변이의 발생률이 유의하게 증가하였다. 산업폐기물과 산업공정에서 환경 중으로 방출될 수 있으며, 용매로 사용시 특히 환경노출이 심하게 된다.^{1,5,8}

1,1-dichloroethane: 세정제, 탈지제 및 곰팡이 살균제로 산업장에서 많이 사용되는 물질 중의 하나이다. 역학적 증거로는 장기간에 걸쳐 반복적으로 실시한 인체 피부점측실험에서 피부화상, 피진증상 등이 관찰되었으며 근로자를 대상으로 한 실험에서 혈액학적 이상 및 간기능 이상 현상 등이 관찰되기는 하였으나 많은 혼란 변수로 인하여 타당성이 결여되어 있다. 동물실험적 근거로는 랫트의 여러 부위에서 혈관육종, 암컷에서는 유선암종의 발생률이 증가하였다. 자연발생적 오염원은 거

Table 3. Pharmacokinetics Properties

Substance	Absorption	Distribution	Metabolism	Excretion
Benzene	섭취, 호흡	지방, 신경조직, 간, 뇌, 신장, 비장 등 각 장기, 혈액 및 태반	주요대사장기:간 주요대사산물: Phenol, Catechol, Hydroquinone, Phenylmercapturic acid, Benzene dihydrodiol, trans-muconic acid, Hydroxyhydroquinone	수용성대사물질은 노를 통해 배설
Carbon tetrachloride	폐, 위장관계, 피부	간, 신장 등 장기, 뇌, 지방조직	간효소에 의해 대사되며, 순환계를 통해 신장으로 이동	신장을 통해 노로 배설
Chlorobenzene	위장관계, 폐	간, 신장	간에서 대사되어 순환계를 통해 신장으로 이동	대사되지 않은 클로로벤젠은 폐를 통해 호기로 배출되며, 대사된 물질은 일부는 체내에 축적될 것으로 추정되고, 나머지는 노를 통해 배설
1,2-dichlorobenzene	폐, 위장관계, 피부 접촉	폐, 위장관계의 상피, 뇌, 간장, 신장, 태반 등	간의 사이토크롬 P-450 시스템에 의해 대사되며, 주요 대사물질은 2,3-dichlorophenol, 3,4-dichlorophenol, o-glucuronic acid, sulfuric acid 결합물질, N-아세틸-S-(3,4-dichlorophenoxy)-L-cystein, 3,4-dichlorocatechol, 4,5-dichlorocatechol	노
1,1-dichloroethane	위장관계, 폐, 피부 접촉	혈관계를 통해 폐내 분포	간에서 고분자 결합을 통해	대부분이 대사되기 전 노를 통해 배되며, 호흡노출시에는 대사되지 않는 형태로 호기를 통해 배출된다.
1,1-dichloroethylene	구강섭취, 호흡, 위장, 폐, 피부접촉	지방, 지단백에 의해 몸 전체 분포, 간, 신장>폐>비장>소장 순	주로 간	노, 호기
1,2-dichloroethane	위장관계, 폐, 피부	섭취노출시 대사 되지 않은 형태로 간, 대사된 형태로 신장, 심장, 뇌 흡입노출시 대사된 형태로 기관지 및 복막에 고농도로, 신장, 비장, 뇌, 심장, 대장, 소장 과 혈액에 저농도로 분포	주로 간에서 마이크로조말 사이토크롬 P-450 시스템에 의해, 대사체로는 2-chloroethanol, monochloroacetic acid, 2-chloroacetaldehyde, glycolic acid, oxalic acid, carbon dioxide, s,s-ethylene-bis-cystein	85% 노 7-8% 분변 이산화탄소
Dichloromethane	장기	체내 흡수 후 혈액을 통해 모든 기관에 분포가능. 특히 지방조직에 흡수용이, 모유	25-34% 이산화탄소 79% 이산화탄소	폐
Ethylbenzene	위장관계, 폐, 피부(흡수율 >98%)	혈액 내 간에서 주 대사물인 2-ethylphenol로 대사되어 순환계를 통해 신장으로 이동 대사된 형태로 소변을 통해 배설		
1,1,1,2-tetrachloroethane	섭취, 호흡, 피부	혈액, 뇌, 간	Dichloroacetic acid로 대사된 후 glyoxylic acid로 변한다. 대사체로는 trichloroethanol, trichloroacetic acid	호기-대사되지 않은 형태 노-대사산물

Table 3. to be continued

Substance	Absorption	Distribution	Metabolism	Excretion
1,1,2,2-tetrachloroethane	폐, 위장, 피부	혈액, 뇌, 간, 폐	간에서 cytochrom P-450 효소에 의해 대사대사체로는 dichloroacetic acid, trichloroacetic acid, trichloroethanol, oxalic acid, glyoxylic acid	노, 호기(이산화탄소)
Tetra-chloroethylene	폐, 위장관계, 피부	간, 뇌, 신장, 폐, 지방조직	대사체로는 trichloroacetic acid, trichloroethanol	노, 호기, 피부
Toluene	호흡, 섭취, 피부	지방조직 및 중추 신경계, 체내 지방	Phenyl alcohol, benzoic acid로 산화, benoic acid는 glycine과 결합을 하여 hyfuric acid 생성	20% 폐 대사된 경우는 hyfuric acid 형태로 노를 통해 배설
1,1,1-trichloroethane	섭취, 호흡, 피부	뇌, 혈액, 간	일산화탄소, 이산화탄소, trichloroacetic acid, trichloroethanol	대사되지 않은 형태로 폐를 통해 호기로 배출 (91%), 대사된 형태-노
1,1,2-trichloroethane	위장관계, 폐, 피부	뇌, 혈액, 간	Dichloroacetate, trichloroacetic acid, trichloroethanol	노(73~84%), 호기(16~22%), 1~3% 체내 축적, chloroethanol은 노로
Trichloroethylene	호흡, 섭취	태반, 지방조직	간장에서 대사(90%) 노, 대변 (8%), 호기 (16%)	
Vinyl chloride	호흡, 섭취, 피부접촉	모든 장기에	간에서 대사, 대사체로는 chloroethylene 산화물과 같이 alkylating intracellular macromolecules	호기(43%), 대사된 형태-노 구강섭취시 대사된 형태로 노로 배출 (96%)
m,p-xylene	위장관계, 폐, 피부	-	-	-
Bromochloro-methane	호흡기, 위장관계, 피부접촉	지방질이 많은 장기, 위, 간, 신장	일산화탄소	폐, 노
Bromoform	호흡기, 위장관계, 피부접촉	지방질이 많은 장기, 위, 간, 신장	일산화탄소	폐, 노
Chloroform	호흡계(77~94%), 위장관계(100%), 피부, 사람의 경우 주로 흡입	모든 기관에 분포, 간장, 신장에서 고농도	이산화탄소, phosgene	호흡, 노
Dibromochloro-methane	호흡기, 위장관계, 피부	위, 간, 신장	일산화탄소	폐, 노

의 없고 인위적인 오염원으로서 화학적 중간매체로서의 사용과 생산시, 녹방지 기술린에서의 중합체, 페인트와 니스 생산, 금속 탈지제, 광속부유광재 생산공정 등에서 발생된다.^{1-5,9,10}

1,2-dichloroethane: 주로 산업장에서 사용되며 고농도 폭로 시 신장, 간, 부신 등 비교적 넓은 기관에 손상을 입히며, 간과 신장에서 피사. 저혈당증, 칼슘혈증, 부신피사 및 위장출혈 등을 유발한다. 성인남자가 순환계 및 호흡기계 부전으로 사망할 수 있으며, 주 표적기관은 중추신경계로 밝혀져 있다. 자연발생적 오염원은

알려져 있지 않고, 인공적 오염원으로 화학합성 중간체, scavenger(청소용 화학약품), 용매추출과 세척, 살충제 회석, 건물 훈증제, 도료의 코팅과 접착제 등의 사용 시 대기 증으로 대량 방출된다. 세척용매와 화학적 중간물질로 사용 시 부적절한 처리로 인해 폐수로 방출되기도 한다.¹⁻⁵

1,1-dichloroethylene: 폴리머 합성 원료로 사용되며, 근로자들을 대상으로 한 인체 독성에 관한 역학적 증거로는 노출에 의한 발암영향을 관찰할 수 없음이 보고된 바 있다. 동물 실험적 근거로는 랫트를 대상으로

구강투여실험을 한 결과, 간과 신장에서는 중앙발생이 증가하고 수컷 랫트에서는 갈색세포종의 발생이 관찰되었다.¹⁵

Dichloromethane: 페인트 제거제, 냉매제 등 산업장에서 쓰이는 물질로 간 및 담낭관의 암을 촉진시킬 수 있는 가능성이 있는 것으로 보고된 바 있다. 그러나, 폐장암 발생 증가와 디클로로메탄과의 상관관계는 명확치 않으며, 랫트를 대상으로 용용수를 이용하여 발암성 실험을 실시한 결과, 암컷에서 간세포 암종과 신생성 소결절의 발생율이 증가하였다. 자연발생원은 없고 인위적 오염원으로 에어로졸 추진제, 페인트, 금속 탈지제, 우레탄 거품 분출제 사용 시 대기 중으로 방출된다. 페인트, 잉크, 알루미늄제련, 석탄채광, 사진장비나 관련 소모품, 유기 화학제품 생산 공장, 플라스틱, 고무처리, 주물제작, 세탁소 등에서 배출되는 폐수에 포함되어 있을 수 있다. 살충제 헤어용 스프레이, 샴푸, 페인트와 같은 에어로졸의 추진제 및 곡물의 살균훈증, 냉장고의 냉각제, 소화기의 성분으로 사용되기도 한다. 또한 여러 다양한 약품, 염료, 향수의 제조 시 화학적 중간매체로서 사용되며 커피의 카페인 제거제로서 사용될 때 대기 중으로 방출된다. 수처리 시 염소처리과정에서 생성되기도 한다.^{15,11}

Ethylbenzene: 석유연료의 연소시에 발생되고 스타일렌의 합성에 사용되며, 아직까지 역학적 증거나 동물실험적 근거는 없다.¹⁵

1,1,1,2-tetrachloroethane: 살충제, 실험실 시약, 염화탄소 용매 합성의 중간체로 사용된다. 세탁 시 드라이클리닝 용제로서 첨가된 1,1,1,2-tetrachloroethane을 사용한 집단에서 백혈병 또는 임파종의 발생율이 다소 증가했으나 통계적으로 유의한 수준은 아니었다. 수컷 랫트와 마우스를 대상으로 콘오일을 이용하여 섭취투여 실험 결과, 고농도에서 사망률이 유의하게 증가하였으며, 수컷 랫트에서는 신생성 소결절과 간 암종 발생율이 용량과 비례하여 증가하였고 중추신경계 독성도 나타났다.^{15,12}

1,1,2,2-tetrachloroethane: 금속의 세정제 및 고물 등의 불연성 용제로 사용되는 물질로서 역학적인 자료는 거의 없다. 마우스와 랫트를 대상으로 섭취실험을 한 결과 고농도에서는 사망률이 증가하고 랫트에서 신생물의 발생율이 증가하였으나 통계적으로는 유의하지 않았으며 마우스와 랫트에서 간세포암종발생율은 유의하게 증가되었다. 자연발생적 오염원은 알려져 있지 않고 인

위적 오염원으로서 금속 탈지제, 페인트, 니스, 녹 제거제, 추출용매 등으로 사용될 때와 화학적 중간물질로 사용되는 경우, 또 아세틸렌으로부터 트리클로로에틸렌을 제조할 때 대기 중으로 방출되며, 매립지에서도 방출된다. 비닐 클로라이드, 이탈 클로라이드, 에피클로로하이드린 제조과정에서의 부산물로 발생된다.¹⁵

Tetrachloroethylene: 산업장에서 쓰이는 물질로 역학적인 증거는 거의 없다. 동물실험자료로는 마우스에 대한 구강섭취실험을 실시한 결과, 간에서 트라이글리세라이드가 증가하였고 고용량에서 DNA 감소, SGPT 증가, GOP감소, 간세포괴사 등의 간독성 영향이 발생하였다. 자연발생원은 알려지지 않았고, 드라이 클리닝과 공업용 금속 세척 시 증발된다. 금속 제련, 세탁소, 알루미늄 금형, 유기화학물질/플라스틱제조, 폐수처리과정에서 발생하는 폐수가 주요 발생원이다. 물의 염소처리 시 소량 형성된다는 보고(USNRC, 1977)와 급수관 시스템에서 vinyl liner에서 유출되어 나와 수질오염을 야기하는 것으로 보고된 바 있다(Yuskus LR, 1984). 지하수, 쓰레기 매립지에서 염소처리한 용매류가 혐기성 분해를 일으킬 때 발생하는 경우도 있다.^{15,13}

Toluene: 주로 화학합성 중간제, 화학용제 등으로 사용되며 인체 발암성 자료로서 역학 자료는 거의 없다. 동물실험 증거로는 랫트를 대상으로 MTD 이하의 농도에서 흡입 노출실험을 실시한 결과, 고농도로 노출 시 병변 및 생리학적 변화만이 관찰되었다. 피부발암성 실험 결과, 발암성 증거는 찾지 못하였다. 자연발생원적 오염원은 화산, 산불, 원유 등이며, 인공적 오염원으로는 자동차 배기 장치, 가솔린 저장 탱크, 주유소, 소화기 등이 있다. 지면이나 수로로 석유 등이 유출되는 경우에 환경 중으로 배출되기도 하고 페인트나 락기에 대한 용매나 희석제로 사용할 때 발생하는 폐수에 포함되어 있는 경우도 있다. 석유, 석탄, 스타이렌 생산공정에서 생성되는 부산물, 화학적 중간매체, 담배연기 등에 포함되어 있다.¹⁵

1,1,1-trichloroethane: 드라이 클리닝 세제, 다양한 살충제로 사용되며, 역학적 자료로는 5년 근속 근로자에 대한 조사결과 노출용량과 관련하여 유효한 유해영향은 관찰되지 않았다. 동물실험적 근거로는 랫트를 대상으로 구강투여 실험 결과 투여 용량에 따른 중앙발생율의 증가는 보이지 않았으며 마우스의 경우에서도 통계적으로 유의한 중앙발생율의 증가는 보이지 않았다. 자연 발생원은 없는 것으로 알려져 있다. 공장에서의 생

산공정, 또는 그에 따른 폐수 배출시, 금속류의 냉각 세척제에서 휘발된다. 용매나 에어로졸처럼 기화되는 물질이다. 실내공기 중에서 검출되는 경우는 세척제, 살충제, 벽지의 접착제에 의해 기인된다. 매립, 토양, 하수도에 투기함으로서 처분되나 도시 또는 공업지역의 쓰레기매립지로부터 누수되어 지하수로 유입되거나 대기 중으로 휘발된다.¹⁵

1,1,2-trichloroethane: 주로 접착제, 락카, 섬유의 고형제 및 비닐리덴 클로라이드의 중간체로 사용된다. 고농도 노출시 중추신경계 및 호흡기계 기능억제영향에 관한 자료는 있으나, 발암성과 관련된 자료는 없다. 마우스 암컷을 대상으로 한 섭취노출실험 결과, 간세포암 종과 부신갑상세포종 발생율이 증가하였다.¹⁵

Trichloroethylene: 산업장의 용제와 탈지제로 쓰이는 물질로서 역학적인 자료는 거의 없는 상태이고 마우스에 대한 동물실험결과, 림프구형성과 폐선종이 발생되었다. 현재로서는 보충적인 정보도 거의 없는 상태이다. 자연발생원은 알려진 바 없고 금속 성분에 대한 산업용 유기용제와 분해제로 사용된다. 환경배출 주요원인은 금속분해제로 거의 대부분이 환경에 배출된다. 금속 탈지 공정 중에 대기로 방출되며 금속제련, 도료, 페인트 생산공정, 전기/전자부품, 공무제품류 생산공정상의 폐수로부터 발생된다. 트리클로로에틸렌 노출의 가장 큰 원인은 오염된 물이다.¹⁵

Vinyl chloride: 산업장에서 쓰이는 물질로 근로자에게 뇌와 폐의 종양, 맥관육종, 간세포종양 등의 발생을 증가와 상관성이 있다고 보고된 바 있다. 랫트를 대상으로 한 섭취투여 실험을 실시한 결과 간에서 신생성결절, 간세포암종, 맥관육종 등의 종양이 발생되었다. 자연에는 존재하지 않는 화학 합성물질로 지표수로 유출되면 몇 시간 또는 하루 안에 대기 중으로 이동하여 광화학적 산화를 일으키며 지면으로 방출시에는 토양으로 흡수되지 않고 아주 빠르게 지하수로 흡수된다. 지하수 속에서는 꽤 장기간 잔존하며 trichloroethylene, tetrachloroethylene의 분해 산물로 보고되고 있다. 그러나 먹이 연쇄를 통한 생물농축은 일어나지 않는다. 도시지역의 대기나 생산공장 및 사용창고에서 발견되며 대기 중 농도는 ppt수준이며 주요 폭로 경로는 오염된 수계이다. 화학공장과 latex 생산공장에서 방출되는 유출물에서 낮은 농도의 vinyl chloride가 검출되었으며, 물을 공급하기 위해 사용되는 PVC 파이프에서 침출되어 음용수에서 검출되기도 한다(karel Verschueren,

1983). Vinyl chloride와 PVC는 플라스틱, 고무, 종이, 유리, 자동차 산업원료로 사용되며 전선절연체, 케이블, 파이프, 공장, 가정장비, 의료장비, 음식포장물질, 건물 건축장비 생산 등에도 사용된다.¹⁵

m, p-Xylene: 폴리에스터 섬유 합성 및 페인트의 일반용제로 사용되며 역학적 증거는 아직 없다. 동물 실험자료는 랫트와 마우스를 대상으로 m, p-xylene을 큰 오일에 첨가한 섭취투여 실험을 한 결과 수컷의 경우 고농도로 노출 시 사망률이 증가하였으며, 노출농도와 상관없이 간질성 세포종양 발생이 증가하였다. 석유의 천연성분으로 콜타르, 산불발생 및 식물체 휘발성 물질에 함유되어 있으며 인위적인 오염원은 석유정제, 가솔린과 디젤 엔진, 소화기, 알킬 수지류, 락카, 에나멜, 고무질시멘트 등에 함유되어 있으며, 살충제의 분무제 및 유기합성용매로 사용되기도 한다. 가솔린이나 그 외 연료들의 저장, 수송 시 누출이나 증발의 경우에도 환경 중으로 배출되며 경작지에 악품 분무할 때도 배출될 수 있다.¹⁵

Bromodichloromethane: 주로 실험실 시약 및 유기합성 재료로 사용되며, 음용수 중 염소와 방광암, 직장암 발생의 증가와 상관관계가 있다. 동물실험적 근거로는 콘오일을 이용하여 마우스에 대한 섭취투여실험을 실시한 결과 신장종양의 발생이 증가하였다.^{15,14,15}

Bromoform: 주로 접착제 및 농약의 일반용제로 사용되며, 음용수와 방광암, 대장, 직장암의 발생과 비례 관계가 있다. 동물실험적 근거로는 랫트와 마우스를 대상으로 콘오일을 이용한 섭취실험을 한 결과 체중감소 등의 증상을 보이며, 마우스에 대한 복강내 주사투여결과 폐종양 발생이 증가하였다.^{15,16,17}

Chloroform: 산업장에서 추출용제 및 세정제 등으로 많이 사용되는 물질로 음용수에서는 주로 수증의 유기오염물질과 소독제로 쓰이는 염소와 반응하여 생성된다. Bromodichloromethane, bromoform, dibromochloromethane과 함께 trihalomethane으로 분류되어 관리되고 있으며, 가장 많은 연구가 되어온 대표적인 유기휘발성물질이다. Chloroform에 대한 인체독성자료로서 역학자료는 불충분하나 미국에서는 고농도의 trihalomethane에 오염된 지역의 음용수를 섭취한 주민들에게서 대장암과 방광암 발생이 증가되었다는 보고가 있다. 랫트와 마우스를 대상으로 발암성 실험을 실시한 결과 수컷의 신장과 상피세포에서 종양 발생이 관찰되었으며, 암수 모두에게 간세포 종양발생이 투여용량과 비례하여 증가

Table 4. Hazard Classification of VOCs (22 compounds)

Classification	VOCs	CAS No.	Formula	Physical Properties	
				MW	bp
Human carcinogen (A)	Benzene	71-43-2	C ₆ H ₆	78.11	80
	Vinyl chloride	75-01-4	CH ₂ =CHCl	62.50	-13.4
Probable human carcinogen (B)	1,2-dichloroethane	107-06-2	ClCH ₂ CH ₂ Cl	98.96	83
	Carbon tetrachloride	56-23-5	CCl ₄	153.82	76.6
	Trichloroethylene	79-01-6	ClCH=CCl ₂	131.39	86.7
	Tetrachloroethylene	79-01-6	Cl ₂ C=CCl ₂	165.83	121
	Dichloromethane	75-09-2	CH ₂ Cl ₂	84.93	40
	Chloroform	67-66-3	CHCl ₃	119.38	61
	Bromoform	75-25-2	CHBr ₃	252.75	150
	Bromodichloromethane	75-27-4	CBrCl ₂ H	163.82	87
Possible human carcinogen (C)	1,1-dichloroethane	75-34-3	Cl ₂ HCHCH ₃	98.96	57.3
	1,1-dichloroethylene	75-35-4	H ₂ C=CCl ₂	96.94	31.6
	1,1,2-trichloroethane	79-00-5	Cl ₂ CHCClH ₂	133.41	114
	1,1,1,2-tetrachloroethane	630-20-6	ClCH ₂ CCl ₃	167.85	138
	1,1,2,2-tetrachloroethane	79-34-5	Cl ₂ CHCHCl ₂	167.85	146.5
Not classifiable as to human carcinogen (D)	Dibromochloromethane	124-48-1	CHBr ₂ ClH	163.83	-
	Chlorobenzene	108-90-7	C ₆ H ₅ Cl	112.56	132
	1,2-dichlorobenzene	95-50-1	C ₆ H ₄ Cl ₂	147.00	180
	Ethylbenzene	100-41-4	C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₃	106.17	136
	1,1,1-trichloroethane	71-55-6	CH ₃ CCl ₃	133.41	74.1
	Toluene	108-88-3	C ₆ H ₅ CH ₃	92.14	110.6
Evidence of noncarcinogen for human(E)	<i>m,p</i> -xylene	108-38-3	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	106.17	138
	-	-	-	-	-

됨을 볼 수 있었다. IRIS (1993) 자료에서는 콜로로포름으로 오염된 음용수 섭취로 인한 초과발암 위험도가 백만명 당 1명이 발생할 수 있는 농도를 4.90 µg/L로 추계하였다.^{1,5,18}

Dibromochloromethane: 산업장에서 소화기 충전제, 추출용매로 사용되며 생태학적 연구 결과, 염소 처리된 음용수를 섭취한 집단에서 방광암, 대장암의 발생이 증가한다고 보고된 바 있다.

또한 VOCs 22종에 대한 위험성 확인(hazard identification) 조사 결과, 주로 구강 경로(음용수 섭취)를 통한 동물실험 및 역학적 연구자료를 검토하여 Table 4와 같이 미국 환경보호청의 발암물질 분류체계에 할당하여 나타내었다. VOCs 22종 중 사람에게 있어서 발암물질로 확인된 발암분류 (A)인 물질은 benzene, vinyl chloride 이며, 사람에게 있어서 유력한 발암물질 (B)들은 1,2-

dichloromethane, carbon tetrachloride, trichloroethylene, tetrachloroethylene, dichloromethane, trihalomethanes 계 소독 부산물인 chloroform, bromodichloroform, bromoform 3종이다. 인체에 있어 가능한 발암물질로 분류된 물질 (C)은 1,1-dichloromethane, 1,1-dichloroethylene, 1,1,2-trichloroethane, 1,1,1,2-tetrachloroethane, 1,1,2,2-tetra-chloroethane, 소독부산물인 dibromochloromethane 등이다. 사람에게 있어서 발암물질로 분류할 수 없는 물질(D)들은 chlorobenzene, 1,2-dichlorobenzene, ethylbenzene, 1,1,1-trichloroethane, toluene, *m, p*-xylene 등으로 나타났다.^{1,5,19}

3.1. THMs의 측정

본 논문에서는 서울시내의 4개의 정수장과 인천, 대전, 광주, 대구 및 부산의 정수장에서 염소처리하여 나

Table 5. The Concentration of THMs in Tap Water on June

(unit: µg/L)

Substance	Region		Seoul				Incheon	Taejun	Kwangju	Taegu	Pusan	
	A	B	C	D	E	F						
CHCl ₃	16.41	18.31	13.15	8.95	3.90	6.36	2.34	18.53	26.31	33.85		
CHCl ₂ Br	4.07	4.19	3.30	2.72	1.81	3.74	1.87	13.63	13.04	13.94		
CHClBr ₂	0.59	0.59	0.50	0.44	0.48	1.22	0.86	6.57	4.21	4.50		
CHBr ₃	0.03	0.03	0.02	0.02	0.03	0.08	0.08	0.63	0.25	0.32		
THMs	21.20	23.12	16.97	12.13	6.23	13.41	5.16	39.36	43.81	52.61		

Table 6. The Concentration of THMs in Tap Water on September

(unit: µg/L)

Substance	Region		Seoul				Incheon	Taejun	Kwangju	Taegu	Pusan	
	A	B	C	D	E	F						
CHCl ₃	26.85	25.27	12.96	21.49	23.65	7.74	3.48	34.36	44.61	28.65		
CHCl ₂ Br	2.79	2.46	1.94	2.42	1.28	1.33	0.58	6.45	6.70	5.78		
CHClBr ₂	1.02	0.86	0.94	0.85	0.47	0.67	0.30	4.08	4.80	4.93		
CHBr ₃	0.02	0.01	0.04	0.02	ND	ND	ND	0.18	0.27	0.43		
THMs	30.68	28.60	15.88	24.78	25.40	9.74	4.36	45.07	56.38	39.79		

Table 7. The Concentration Distribution of THMs in Tap Water of Six Cities

(unit: µg/L)

Substance	Region		Mean	Std. Dev.	Std. Error	Median	Min	Max
	Season							
CHCl ₃	June		14.81	10.04	13.17	14.78	2.34	33.85
	September		22.91	12.32	3.89	24.46	3.48	44.61
	Total		18.86	11.70	2.62	18.42	2.34	44.61
CHCl ₂ Br	June		6.23	5.11	1.62	3.69	1.81	13.94
	September		3.17	2.27	0.72	1.87	0.58	6.70
	Total		4.70	4.16	0.93	3.04	0.58	13.94
CHClBr ₂	June		1.20	2.23	0.71	0.54	0.44	6.57
	September		1.89	1.90	0.60	0.66	0.30	4.93
	Total		1.94	2.02	0.45	0.86	0.30	6.57
CHBr ₃	June		0.15	0.20	0.06	0.02	0.02	0.63
	September		0.10	0.15	0.05	0.005	N.D.	0.43
	Total		0.12	0.17	0.04	0.03	N.D.	0.63
THMs	June		23.40	16.42	5.19	19.08	5.16	52.61
	September		28.07	15.98	5.05	27.00	4.36	56.38
	Total		25.73	15.95	3.57	23.95	4.36	56.38

N.D.: Not Detected < 0.1 µg/L.

오는 수도수를 대상으로 1997년 6월과 9월에 THMs의 농도를 조사한 결과를 Table 5 및 Table 6에, 그리고 Table 7에 측정된 각 물질별 평균값, 표준편차 및 중앙값 등을 수록하였으며, Fig. 1에 이들 물질에 대한 농도 분포를 도시하였다.

먼저, 지역별로 살펴보면 6월과 9월 모두 부산지역이 다른 도시들에 비하여 2배 이상(6월 E: 43.81 µg/L, F: 52.61 µg/L, 9월 E: 56.38 µg/L, F: 39.79 µg/L) 높게 나타났으며, 6월에는 인천(6.23 µg/L)과 광주(5.16 µg/L)가, 9월에는 대전(9.74 µg/L)과 광주지역(4.36 µg/L)이

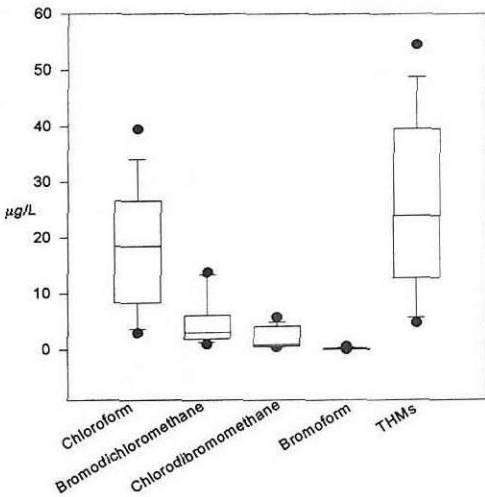


Fig. 1. The Concentration Distribution of THMs in Tap Water of Six Cities.

상대적으로 아주 낮은 농도를 보이고 있다. THMs 중 chloroform의 함유량을 살펴보면, 서울 지역이 6월에는 73.78%~79.26%, 9월에는 81.61%~88.36%로 다른 지역보다 높게 나타났으며, 9월 인천지역의 chloroform의 함유량이 93.11%로 가장 높게 나타났다. Bromoform은 9월 시료에서 인천, 대전, 광주에서 검출한계 이하로 나타나 측정할 수 없었다. 전반적으로 chloroform이 THMs의 대부분을 차지하며(47.43%~93.11%), bromodichloromethane > chlorodibromomethane > bromoform의 순으로 나타났다. 인천, 대전, 광주, 대구 및 부산은 chloroform을 제외한 나머지 물질 즉, bromodichloromethane, chlorodibromomethane 및 bromoform의 함유량이 서울보다 높게 나타났다. 그러나 6월과 9월 모두 전 지역에서 THMs의 농도는 우리나라의 먹는 물 수질기준 100 µg/L을 초과하는 곳은 한곳도 없었다.

또한 Table 7 및 Fig. 1에서 조사된 오염도의 분포를 살펴보면 오염도의 대표값이라고 볼 수 있는 중앙값(median)과 산술평균값(mean)은 그 차이가 크게 나며 그 범위가 매우 넓은 것을 알 수 있다. 이는 수질오염물질의 오염도가 계절적, 지역적으로 그 변화의 폭이 매우 크다는 것을 의미하고 있다.

3.2. 인체노출평가

환경 중 화학물질에 대한 노출경로는 크게 분진 및

증기상 물질의 호흡, 오염된 토양이나 분진의 피부접촉 및 오염된 음식, 물 또는 토양/분진의 섭취 등 세 가지 경로가 있다. 본 논문에서는 유해화학물질이 임의의 농도로 오염된 물을 평생 마실 경우, 이 물질에 대한 인체 노출량을 물 섭취량, 체중 등을 고려하여 산출하였다. 즉, 유해화학물질이 위장계에 100% 흡수된다는 전제하에 우리나라의 평균 체중(60 kg±5.1 kg)을 가진 건강한 성인이 매일 2L씩 평생 물을 마신다고 가정하였을 경우 다음과 같은 식으로 산출할 수 있다.

$$\text{인체 노출량 (mg/kg/day)} =$$

$$\frac{\text{오염도}(\mu\text{g/L}) \times \text{일일 음용수 섭취량(L/day)}}{\text{체중(kg)}}$$

따라서 위 식에 따라 중앙값을 사용하여 산출된 인체 노출량은 chloroform 6.14×10^{-4} mg/kg/day, bromodichloromethane 1.01×10^{-4} mg/kg/day, chlorodibromomethane 0.29×10^{-4} mg/kg/day, bromoform 0.01×10^{-4} mg/kg/day, THMs 7.98×10^{-4} mg/kg/day이었다.

4. 결 론

본 연구에서는 환경에 분포되어 있는 VOCs 중 22종을 선정하여 이들에 대한 사용용도, 독성정보, 발암성여부, 약물동력학 성질, 역학적 정보, 환경 중 분포 등을 조사하였다. 그 결과 benzene, vinyl chloride는 인체발암물질(A), 1,2-dichloromethane, carbon tetrachloride, trichloroethylene, tetrachloroethylene, dichloromethane, chloroform, bromodichloromethane, bromoform은 유력한 인체발암물질(B), 1,1-dichloromethane, 1,1-dichloroethylene, 1,1,2-trichloroethane, 1,1,1,2-tetrachloroethane, 1,1,2,2-tetrachloroethane, dibromochloromethane은 가능한 인체발암물질(C), chlorobenzene, 1,2-dichlorobenzene, ethylbenzene, 1,1,1-trichloroethane, toluene, m, p-xylene은 사람에게 있어서 발암물질로 분류할 수 없는 물질(D)로 조사되었다.

GC-MSD를 사용하여 우리나라 6대 도시 최대 급수 정수장에서 처리되어 나온 수도수에 함유되어 있는 THMs의 발생농도를 측정한 결과 chloroform이 THMs의 대부분을 차지하였으며(47.43%~93.11%), bromodichloromethane > chlorodibromomethane > bromoform의 순으로 나타났다. 인천, 대전, 광주, 대구 및 부산은 chloroform을 제외한 나머지 물질 즉,

bromodichloromethane, chlorodibromomethane 및 bromoform의 함유량이 서울보다 높게 나타났다. 그러나 우리 나라 먹는 물 수질기준 $100 \mu\text{g/L}$ 을 초과하는 곳은 한 곳도 없었다. 또한 각 물질별 인체 노출량을 산출한 결과 chloroform $6.14 \times 10^{-4} \text{ mg/kg/day}$, bromodichloromethane $1.01 \times 10^{-4} \text{ mg/kg/day}$, chlorodibromomethane $0.29 \times 10^{-4} \text{ mg/kg/day}$, bromoform $0.01 \times 10^{-4} \text{ mg/kg/day}$, THMs $7.98 \times 10^{-4} \text{ mg/kg/day}$ 이었다.

최근 가정수 중 휘발성유기오염물질이 호흡에 의한 노출, 즉 생수 등의 음용수 섭취로 소화기를 통한 THMs의 섭취보다 목욕 또는 샤워 시, 그리고 가사 생활에 수반되는 물을 이용함에 따라 호흡 노출이 더욱 큰 것으로 보고되고 있다. 따라서 지금까지 수도수에 대한 섭취경로에 의한 인체노출평가에 대한 연구뿐만 아니라 호흡에 대한 인체노출평가 연구가 활발하게 수행되어야 하며, 유해화학물질, 특히 인체발암물질들에 대한 계속적인 모니터링이 이루어져야 할 것이다.

참고문헌

1. IRIS (Intergrated Risk Information System), US EPA, (1993).
2. IRPTC (Internation Register of Potentially Toxic Chemical), UNEP, 1994.
3. TOMES puls (Toxicology, Occupation Medicine & Environmental Series, plus), Micromedex Inc., 1992.
4. Fawell JK & Hunt S, "Environmental toxicology", Ellis Horwood Limited, 1988.
5. Health advisories, Office of Water, US EPA, 1989.
6. J. V. Bruckner, W. F. MacKenzie, S. Muralidhara, R. Luthra, G. M. Kyle and D. Acosta, *Fund. Appl. Toxicol.*, **6**(1), 16-34 (1986).
7. NTP (National Toxicology Program). NTP No. **261**, NIH Publ. No. 83-2517 (1985a).
8. NTP-TR-255, NIH Publ., No. 86-2511 (1985).
9. J. E. Klaunig, R. J. Ruch and M. A. Pereira, *Environ. Health Perspect.*, **69**, 89-95 (1986).
10. G. A. Lattanzi, S. Colacci, *et. al.*, *J. Toxicol. Environ. Health*, **24**, 403-411 (1988).
11. M. G. Ott, L. K. Skory, B. B. Holder, *J. Work Environ. Health*, **9**(Suppl.1), 8-16 (1983).
12. J. E. Norman, C. D. Robinette and J. F. Fraumeni, *J. Occup. Med.*, **23**(12), 818-822 (1981).
13. L. R. Yuskus, *J. Am. Water Works Assoc.*, **76**(2), 76-81, (1984).
14. M. M. Verma, F. R. Ampy and K. Verma, *et. al.*, *J. Appl. Toxicol.*, **8**(4), 243-248 (1988).
15. C. F. Tumasonics, D. N. McMartin and B. Bush, *Ecotoxicol. Environ. Safety*, **9**, 233-240 (1985).
16. G. L. Carlo and C. J. Mettlin, *J. Am. Public Health*, **70**(5), 523-525 (1980).
17. J. A. Cotruvo, *Environ. Sci. Technol.*, **15**(3), 268-274, (1981).
18. T. A. Jorgenson, E. F. Meierhenry, C. J. Rushbrook, R. *J. Bull and M. Robinson, Fund. Appl. Toxicol.*, **5**, 760-769 (1985).
19. V. M. Voronium, A. I. Donchenko and A. A. Korolev, *Gig. Sanit*, **1**, 19-21 (1987).