

낙동강 수계 중 1,4-dioxane의 모니터링 및 위해성 평가

이지영^{1,3} · 김정화² · 김현구² · 최종호³ · 김승기¹ · 표희수¹ ★

¹한국과학기술연구원 생체대사연구센터,
²국립환경과학원 먹는물과, ³고려대학교 화학과
(2008. 3. 3. 접수, 2008. 9. 10. 승인)

Monitoring and risk assessment of 1,4-Dioxane in Nakdong river

Ji-Young Lee^{1,3}, Jung-hwa Kim², Hyun-Koo Kim², Jong-Ho Choi³,
Seungki Kim¹ and Heesoo Pyo¹ ★

¹Bioanalysis and Biotransformation Research Center, Korea Institute of Science and Technology
P.O. Box 131,130-650 Cheongryang, Seoul, Korea

²Drinking water Division, National Institute of Environmental

³Department of chemistry, Korea University

(Received March 3, 2008, Accepted September 10, 2008)

요 약: 1,4-Dioxane은 IARC (International Agency for Research on Cancer)에서 발암가능그룹으로 분류하고 있으며, WHO (World Health Organization)는 1,4-dioxane의 권고기준농도를 50 ng/mL로 설정하고 있다. 이러한 1,4-Dioxane의 독성과 음용수의 섭취량을 고려할 때, 음용수 섭취로 인한 인체 유해영향이 우려되고 있으며, 따라서 1,4-dioxane의 검출이 빈번한 낙동강 수계의 정수 및 원수의 모니터링은 중요성을 갖는다. 낙동강 수계 정수장 시료 중 1,4-dioxane 농도를 2000년부터 2007년까지 모니터링 한 결과 정수는 0.24~240.20 ng/mL의 농도 범위로 22.68 ng/mL의 평균값을 나타내었으며, 원수는 0.39~81.90 ng/mL의 농도범위로 19.15 ng/mL의 평균값을 나타내었다. 또한 2004년 수질감시항목 지정 이후 1,4-dioxane의 평균검출 농도는 저감되는 경향을 보였으나, 검출빈도는 변화가 없었다. 수질감시항목으로 지정된 2004년 이전과 이후의 위해도 평가 결과 낙동강 수계에서의 95 percentile 초과발암위해도 값이 2004년 이전의 정수는 6.63×10^{-6} , 원수는 3.17×10^{-6} 로 나타났으며, 2004년 이후의 정수는 2.10×10^{-6} , 원수는 1.22×10^{-6} 로 나타나 2004년 이후 초과발암위해도가 감소되는 경향을 보였다. 또한 계절별로 비교했을 때 봄·겨울에 주로 많이 검출되었다.

Abstract: International Agency for Research on Cancer (IARC) has classified it as a possible carcinogen and World Health Organization (WHO) has suggested 50 ng/mL as a guideline value for 1,4-dioxane. Considering the toxicity of 1,4-dioxane and ingestion rate of drinking water, the monitoring of 1,4-dioxane in drinking water in Nakdong river is very important. We analyzed 1,4-dioxane four times per year for the 12 samples of treated water and 4 samples of raw water in Nakdong river in Korea from 2000 to 2007 and surveyed the trend of concentrations of 1,4-dioxane. As a results of analysis, 1,4-dioxane was detected from 0.24 to 240.2 ng/mL

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)2-958-5181 Fax : +82-(0)2-958-5059

E-mail : phs3692@kist.re.kr

in treated water and from 0.39 to 81.9 ng/mL in raw water from 2000 to 2007. The average concentrations are 22.68 ng/mL and 19.15 ng/mL in treated water and raw water, respectively. The detected concentrations was decreased but frequency of detection was not changed since establishment of regulation in 2004. Results of comparison of 95 percentile excessive cancer risk of 1,4-dioxane in treated and raw water were each 6.63×10^{-6} , 3.17×10^{-6} before 2004 and 2.10×10^{-6} , 1.22×10^{-6} after 2004. Also, comparing the detected concentration and frequency for each season, these were more detected the concentration and frequency for 1,4-dioxane in treated and raw water from winter to spring.

Key words : 1,4-dioxane, drinking water, monitoring, risk assessment, GC/MS

1. 서 론

낙동강은 우리나라의 절반을 커버하고 있는 우리나라에서 가장 긴 강이며, 총 인구 7백만을 헤아리는 대구광역시와 부산광역시의 주요 상수원이다. 또한 낙동강 유역에는 구미, 대구, 창원 등 많은 산업도시들이 위치해 있는데 특히 풍부한 노동력과 수자원을 바탕으로 한 섬유공업은 이들 산업도시들이 큰 산업단지로 발전하는데 밑바탕이 되어왔다. 관련된 공업의 발달이 꾸준히 이루어져 근래에는 구미 공업단지를 중심으로 전략적 공업이 발달하고 있다. 대구를 비롯하여 달성 · 현풍 · 경산 · 안동 · 영천 · 김천 · 칠곡 등에는 섬유 · 염색 · 전자 · 기계 · 공업이 발달되어 있으며, 논공 공업단지는 창원의 기계공업과 대구의 섬유공업에 관련된 업종을 유치한 곳이다.^{1,2} 이렇듯 낙동강 유역에는 많은 산업단지가 위치해 있으며 또한 많은 인구가 밀집되어 있기 때문에 설립된 많은 공업단지로부터 배출되는 다양한 환경오염물질이 어느 정도 수질에 영향을 미치는지가 큰 관심을 모으고 있다.

2004년 낙동강 수계에서 다량 검출된바 있는 1,4-다이옥산은 상온에서 무색이며, 인화성 액체로서 물, 유기용매, 기름에 녹는 특성이 있다. 1,4-다이옥산은 염화화 용제의 안정제로 사용되며, 셀룰로오스 아세테이트(cellulose acetate), 에틸 셀룰로오스(ethyl cellulose), 벤질 셀룰로오스(benzyl cellulose), 수지(resins), 왁스(wax), 기름(oil) 그리고 염료(spirit-sol dye)의 용제로 이용되어지고 있다. 또한 전기 농업 생화학적 중간생성물 용제로 사용되어지고 접착제, 밀폐제, 화장품, 약제제조, 고무화학 그리고 표면 코팅제의 용제로도 사용되고 있다.³ 또한 1,4-다이옥산은 섬유산업 폴리에스테르실 제조과정 중에 에스테르 반응공정의 부산물로 생성 되는 것으로 알려져 있는데 우리나라 4대 강 유역 중 섬유산업이 밀집되어 있는 낙동강 수계에서 주

로 검출되는 경향을 보인다.⁴

1,4-Dioxane은 rat의 복강내투여시의 LD₅₀ 값이 799 mg/kg으로 조사되어 있어 급성독성이 그다지 강하지는 않는 것으로 알려져 있으나,⁵ U.S. EPA에 의해 B2그룹으로 설정되어 동물에 대해 발암가능성이 높은 물질로 분류되고 있으며,⁶ WHO (World Health Organization)에 의해 Guideline value가 50 ng/로 규정되어 있는 물질이다.⁷ 또한 IARC에서도 2B 그룹으로 설정하여 인간에 대해 잠재적으로 발암성이 있는 물질로 지정하였다.⁸ 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/MS를 사용하여 분석하는 방법을 제시하였다.⁹ 그러나 1,4-dioxane은 물-옥탄올 계수인 K_{ow} 값이 -0.27로서 매우 작아 다른 휘발성 유기물질에 비해 물에 대한 용해도가 높기 때문에 유기용매에 의한 추출효율이 매우 낮다.¹⁰ 때문에 분석이 용이하지 않아 검출한계가 설정되어 있지 않거나 10 ng/mL 수준으로 매우 높게 제시되어 있다. 또한 일본에서 500 물을 고체상추출법을 이용하여 분석함으로써 검출한계를 0.1 ng/mL 수준까지 낮춘 예가 보고되고 있으나,¹¹ 고체상추출법의 경우 추출장치 및 고체상의 구입비용이 많이 소모되는 단점이 있다.

본 연구에서는 최소한의 시료량을 사용하되 검출한계는 크게 향상시킨 실험방법을 적용하여 1,4-다이옥산이 주로 검출되는 낙동강 수계에서 12개 정수장 및 4개의 취수장을 선정하여 각각 정수 및 원수를 채취하여 2000년부터 2007년까지 1,4-다이옥산 모니터링을 실시하였으며, 먹는물 중에서의 위해성 평가를 실시하였다. 특히, 2004년 먹는물 감시항목으로 지정된

전 후의 모니터링 결과 및 위해성 평가 결과를 비교함으로써 낙동강 수계에서의 1,4-dioxane 관리 효과를 조사하였다.

2. 실험

2.1. 표준시약 및 표준용액의 제조

본 연구의 분석대상물질인 1,4-dioxane과 내부표준물질인 1,4-dioxane-d₈과 2-bromo-1-chloropropane은 Supelco 사(Bellefonte, PA, USA)에서 구입하였고, 각각의 구조식은 Fig. 1에 나타내었다. 증류수는 Mill-Q 및 Mill-RO system을 통과한 3차 증류수를 사용하였으며, methylene chloride(MC)는 잔류농약분석용으로 Burdick & Jackson 사(Muskegon, MI, USA)의 제품을 사용하였다. 모든 유기용매는 공시험할 때 표준물질의 peak 부근에 불순물 peak가 없는 것을 사용하였다. 무수황산나트륨과 염화나트륨은 Junsei 사(Junsei chemical, Japan)의 특급시약을 구입하여 사용하였다.

1,4-Dioxane 10 mg을 10 mL MC에 녹여 1000 µg/mL 표준용액을 만들어 -20°C 암소에서 보관하고, 필요 농도에 맞춰 희석하여 실험에 사용하였다. 내부표준물질(ISTD, internal standard)과 기준표준물질(RSTD, reference standard)은 각각 1000 µg/mL 1,4-dioxane-d₈과 2-bromo-1-chloropropane 용액을 만들어 -20°C 암소에서 보관하고, 필요시 각각 10 µg/mL와 50 µg/mL로 희석하여 사용하였다.

2.2. 기기 및 장치

본 연구에서 사용한 추출 용액 농축하기 위한 장치는 TurboVap LV evaporator (Zymark, U.S)를 사용하였다. 추출물의 정성 및 정량을 위한 GC/MS는 Agilent 6890 Series GC에 직접 연결된 Agilent 5973N MSD를 사용하였고, column은 Ultra-2 (25 m × 0.2 mm × I.D., 0.33 µm film thickness)를 사용하였다. 시료 전처리에서 얻은 용액을 Table 1의 기기 조건에 따라 분리하였다. 질량조사범위 35-350 amu의 scan mode로 질량스펙트럼을 확인한 다음, 각 물질별로 3개의 특성이온을 선택하여 SIM mode로 분석하였다.

2.3. 검량선 작성 및 검출한계 조사

물 시료에 일정농도의 내부표준물질(1,4-dioxane-d₈)을 첨가한 후 1,4-dioxane 표준용액을 농도별로 1.0~100 ng/mL까지 되도록 첨가하여 시료분석과 동일한 방법으로 전처리한 후 GC/MS에 각각 2 µL 씩 주입

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

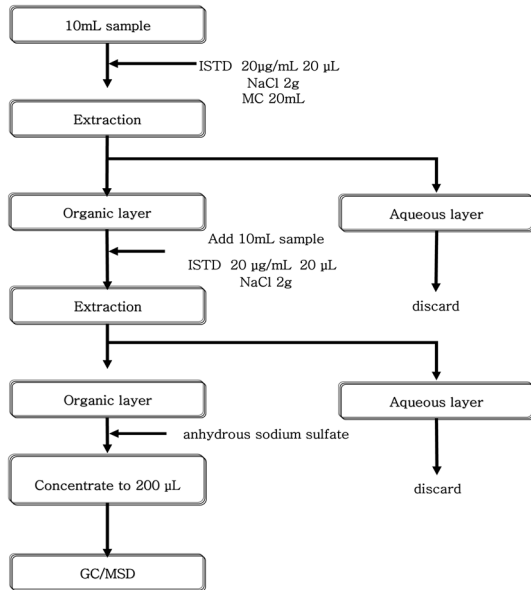
Column: Ultra 2 (25 m×0.33 mm×I.D.1.5 µm film thickness)				
Carrier gas : He at 0.5 mL/min (EPC:constant flow)				
split ratio : 1/50				
Injection port temp. : 200°C				
Transfer line temp. : 280°C				
Ovne Equilibrium time : 3.0 min				
Oven temp. program				
initial temp. (°C)	initial time (min)	rate (°C/min)	final temp. (°C)	final time (min)
45	7	20	200	0
Run time : 14.75 min				
Solvent delay : 8.50 min				
Group	Start time(min)	Selected Ion, m/z		
1	8.5	57, 58, 64, 87, 88, 96		
2	11.00	77, 79		

하고, 물 시료에 첨가된 1,4-dioxane과 1,4-dioxane-d₈의 농도비 및 피이크 면적비에 따른 검량선을 작성하고 S/N비가 3 이상 되는 농도를 방법검출한계(MDL, method detection limit)로 정하였다(주, 1,4-dioxane-d₈을 내부표준물질로 사용할 수 있는 경우 전처리 없이 표준용액의 검량선을 작성한 후 정량하여도 무방하다).

2.4. 시료 전처리

물 중의 1,4-dioxane을 분석하기 위하여 총 물 시료 20 mL와 추출용매로 MC 20 mL를 사용한 액-액 추출법으로 추출한 후 GC/MS로 분석하였다. 추출 방법은 Scheme 1에 나타내었다. 먼저 시료 10 mL를 취하여 60 mL 분별깔대기에 넣고 1,4-dioxane-d₈과 2-bromo-1-chloropropane이 각각 10 µg/mL과 50 µg/mL인 내부표준물질혼합 표준용액 20 µL를 첨가한 후 염화나트륨 2 g을 넣어 녹인다. MC 20 mL를 넣고 흔들어 추출한 후 물층을 제거하고 다시 남아있는 유기층에 시료 10 mL와 내부표준물질 표준혼합용액 20 µL를 첨가한 후 흔들어 추출한다. 추출이 끝나면 유기용매를 다른 시험관에 옮겨 무수황산나트륨으로 수분을 제거한 후 질소건조기에서 200 µL까지 유기층을 증발시킨 후 자동시료 주입기용 바이알에 옮긴 다음 2 µL를 GC/MS에 주입하여 분석하였다.¹²

실제 시료는 2000년부터 2007년까지 년 4회 이상 총 30회에 걸쳐 낙동강 수계 12개 정수장의 정수 344 개 및 원수 122개 등 총 466개 시료를 분석하였다.



Scheme 1. Sample preparation procedure of 1,4-dioxane by liquid-liquid extraction.

2.5. 위해성 평가

인체노출 평가에서는 Monte-Carlo simulation¹³을 사용하여 오염도 자료로부터 만성 1일 노출량(CDI, chronic daily intake; 단위: mg/kg/day)을 계산하여 인체노출평가를 수행하였다. 검출한계 이하로 나타난 시

료에 대해서는 1,4-dioxane의 검출한계 농도의 1/2값을 사용하여 오염도 자료에 포함하여 계산하였다.

노출평가 계산에 사용한 여러 자료 중 국내의 성인 평균체중은 61 kg(한국 표준과학연구원, 국민표준체위 조사보고서, 1997년)을, 일일 음용수 섭취량은 1.4 L/day (90percentile 값이 2.0 L/day, U.S.EPA, 1989년)를 사용하였으며, 이 값들은 각각 normal distribution을 사용하여 simulation을 수행하였다. 기대시간은 우리나라의 평균기대 수명인 75.5년(남자 71.1년, 여자 79.2년; 통계청, 생명표, 2001<1999년 조사결과>)을 사용하였다. Linearized multistage model에서 계산된 발암력(Q_1^* , oral slope factor, 단위: $(\text{mg}/\text{kg}/\text{day})^{-1}$)에 CDI 값을 곱하여 초과발암위해도(excess cancer risk) 값으로 표시하였다. 이때 CDI는 다음과 같은 식으로 계산하였다.^{14,15}

$$\text{CDI} = \frac{(\text{pollution level} \times \text{exposure time} \times 365 \text{ days} \times \text{daily intakes of drinking water})}{(\text{body weight} \times \text{expect time} \times 365 \text{ days})}$$

Unit; CDI : mg/kg/day

exposure time : years

body weight : kg

pollution level : mg/L

daily intakes of drinking water : L/day

expect time : years

1,4-Dioxane은 B₂ group으로 발암성이 높은 물질로

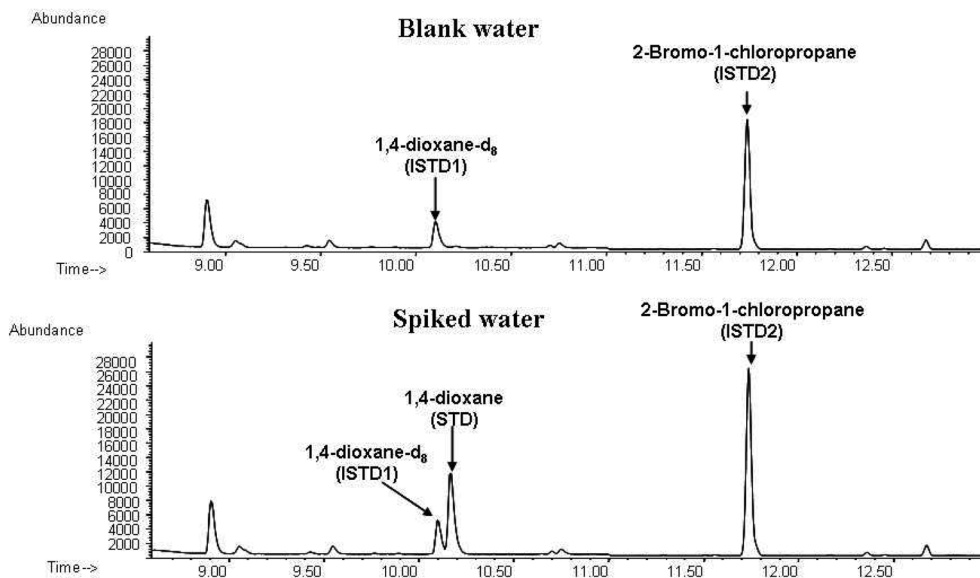


Fig. 1. Total ion chromatograms of 1,4-dioxane, 1,4-dioxane-d₈ and 2-bromo-1-chloropropane extractants in spiked and blank water by liquid-liquid extraction.

분류되며 본 연구에서는 U.S. EPA에서 제시한 Q_1^* 값인 $0.011(\text{mg/kg/day})^{-1}$ 을 사용하여 초과발암 위험도를 계산하였다.^{14,15}

3. 결과 및 고찰

3.1. 표준물질 분석결과

먹는물 중에 존재하는 1,4-dioxane의 추출은 Scheme 1에 나타낸 바와 같이 액체-액체 추출법을 사용하였으며, Table 1의 기기분석조건에 의한 GC/MSD total ion chromatogram을 Fig. 1에 나타내었다. 1,4-Dioxane은 10.19분에 나타났으며, 내부표준물질인 1,4-dioxane- d_8 은 이보다 조금 빠른 10.13분에 검출되었다. 이는 수소 원자가 모두 중수소로 치환되면서 수소 결합이 없어서 보다 빨리 용출된 것으로서 비록 바탕선 분리(baseline separation)가 되지 않았지만 1,4-dioxane의 정량 이온 m/z 88과, 1,4-dioxane- d_8 의 정량 이온 m/z 96이 확연히 달라 정량하는데 아무런 방해 영향을 주지는 않았다. 이와 같이 먹는물 혹은 일반 하천수 중의 1,4-dioxane 정량에 가장 적합한 내부표준물질은 동위원소인 1,4-dioxane- d_8 이지만, 공장 폐수 등 유기 용제 등에 의한 오염이 심할 경우, 특히 dichloroethylene류들이 함께 오염되어 있으면 정량 이온이 m/z 96으로 내부표준물질의 정량이온과 같을 뿐만 아니라 머무른 시간대 거의 같은 시간대에서 검출되고 있어 1,4-dioxane- d_8 을 내부표준물질로 사용할 수 없었다. 이런 경우에는 기준표준물질(RSTD)로 사용한 2-bromo-1-chloropropane을 내부표준물질로 사용하는 것이 바람직하였으며, RSTD의 머무른 시간은 11.72분이고 정량이온은 m/z 77을 사용하였다.

3.2. 추출회수율 조사 및 정확도, 정밀도 조사

본 연구에서는 물에 대한 용해도가 큰 1,4-dioxane의 특성을 고려하여 분배계수에 의한 추출회수율 저하를 줄이고자 추출시 용매의 양이 시료의 양의 두배

Table 2. Recovery, precision and accuracy of 1,4-dioxane in 20 mL of water (n=5)

Compound	Concentration (ng/mL)	Recovery (%)	Precision (%)	Accuracy (% bias)
1,4-Dioxane	1.0	86.5	5.2	-13.5
	10.0	101.8	3.0	1.8

가 되도록(2:1) 총 물시료 20 mL를 10 mL씩 두 번에 나누어 추출용매 20 mL로 추출하였으며 추출한 용액은 질소농축기를 이용하여 200 μL 까지 농축하여 질량분석기로 분석하였다. 그 결과 Table 2에 제시한 추출회수율이 86.5~101.8%이었으며, 정도관리를 위한 정확도(% bias) 및 정밀도(% C.V.) 검증결과 각 농도에서 정확도 -13.5~1.8%, 정밀도 3.0~5.2%로 매우 우수한 결과를 보여주었다. 특히 검출한계로 제시한 1.0 ng/mL 농도에서도 비교적 우수한 결과를 제시하고 있어 소량의 시료를 사용하고도 기존 분석법보다 우수한 혹은 동등한 결과를 확인할 수 있었다.

3.3. 검량선 작성 및 검출한계 조사

1,4-Dioxane의 검량선은 내부표준법을 사용하여 작성하였고, 1,4-dioxane의 농도가 각각 1.0~100.0 ng/mL가 되도록 공시료에 첨가하여 추출한 후 GC/MS로 분석한 후 내부표준물질 (20 ng/mL)에 대한 농도비에 따른 면적비로 검량선을 작성한 결과 검량선의 상관관계수가 0.999로 직선성이 매우 좋았으며, 검출한계는 $s/n > 3$ 이상으로 하였을 때 1.0 ng/mL 이하의 농도까지 검출할 수 있었다. Table 3에 정량선택이온, 머무른 시간, 정량농도범위에 대한 봉우리 면적으로부터 얻은 대표적인 검량곡선과 검출한계 농도를 수록하였다.

3.4. 실제 시료의 분석 결과

2000년부터 2007년까지 낙동강 수계의 정수장 시료 중 1,4-dioxane의 농도를 분석한 결과 갈수기(11월~4월)에는 22.68 ng/mL의 평균값을 나타내었으며, 풍수

Table 3. Calibration data and detection limits of 1,4-dioxane in water

Compound	Selected ion	RRT	Concentration range, ng/mL	y=ax+b			MDL ng/mL
				a	b	r	
1,4-Dioxane	88	1.006	1.0~100.0	0.787	0.006	0.999	1.0

RRT : Relative retention time

MDL : method detection limit (S/N > 3)

ISTD : 1,4-Dioxane- d_8 20 ng/mL (t_R : 10.13 min, $m/z=96$)

RSTD : 2-Bromo-1-chloropropane 50 ng/mL (t_R : 11.72 min, $m/z=77$)

Table 4. Distribution of frequency and concentration of 1,4-dioxane in treated water and raw water

	2000-2004		2005-2007		total			
	treated water	raw water	treated water	raw	treated water		raw water	
					dry season	wet season	dry season	wet season
Conc. range (ng/mL)	0.24-240.2	0.39-81.90	1.06-35.84	1.90-18.62	0.32-217.6	0.24-240.2	1.78-81.90	0.39-28.70
Mean Conc. (ng/mL)	26.45	18.76	8.11	8.59	22.68	10.21	19.15	7.20
Frequency (%)	92/176 (52.3)	28/64 (43.8)	84/168 (50.0)	26/56 (46.4)	107/172 (62.2)	66/172 (38.4)	31/64 (48.4)	21/56 (37.5)

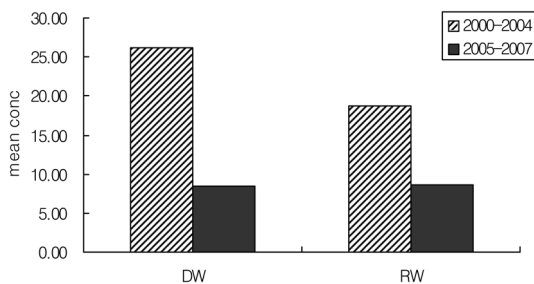


Fig. 2. Comparison of mean concentration of 1,4-dioxane in 2000~2004 and 2005~2007 in Nakdong river.

기(5월~10월)에는 10.21 ng/mL의 평균값을 나타내었다(Table 4). 이는 수량이 풍부한 풍수기에 1,4-dioxane이 희석되어 방출된 결과로 판단된다. 원·정수 중의 1,4-dioxane 검출빈도 역시 갈수기에 62% (107/172) 정도, 풍수기에 38% (66/172) 정도로 검출되고 있어 검출농도와 같은 경향을 나타내고 있었다. 또한 감시항목으로 지정된 2004년을 기준으로 전후를 비교해 본 결과 2004년 이전에는 정수에서 26.45 ng/mL의 평균값을 나타내었으며, 2004년 이후에는 정수에서 8.11 ng/mL의 평균값으로 추정되고 있어 2004년 이후 공장에서 방출되는 1,4-dioxane 농도가 약 1/3 정도 감소한 것을 확인할 수 있었다. 그러나 검출빈도는 2004년 전후 비교조사에서 정수와 원수 모두 비슷한 검출빈도를 보이고 있었으며, 이들 결과를 종합해 보면, 검출빈도와 농도는 갈수기가 풍수기보다 높은 빈도와 농도로 검출되고 있어 주변 오염원으로부터 방출될 때 수량의 영향을 주로 받고 있는 것으로 나타났으며, 감시항목으로 지정된 2004년을 기준으로 하였을 때 검출농도가 약 1/2(원수)~1/3(정수) 정도로 감소하였으나 검출빈도는 영향을 받지 않은 것으로 나타났다.

Table 5에 낙동강 수계 중 원수와 정수 시료를 모두 채취한 두 지역의 검출결과를 년도별로 정리 하였다. 이 결과에서 나타난 바와 같이 동일 원수와 정수에서

Table 5. Analysis result of raw and treated water in Nakdong river

year/month	Duksan		Chilseo	
	raw water (ng/mL)	treated water (ng/mL)	raw water (ng/mL)	treated water (ng/mL)
	2000/6	N.D	N.D	N.D
2000/9	7.93	4.51	10.20	3.54
2000/12	1.79	6.83	2.29	N.D
2001/2	30.00	27.7	38.90	39.2
2001/6	20.10	16.4	28.70	42.03
2001/9	0.69	N.D	1.54	1.03
2002/1	20.20	31.5	19.40	27.58
2002/4	81.90	34.31	70.50	72.28
2002/7	1.56	0.24	1.88	2.18
2002/10	15.72	5.64	15.20	10.78
2003/2	22.00	24.31	19.30	24.67
2003/4	3.50	2.34	2.05	4.29
2003/8	0.67	1.06	0.39	N.D
2003/12	28.16	17.16	31.94	26.34
2004/3	25.57	2.37	23.26	19.88
2004/6	N.D	N.D	N.D	N.D
2005/1	15.01	12.41	16.71	13.76
2005/3	9.53	7.16	9.37	9.30
2005/6	5.34	1.91	3.36	2.30
2005/9	2.56	3.33	3.03	1.96
2006/1	9.65	10.06	11.30	10.24
2006/3	11.55	5.38	8.12	8.05
2006/6	2.08	1.06	1.90	1.15
2006/8	4.76	N.D	N.D	N.D
2006/9	4.23	1.51	6.12	4.91
2006/10	6.56	N.D	10.6	7.45
2007/1	18.34	7.55	18.62	18.11
2007/3	6.63	N.D	9.98	7.18
2007/5	12.59	5.37	9.88	7.40
2007/9	N.D	N.D	N.D	N.D

의 1,4-dioxane의 검출농도 차이는 거의 없는 것으로 나타나고 있어 현재 가동 중인 고도정수처리 시스템에서는 1,4-dioxane이 거의 제거되지 않는 것으로 판단된다.

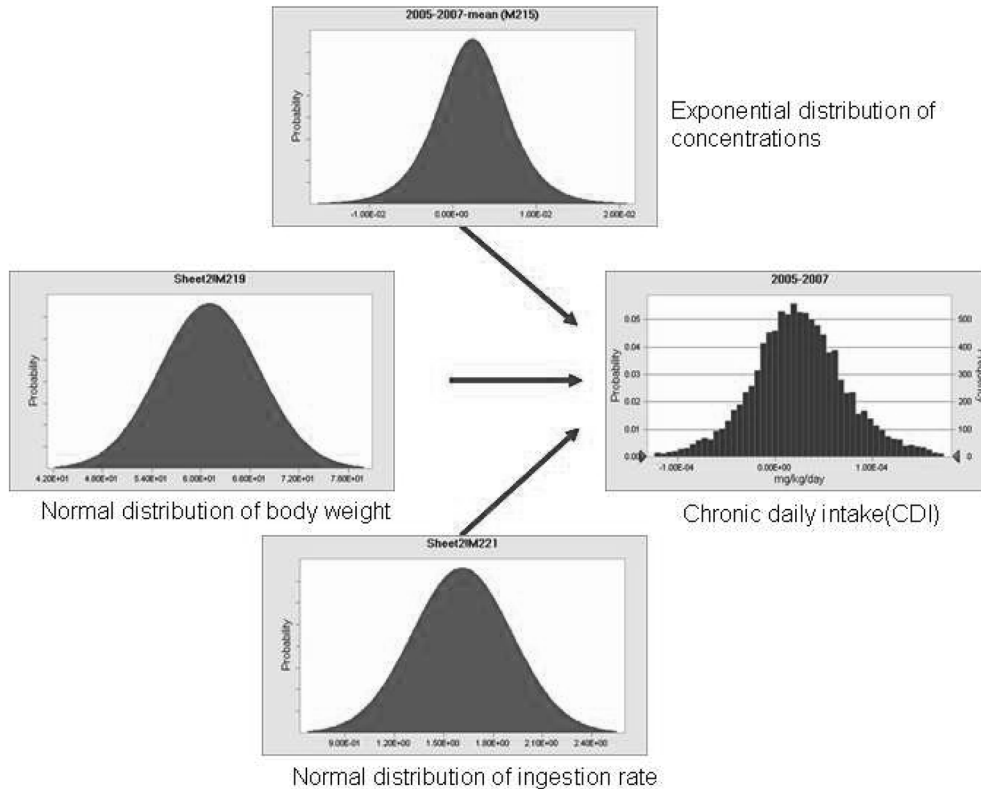


Fig. 3. Chronic daily intake (CDI; mg/kg/day) of 1,4-dioxane by using Monte-Carlo Simulation.

Table 6. Chronic daily intake & excessive cancer risk of 1,4-dioxane in drinking water according to season (95 percentile)

	2000-2004					2005-2007				
	spring	summer	fall	winter	total	spring	summer	fall	winter	total
Chronic daily intake (mg/kg/day)	2.03E-03	1.42E-06	1.14E-04	5.61E-04	6.03E-04	1.42E-04	3.77E-05	6.81E-05	3.20E-04	1.91E-04
Excess cancer risk	2.23E-05	1.57E-08	1.25E-06	6.17E-06	6.63E-06	1.57E-06	4.15E-07	7.49E-07	3.52E-06	2.1E-06

3.5. 위해성 평가

낙동강 수계 정수장에서 2000년 6월부터 2007년 9월까지 채취한 344개 정수 시료에서 검출된 1,4-dioxane의 농도로부터 2004년 1,4-dioxane이 먹는물 감시항목으로 지정된 전 후의 음용수로 인한 위해성 평가를 실시하였다. 인체노출 평가에서는 point value 사용으로 인해 올 수 있는 불확실성을 최소화하기 위하여 농도 분포값을 이용하고, 그 분포값 범위 안에서 발생할 수 있는 여러 가지 상황을 고려해 주고 최종적인 결과를 발생확률 값으로 제시하는 Monte-Carlo simulation¹³을 사용하여 오염도 자료로부터 인체노출 평가를 수행하였다.

2004년 이전과 이후의 대상 시료에 대한 95 percentile 만성 1일 노출량은 각각 6.03×10^{-4} mg/kg/day과 1.91×10^{-4} mg/kg/day로 계산되었으며, 95 percentile에서의 초과발암 위해도를 계산한 결과 또한 각각 6.63×10^{-6} 과 2.10×10^{-6} 으로 계산되고 있어 검출농도와 마찬가지로 1,4-dioxane의 초과발암위해도 역시 2004년 이후에 1/3 정도로 낮아졌음을 알 수 있었다 (Table 6).

또한 계절별 95 percentile에서의 초과발암 위해도를 비교한 결과 갈수기에 해당하는 겨울과 봄의 초과발암 위해도 값이 풍수기에 해당하는 여름과 가을의 초과발암 위해도 값에 비해 높게 나타났다(Fig. 4).

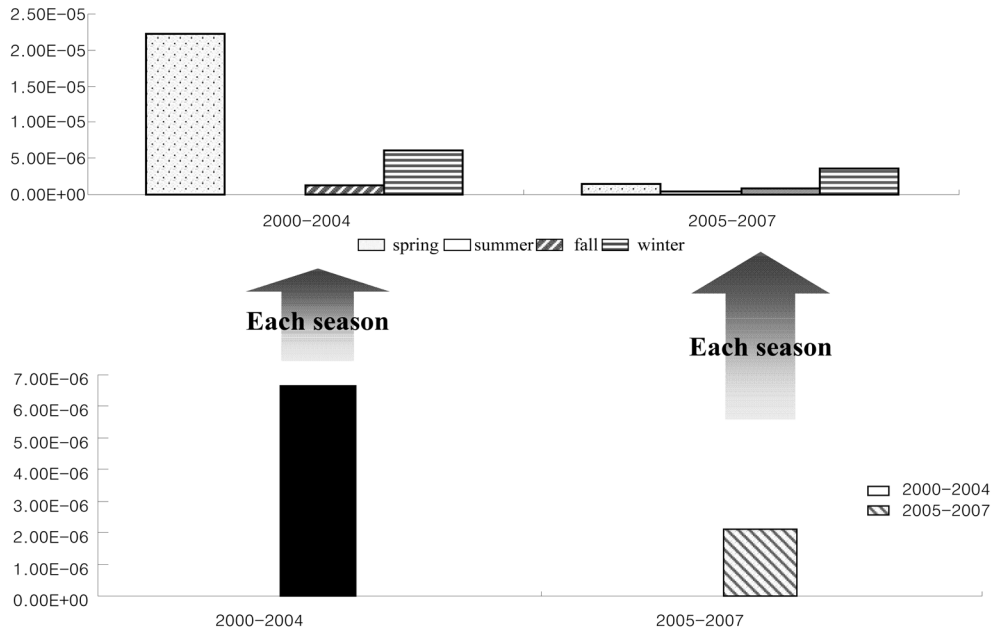


Fig. 4. 95 Percentile Excessive cancer risk of 1,4-dioxane by using Monte-Carlo simulation.

4. 결 론

1,4-다이옥산이 주로 검출되는 낙동강 수계에서 12개 정수장 및 4개의 취수장을 선정하여 각각 정수 및 원수를 채취하여 2000년부터 2007년까지 1,4-다이옥산 모니터링을 실시하였으며, 먹는물 중에서의 위해성 평가를 실시하였다. 특히, 2004년 먹는물 감시항목으로 지정된 전 후의 모니터링 결과 및 위해성 평가 결과를 비교함으로써 낙동강 수계에서의 1,4-dioxane 관리 효과를 조사하였다.

실험결과 2000년부터 2007년까지 8년간 모니터링한 결과 정수 및 원수 평균 농도는 각각 17.70 ng/mL, 13.86 ng/mL로 측정되었다. 갈수기에는 정수가 22.68 ng/mL, 원수가 19.15 ng/mL로 검출되었으며, 풍수기에는 정수가 10.21 ng/mL, 원수가 7.20 ng/mL을 검출되었고 이는 수량이 풍부한 풍수기(5월~10월)에 1,4-dioxane이 희석되어 방출된 결과로 판단된다.

또한 1,4-dioxane에 대한 먹는물 수질기준이 만들어진 2004년을 전후로 비교한 결과 2000년부터 2004년까지의 1,4-dioxane 평균농도는 26.45 ng/mL, 2004년 이후부터 2007년까지의 평균농도는 8.11 ng/mL로 측정되었다. 이는 수질기준에 의해 관리가 양호하게 이루어지고 있음을 보여주는 결과라고 사료된다.

위해성 평가 결과 2000년부터 2004년까지와 2005

년부터 2007년까지의 시료에 대한 95 percentile 만성 1일 노출량은 각각 6.03×10^{-4} mg/kg/day, 1.91×10^{-4} mg/kg/day로 계산되었으며, 95 percentile에서의 초과발암위해도를 계산한 결과 각각 6.63×10^{-6} 과 2.10×10^{-6} 으로 나타나 WHO의 허용초과발암위해도 1.0×10^{-5} 보다 낮게 나타나 안전한 수준으로 평가되었다.

참고문헌

1. 김애경, “대구·경북사회의 이해 - 대구지역 제조업 생산조건의 특성”, 145, 한울, 1994.
2. 김덕현, “한국의 경제발전과 공간구조변화”, 서울대학교 대학원 지리학과 박사학위논문, 101-110(1992).
3. U. S. EPA, OPPT Chemical Fact Sheets, 1,4-Dioxane (CAS No. 123-91-1), EPA 749-F-95-010, 1995.
4. S.-K. Park, T.-H. Kim and H. S. Pyo, *Anal. Sci. Tech.*, **18**(3), 173-187(2005).
5. MICROMEDEX, Registry of Toxic Effects for chemical substance, Environmental Research, 1986.
6. U. S. EPA, 2006 Edition of the drinking water standards and health advisories, EPA 822-R-06-013, 2006.
7. WHO, “Guidelines for Drinking-Water Quality”, 3rd Ed., Vol. 1, Geneva, Switzerland, 2006.
8. International Agency for Research on Cancer (IARC),

- “IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to human. Re-evaluation of some Chemicals, Hydrazine, and Hydrogen Peroxide”, Vol. 71, 589-602, 1999.
9. U. S. EPA, EPA electronic methods, ver. 3.1, #1624, Revision N., 1991.
10. C. Hansch and A. D. Leo, “Exploring QSAR-Hydrophobic, Electronic, and Steric Constants”, American Chemical Society, Washington, DC., U.S.A., 1995.
11. Abe, A., *J. Environ. Chem.*, **7**, 95-100(1997).
12. Y.-M. Park, H. S. Pyo, S.-J. Park and S.-K. Park, *Anal. Chim. Acta*, **548**, 109-115(2005).
13. Crystal Ball ver. 7, Decisioneering, Inc., 2005.
14. U. S. EPA, “Integrated Risk Information System (IRIS) on 1,4-Dioxane, National center for Environmental Assessment”, Office of Research and Development, Washington, DC., U.S.A., 1999.
15. 홍지은, 표희수, 박송자, *J. Environ. Toxicol.*, **18**(3), 219-224(2003).