

기체크로마토그래프/질량분석기에 의한 물시료 중 염소소독부산물 및 할로아세트산의 분석 및 위해성 평가

최새나**** · 콰선영** · 표희수* · 김정화*** · 문명희****

*한국과학기술연구원, 생체대사연구센터 · **중의제약 중앙연구소 합성연구실 · ***국립환경과학원 먹는물과 · ****연세대학교 화학과

The Analysis of Chlorination Disinfection by-products and haloacetic acid in Water Sample by Gas Chromatograph/Mass Spectrometer and Risk Assessment

Sae Na Choi**** · Sun Young Kwak** · Hee Soo Pyo* · Joung Hwa Kim*** · Myung Hee Moon****

*Bioanalysis and Biotransformation Research Center, Korea Institute of Science and Technology

**Process Development Lab., Choongwae Pharma Corp.

Drinking Water Division, The National Institute of Environmental Research · *Department of Chemistry, Yonsei University

1. 서론

물은 인간의 식수로서 뿐만 아니라 생산 활동의 광범위한 영역에 걸쳐 필수적 자원으로 이용되고 있기 때문에 깨끗한 수질의 유지는 필수적이다. 그러나 하루가 다르게 변화·발전해 가는 현대 산업 활동의 활성화에 따라 수질, 토양, 대기 등 환경오염이 다양화되고 인체에 위해성이 심각해져 가고 있다. 또한 공장 폐수를 통한 유해 화학물질에 의한 식수오염, 농축산물의 증산을 위해 사용되는 농약 등 그 위해가 점차 커지고 있다. 그러므로 이러한 유해 물질에 대한 인체 위해성 평가 수행, 규제 또는 관리가 철저히 이루어져야 한다.

수돗물 중 바이러스나 세균을 제거하기 위해 염소나 오존에 의한 살균 소독은 그 효과가 우수한 반면, 인체에 유해한 소독 부산물(DBPs, disinfection by-products)을 생성하게 된다. 가장 일반적이고 값이 저렴하고 사용이 간편하며 미생물 제거에 효과적인 소독제는 염소이다. 이러한 소독제인 염소가 물속에 존재하는 humic acid나 fulvic acid 등의 유기산과 반응하여 THMs, 염소 치환된 nitrile류나 acids류 등의 부산물을 생성한다.

본 조사대상물질인 haloacetonitriles(HANs), haloacetic acids(HAAs), chloral hydrate(CH) 등의 생성원인 및 독성보고는 다음과 같다. Dibromoacetonitrile(DBAN)은 물에서 가수분해되어 비휘발성 물질을 생성하며 음용수 소독과정에서 유기전구체로부터 생성된다.¹⁾ 과염소산 나트륨/브로모 칼륨을 경구투여한 쥐의 위에서 검출되는 것으로 보아 위에서 유기물질과의 반응에 의해 생성되는 것으로 사료되며 미국의 정수처리장에서 0.5 ng/mL 정도의 농도로 검출된 바 있다.²⁾ Di-

chloroacetonitrile(DCAN)은 위장에서 흡수되어 대부분이 소변으로 배출되고 대수물질들은 간, 혈액, 근육, 피부에서 고농도로 검출되었으며 미국의 음용수에서 평균 1 ng/mL 정도로 검출된 바 있다.³⁾ 또한 trichloroacetonitrile(TCAN)의 경우 유전자변이의 돌연변이원성을 나타내고 쥐에게서는 폐암발생의 발암성을 나타내는 것으로 보고되고 있다.³⁾ 이외에도 haloacetonitrile인 chloral hydrate(CH)는 대부분이 trichloroethanol glucuronide로 변하여 소변으로 배출되고 소량의 trichloroethanol이 함께 배출되며 농축된 용액은 위벽을 자극하며, 희석되지 않은 제제를 섭취할 경우 구역, 구토를 일으키는 것으로 보고된다.^{4,5)} 인간에게 치사량은 약 10 g으로 호흡곤란과 저혈압을 유발하고 동물실험에서 돌연변이원성을 나타내며 쥐에게 경구 투여한 결과 간암 발생의 유의적 증가를 보인 것으로 보고되고 있다.⁶⁾

할로아세트산류인 dichloroacetic acid(DCAA)는 유기물 합성 시 화학적 중간체로, 의약품 성분, 살균제로 사용되며 염소 소독 시 유기물질에 의해 생성되며 간과 신장에 대해 독성을 증가시키며 chloroform의 독성을 증가시키는 것으로 연구되어 있다. 이러한 효과는 성 특성적으로 나타나는데 여성에게만 일어난다고 보고되어 있다. 토양 중에서는 호기성 세균에 의해 분해되며 수질에서도 생분해가 주로 일어나고 흡착은 거의 일어나지 않으며 WHO 지침에서 50 µg/L로 잠정기준이 설정되어 있다. Trichloroacetic acid(TCAA)는 유기화합물 합성 중간체, 제초제, 토양소독기, 방부제 등으로 사용되며 물의 염소소독 시 물 속의 유기산과 반응하여 생성될 수 있는 1,1,1-trichloroethane이 서서히 산화되어 생성될 수 있는 물질로 신장에 대한 독성을 증가시키는 것으로 알려져 있다. Bromochloroacetic acid(BCAA)에 노출 시 남성의 생식에 문제를 일으킨다고 보고되고 있다.⁷⁾ 또한 dibromoacetic acid(DBAA)는 체계적 독성 연구 결과가 부정확하고 단지 변이원성 데이터에 의하면 독성이 강한 것으로 보고되고 있

E-mail: phs3692@kist.re.kr

Tel: 02-958-5181

Fax: 02-958-5059

으며 최근 미국 National Toxicology Program이 경구 투여를 통한 2년간 cancer bioassay를 진행하고 있으나, 현재 평가 상태로는 데이터베이스가 DBAA의 guideline 값을 유도하기에는 부정확하며, 미국 EPA의 MCL은 총 할로아세트산 농도로 60 µg/L이다.⁸⁾

수질에서의 CDBs와 HAAs를 분석하기 위해서는 먼저 어떤 기기를 사용할 것인지를 선택해야 하는데 일반적으로 사용되는 분석기기는 가스크로마토그래프(GC; gas chromatograph)다. 이때 분석대상물질에 따라 분리관(column), 검출기(detector), 시료주입방법(injector mode) 등을 결정해야 한다. 염소소독부산물은 비극성의 분리관을 주로 사용하며, 검출기로는 전자포획형 검출기(ECD ; Electron Capture Detector), 질량선택형 검출기(MSD ; Mass Selective Detector) 등이 많이 사용된다. 특히 HAAs를 분석할 때는 HPLC와 capillary electrophoresis(CE)방법을 사용하기도 하는데 GC를 사용할 때에 비해 interference가 심해 검출한계가 다소 높은 경향을 볼 수 있다.⁹⁾ 분석기기를 선택한 후 다음단계는 시료로부터 추출 혹은 농축시키는 방법을 결정해야 한다. 일반적인 추출법으로는 액체-액체 추출법(LLE ; liquid-liquid extraction), 고체상 추출법으로는 SPME(solid phase micro extraction)법과 SPE(solid phase extraction)법이 주로 사용되며 기기장치를 이용하는 방법으로는 퍼지-트랩법(purge&trap 혹은 dynamic headspace)등이 있다.

액체-액체 추출법은 특별한 추출장비는 필요없지만 시료의 양이 비교적 많이 필요하고 추출 용매의 선택에 제한(물에 대한 용해도가 작아야 함)이 있으며 휘발성이 있는 물질을 분석할 경우 농축에 어려움이 있다. 반면에 추출용매의 극성에 따른 선택성과 pH 조절에 따른 다양성을 갖고 있어 가장 많이 사용되고 있는 방법이다. SPME법은 시료의 양이 적게 사용되고 사용이 편리하지만 실험 조건을 일정하게 유지하며 많은 시료를 동시에 실험하는데 어려움이 있으며, HAAs의 경우 유도체화 과정을 시키는데 어려움이 있다. 퍼지-트랩법은 농축 효과가 가장 뛰어나 극미량의 오염물질을 분석하기에 적합하며 액체 시료뿐만 아니라 고체 시료의 분석도 가능하다. 그러나 분석 장비가 비싸고 고농도의 물질을 분석한 후 오염되기가 쉽고, 물에 대한 용해도가 높은 물질이나 비휘발성물질을 추출하는데 어려움이 있다. 이와 같이 각 분석 방법마다 장단점이 있으므로 분석 상황에 따라 적합한 추출 및 농축방법을 사용하여야 한다.

본 연구에서는 적절한 분석법에 따라 먹는 물중 염소소독부산물을 분석한 자료를 이용하여 인체위해성 평가를 수행하였다. 먼저 point value를 사용하는 경우 발생할 수 있는 불확실성을 최소화하기 위하여 수식에 사용되는 변수들의 분포값을 이용하고, 그 분포값 범위 안에서 발생할 수 있는 여러 가지 상황을 고려하여 최종적인 결과를 발생확률값으로 제시하는 Monte-Carlo simulation을 사용하여 물질별 조사 자료로부터 인체노출평가를 수행하여 만성1일노출량(CDI)을 계산하였다. 또한 비발암물질인 염소소독부산물의 1일 허용기준 참고값(reference dose, RfD)은 1일 허용섭취량(acce-

ptable daily intake, ADI)에 상응하는 값으로서 해당물질의 유해영향이 발생하지 않는 평생 1일 노출량(lifetime daily exposure dose)을 의미하며, 이를 사용하여 위험지수로 나타내었다.

우리나라 수돗물에서의 발생현황을 파악하고 인체 건강위해성을 산출하는 것을 목적으로 본 연구에서는 1997년부터 2006년까지 년 4회 35개의 정수장에서 시료를 채취하여 염소소독부산물을 분석하였으며 염소소독부산물의 1일 허용기준 참고값과 모니터링 결과에 의한 만성 1일 노출량을 계산 및 비교하여 정성적인 인체 건강 위해성을 평가하였으며 발생 수준 및 섭취에 따른 인체노출량을 조사하였고 인체 건강위해도를 산출하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 기기

2.1.1. 시약

본 연구에서 사용된 표준물질은 Supelco 또는 Sigma-Aldrich사에서 구입하였으며, methyl t-butyl ether(MTBE)와 황산은 J.T. Baker사의 잔류농약급을 사용하였다. 무수황산나트륨과 염화나트륨은 Junsei사의 특급시약을 구입하여 사용하였다.

각각의 표준물질 10 mg을 10 mL MTBE에 녹여 1,000 µg/mL 용액을 만들어 18종의 염소소독부산물 20 µg/mL의 표준혼합용액과 6종의 할로아세트산 20 µg/mL의 표준혼합용액을 각각 제조하여 -20℃ 암소에서 보관 후, 필요 농도에 맞춰 희석하여 실험에 사용하였다.

내부표준물질은 2000 µg/mL의 2-bromo-1-chloropropane 용액을 100 µg/mL로 희석하여 실험에 사용하였다.

2.1.2. 기기 및 장치

본 연구에서 사용한 GC/MS는 5973 mass selective detector를 직접 연결한 Agilent사의 6890 plus gas chromatograph를 사용하였다. 시료는 HP 7683 auto injector 및 controller를 사용하여 주입하였다. 할로아세트산의 유도체화 반응은 Thermolyne사의 heating block을 사용하였다.

2.2. 실험 방법

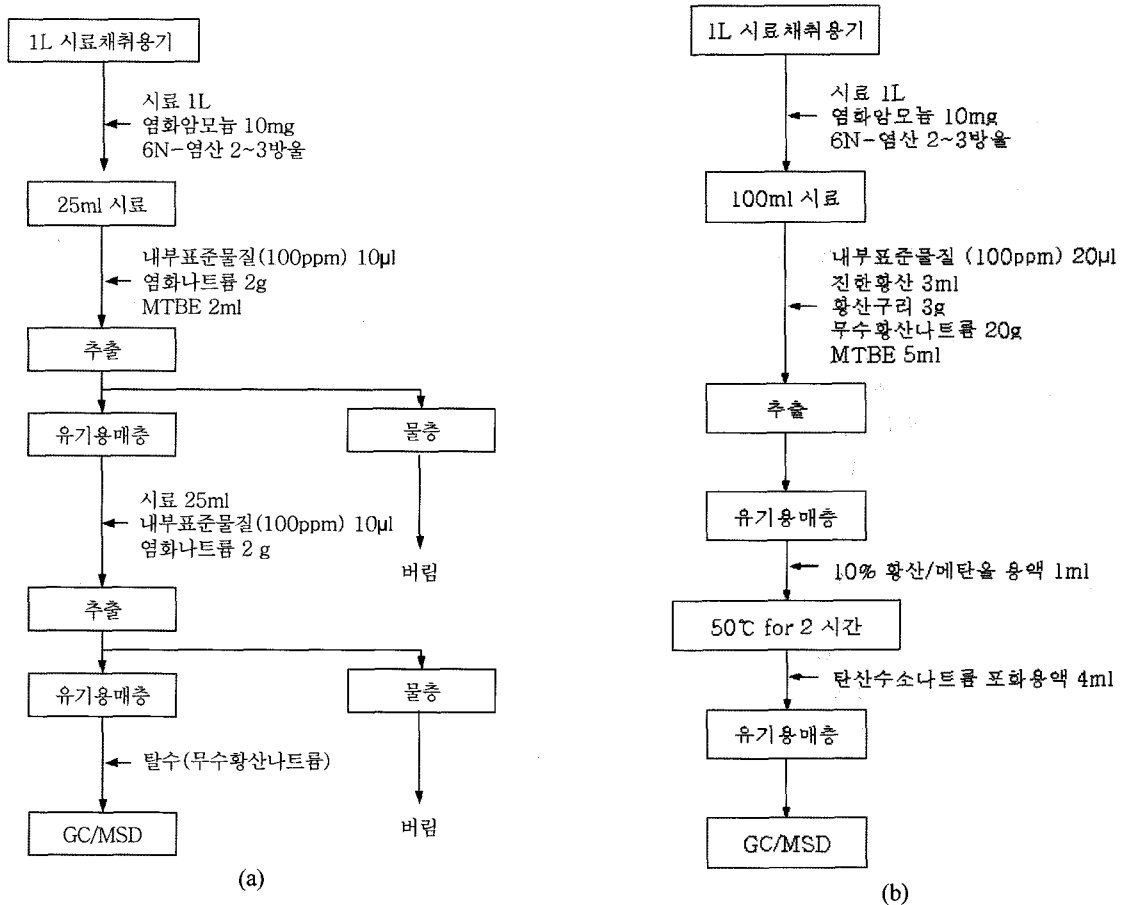
2.2.1. 시료전처리

2.2.1.1. 염소소독부산물의 전처리

시료 25 mL를 취하여 내부표준물질(100 µg/mL 용액) 10 µL를 첨가한 후 염화나트륨 5 g을 넣고 흔들어 녹인다. MTBE 2 mL를 넣고 추출한 후 유기 용매층만 남기고 물층을 버린다. 유기용매 층에 다시 시료 25 mL와 염화나트륨 5 g을 넣고 흔들어 추출한 후 유기층만 받아 시험관에 취한다. MTBE에 무수황산나트륨을 첨가하여 수분을 제거한 후 vial에 옮겨 GC/MS로 분석하였다.

2.2.1.2. 할로아세트산의 전처리

시료 100 mL를 취하여 내부표준물질 2-bromo-1-chloropropane



Scheme 1. Sample preparation procedure of chlorination disinfection by-products(a) and sample preparation procedure of haloacetic acids(b).

100 μg/mL 100 μL와 진한황산 2 mL를 첨가한 후 무수황산나트륨 20 g, 황산구리 3 g을 넣고 녹인다. MTBE 5 mL를 넣고 흔들어 추출한 후 유기용매층을 시험관에 옮긴다. 10% 황산이 포함된 메탄올 0.3 mL를 유기용매 층에 넣고

50°C에서 2시간 동안 유도체화 반응을 실시한다. 반응이 끝난 후 포화 탄산수소나트륨 용액 4 mL를 넣어 중화시킨 다음 원심분리하여 유기 용매층을 분리한다. 분리된 용매층을 vial에 옮겨 GC/MS로 분석하였다.

Table 1. GC/MS operating conditions for the analysis of chlorinated disinfection byproducts

염소소독부산물				
· Column : Ultra-2(25 m × 0.2 mm I.D × 0.33 μm, film thickness)				
· Carrier Gas flow : He at 0.8 mL/min				
· Splitless injection				
· Injection port temp. : 200 °C				
· Transferline temp. : 250 °C				
· Oven temp. program :				
	initial	initial	rate	final
	temp.(°C)	time(min)	(°C/min)	temp.(°C)
	40	7	10	60
			30	300
· Run Time : 20.0 min				
· SIM mode(Solvent delay : 2.5 min)				
Group	Start time(min)	Selected Ions, m/z		
1	2.5	(82, 83, 85, 87, 108, 110, 215, 217, 232)		
2	4.5	(43, 47, 49, 57, 62, 63, 74, 82, 83, 84, 85, 108, 110, 111, 127)		
3	7.2	(43, 74, 76, 77, 79, 81, 82, 107, 109, 117, 119, 127, 129, 131, 155)		
4	11.0	(43, 49, 75, 77, 79, 97, 113, 118, 120, 125, 126, 157, 155, 171, 173, 175, 199, 252)		

Table 2. GC/MSD operating conditions for haloacetic acids

할로아세트산					
· Column : Ultra-2(25 m × 0.2 mm I.D × 0.33 μm film thickness)					
· Carrier Gas flow : He at 1.0 mL/min					
· Splitless injection					
· Injection port temp. : 200°C					
· Transferline temp. : 250°C					
· Oven temp. program :					
	initial	initial	rate	final	final
	temp.(°C)	time(min)	(°C/min)	temp.(°C)	time(min)
	40	7	10	150	0
			15	300	0
· Retention Time : 28 min					
· SIM mode(Solvent delay : 3.0 min)					
	Group	Start time(min)	Selected Ions, m/z		
	1	3.0	(41, 59, 77, 79, 108)		
	2	7.0	(59, 83, 85, 93, 95)		
	3	10.0	(59, 117, 119, 127, 129)		
	4	12.0	(59, 171, 173, 175)		

2.2.2. 기기분석방법

시료전처리에서 얻은 용액을 Table 1 및 2에 나타난 기조건에 따라 염소소독부산물 18종과 할로아세트산 6종을 각각 분리하였다. 각 물질마다 mass range 40-350 amu의 scan mode로 질량스펙트럼을 확인한 다음 각 물질별로 3개의 특성이온을 선택하여 SIM mode로 분석하였다.

2.2.3. 검량선 작성 및 검출한계 조사

물 시료에 내부표준물질을 첨가한 후 염소소독부산물과 할로아세트산의 표준물질 혼합용액을 각각 0.1~20 μg/L까지 되도록 첨가하고 위의 시료 전처리 방법에 따라 추출한 후 GC/MS에 2 μL씩 주입하여 분석하고, 내부표준물질에 대한 각 성분의 농도비에 따른 피이크 면적비에 따라 관계식을 작성하였다.

2.2.4. 실제시료의 분석

1997년부터 2006년까지 우리나라 4대강의 34개의 정수장과 제주지역 1개 정수장에서 채취한 정수시료 1,260개를 대상으로 염소소독부산물 및 할로아세트산을 정량 분석하여 검출된 항목인 HANs(4종), chloral hydrate와 HAA(4종)에 대하여 나타내었다. 이 때 4대강 중 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. 결과 및 고찰

3.1. 분석법 비교와 선택

3.1.1. 염소소독부산물 분석법 비교

소독부산물 중 휘발성 물질인 HANs는 LLE방법을 통해 추출을 할 수 있다. 이때 사용가능한 유기용매에는 methyl-tert-butyl ether(MTBE), n-pentane, n-hexane 또는 diethylether

등 비교적 극성이 낮은 용매가 주로 사용되고 있으며, 실험 결과 MTBE를 사용할 경우 가장 좋은 추출효율을 얻을 수 있었다. 또다른 추출법으로는 purge and trap, headspace법 등이 있다. LLE-GC-ECD와 LLE-GC-MS, purge and trap-GC-MS, headspace-GC-MS를 사용한 분석법을 비교한 결과 LLE-GC-ECD의 감도가 매우 좋은 것으로 보고된 적이 있다.¹⁰⁾ 또한 LLE-GC-MS(SIM)으로 분석을 하였을 경우 검출한계가 매우 낮음을 볼 수 있었다. GC-ECD와 GC-MS의 분석법을 비교한 결과가 Table 3에 표시되어 있다. BCAN, DBAN, TCAN은 GC-MS에서 검출한계가 더 낮은 것으로 나타났다. 그 외에 CH나 DCAN의 경우 GC-ECD보다 검출한계가 높았다. 또한 HANs의 경우 purge and trap-GC-MS 방법과 headspace-GC-MS의 방법은 검출한계가 매우 높아 적당한 분석방법이 아닌 것으로 판단하였다. 따라서 본 연구에서는 GC-ECD에 비해 검출감도가 별로 차이가 없어 낮은 검출한계를 나타내고, 정성분석과 정량분석이 동시에 가능한 LLE-GC-MS(SIM)분석법을 선택하여 분석하였다.

3.1.2. 할로아세트산 분석법 비교

HAA의 분석은 매우 높은 산성도와 친수성을 가지고 있어 GC에서 바로 분석하기는 힘들다. 이에 따라 유도체화 과정을 거쳐 분석을 하는데 EPA method 552.0과 552.2는 LLE와 GC-ECD를 사용한 분석방법을 소개하였고 널리 사용되고

Table 3. Comparison with method detection limit of haloacetonitriles according to analytical instrument

Compounds	GC-MS	GC-ECD ¹¹⁾	
	MDL, ng/mL	MDL, ng/mL	
BCAN	0.1	0.13	
CH	0.1	0.03	
CDB	DBAN	0.1	0.31
	DCAN	0.1	0.06
	TCAN	0.1	0.52

Table 4. Estimated detection limits and method detection limits for LLME-GC-ECD, LLME-SPME-GC-ECD and LLE-GC-MS methods for haloacetic acids standards in water

Compounds	LLME-GC-ECD ⁽¹³⁾	LLME-SPME-GC-ECD ⁽¹³⁾	LLE-GC-MS	
	DL, ng/mL	DL, ng/mL	MDL	MDL, ng/mL
DCAA	1	1.0	0.6	0.2
TCAA	1	0.2	0.6	0.2
BCAA	2	0.2	0.9	0.4
DBAA	5	0.3	0.6	0.4

Table 5. Comparison of EPA552.2 LLME-GC and LLME-SPME-GC for haloacetic acids in municipal drinking water(n = 3, ng/mL)⁽¹³⁾

Compounds		TCAA			DCAA		
		552.2	LLME	SPME	552.2	LLME	SPME
1	Average	56	64	57	26	24	34
	RSD(%)	0.9	2.6	1.8	4.1	7.6	1.1 ^a
2	Average	54	59	65	43	43	51
	RSD(%)	4.5	7.7	5.5	11	8.4	1.6
3	Average	56	67	63	51	54	51
	RSD(%)	6.7	5.8	1.4	9.5	11	2.3
4	Average	53	66	62	31	28	51
	RSD(%)	5.2	1.1	1.2	3.7	6.9	19
Median RSD		4.9	4.2	1.6	6.8	8.0	2.0
Avg difference from 552.2(%)		-	17	13	-	5.8	28

^an = 2, therefore numberdenotes % deviation from the mean

있다.¹²⁾ 또한 적은양의 시료에서도 추출이 가능한 liquid-liquid microextraction(LLME)를 이용하여 GC-ECD에서 분석한 결과와 LLME추출과정을 거친 후 SPME를 통해 시료를 흡착시켜 GC-ECD를 이용한 분석법이 있다. LLME-GC-ECD와 LLME-SPME-GC-ECD 및 LLE-GC-MS(SIM)를 사용한 분석법의 검출한계를 비교한 결과를 Table 4, 5에 나타내었다. GC-ECD를 사용하면 분석감도는 좋으나 정성분석이 용이하지 못한 단점이 있어 본 연구에서는 정성과 정량이 모두 용이하고 낮은 검출한계를 보이는 LLE-GC-MS(SIM)을 사용하여 분석하였다.

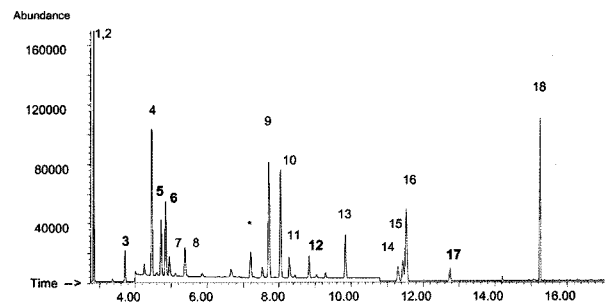
3.2. 표준물질 분석 결과

CDBs의 경우 MTBE로 추출 후 GC/MS로 분석하였으며, HAAs는 분자 내에 카르복실기를 포함하고 있으므로 극성이 크고 휘발성이 떨어져 GC/MS로 직접 분석이 불가능하여 5% 황산-메탄올 용액을 사용하여 메틸 유도체화 한 후 분석하였다. GC/MS를 이용하여 얻은 total ion chromatogram (TIC)을 Fig. 1에 나타내었다.

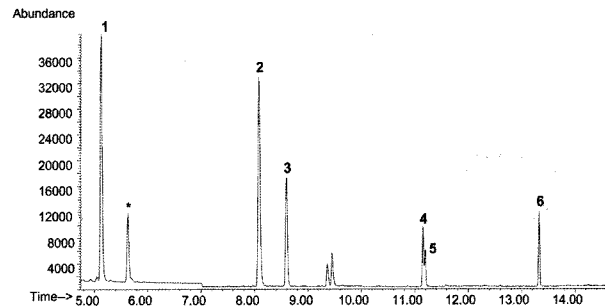
CDBs 18종과 HAAs 6종은 분자량이 비교적 작고 끓는점이 낮은 것을 고려하여 GC의 오븐조건을 저온에서부터 시

작하여 300℃까지 서서히 승온하였으며 CDBs의 경우 chloroform이 가장 먼저 검출되기 시작하여 16분 안에 18종 모두 검출이 되었다. HAAs는 5분부터 monochloroacetic acid가 검출되기 시작하여 마지막으로 dibromoacetic acid가 검출되었으며 14분 안에 6종 모두 검출되었다. 이 때 HAAs의 TIC상에서는 BCAA와 DBAA가 분리가 잘 안되어 보이지만 정량이온이 각각 달라 정량하는데는 지장이 없었다.

선택이온분석법(SIM)을 작성하기 위해서는 몇 개의 그룹으로 나눈 후 각 화합물의 머무른 시간과 선택된 특성 질량 스펙트럼에 근거하게 된다. BCAN은 Br과 Cl이 1개씩 치환되어 있어 동위원소 효과에 의해 M⁺: [M+2] 즉, m/z 153: 155가 3:4의 비율로 나타났으며, [M-Br]⁺인 m/z 74와 76이 3:1의 비율로 검출되는 것을 바탕으로 선택이온을 74, 76, 155로 정하였으며 chloral hydrate의 선택이온은 82, 84, 111로 정하였다. 이밖에도 TCAN의 선택이온은 108, 110, 82이었고, DCAN은 74, 82, 47이었으며 DBAN은 118, 120, 199이었다. HAAs처럼 메틸기가 치환된 물질은 질량스펙트럼이 거의 비슷한 양상을 보이는데 이들 모두 카르복실기에 메틸기가 치환된 메틸카복실레이트(methyl carboxylate)가 분자이온에서 떨어지는 경향을 나타내었다. 즉, monochloroacetic acid(MCAA)의 경우 분자이온 [M]⁺과 메틸카복실레이트가 떨어



(a)
3:Trichloroacetonitrile 5:Chloral hydrate 6:Dichloroacetonitrile
12:Bromochloroacetonitrile 17:Dibromoacetonitrile
*:2-Bromo-1-chloropropane(ISTD)



(b)
1: Monochloroacetic acid 2: Monobromoacetic acid
3:Dichloroacetic acid 4:Trichloroacetic acid
5:Bromochloroacetic acid 6:Dibromoacetic acid
*:2-Bromo-1-chloropropane(ISTD)

Fig. 1. GC/MSD total ion chromatograms of chlorinated disinfection byproducts(a) and haloacetic acids(b).

어져 나온 $[M^+ - 59]$, 그리고 M^+ 에서 methoxy기가 떨어진 m/z 77 이온이 검출되었고, DBAA는 브롬원자가 포함된 경우로서 $[M]^+$ 이온인 m/z 230이 낮은 비율로 검출된 반면 $[M^+ - 59]$ 이온인 m/z 173 이온이 주피이크로 나타났으며 브롬원자가 2개 포함되어 있으므로 m/z 173 : 175 : 177이 1 : 2 : 1의 비율로 나타났다. 따라서 DBAA의 선택이온은 173, 171, 175였으며 이밖에도 DCAA의 선택이온은 83, 85, 59였고, TCAA의 선택이온은 117, 119, 59로 정하였다. CDBs와 HAAs분석에 사용된 내부표준물질은 1-chloro-2-bromopropane으로서 이 물질의 분자이온(M^+)인 m/z 156은 Cl과 Br의 동위원소 효과에 의하여 m/z 156 : 158 : 160이 3 : 4 : 1의 비율로 나타났으며 주피이크는 Br이 떨어진 토막이온($[M - Br]^+$)인 m/z 77로 나타났다. 이 역시 Cl이 한 개 포함된 동위원소 효과에 의해 m/z 77 : 79가 3 : 1의 비율로 나타났다. 따라서 이때의 선택이온은 77, 79, 41로 정하였다.

3.3. 검량선 작성 및 검출한계 조사

CDBs 및 HAAs의 검량선은 내부표준물질분석법을 사용하여 작성하고 검출한계를 구하였다. Table 6에 각 물질별 정량선택이온, 머무른 시간, 정량농도범위에 대한 봉우리 면적으로부터 얻은 대표적인 검량곡선과 검출한계 농도를 수록하였다.

3.3.1. 염소소독부산물의 검량선 작성 및 검출한계

TCAN 등 5종에 대해서 검량선 및 검출한계를 조사한 결과를 Table 6에 나타내었으며, 0.1~20 ng/mL 농도 범위에서 상관계수가 각각의 물질 모두 0.99 이상으로 직선성이 매우 좋았으며 검출한계는 신호대 잡음비가 3 이상에서 4종 모두 0.1 ng/mL로 나타났다.

3.3.2. 할로아세트산의 검량선 작성 및 검출한계

DCAA 등 4종에 대해서 검량선 및 검출한계를 조사한 결과 0.2~20 ng/mL 농도 범위에서 상관계수가 각각의 물질 모두 0.99 이상으로 직선성이 매우 좋았으며 검출한계는 신호대 잡음비가 3 이상에서 DCAA와 TCAA가 0.2 ng/mL 이었고 BCAA와 DBAA가 0.4 ng/mL이었다.

Table 6. Calibration data and detection limits of disinfection by-products

Compounds	Selected Ion, m/z	RRT	concentration range, ng/mL	y = ax + b			MDL, ng/mL	
				a	b	r ²		
CDBs	BCAN	74	1.239	0.1 - 10	0.864	0.00129	0.999	0.1
	CH	82	0.652	0.1 - 10	0.757	-0.02050	0.998	0.1
	DBAN	118	1.797	0.1 - 10	0.743	-0.00366	0.999	0.1
	DCAN	74	0.670	0.1 - 10	1.270	0.00732	0.999	0.1
	TCAN	108	0.514	0.1 - 10	1.130	-0.01360	0.996	0.1
HAAs	DCAA	83	1.530	0.2 - 20	0.420	0.00141	0.996	0.2
	TCAA	119	1.984	0.2 - 20	0.127	0.00104	0.992	0.2
	BCAA	129	1.993	0.4 - 20	0.150	0.00033	0.995	0.4
	DBAA	173	2.367	0.4 - 20	0.275	0.00059	0.996	0.4

3.4. 실제시료의 분석

본 연구에서는 CDBs 18종 중 검출된 5종(BCAN, CH, DBAN, DCAN 및 TCAN)과 HAAs 6종 중 검출된 4종(DCAA, TCAA, BCAA 및 DBAA)에 대한 분석결과를 조사하였다. 시료는 1997년부터 2006년까지 전국의 35개 정수장에서 채취한 1,260개의 정수시료를 대상으로 CDBs와 HAAs의 정량 분석한 결과를 수계별로 정리하여 Table 7과 CDBs 5종에 대한 연도별 평균검출 농도와 HAAs의 4종에 대한 연도별 평균 검출농도 변화 그래프를 Fig. 2에 나타내었다.

CDBs의 경우 수계별로 각 물질의 검출빈도를 조사한 결과 한강에서는 20.7~86.1%, 금강에서는 16.7~92.6%, 영산강에서는 18.8~89.6%, 낙동강에서는 15.5~85.2%의 검출빈도를 나타내고 있다. 또한 DCAN이 다른 물질에 비해 검출빈도가 각 수계에서 85.2~92.6%로 높게 검출되는 것을 볼 수 있었으며 검출농도는 1.53~2.23 ng/mL이었고 TCAN의 경우 15.5~20.7%로 다른 물질에 비해 가장 낮은 검출빈도를 보였으며 검출농도는 0.27~1.42 ng/mL로 검출되었다. 또한 연도별 평균 검출농도를 살펴보면 1998년에 각 수계별로 따라 평균 1.65~9.90 ng/mL로 예년에 비해 높은 농도로 검출되었던 것을 확인할 수 있었으며 최근에는 점점 감소하는 추세로 2006년에는 각 수계별로 평균 0.46~1.43 ng/mL가 검출되고 있다.

Table 7. Analytical results of disinfection by-products in 4 Korean rivers (unit : ng/mL)

Compounds	Han River(n=540)		Keum River(n=108)		Yongsan River(n=144)		Nakdong River(n=432)		
	Conc.	Frequency	Conc.	Frequency	Conc.	Frequency	Conc.	Frequency	
CDBs	BCAN	1.02	429(79.4%)	0.84	92(85.2%)	0.72	115(79.9%)	0.86	353(81.7%)
	CH	2.15	434(80.4%)	1.52	88(81.5%)	1.15	114(79.2%)	1.92	326(75.5%)
	DBAN	0.54	357(66.1%)	0.51	78(72.2%)	0.43	103(71.5%)	0.53	316(73.2%)
	DCAN	2.23	465(86.1%)	1.81	100(92.6%)	1.53	129(89.6%)	1.72	368(85.2%)
	TCAN	1.42	112(20.7%)	0.27	18(16.7%)	0.29	27(18.8%)	0.33	67(15.5%)
HAAs	DCAA	4.52	453(83.9%)	4.99	96(88.9%)	5.07	122(84.7%)	4.75	369(85.4%)
	TCAA	4.41	402(74.4%)	3.21	82(75.9%)	3.38	104(72.2%)	3.89	318(73.6%)
	BCAA	2.41	328(60.7%)	2.64	67(62.0%)	2.13	100(69.4%)	2.51	292(67.6%)
	DBAA	1.66	172(31.9%)	1.80	37(34.3%)	1.50	65(45.1%)	1.70	199(46.1%)

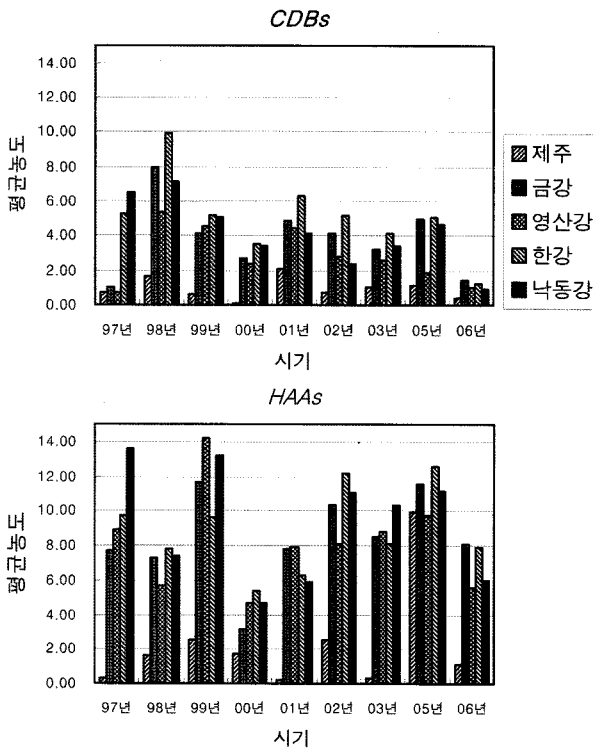


Fig. 2. Analytical results of disinfection by-products from 1997 to 2006 years.

HAAs의 경우 수계별로 각 물질의 검출빈도를 조사한 결과 한강에서는 31.9~83.9%로 검출되었으며 낙동강에서는 46.1~85.4%로 검출되었다. 또한 DCAA의 각 수계별 검출 빈도가 83.9~88.9%, 검출농도는 4.52~5.07 ng/mL로 다른 물질에 비해 높았으며 DBAA는 31.9~46.1%의 검출빈도와 1.50~1.80 ng/mL의 농도범위로 다른 물질에 비해 낮은 것으로 나타났다. 1997년에는 낙동강에서 평균검출농도가 13.54 ng/mL로 다른 수계에 비해 높았으나 최근에는 4대강 유역의 평균검출농도의 차이가 없는 것으로 보인다. 또한 HAAs는 최근 10년 동안 평균 검출농도가 증가와 감소가 반복되고 있으며 1999년에 평균 2.58~14.17 ng/mL로 예년에 비해 비교적 높은 농도로 검출이 되었다가 2000년에는 평균 1.73~5.37 ng/mL로 급격히 감소하는 것을 볼 수 있었다. 이러한 경향은 분석 당시의 수온 및 수량과 염소소독의 현황 등을 고려하여야 할 것이다.

3.5. 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. 위험성 확인은 유해물질의 노출 시 건강상 유해영향을 규명하기 위한 과정이고, 노출 평가 단계는 유해물질에 대한 인체노출 수준을 노출 빈도, 노출 기간 등을 통해 확률값으로 측정 또는 계산한다. 용량-반응 평가

Table 8. Toxicity value⁸⁾

Compounds	RfD (mg/kg/day)	발암, 독성분류 EPA or IARC
BCAN	-	-
CH	0.0016	(C)
DBAN	0.02	(C)
DCAN	0.008	(C)
TCAN	0.0002	-
DCAA	0.004	L(-)
TCAA	0.03	S(C)
BCAA	-	-
DBAA	-	-

Table 9. Cancer classification⁸⁾

(US EPA 1986guidelines에 제시된 발암그룹의 정의가 2005 EPA guidelines for carcinogen risk assessment에 따라 변경)

Group	내용
H	Carcinogenic to human
L	Likely to be carcinogenic to humans
L/N	Likely to be carcinogenic above a specified dose but not likely to be carcinogenic below that dose because a key event in tumor formation does not occur below that dose
S	suggestive evidence of carcinogenic potential
I	Inadequate information to assess carcinogenic potential
N	Not likely to be carcinogenic to humans

는 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.¹⁴⁾

본 연구에서는 염소소독부산물 및 할로아세트산에 대한 용량-반응 평가 결과를 문헌조사를 통해 비발암성에 따른 1일 허용값(참고값) RfD를 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 비발암성에 따른 위험지수(hazard index, HI)는 CDI값을 RfD로 나누어 결정하였으며, 발암성에 대한 자료는 확인되지 않아 위해도 평가에서는 제외되었다. 조사된 독성자료 및 발암성 분류표를 Table 8 및 9에 각각 나타내었다.

3.5.1. 노출평가

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

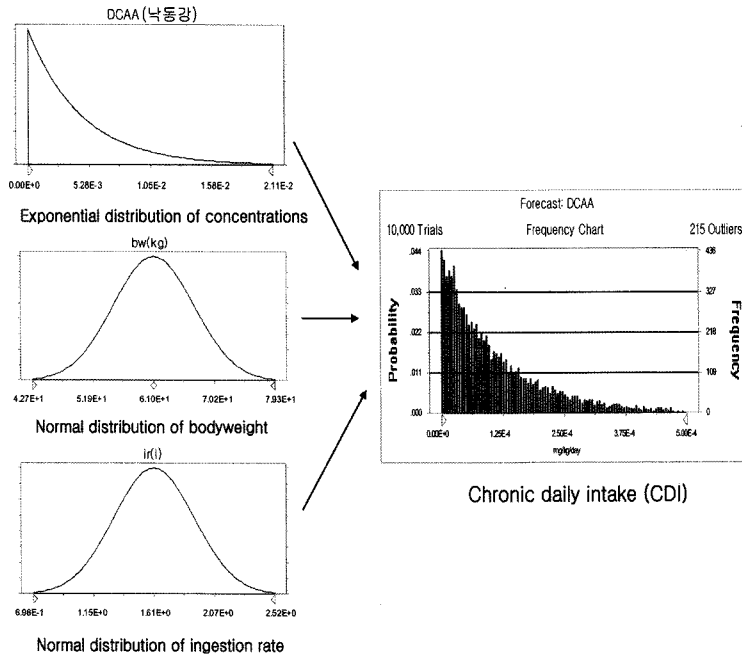


Fig. 3. Chronic daily intake(CDI : mg/kg/day) of dichloroacetic acid by using Monte-Carlo Simulation.

기대 수명인 77.5년(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 사용하여 오염도 자료로부터 인체노출평가를 수행하였다(Fig. 3).

전국 정수장에서 채취한 1,260개 정수시료에서 측정된 CDBs와 HAAs의 농도로부터 위해성 평가를 실시하였다. 이와 같이 통계 프로그램을 이용한 확률 분포값에 의한 CDI를 계산하여 위험지수를 단일 값이 아닌 확률 값(95 percentile 값으로 나타내었음)으로 표현함으로써 단일 값 계산에 의한 불확실성을 최소화하고자 하였다.

3.5.2. 위해도 결정

각 물질의 일반 독성을 고려하여 위험지수를 구하였다. 위험지수는 만성 1일 노출량(CDI)을 reference dose(RfD)로 나눈 값을 사용하였으며, 위험지수가 1 이상이면 인체에 유해

한 것으로 평가되고 1 이하이면 인체에 안전한 것으로 평가된다. 그 결과 한강 지역의 dibromoacetonitrile이 1.54×10^{-3} 로 가장 낮게 나타났고, 한강 지역의 trichloroacetonitrile이 2.43×10^{-1} 으로 가장 높은 것으로 나타났다. Trichloroacetonitrile의 경우 가장 낮은 농도로 검출되었으나 일반 독성도가 높기 때문에 RfD 값이 0.002로 위험지수는 높게 계산되었다. 또한, 95 percentile 총 위험지수는 RfD 값을 이용한 각 화합물의 위험지수의 합으로 계산하며, 전국의 총 위험지수는 2.94×10^{-1} 였으며, 한강 지역의 총 위험지수는 4.55×10^{-1} 으로 가장 높았고, 영산강 지역의 총 위험지수를 계산한 결과 2.15×10^{-1} 로 가장 낮게 나타났다. 1,260개의 시료에 대해 95 percentile 값을 기준으로 한 만성 1일 노출량과 위험지수는 4대강 지역 모두 1 이하로 안전한 것으로 평가되었다. 전국 및 수계별 위험지수를 Table 10, 11에 각각 나타내었다.

Table 10. 95percentile hazard index(HI) in Korea

Compounds	전국		
	CDI	HI	
CDBs	BCAN	6.18×10^{-3}	-
	CH	1.21×10^{-4}	7.57×10^{-2}
	DBAN	3.99×10^{-5}	1.99×10^{-3}
	DCAN	1.38×10^{-4}	1.72×10^{-2}
	TCAN	1.99×10^{-5}	9.94×10^{-2}
HAAs	DCAA	3.65×10^{-4}	9.13×10^{-2}
	TCAA	2.65×10^{-4}	8.84×10^{-3}
	BCAA	1.79×10^{-4}	-
	DBAA	6.92×10^{-5}	-
Total		2.94×10^{-1}	

Table 11. 95percentile hazard index(HI) in 4 Korean river

Compounds	Han river		Keum river		
	CDI	HI	CDI	HI	
CDBs	BCAN	6.77×10^{-5}	-	5.83×10^{-5}	-
	CH	1.46×10^{-4}	9.12×10^{-2}	1.00×10^{-4}	6.27×10^{-2}
	DBAN	4.00×10^{-5}	2.00×10^{-3}	3.14×10^{-5}	1.57×10^{-3}
	DCAN	1.59×10^{-4}	1.99×10^{-2}	1.41×10^{-4}	1.77×10^{-2}
	TCAN	4.86×10^{-5}	2.43×10^{-1}	8.31×10^{-6}	4.16×10^{-2}
HAAs	DCAA	3.45×10^{-4}	8.62×10^{-2}	4.23×10^{-4}	1.06×10^{-1}
	TCAA	3.90×10^{-4}	1.30×10^{-2}	2.56×10^{-4}	8.53×10^{-3}
	BCAA	2.04×10^{-4}	-	1.83×10^{-4}	-
	DBAA	7.37×10^{-5}	-	8.31×10^{-5}	-
Total		4.55×10^{-1}		2.38×10^{-1}	
Compounds	Nakdong river		Youngsan river		
	CDI	HI	CDI	HI	
CDBs	BCAN	6.38×10^{-5}	-	4.87×10^{-5}	-
	CH	1.21×10^{-4}	7.57×10^{-2}	7.32×10^{-5}	4.57×10^{-2}
	DBAN	3.27×10^{-5}	1.63×10^{-3}	2.66×10^{-5}	1.33×10^{-3}
	DCAN	1.22×10^{-4}	1.52×10^{-2}	1.15×10^{-4}	1.44×10^{-2}
	TCAN	1.16×10^{-5}	5.81×10^{-2}	9.04×10^{-6}	4.52×10^{-2}
HAAs	DCAA	3.78×10^{-4}	9.45×10^{-2}	3.83×10^{-4}	9.58×10^{-2}
	TCAA	3.26×10^{-4}	1.09×10^{-2}	3.78×10^{-4}	1.26×10^{-2}
	BCAA	1.72×10^{-4}	-	1.54×10^{-4}	-
	DBAA	8.13×10^{-5}	-	8.64×10^{-5}	-
Total		2.56×10^{-1}		2.15×10^{-1}	

4. 결론

본 연구에서 다른 분석법과 비교했을 때 검출감도가 비교적 좋고 낮은 검출한계를 보이는 LLE-GC-MS를 사용하여 물시료 중에서 DBPs를 분석을 위해 실험 조건을 조사하고 실제시료를 분석, 위해성 평가를 실시한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

액체-액체 추출법을 통해 GC/MS를 사용하여 CDB와 HAA를 분석한 결과 검광선의 직선성은 0.99 이상이었으며, 검출한계는 0.1~0.4 ng/mL로 나타났다.

시료는 1997년부터 2006년까지 우리나라 4대강 유역의 35개의 정수장에서 채취된 1260개의 정수 시료에 대하여 분석하였다.

CDB의 경우 bromochloroacetonitrile은 0.10~23.946 ng/mL, chloral hydrate 0.11~40.273 ng/mL, dichloroacetonitrile 0.01~27.59 ng/mL, dibromoacetonitrile 0.10~26.9 ng/mL이며, trichloroacetonitrile은 0.10~37.97 ng/mL로 검출되었다.

HAA는 dichloroacetic acid 0.12~43.95 ng/mL, trichloroacetic acid 0.20~36.92 ng/mL, bromochloroacetic acid의 경우 0.18~25.86 ng/mL로 검출되었으며, dibromoacetic acid는 0.20~17.63 ng/mL로 나타났다.

위해성 평가 결과 위험지수는 전국에서 trichloroacetonitrile의 위험지수가 9.94×10^{-2} 으로 가장 높게 나타났고, di-

bromoacetonitrile은 위험지수가 1.99×10^{-3} 으로 가장 낮게 나타났다. 수계별로 위험지수를 비교해보면 한강에서의 총 위험지수가 4.55×10^{-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 국립환경연구원원에 감사드립니다.

참고문헌

- Richardson, S.D., Thruston, A.D., Collette, T.W., et al. "Multispectral identification of chlorine dioxide disinfection byproducts in drinking water," *Environ Sci Technol.*, **28**(4), 592~599(1994).
- Jacangelo, J.G., Patania, N.L., Reagan, K.M., et al. "Ozonation: Assessing its role in the formation and control of disinfection by-products," *J. Am Water Works Assoc.*, **81**, 74~84(1989).
- IARC, Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Man. Geneva: World Health Organization, International Agency for Research on Cancer, **52**, 281(1991).
- McEvoy, G. K.(ed.), "American Hospital Formulary Service - Drug Information 92. Bethesda," MD: American Society of Hospital Pharmacists, Inc.,(1992).
- Gilman, A. G., Rall, T. W., Nies, A.S., and Taylor, P. (eds.), "Goodman and Gilman's the Pharmacological Basis of Therapeutics," 8th New York, NY. Pergamon Press(1990).
- Micromedex Inc., TOMES Plus 36, HSDB(1998).
- Susan M. Booker, "NTP Taps Disinfection by-products for study," *Environmental Health Perspectives*, **108**(2), pp. A64~A66(2000).
- "2006 Edition of the Drinking Water Standards and Health Advisories," Office of water, U.S. Environmental protection agency, Washington, DC(2006). U.S. Environmental Protection Agency Home Page, <http://www.epa.gov/waterscience/criteria/drinking/dwstandards.pdf>(2006).
- Edward T. Urbansky, "Techniques and methods for the determination of Haloacetic acids in potable water," *J. Environ. Monitor.*, **2**, 285~291(2000).
- Cancho, B., Ventura, F., Galceran, M., Diaz, A., and Ricart, S., *Water Res.*, **34**, 3380~3390(2000).
- Spyros K, Golfopoulos, Anastasia D. Nikolaous "Disinfection by-products and volatile organic compounds in the water supply system in athens, Greece," *J. Environ.*

- Sci. Health*, **A36**(4), 483~499(2001).
12. "US EPA Method 552.2 Revision1. Determination of haloacetic acids and dalapon in drinking water by liquid-liquid Extraction, Derivatization and gas chromatography with electron capture detection. In methods for the determination of oraganic compounds in drinking water," -Supplement III EPA document No. 6.00-R-95-131, GPO, Washington, DC(1995).
 13. Fengwu Wu, Wojciech Gabryelski and Kenneth Froese., "Improved gas chromatography methods for micro-volume analysis of haloacetic acids in water and biological matrices," *Analyst*, **127**, 1318~1323(2002).
 14. 표희수, 박송자, "환경분석과 인체위해성 평가(I)," *Analytical Science & Technology*, **13**(6), 89A~96A(2000).