

# 퍼지-트랩 기체크로마토그래프/질량분석계에 의한 물시료 중 Trihalomethanes의 분석 및 위해성 평가

곽 선 영, 표 희 수\*, 박 송 자

한국과학기술연구원 생체대사연구센터

## The Analysis of Trihalomethanes in Water Sample by Purge-and-Trap Gas Chromatograph/Mass Spectrometer and Risk Assessment

Sunyoung Kwak, Heesoo Pyo\* and Song-Ja Park

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

### ABSTRACT

Recently, significant contamination problems by residual chemicals have occasionally been occurred from major rivers and drinking water in Korea. Therefore, the management for use of them and risk assessment should be more strictly performed. In this study, we have analyzed trihalomethanes in treated water samples taken from water plants located in the region of four major rivers (i.e. Han river, Geum river, Youngsan river and Nakdong river) in Korea for eight years (1997~2004). From the data, we could assess the excess cancer risk by calculating the chronic daily intakes (CDI) multiplied by individual oral slope factors,  $Q_i^*$ , for the cancer suspected matters such as trihalomethanes, moreover the hazard index which is calculated by dividing the CDI by the acceptable daily reference dose ( $RfD$ ) was determined for the risk assessment. As a result, in the case of 95 percentile excess cancer risk, it was shown that the excess cancer risk for dichlorobromomethane in the Nakdong river region is highest among the tested samples as  $8.73 \times 10^{-6}$ . The 95 percentile total hazard index (the sum of individual hazard indices considering  $RfD$ ), in addition, was below 1.0 for all samples, and therefore it was assessed that water samples taken from treatment plants of four major rivers are not harmful.

**Key words** : trihalomethanes, drinking water, risk assessment

### 서 론

산업화는 인류에게 물질적 풍요와 편리성을 가져다주었지만 한편으로는 환경문제와 같은 커다란 부작용을 초래하였다. 우리나라에서는 지난 60년대

이후 경제 개발 정책에 따라 국가 경제 규모가 커지고 생활수준이 급속도로 향상되는 과정에서 환경오염 문제가 심각해진 것이 사실이다. 특히 우리가 매일 사용하는 물은 인간 생활에 있어 밀접한 관계가 있기에 함유된 물질이 비록 미량이라 할지라도 그 중요성은 대단히 크다고 할 수 있다. 최근 우리나라 주요 강들과 음용수에서 미량의 화학 물질에 의한 오염문제가 발생하고 있다. 따라서 이러

\* To whom correspondence should be addressed.

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

한 잔류성 화학물질에 대한 인체 위해성 평가 수행 및 규제 또는 관리가 철저히 이루어져야 한다.

수돗물로 사용하기 위한 물은 염소 소독 등 다단계의 정화과정을 거치게 되는데, 특히 염소소독은 trihalomethanes (THMs)을 비롯한 여러 종류의 염소소독 부산물을 발생시키는 원인이 된다. 이러한 소독 부산물은 원수 중에 존재하는 humic acid, fulvic acid 등의 유기물질 및 소독제의 양, 온도, pH 등에 많은 영향을 받는 것으로 보고되고 있다(Peters *et al.*, 1980). 소독에 의한 1차적 생성오염 물질인 THMs는 메탄의 3개의 수소 원자가 할로겐 원자로 치환된 화합물로서 chloroform, dichlorobromomethane (DCBM), dibromochloromethane (DBCM), bromoform의 총량을 말한다. 이는 물속에 들어있는 유기물질이 소독제로 사용되는 염소 또는 바닷물 중의 브롬과 반응하여 생성되며, humic acid의 농도가 높고, pH와 온도가 높을수록 증가하는 것으로 보고되었다(Miller *et al.*, 1983). 우리나라의 주요 상수원인 한강, 금강, 낙동강, 영산강 등 4대강 하류의 수질은 갈수기에는 3급수 이하이어서 염소를 많이 사용하기 때문에 염소소독부산물이 고농도로 생성되고 있다. 그러나 가장 높게 생성되는 시기는 여름철 장마 시 숲속에서 휴민물질이 상수원수로 유입될 때 가장 높은 것으로 알려져 있다.

수돗물 중에 들어있는 THMs 중에서 검출 빈도와 검출 농도가 가장 높은 chloroform은 간장, 신장과 심장에 영향을 미치며, 중독되면 의식을 잃게 되고, 혼수상태가 되거나 사망할 수 있다. 또한 노출된 후 24~48시간이 지나서야 신장의 손상을 발견할 수 있으며 2~5일이 지나야 간장의 손상을 발견할 수 있다. 이 외에 DCBM, DBCM 및 bromoform에 노출될 경우 직장과 결장 등에 발암성이 높고 뇌, 허파, 근육 및 혈액 등에도 영향을 미치며(Cantor *et al.*, 1978; Carlo and Mettlin, 1980; Kraybill, 1980; Cotruvo, 1981; Isacson *et al.*, 1983; Crump, 1983; Young, 1983), U.S. EPA에서는 chloroform, DCBM 및 bromoform은 B2 발암그룹으로, DBCM의 경우 C 발암그룹으로 지정되어 있다.

1974년 네덜란드의 Rotterdam시의 염소 소독된 수돗물에서 발암물질인 chloroform이 검출된 이후, 1974년 미국 New Orleans시의 주민 중 수돗물 음용자와 암 사망율 사이에 높은 상관관계를 가지고 있다는 역학조사 결과가 발표되면서부터, THMs을

포함한 각종 소독부산물에 대한 건강 위해성 문제가 대두되었고, 지금까지도 보건학적 위해성에 대한 논란은 계속되고 있다. 1975년과 1977년에 실시된 조사에 의하면 미국 80개 도시의 113개 상수처리시설 가운데 28개 시설에서 THMs을 비롯한 유기염소화합물이 상당수의 상수처리시설에서 검출된 것으로 보고되고 있다(Symons *et al.*, 1975; Brass *et al.*, 1977). U.S. EPA에서는 1979년에 total trihalomethanes (TTHMs) rule을 제정하고 MCL로서 0.08 mg/L을 설정한 이래로, 최근에는 소독부산물을 음용수에 포함된 오염물질 중 가장 유해한 것으로 규정하고 새로운 소독제 및 소독부산물 규정(D/DBPs rule)을 제정하여 보다 다양한 종류의 소독부산물을 엄격하게 규제하여 가고 있는 실정이다(Arora *et al.*, 1997). 우리나라에서는 THMs의 음용수 수질 기준으로서 1990년부터 0.1 mg/L로 규제하고 있다.

따라서 음용수에 대한 위해성 평가를 통하여 과학적, 합리적으로 그 안전성을 평가할 필요가 있다. 위해성 평가는 유해물질의 영향을 확실적인 개념 즉, 위험도(risk)의 개념을 이용하여 평가하고 그 결과로부터 허용 위험의 수준을 정하여 허용농도, 기준치 등과 같은 관리 수준을 결정하는 방법이다. 선진국에서는 이미 1980년대부터 제도화되기 시작하여 수질 기준과 같은 환경 기준 및 새로운 물질의 관리 기준을 정하는 근거로 이용하고 있다. 위해성 평가의 궁극적인 목적은 위해성 관리를 위한 완전한 정보 제공, 특히 정책입안 및 규제책을 제시하는데 있다고 볼 수 있다(Attias *et al.*, 1995; Chung *et al.*, 1997; Fawell, 2000; Lee *et al.*, 2004).

본 연구에서는 지난 1997년부터 2004년까지 한강, 금강, 낙동강, 영산강 등 우리나라 4대강 수계의 음용수를 대상으로 대표적인 소독부산물인 THMs에 대해 P&T-GC/MS를 사용하여 정량 분석하고, 그 결과로부터 발암성에 따른 초과발암 위험도 및 일반 독성에 따른 위험지수를 산출함으로써 위험도 평가를 실시하였다.

## 재료 및 방법

### 1. 실험재료

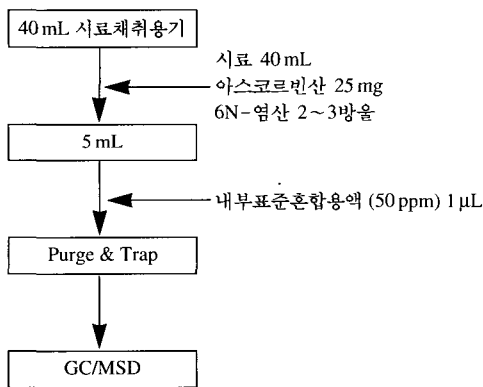
#### 1) 실험기기 및 장치

본 연구에서 THMs의 분석은 Tekmar사의 Purge

& Trap 장치(LSC 3000 및 ALS 2016)로 휘발 농축한 후, 냉각장치(cryofocusing)가 부착된 Hewlett-Packard사의 HP5890 series II gas chromatograph에 direct interface로 연결된 HP 5972 Mass Selective Detector를 사용하였다.

2) 실험시약

본 연구에서 사용된 THMs(chloroform, dichlorobromomethane, dibromochloromethane 및 bromoform) 표준물질은 Supelco 사로부터 구입하였고, 100 mL 메스플라스크에 100 µg이 함유되도록 각 표준 물질을 넣고 메탄올로 표선까지 채운 다음 마개를 하고 플라스크를 흔들어서 혼합하여 사용하였다. 내부표준물질은 fluorobenzene과 1,2-dichlorobenzene-d<sub>4</sub>이 각각 200 µg/mL를 함유하는 내부표준물질 혼합용액을 1 mL 취하고 메탄올로 희석하여 50 µg/mL로 만들어서 사용하였다.



Scheme 1. Sample preparation procedure of THMs.

Table 1. Purge & trap parameters for THMs

· Purge gas : 40 mL/min (He gas)	· Prepurge : 0.75 min
· Desorb gas : 20 mL/min (He gas)	· Dry purge : 5 min
· Standby < 32°C	
· MCS standby temp. : 100°C	
· Purge : 11 min	
· MCS desorb temp. : 35°C	
· Capillary Cooldown : -150°C	
· Desorb preheat : 220°C	
· Desorb : 1 min at 225°C	
· Inject : 0.7 min to 200°C	
· Bake : 10 min at 225°C	
· BGB : OFF	· Auto drain : ON

MCS : Moisture Control System, BGB : Bake Gas Bypass

2. 실험 방법

1) 시료전처리

시료 5 mL을 기포가 존재하지 않게 주사기에 취한 후 내부표준물질 50 µg/mL 혼합용액 1 µL를 첨가하여 퍼지-트랩과 GC/MS를 이용하여 시료를 분석하였다(Scheme 1). Table 1과 Table 2에 실험에 사용된 퍼지-트랩 조건과 GC/MS 조건을 각각 수

Table 2. GC/MS operating conditions for THMs

· Column : Ultra-2 (Cross-linked 5% Phenylmethylsilicon, 50 m × 0.2 mm I.D × 0.33 µm, film thickness)				
· Carrier Gas : He at 0.5 mL/min				
· Split ratio : 1/100				
· Injection port temp. : 200°C				
· Transferline temp. : 250°C				
· Oven temp. program :				
initial temp. (°C)	initial time (min)	rate (°C/min)	final temp. (°C)	final time (min)
35	5	1.5	55	0
		5.0	130	0
		10.0	200	2
· Run Time : 42.33 min				
· SIM mode (solvent delay : 3.0 min)				
Group	Start time (min)	Selected Ions, m/z		
1	3.0	(85, 87, 50, 52, 62, 64, 94, 96, 66, 101, 103, 61, 84, 49)		
2	6.0	(96, 61, 63, 65, 77, 79, 130, 128, 132, <b>83, 85</b> , 84, 49, 97, 99)		
3	8.0	(97, 99, 62, 64, 77, 110, 78, 77, 117, 119, <b>96</b> , 70, 63, <b>83, 85</b> )		
4	12.8	(63, 62, 130, 132, 174, 93, 83, 85, 96, 75, 77)		
		(75, 77, 110, 91, 92, 97, 83, 99, 76, 78, 63, <b>127, 129, 131</b> , 107, 109, 188, 166, 164, 168, 85, 112, 114)		
5	15.3	(112, 114, 77, 131, 133, 91, 106, <b>173, 171, 175, 252</b> , 104, 78, 51, 166, 164, 83, 85)		
6	23.3	(83, 85, 106, 75, 77, 110, 105, 120, 156, 158, 91, 126, 120, 119)		
7	27.85	(119, 91, 134, 105, 120, 77, 146, 148, 111, 150, <b>152</b> , 92, 157, 75, 182, 180)		
8	31.60	(182, 180, 145, 128, 64, 225, 223, 227, 260, 157, 75)		
9	37.0			

록하였다

### 2) 검량선 작성 및 검출한계 조사

정제수 5 mL를 시료 주입용 주사기에 정확히 취한 후 1 µg/mL의 THMs 혼합표준용액 0~250 µL를 단계적으로 첨가하고, 각각의 시료에 50 µg/mL의 내부표준물질혼합용액 1 µL를 넣은 후 퍼지-트랩과 GC/MS를 이용하여 분석한 결과로부터 검량선을 작성하였다.

### 3) 실제시료의 분석

1997년부터 2004년까지 우리나라 4대강의 34개의 정수장에서 채취한 정수시료 952개를 대상으로 THMs를 정량 분석하였다. 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.

## 3. 위해성 평가

인체 위해성 평가를 크게 나누어 보면 위해성 평가(risk assessment)와 위해도 관리(risk management) 분야로 나눌 수 있으며, 위해성 평가는 다시 위험성 확인(hazard identification), 노출 평가(exposure assessment), 용량-반응 평가(dose-response assessment) 및 위해도 결정(risk characterization)으로 구분할 수 있다(Pyo *et al.*, 2001). 위험성 확인은 유해물질의 노출 시 건강상 유해영향을 규명하기 위한 과정이고, 노출 평가 단계는 유해물질에 대한 인체 노출 수준을 노출 빈도, 노출 기간 등을 통해 확률값으로 측정 또는 계산한다. 용량-반응 평가는 유해물질의 용량에 따른 노출된 인구집단에서의 유해건강 영향 발생간의 관계를 규명하고, 위해도 결정을 통해 각 과정을 거쳐 나타난 결과를 활용하여 예측된 노출량에 대한 유해건강 영향 발생 수준을 위해도로 나타낸다(Michael *et al.*, 1994).

본 연구에서는 THMs에 대한 용량-반응 평가 결과를 문헌조사를 통해 발암성에 대한 발암력(oral slope factor)  $Q_1^*$ 와 비발암성에 따른 1일 허용값(참고값)  $RfD$ 를 구하고, 실제 검출농도에 대한 인체노출 정도 즉, 만성 1일 노출량(chronic daily intake, CDI)을 분포확률 값으로 계산한 후 각 물질에 대해 인체 위해도를 계산하였다. 각각의 THMs

**Table 3.** Data of risk assessment factors and cancer groups (U.S. EPA, 1996)

Compound	$Q_1^*$ (mg/kg/day) <sup>-1</sup>	$RfD$ (mg/kg/day)	Cancer group (EPA)
Chloroform	0.0061	0.01	B2
DCBM	0.062	0.02	B2
DBCM	0.084	0.02	C
Bromoform	0.0079	0.02	B2

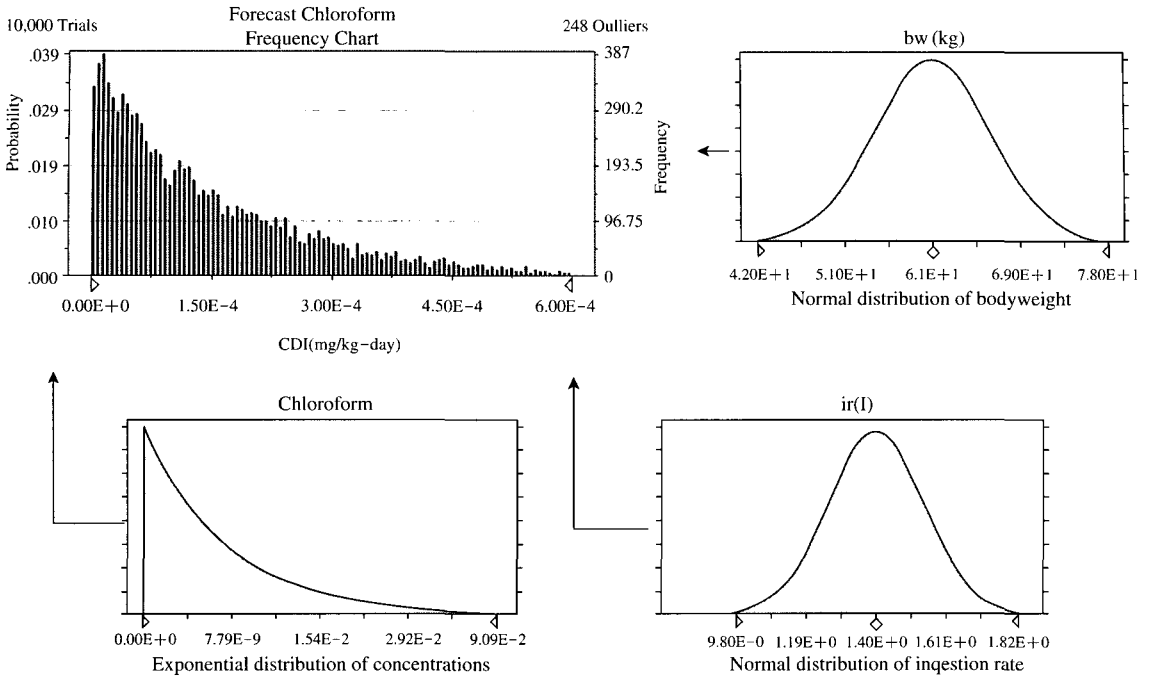
에 대한 인체 위해도는 발암성에 따른 초과발암위해도(excess cancer risk, ECR)를 계산된 CDI 값에 발암력을 곱하여 결정하였으며, 비발암성에 따른 위험지수(hazard index, HI)는 CDI값을  $RfD$ 로 나누어 결정하였다(U.S. EPA, 1996). THMs의 발암성에 의한  $Q_1^*$ 와 비발암성에 의한  $RfD$ 값은 Table 3에 나타내었다.

인체노출평가 계산에 사용한 여러 자료 중 국내 성인 평균 체중은 61 kg (한국표준과학연구원, 국민표준체위 조사보고서, 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, 주거지역)으로 계산하였고, 기대시간은 발암성의 경우 우리나라의 평균 기대 수명인 77년(남자: 73.4년, 여자: 80.4년: 통계청, 생명표, 2002년)을 사용하였으며, 비발암성의 경우 노출기간과 같은 30년을 사용하였다. 이때 만성 1일 노출량(CDI: 단위: mg/kg/day)은 다음과 같은 식으로 계산하였다. 또한 검출한계 이하로 나타난 시료에 대해서는 검출한계 농도의 1/2 값을 사용하여 오염도 자료에 포함시켜 사용하였다.

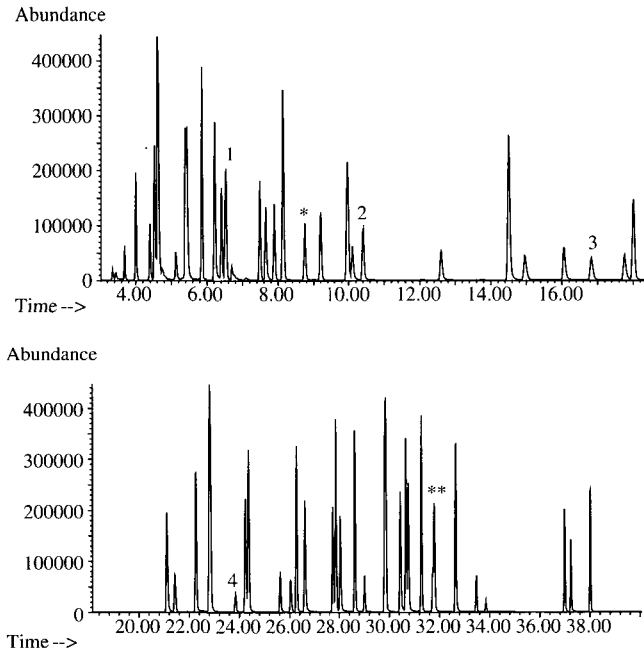
$$CDI = \frac{(\text{오염도} \times \text{노출기간} \times 365 \text{일}) \times 1 \text{일 음용수섭취량}}{(\text{체중} \times \text{기대시간} \times 365 \text{일})}$$

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

실제 인체 노출량 계산은 Monte-Carlo simulation (Crystal Ball ver. 4.02, Decisioneering, Inc., 1996)을



**Fig. 1.** Chronic daily intake (CDI; mg/kg/day) of chloroform by using Monte-Carlo simulation.



**Fig. 2.** Chromatograms of THMs by purge-trap and GC/MS. 1 : Chloroform, 2 : Dichlorobromomethane, 3 : Dibromochloromethane, 4 : Bromoform, \* : ISTD (Fluorobenzene), \*\* : ISTD (1,2-Dichlorobenzene-d<sub>4</sub>)

사용하여 오염도 자료로부터 인체노출평가를 수행하였다(Fig. 1)(Pyo and Park, 2000).

이와 같이 통계 프로그램을 이용한 확률 분포값에 의한 CDI를 계산함으로써 초과발암위해도 혹은 위험지수를 단일 값이 아닌 확률 값(95 percentile 값으로 나타내었음)으로 표현함으로써 단일 값 계산에 의한 불확실성을 최소화하고자 하였다.

## 결과 및 고찰

### 1. 크로마토그램 및 질량스펙트럼

THMs 및 내부표준물질인 fluorobenzene과 1,2-dichlorobenzene-d<sub>4</sub>의 혼합표준용액을 퍼지-트랩에 주입하고 GC/MS로 분석하여 얻은 크로마토그램과 질량스펙트럼은 Table 1과 2에 나타난 조건으로 분석하여 Fig. 2와 같이 분리하였다. 실제 분석에서는 THMs을 포함한 60여종에 대한 분석을 수행하였으나, 본 연구에서는 대부분의 시료에서 검출된 THMs만 정량하여 위해성 평가에 사용하였다.

### 2. 검량선 작성 및 검출한계 조사

THMs의 검량선은 내부표준물질법을 사용하여

작성하고 검출한계를 구하였다. THMs의 농도가 각각 0.1~50 ng/mL가 되도록 첨가한 후 이 용액 5 mL을 취하여 시료 분석 방법과 같이 처리하여 내부표준물질에 대한 농도비에 검량선을 작성하였다. Chloroform, dichlorobromoform, dibromochloroform은 fluorobenzene을 내부표준물질로 사용하여 정량하였고, bromoform은 1,2-dichlorobenzene-d<sub>4</sub>를 내부표준물질로 이용하여 정량하였다. 그 결과 검량선의 상관계수가 각각의 물질 모두 0.99 이상으로 직선성이 매우 좋았으며 검출한계는 0.1 ng/mL 이었다(Table 4).

### 3. 실제시료의 분석

1997년부터 2004년까지 전국의 34개 정수장에서 채취한 952개의 정수시료를 대상으로 THMs을 정량 분석한 결과를 Table 5와 Fig. 3에 나타내었다. 검출된 THMs 중 chloroform이 90% 이상으로 가장 높은 비율을 차지하고 있는 것을 알 수 있다. 4대강 수계별 검출결과 THMs의 총 농도(TTHMs)는 한강 수계는 평균 12.49 ng/mL, 금강 수계는 9.85 ng/mL, 영산강 수계의 경우 총 농도는 평균 6.63 ng/mL로 가장 낮은 값을 나타낸 반면 낙동강 수계에서 평균 18.69 ng/mL로 가장 높게 나타났다.

**Table 4.** Calibration table and detection limits of THMs

Compound	Q Ion, m/z	Concentration range, ng/mL	y = ax + b			MDL ng/mL
			a	b	r <sup>2</sup>	
Chloroform*	83	0.1~50.0	1.097	0.00727	1.000	0.1
DCBM*	83	0.1~50.0	0.390	-0.00069	0.998	0.1
DBCM*	129	0.1~50.0	0.168	-0.00300	0.995	0.1
Bromoform**	173	0.1~50.0	0.321	0.00100	0.999	0.1

x : concentration ratio (conc. of THMs / conc. of ISTD), y : peak area ratio (area of THMs / area of ISTD), MDL : method detection limit ISTD, \* : Fluorobenzene, \*\* : 1,2-Dichlorobenzene-d<sub>4</sub>

**Table 5.** Analytical results of THMs

(unit : ng/mL)

Compound	Han River (n=420)		Keum River (n=84)		Youngsan River (n=112)		Nakdong River (n=336)	
	Conc.	Frequency	Conc.	Frequency	Conc.	Frequency	Conc.	Frequency
Chloroform	8.57	394 (93.8%)	5.76	79 (94.0%)	3.59	102 (91.1%)	11.23	310 (92.3%)
DCBM	3.13	383 (91.2%)	3.28	73 (86.9%)	2.08	98 (87.5%)	5.38	310 (92.3%)
DBCM	0.72	262 (62.4%)	0.73	49 (58.3%)	0.73	69 (61.6%)	1.79	247 (73.5%)
Bromoform	0.06	29 (6.9%)	0.09	14 (16.7%)	0.23	33 (29.5%)	0.28	115 (34.2%)
TTHMs	12.48		9.86		6.63		18.68	

또한 낙동강의 chloroform은 11.23 ng/mL (92.3%)로 가장 높게 검출되었으며, 한강에서의 chloroform은 93.8% (평균 농도 8.75 ng/mL)로 가장 빈번하게 검출되었다.

4. 위해성 평가

전국 정수장에서 채취한 952개 정수시료에서 측정된 THMs의 농도로부터 음용수로 인한 위해성 평가를 실시하였다. 인체노출 평가에서는 point value 사용으로 인해 올 수 있는 불확실성을 최소화

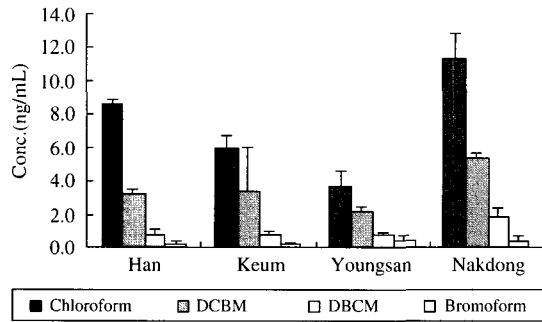


Fig. 3. Analytical results of THMs in drinking water from 4 rivers.

화하기 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.

1) 초과발암 위해도 (Excess cancer risk, ECR)

발암성을 가진 THMs의 초과발암 위해도를 만성 1일 노출량 (CDI)과 발암력(Q<sub>1</sub>\*)의 곱으로 계산하여 Table 6에 나타내었다. 대상 시료에 대한 95 percentile 값을 기준으로 한 만성 1일 노출량은 DCBM의 경우 낙동강 지역에서  $1.41 \times 10^{-4}$  mg/kg/day로 계산되었으며, 전국 95 percentile에서의 초과발암 위해도를 계산한 결과  $8.73 \times 10^{-6}$ 로 가장 높게 나타났다. 이는 성인이 하루에 2L의 음용수를 일생동안 섭취할 경우 DCBM에 의해 100만 명당 8.73명이 추가적으로 발암 가능성이 발생할 수 있다는 것을 의미한다. 또한, 금강 지역에서의 bromoform의 초과발암 위해도를 계산한 결과 가장 낮은  $7.54 \times 10^{-8}$ 로 나타났다. Chloroform이 dichlorobromomethane에 비해 더 높은 농도로 검출되고 있지만, Table 6에 나타난 chloroform의 Q<sub>1</sub>\* 값은 0.0061, dichlorobromomethane의 Q<sub>1</sub>\* 값은 0.062로서, 실제

Table 6. Chronic daily intake and excess cancer risk of THMs in treated water

Percentile	Han River		Keum River		Youngsan River		Nakdong River	
	CDI	ECR	CDI	ECR	CDI	ECR	CDI	ECR
Chloroform	$2.79 \times 10^{-4}$	$1.70 \times 10^{-6}$	$1.89 \times 10^{-4}$	$1.16 \times 10^{-6}$	$1.14 \times 10^{-4}$	$6.94 \times 10^{-7}$	$3.74 \times 10^{-4}$	$2.28 \times 10^{-6}$
DCBM	$9.36 \times 10^{-5}$	$5.80 \times 10^{-6}$	$8.74 \times 10^{-5}$	$5.42 \times 10^{-6}$	$5.67 \times 10^{-5}$	$3.52 \times 10^{-6}$	$1.41 \times 10^{-4}$	$8.73 \times 10^{-6}$
DBCM	$2.12 \times 10^{-5}$	$1.78 \times 10^{-6}$	$2.23 \times 10^{-5}$	$1.87 \times 10^{-6}$	$3.15 \times 10^{-5}$	$2.65 \times 10^{-6}$	$5.82 \times 10^{-5}$	$4.89 \times 10^{-6}$
Bromoform	$2.96 \times 10^{-5}$	$2.34 \times 10^{-7}$	$9.55 \times 10^{-6}$	$7.54 \times 10^{-8}$	$1.65 \times 10^{-5}$	$1.31 \times 10^{-7}$	$1.46 \times 10^{-5}$	$1.15 \times 10^{-7}$

CDI unit : mg/kg/day

Table 7. Chronic daily intake and hazard index of THMs in treated water

Percentile	Han River		Keum River		Youngsan River		Nakdong River	
	CDI	HI	CDI	HI	CDI	HI	CDI	HI
Chloroform	$7.07 \times 10^{-4}$	$7.07 \times 10^{-2}$	$5.00 \times 10^{-4}$	$5.00 \times 10^{-2}$	$2.97 \times 10^{-4}$	$2.97 \times 10^{-2}$	$1.03 \times 10^{-3}$	$1.03 \times 10^{-1}$
DCBM	$2.50 \times 10^{-4}$	$1.25 \times 10^{-2}$	$2.23 \times 10^{-4}$	$1.11 \times 10^{-2}$	$1.41 \times 10^{-5}$	$7.05 \times 10^{-3}$	$4.36 \times 10^{-4}$	$2.18 \times 10^{-2}$
DBCM	$5.58 \times 10^{-5}$	$2.79 \times 10^{-3}$	$5.82 \times 10^{-5}$	$2.91 \times 10^{-3}$	$7.93 \times 10^{-5}$	$3.96 \times 10^{-3}$	$1.48 \times 10^{-4}$	$7.42 \times 10^{-3}$
Bromoform	$7.57 \times 10^{-5}$	$3.78 \times 10^{-3}$	$2.41 \times 10^{-5}$	$1.21 \times 10^{-3}$	$4.23 \times 10^{-5}$	$2.11 \times 10^{-3}$	$3.87 \times 10^{-5}$	$1.93 \times 10^{-3}$
TTHMs	$8.98 \times 10^{-2}$		$6.53 \times 10^{-2}$		$4.29 \times 10^{-2}$		$1.35 \times 10^{-1}$	

CDI unit : mg/kg/day

95 percentile 초과발암 위험도 값을 비교해 볼때, dichlorobromomethane이 더 큰 값을 나타내므로 이 물질이 chloroform에 비해 보다 높은 발암력을 갖고 있다는 사실을 알 수 있다.

일반적으로 chloroform을 비롯한 발암물질에 대해서 세계보건기구(WHO) 등에서는 초과발암 위험도가  $10^{-5}$  이하일 때 안전한 것으로 판단하고 있으며 이에 비해 모두 낮은 값으로 나타나 안전한 것으로 평가되었다.

## 2) 위험지수 (Hazard index, HI)

각 물질의 발암성 이외의 일반 독성을 고려하여 위험지수를 구하였다. 위험지수는 만성 1일 노출량(CDI)을 reference dose (RfD)로 나눈 값을 사용하였으며, 위험지수가 1 이상이면 인체에 유해한 것으로 평가되고 1 이하이면 인체에 안전한 것으로 평가된다. 비발암물질에 대한 기대시간과 노출 기간은 모두 30년으로 가정하여 만성 1일 노출량을 계산하였다. 그 결과 금강 지역의 bromoform이  $1.21 \times 10^{-3}$ 로 가장 낮게 나타났고, 낙동강 지역의 chloroform이  $1.03 \times 10^{-1}$ 으로 가장 높은 것으로 나타났다. 또한, 95 percentile 총 위험지수는 RfD 값을 이용한 각 화합물의 위험지수의 합으로 계산하며, 낙동강 지역의 총 위험지수는  $1.35 \times 10^{-1}$  이었고, 영산강 지역의 총 위험지수를 계산한 결과  $4.29 \times 10^{-2}$ 로 가장 낮게 나타났다. 952개의 시료에 대해 95 percentile 값을 기준으로 한 만성 1일 노출량과 위험지수는 4대강 지역 모두 1 이하로 안전한 것으로 평가되었다(Table 7).

## 결 론

본 연구에서 퍼지-트랩과 GC/MS를 사용하여 물시료 중에서 THMs를 분석을 위해 실험 조건을 조사하고 실제시료를 분석, 위해성 평가를 실시한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 물시료 5 mL을 퍼지-트랩과 GC/MS를 사용하여 분석한 결과 검량선의 직선성은 0.99 이상으로 우수하였고 검출한계가 0.1 ng/mL로 나타났다.

2. 1997년부터 2004년까지 우리나라 4대강 유역의 34개의 정수장에서 채취된 952개의 정수 시료 중 chloroform은 3.59~11.23 ng/mL, dichlorobromo-

methane은 2.08~5.38 ng/mL, dibromochloromethane은 0.72~1.79 ng/mL로 검출되었으며, bromoform은 0.06~0.28 ng/mL로 나타났다.

3. 초과발암 위험도의 경우 발암성 THMs의 95 percentile 만성 1일 노출량은 dichlorobromomethane의 경우 낙동강 지역에서  $1.41 \times 10^{-4}$  mg/kg/day로 계산되었으며, 초과발암 위험도는  $8.73 \times 10^{-6}$ 로 계산되어 가장 높은 값을 나타내었으나 WHO에서 안전한 것으로 판단하는 값인  $10^{-5}$  이하로 나타나 안전한 것으로 평가되었다.

4. 위험지수의 경우는 금강 지역의 bromoform의 위험지수는  $1.21 \times 10^{-3}$ 으로 가장 낮게 나타났고, 낙동강의 chloroform이  $1.03 \times 10^{-1}$ 으로 가장 높은 것으로 나타났으나, 95 percentile 값을 기준으로 한 위험지수는 모두 1 이하로 안전한 것으로 평가되었다.

## 감사의 글

본 연구의 시료채취에 협조해 주신 환경부 및 국립환경연구원에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

- 표희수, 박송자, 환경분석과 인체 위해성 평가(I), 분석과학회지 2000; 13(6): 89A-96A.
- 표희수, 박송자, 류계천, 권오승, 환경분석과 인체 위해성 평가(III), 분석과학회지 2001; 14(2): 25A-32A.
- Allonier AS, Khalanski M, Bermond A and Camel V. Determination of trihalomethanes in chlorinated sea water samples using a purge-and-trap system coupled to gas chromatography, *Talanta* 2000; 51(3): 467-477.
- Arora H, LeChevallier M and Dixon K. DBP occurrence survey, *J Am Water Works Assoc* 1997; 89(6): 60-68.
- Attias L, Contu A, Loizzo A, Massiglia M, Valente P and Zapponi GA. Trihalomethanes in drinking water and cancer: risk assessment and integrated evaluation of available data, in animals and humans, *The science of the total environment* 1995; 171: 61-68.
- Brass HJ, Feige MA, Halloran T, Mello JW, Munch D and Thomas RF. The national organic monitoring survey; Samplings and analyses for purgeable compounds, in drinking water quality enhancement through source



- protection, Pojasek RB (Ed.) Ann arbor science, Ann Arbor, MI 2000; 393–416.
- Campillo N, Viñas P, López-García I, Aguinaga N and Hernández-Córdoba M. Purge-and-trap capillary gas chromatography with atomic emission detection for volatile halogenated organic compounds determination in waters and beverages, *Journal of chromatogr. A* 2004; 1035: 1–8.
- Chung Y, Shin DC, Park SG, Lim YW, Choi YH, Cho SJ, Yang JY, Hwang MS, Park YS and Lee H. Risk assessment and management of drinking water pollutants in Korea, *Water Sci & Technol* 1997; 36(12): 309–323.
- DiBartolomeis MJ, Alexeeff GV, Fan AM and Jackson RJ. Regulatory approach to assessing health risk of toxic chemical releases following transportation accidents, *Journal of Hazardous Materials* 1994; 39(2): 173–192.
- Fawell J. Risk assessment case study—chloroform and related substances, *Food and chemical toxicology* 2000; 38: S91–S95.
- Lee SC, Guo H, Lam SMJ and Lau SLA. Multipathway risk assessment of disinfection by-products of drinking water in Hong Kong, *Environmental Research* 2004; 94 (1): 47–56.
- Lilly PD, Andersen ME, Ross TM and Pegram RA. Physiologically based estimation of in vivo rates of bromodichloromethane metabolism, *Toxicology* 1997; 124 (2): 141–152.
- Miller JW and Uden PC. Characterization of nonvolatile aqueous chlorination products of humic substances, *Environ Sci & Technol* 1983; 17: 150–157.
- Peters CJ, Young RJ and Perry R. Factors influencing the formation of haloforms in the chlorination of humic materials, *Environ Sci & Technol* 1980; 14: 1391–1395.
- Symons JM, Bellar TA, Carswell JK, CeMarco J, Kropp KL, Robeck GG, Seeger DR, Slocum CJ, Smith BL, and Stevens AA. National organics reconnaissance survey for halogenated organics, *J Am Water Works Assoc* 1975; 67: 634–647.
- U.S. EPA, *Drinking Water Regulations and Health Advisories*, 1996
- WHO (World Health Organization) *Guidelines for Drinking Water Quality*, 3rd edition, 2004
- Xiangru Zhang, Roger A, Minear, Yingbo Guo, Hwang Cordelia J, Barrett SE, Ikeda Kazuhiro, Shimizu Yoshihisa and Matsui Saburo. An electrospray ionization-tandem mass spectrometry method for identifying chlorinated drinking water disinfection byproducts, *Water research* 2002; 36(14): 3665–3673.