

기체크로마토그래프/질량분석계에 의한 물시료 중 1, 4-dioxane의 분석 및 위해성 평가

홍 지 은, 표 희 수, 박 송 자*

한국과학기술연구원 생체대사연구센터

The Analysis of 1, 4-Dioxane in Water Sample by Gas Chromatograph/Mass Spectrometer and Risk Assessment

Jee Eun Hong, Heesoo Pyo and Song-Ja Park*

Bioanalysis and Biotransformation Research Center, Korea Institute of Science
and Technology, Seoul 136-791, Korea

ABSTRACT

1, 4-Dioxane is used as a solvent for lacquers, paints, varnish removers, dye baths and printing compositions. And it is also used for detergent preparations, cosmetics, deodorants and fumigants. A method is described for the determination of 1, 4-dioxane in water samples by GC/MS. The extraction recoveries were studied for some solvents and solvent volume ratio were investigated using *t*-butyl methyl ether (MTBE). Optimum condition was obtained by the liquid-liquid extraction using the 10 mL of MTBE for 10 mL of water. Method detection limit of 1, 4-dioxane in the 20 mL of water samples was 0.05 ng/mL. It could be determined in the range of 0.24~240 ng/mL in treated water, and in the range of 0.69~81.9 ng/mL in raw water, respectively. Risk assessments with 1, 4-dioxane exposure by drinking water ingestion were carried out. Based on the results of analysis, chronic daily intake of 1, 4-dioxane was 2.22×10^{-4} mg/kg/day and excess cancer risk was calculated to be 2.44×10^{-6} .

Key words : 1, 4-dioxane, drinking water, risk assessment

서 론

물은 인간생명을 유지하는데 필수적인 요소이며 깨끗한 물은 건강한 삶을 위해 기본적이다. 그런데 최근 인구의 증가, 도시화, 산업활동의 고도화, 생활양식의 변화 등에 따라 각종 오염물질의 발생이

증가되고 환경오염이 심화됨에 따라 우리가 매일 마시는 먹는 물의 관리문제가 날로 그 중요성이 증가되고 있는 실정이며, 특히 먹는 물의 오염문제는 크게 사회 문제화되고 있다. 그 중에서도 휘발성 유기물질, 유기용제, 페놀 등과 같이 산업화의 영향으로 생산, 방출되는 물질들에 의한 수질오염은 인간의 건강에 큰 영향을 미치게 되기 때문에 끊임없는 관심의 대상이 되어 왔다.

세정제, 페인트, 광택제, 니스, 코팅제, 왁스 등의

*To whom correspondence should be addressed.

Tel: +82-2-958-5063, E-mail: sjpark@kist.re.kr

제조시에 사용되는 용제 (USITC, 1983; Hawley, 1981) 중의 하나인 1,4-dioxane은 수질 중에 방출될 경우 쉽게 가수분해되지 않으며 (Lyman *et al.*, 1982) 생물학적 분해도 거의 일어나지 않는 특징을 가지고 있다 (Mills and Stack, 1954; Alexander, 1973; Heukelekian and Rand, 1955; Fincher and Payne, 1976). 다만 증기압이 37 mmHg (25°C)로서 물이나 토양 중에서 휘발이 가능한 것으로 알려져 있다 (Verschuere, 1983). 이 물질의 log Kow은 -0.27로 유기용매보다 물에 더 잘 용해되는 것으로 나타나며 (Hansch and Leo, 1995), 따라서 물시료 중에 포함되어 있는 1,4-dioxane의 추출, 분석은 매우 어려운 문제이다.

1,4-Dioxane은 rat의 복강내투여시의 LD₅₀값이 799 mg/kg으로 조사되어 있어 급성독성이 그다지 강하지는 않는 것으로 알려져 있으나 (Micromedex, 1986), US. EPA에 의해 B2그룹으로 설정되어 동물에 대해 발암가능성이 높은 물질로 분류하고 있으며 최대허용농도 (Maximum contaminant level, MCL)가 50 ng/mL로 규정되어 있는 물질이다 (US. EPA, 2002). 또한 IARC에서도 2B 그룹으로 설정하여 인간에 대해 잠재적으로 발암성이 있는 물질로 지정하였다 (IARC, 1979). 따라서 음용수 중에 포함되어 있을 경우 극미량의 농도만으로도 인체에 치명적인 영향을 미칠 수 있으므로 이에 대한 지속적인 실태조사 및 관리가 필요하다.

U.S. EPA에서는 method 1624 등에서 1,4-dioxane을 비롯한 휘발성유기물질을 퍼지-트랩과 isotope-dilution GC/MSD법을 사용하여 분석하는 방법을 제시하였다 (US. EPA, 1991). 그러나 다른 휘발성 유기물질에 비해 1,4-dioxane은 물에 대한 용해도가 매우 커서 분석이 용이하지 않아 검출한계가 설정되어 있지 않거나 10 ng/mL 수준으로 매우 높게 제시되어 있다. 또한 일본에서 고체상추출법을 이용하여 검출한계를 0.1 ng/mL 수준까지 낮춘 예가 보고되고 있으나 (Abe, 1997), 고체상추출법의 경우 추출장치 및 고체상의 구입비용이 많이 소모되는 단점이 있다.

1,4-Dioxane은 하천수, 음용수 등에서 검출된 사례가 보고되고 있으며 미국의 미시간호의 호수수에서 1 ng/mL의 농도로 (Fielding, 1979), 또한 미국의 음용수에서도 1 ng/mL의 수준으로 검출된 바 있으며 미국 메사추세츠주의 음용수에서 최대 2,100

ng/mL의 농도까지 검출된 바 있다 (Kraybill, 1977; Burmaster, 1982).

본 연구에서는 최소한의 시료량을 사용하되 검출한계를 향상시키기 위하여 200 µL까지 증발, 농축하였으며, 용해도가 큰 1,4-dioxane을 추출하기 위하여 추출용매 및 용매량을 변화시키면서 최적의 추출조건을 조사하고 실제 물시료에서의 1,4-dioxane의 농도를 조사하였으며, 검출된 양에 의하여 음용수중에서의 위해성평가를 실시하였다.

재료 및 방법

1. 실험재료

1) 실험기구

본 연구에서 1,4-dioxane의 분석에 사용한 GC/MS는 Hewlett-Packard사의 HP6890 GC와 5973N mass selective detector를 direct inlet으로 연결한 것으로서 시료는 HP 7683 autoinjector를 사용하여 주입하였다. 추출 시료의 농축은 Buchi사의 진공회전 증발기를 사용하였다.

2) 실험시약

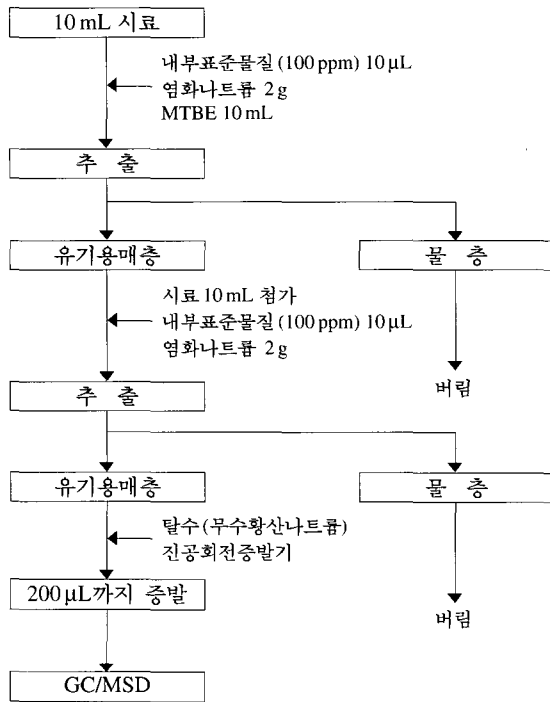
본 연구에서 사용된 1,4-dioxane은 Aldrich 사에서 구입하였으며, 증류수는 Milli-Q 및 Milli-RO system을 통과한 3차 증류수를 사용하였고 추출용매인 t-butyl-methyl ether (MTBE), n-hexane 및 dichloromethane 등은 J.T. Baker, 염화나트륨은 Junsei사의 특급 시약을 구입하여 사용하였다.

1,4-Dioxane을 1000 µg/mL의 용액을 만든 후, 이들을 희석하여 10 µg/mL의 표준용액을 만들어 사용하였다. 내부표준물질은 1-chloro-2-bromopropane 100 µg/mL 메탄올 표준용액을 제조하여 사용하였다.

2. 실험 방법

1) 시료전처리

1,4-Dioxane이 포함된 물시료 10 mL를 취하여 60 mL 분액깔대기에 넣고, 내부표준용액 (100 µg/mL) 10 µL와 염화나트륨 2 g을 넣고 흔들어 녹였다. MTBE 10 mL를 넣은 후 약 1~2분간 격렬하게 흔들어 추출한 다음 두 층이 분리되면 물층을 버리고 다시 분액깔대기에 물시료 10 mL를 추가하였



Scheme 1. Sample preparation procedure of 1,4-dioxane.

다. 내부표준용액과 염화나트륨을 동량 넣고 흔들어 추출한 후 두 층이 분리되면 MTBE 층을 취해 시험관에 담은 후 진공회전 증발기를 사용하여 MTBE가 200 µL 정도 남도록 증발시키고 이 용액을 200 µL autosampler 용 vial에 옮겨 담아 Table 1에 나타난 기기조건에 따라 GC/MS로 분석하였다 (Scheme 1).

2) 검량선 작성 및 검출한계 조사

물시료 20 mL 중의 1,4-dioxane의 농도가 0.05 ~ 20 ng/mL가 되도록 표준혼합용액을 첨가한 후 1)에 제시한 방법에 따라 전처리한 후 GC/MS로 측정하여 얻어진 크로마토그램으로부터 검출한계를 구하고 검량선을 작성하였다.

3) 정밀도 및 정확도 조사

물시료 20 mL에 내부표준물질 (100 µg/mL) 10 µL을 가한 후 1,4-dioxane 표준용액을 각각 1.0 ng/mL, 10.0 ng/mL가 되도록 첨가하고 앞의 실험방법과 동일하게 전처리한 후 GC/MS로 분석, 정량하여 참값과 비교하였다.

Table 1. GC/MS operation conditions for 1,4-dioxane

- Column : Ultra-2 (25 m × 0.2 mm I.D × 0.33 µm, film thickness)
- Carrier Gas flow : He at 1 mL/min
- Splitless injection
- Injection port temp. : 200°C
- Transfer line temp. : 280°C
- Oven temp. program :

Initial temp. (°C)	Initial time (min)	Rate (°C/min)	Final temp. (°C)	Final time (min)
36	7	20	90	0
		30	200	

- Retention time : 13.37 min
- SIM mode (Solvent delay : 4.00 min)

Group	Start time (min)	Selected ions, m/z
1	4.00	(88, 58, 43)
2	7.00	(77, 79, 41)

4) 실제시료의 분석

2000년 7월부터 2003년 4월까지 전국의 35개 정수장에서 채취한 정수시료 419개 및 원수시료 112개를 대상으로 1)에서 제시한 방법에 의해 1,4-dioxane을 정량 분석하였다.

3. 위해성 평가

인체노출 평가에서는 Monte-Carlo simulation (Crystal Ball ver. 4.02, Decisioneering, Inc., 1996)을 사용하여 오염도 자료로부터 인체노출평가를 수행하였다. 검출한계 이하로 나타난 시료에 대해서는 1,4-dioxane의 검출한계 농도의 1/2값을 사용하여 오염도 자료에 포함하여 사용하였다.

노출평가 계산에 사용한 여러 자료중 국내의 성인 평균체중은 61 kg (한국표준과학연구원, 국민표준체위조사보고서, 1997년)을, 일일 음용수 섭취량은 1.4 L/day (90% 값이 2.0 L/day, U.S. EPA, 1989)을 사용하였으며, 이 값들은 각각 normal distribution을 사용하여 simulation을 수행하였다. 음용수를 통해 노출된 기간은 30년 (U.S. EPA, 1989)으로 가정하여 계산하였고 기대시간은 우리나라의 평균 기대 수명인 75.5년 (남자 : 71.7년, 여자 : 79.2년; 통계청, 생명표, 2001 <1999년 조사결과>)을 사용하였다. Linearized multistage model에서 계산된 발암력 (Q1*, oral slope factor)에 CDI값을 곱하여 초과발암위해도 (excess cancer risk) 값으로 표시하였다.

이때 만성 1일 노출량 (Chronic Daily Intake, CDI;

단위 : mg/kg/day)은 다음과 같은 식으로 계산하였다.

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

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

1,4-Dioxane은 B2 group으로 발암성이 높은 물질로 분류되며 본 연구에서는 U.S. EPA에서 제시한 Q_1^* 값인 0.011로 초과발암 위해도를 계산하였다(U.S. EPA, 1999).

결과 및 고찰

1. 크로마토그램 및 질량스펙트럼

1,4-Dioxane 및 내부표준물질인 1-chloro-2-bromopropane 표준용액을 GC/MS에 주입하여 얻

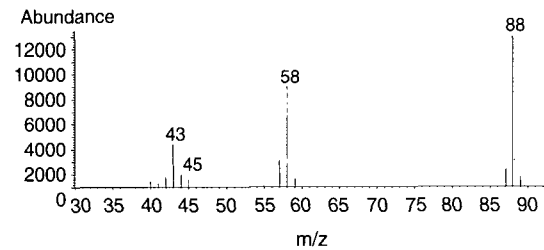
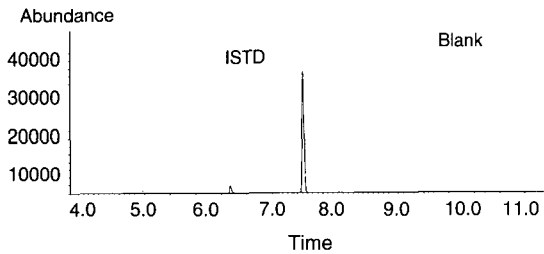
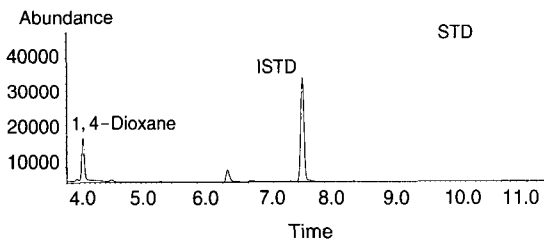


Fig. 1. Total ion chromatograms and mass spectra of 1,4-dioxane.

은 크로마토그램과 질량스펙트럼은 Fig. 1과 같다. Table 1에 나타난 오븐프로그램 조건에서 두 물질은 완전히 분리되었으며, 1,4-dioxane의 경우는 분자이온인 m/z 88이 base peak로 나타났고 그 외에 $[M-OCH_2]^+$ 토막이온인 m/z 58 이온 등이 검출되었다.

2. 추출회수율 조사

물시료 20 mL에 대한 MTBE의 양을 1:1, 2:1, 5:1, 10:1 및 20:1로 변화시키면서 추출회수율을 조사한 결과(Table 2), 1:1의 경우만 65.4%의 회수율을 보였고, 그 외에는 30% 이하의 낮은 회수율을 나타내었다. 이와 같은 결과는 1,4-dioxane이 물에 대한 용해도가 매우 높아 유기용매의 비율이 낮을 경우 추출율이 저하되기 때문인 것으로 생각된다. 다음, 추출용매를 MTBE 외에 dichloromethane 및 n-hexane을 사용하여 1:1의 동량으로 추출한 결과(Table 2), dichloromethane은 48.6%, n-hexane은 44.3%의 낮은 추출율을 보여 MTBE가 1,4-dioxane의 추출에 가장 적합한 용매임을 확인하였다.

또한, 본 연구에서는 1,4-dioxane의 추출 회수율을 높이고 검출한계를 낮추기 위하여 MTBE 10 mL를 사용하되 물시료 20 mL를 두 번에 나누어

Table 2. Extraction recoveries of 1,4-dioxane in 10 mL of water according to extracting solvents

Solvent	Ratio	Extraction recoveries (%)	
		Mean (%)	RSD (%)
MTBE	20:1	2.33	2.9
	10:1	9.30	2.4
	5:1	13.3	14.2
	2:1	27.7	5.9
	1:1	65.4	3.1
MC	1:1	48.6	4.1
n-Hexane	1:1	44.3	6.1

conc. = 10 ng/mL, n = 5

Table 3. Extraction recoveries of 1,4-dioxane using MTBE

Compounds	Extraction recoveries (%)			
	1 ng/mL		10 ng/mL	
	Mean (%)	RSD (%)	Mean (%)	RSD (%)
1,4-Dioxane	60.7	1.5	65.3	3.9

n = 5

Table 4. Calibration table and detection limit of 1,4-dioxane

Compound	Selected ion, m/z	Concentration range, ng/mL	y = ax + b			MDL, ng/mL
			a	b	r ²	
1,4-Dioxane	88	0.05~20.0	0.317	0.00153	0.996	0.05

x : concentration ratio (conc. of 1,4-dioxane/conc. of ISTD)

y : peak area ratio (area of 1,4-dioxane/area of ISTD)

Table 5. Accuracy and precision data of 1,4-dioxane in 20 mL of water

Target value (ng/mL)	Measured value (ng/mL)						Precision (% C.V.)	Accuracy (% Bias)
	1	2	3	4	5	Average		
1.0	0.90	0.95	1.05	1.01	0.92	0.97	6.49	3.40
10.0	9.85	9.76	9.92	10.3	9.56	9.87	2.56	1.32

추출하고 200 µL까지 증발시킨 결과 최종 추출회 수율이 60.7~65.3%이었다 (Table 3).

3. 검량선 작성 및 검출한계 조사

1,4-Dioxane의 검량선은 내부표준화법을 사용하여 작성하고 검출한계를 구하였다. 1,4-dioxane의 농도가 각각 0.05~20 ng/mL가 되도록 첨가하여 GC/MS로 분석한 후 내부표준물질에 대한 농도비에 따라 검량선을 작성한 결과 검량선의 상관계수가 0.996으로 직선성이 매우 좋았으며 검출한계는 0.05 ng/mL이었다 (Table 4).

4. 정밀도 및 정확도 조사

본 실험방법의 정확도 및 신뢰성을 검증하기 위하여 정도관리를 수행한 결과, 각 농도에서 정확도 (% Bias)가 1.32~3.40%였고, 정밀도 (% C.V.)는 2.56~6.49%로 나타나 본 실험방법으로 1,4-dioxane의 정확한 정량분석이 가능함을 확인하였다 (Table 5).

5. 실제시료의 분석

2000년 7월부터 2003년 4월까지 전국의 35개 정수장에서 연 4회 정수시료를 채취하여 1,4-dioxane을 분석한 결과 총 419개 시료 중 85개 (20.2%) 시료에서 0.24~240.2 ng/mL의 농도범위로 검출되었다. 또한 같은 시기에 채취한 원수시료 총 112개 중 23개 시료에서 0.69~81.9 ng/mL의 농도

Table 6. Analytical results of 1,4-dioxane

Sample	Concentration range (ng/mL)	No. of detected samples
Treated water	0.24~240.2	85/419
Raw water	0.69~81.9	23/112

로 1,4-dioxane이 검출되었다 (Table 6).

6. 위해성 평가

전국 정수장에서 채취한 419개 정수시료에서 측정된 1,4-dioxane의 농도로부터 음용수로 인한 위해성 평가를 실시하였다. 인체노출 평가에서는 point value 사용으로 인해 올 수 있는 불확실성을 최소화하기 위하여 분포값을 이용하고, 그 분포값 범위 안에서 발생할 수 있는 여러 가지 상황을 고려해 주고 최종적인 결과를 발생확률값으로 제시하는 Monte-Carlo simulation (Crystal Ball ver. 4.02, Decisioneering, Inc., 1996)을 사용하여 오염도 자료로부터 인체노출평가를 수행하였다.

대상시료에 대한 95 percentile 값을 기준으로 한 만성 1일 노출량은 2.22×10^{-4} mg/kg/day로 계산되었으며, 전국 95 percentile에서의 초과발암 위해도를 계산한 결과 2.44×10^{-6} 였다 (Table 7). 이는 성인이 하루에 2L의 음용수를 평생동안 섭취할 경우 1,4-dioxane에 의해 100만 명당 2.44명이 추가적으로 발암 가능성이 발생할 수 있다는 것을 의미하며, 일반적으로 WHO 등에서는 초과발암위해도가 10^{-5} 이하는 안전한 것으로 판단하고 있다. 그러

Table 7. Chronic daily intake and excess cancer risk of 1,4-dioxane in treated water

Percentile	Mean	25%	50%	75%	95%
Chronic daily intake (mg/kg/day)	2.22×10^{-5}	1.06×10^{-6}	1.42×10^{-6}	1.32×10^{-5}	2.22×10^{-4}
Excess cancer risk	4.54×10^{-7}	1.16×10^{-8}	1.56×10^{-8}	1.45×10^{-7}	2.44×10^{-6}

나, 본 연구의 결과 전체 시료 중 20%에서만 검출되었고 검출시료도 적어 검출자료가 충분치 않은 것으로 사료되며 따라서 지속적인 조사가 요구된다.

결 론

본 연구에서 GC/MS를 사용하여 물시료 중에서 1,4-dioxane를 분석하기 위해 추출 조건을 조사하고 실제시료를 분석, 위해성 평가를 실시한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 1,4-Dioxane의 최적 추출조건은 20 mL의 물시료를 2회로 나누어 10 mL의 MTBE로 2회 추출할 경우 60.7~65.3%의 회수율을 나타내었다.
2. 물시료 20 mL를 추출, 농축하여 분석한 경우 검량선의 직선성도 우수하였고 검출한계가 0.05 ng/mL로 극미량의 1,4-dioxane의 분석이 가능하였다.
3. 전국 정수장 중 35개 정수장의 정수 및 원수 시료 중 1,4-dioxane의 농도를 조사한 결과 정수 중에서는 전체 419개 시료 중 85개 시료에서 0.24~240.2 ng/mL 범위로 검출되었고, 원수중에서는 총 112개 시료 중 23개 시료에서 0.69~81.9 ng/mL 범위로 검출되었다.
4. 정수 중 검출된 농도를 기초로하여 계산된 만성일일노출량은 2.22×10^{-4} mg/kg/day이었으며, 95 percentile에서의 초과발암 위해도를 계산한 결과는 2.44×10^{-6} 였다.

감사의 글

본 연구의 시료채취에 협조해 주신 환경부 및 국립환경연구원에 감사드립니다.

참 고 문 헌

Abe AJ. Environ. Chem. 1997; 7: 95-100.

- Alexander M. Biotechnol. Bioeng. 1973; 15: 611-647.
- Burmester DE. Environ. 1982; 24: 6-13, 33-36.
- Fielding M. Formulation of Preliminary Assessment of Halogenated Organic Compounds in Man and Environmental Media, USEPA-560/13-79-006, 1979.
- Fincher EL and Payne WJ. Appl. Microbiol. 1976; 10: 542-547.
- Hansch C and Leo AD. Exploring QSAR-Hydrophobic, Electronic, and Steric Constants, Washington, DC, American Chemical Society, 1995.
- Hawley GG. Condensed Chemical Dictionary, 10th ed. Van Nostrand Reinhold NY 1981; 377.
- Heukelekian H and Rand MC. J. Water Pollut. Control Assoc. 1955; 27: 1040-53.
- IARC Monographs, Supplement (WHO Publications Centre USA, 49 Sheridan Ave., Albany, NY 12210) No. 1, 1979.
- Kraybill HF. NY Acad. Sci. Annals. 1977; 298: 80-89.
- Lyman WJ. *et al.* Handbook of Chemical Property Estimation Methods. Environmental Behavior of Organic Compounds, McGraw-Hill NY 1982; 74.
- Micromedex. Registry of Toxic Effects for Chemical Substance, -Environmental Research (Academic Press, Inc., 1E. First St., Duluth, MN 55802) 1986; 1: 1967.
- Mills EJ and Stack VT. Proc 8th Ind. Waste Conf. Ext. Ser. 1954; 83: 492-517.
- U.S. EPA. 2002 Edition of the drinking water standards and health advisories Washington, DC., USA, 2002; 11.
- U.S. EPA. EPA electronic methods, ver. 3.1, #1624, Revision B., 1991.
- U.S. EPA. Integrated Risk Information System (IRIS) on 1,4-Dioxane, National center for Environmental Assessment, Office of Research and Development, Washington, DC. 1999.
- USITC, Synthetic Organic Chemicals United States Production and Sales, 1982 United States International Trade Commission 1983; 1422.
- Verschuere K. Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals 2nd ed. Van Nostrand Reinhold NY 1983; 579.