



4,4'-Methylenedianiline의 환경매체별 위해성평가

김현수¹ , 이대엽¹ , 우경숙¹ , 유시은¹ , 이인혜² , 지경희³ , 서정관¹ , 조훈제^{1*}

¹국립환경과학원 위해성평가연구과, ²서울대학교 보건대학원 환경보건학과, ³용인대학교 산업환경보건학과

Ecological Risk Assessment of 4,4'-Methylenedianiline

Hyun Soo Kim¹, Daeyeop Lee¹, Kyung Sook Woo¹, Si-Eun Yoo¹, Inhye Lee², Kyunghee Ji³, Jungkwan Seo¹, and Hun-Je Jo^{1*}

¹Risk Assessment Division, National Institute of Environmental Research, ²Department of Environmental Health Sciences, Graduate School of Public Health, Seoul National University, ³Department of Occupational and Environmental Health, Yongin University

ABSTRACT

Background: South Korea's Act on Registration and Evaluation, etc. of Chemicals (known as K-REACH) was established to protect public health and the environment from hazardous chemicals. 4,4'-Methylenedianiline (MDA), which is used as a major intermediate in industrial polymer production and as a vulcanizing agent in South Korea, is classified as a toxic substance under the K-REACH act. Although MDA poses potential ecological risks due to industrial emissions and hazards to aquatic ecosystems, no ecological risk assessment has been conducted.

Objectives: The aim of this study is to assess the ecological risk of MDA by identifying the actual exposure status based on the K-REACH act.

Methods: Various toxicity data were collected to establish predicted no effect concentrations (PNECs) for water, sediment, and soil. Using the SimpleBox Korea v2.0 model with domestic release statistical data and EU emission factors, predicted environmental concentrations (PECs) were derived for ten sites, each referring to an MDA-using company. Hazard quotient (HQ) was calculated by ratio of the PECs and PNECs to characterize the ecological risk posed by MDA. To validate the results of modeling-based assessment, concentration of MDA was measured using in-site freshwater samples (two to three samples per site).

Results: PNECs for water, sediment, and soil were 0.000525 mg/L, 4.36 mg/kg dw, and 0.1 mg/kg dw, respectively. HQ for surface water and sediment at several company sites exceeded 1 due to modeling data showing markedly high PEC in each environmental compartment. However, in the results of validation using in-site surface water samples, MDA was not detected.

Conclusions: Through an ecological risk assessment conducted in accordance with the K-REACH act, the risk level of MDA emitted into the environmental compartments in South Korea was found to be low.

Key words: 4,4'-Methylenedianiline, ecological risk assessment, predicted no effect concentrations, predicted environmental concentrations, hazard quotient

Received November 6, 2023

Revised November 21, 2023

Accepted November 22, 2023

Highlights:

- This study performed ecological risk assessment of MDA in accordance with the K-REACH act.
- In-site sampling was conducted to validate modeling-based risk assessment.
- Risk level of MDA emitted into the environmental compartments in Korea found to be low.

*Corresponding author:

Risk Assessment Division, National Institute of Environmental Research, 42 Hwangyeong-ro, Incheon 22689, Republic of Korea

Tel: +82-32-560-7182

Fax: +82-32-568-2037

E-mail: syjo76@korea.kr

I. 서 론

화학산업의 발달은 일상생활의 질적 향상에 크게 기여하였지만 사용 물질이 다양해짐에 따라 유해화학물질에 의한 환경오염과 환경성 질환 발생이 문제가 되고 있다. 최근 발표된 국외 자료에 따르면 전세계적으로 약 35만종 이상의 화학물질이 등록되었고,¹⁾ 전세계 연간 화학물질 매출은 2021년 기준 약

42억 달러 규모로 확인되었다.²⁾ 국내의 경우, 최근 화학물질안전원에서 발표한 유해화학물질의 배출량 조사 결과³⁾에 따르면 2020년 기준 전국 3,803개 사업장에서 배출한 화학물질의 양은 60,206톤이며 지난 5년 동안 12% 가까이 증가하였다. 산업 발달과 함께 점차 국민들의 유해화학물질 노출 가능성이 증가함에 따라, 국민 건강을 보호하기 위하여 국내에 유통 중인 유해화학물질에 대한 적절한 위해성평가의 필요성이 대두되고 있



다.

위해성평가란 유해성이 있는 화학물질이 사람과 환경에 노출되는 경우 사람의 건강이나 환경에 미치는 결과를 예측하기 위하여 체계적으로 검토하고 평가하는 과정이다. 평가 대상 물질의 특성, 독성영향, 작용기전 등에 관한 기존의 가용자료를 바탕으로 인체의 건강이나 환경에 미치는 유해성을 규명하고, 노출 용량과 생체 내 영향 간의 상관성으로부터 정량적인 위해 수준을 도출함으로써 유해한 물질의 위해도를 제시할 수 있다.⁴⁾ 따라서 위해성평가 과정에서 인체와 생태계에 미치는 영향을 명확히 파악하기 위해서는 표적물질의 유해성에 관한 가용 자료의 신뢰도와 정확성을 체계적으로 검토하여야 하며, 생태유해성을 근거로 추정할 수 있는 환경 문제 또한 간접적인 인체 노출을 야기할 수 있다는 점에서 두 영역을 아우르는 체계적인 평가는 화학물질의 효과적인 위해저감, 관리 방안을 마련하기 위한 중요한 과정이라 할 수 있다.

우리나라 환경부에서는 유럽연합의 신화학물질제도인 Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemical (REACH)을 바탕으로, 2015년 화학물질 등록 및 평가 등에 관한 법률(이하 화평법)을 제정 및 시행하여, 화학물질의 등록 신청 등을 하려는 사업자가 의무적으로 유해성(hazard) 자료와 용도(use), 노출시나리오(exposure scenario) 등을 제출하도록 하고 있다. 특히 화평법 제24조(위해성평가)에서는 국내 제조량 또는 수입되는 양이 연간 10톤 이상인 화학물질, 유해성심사 결과 위해성평가가 필요하다고 인정되는 화학물질에 대해 위해성평가를 실시하도록 규정하고 있으며,⁵⁾ 화평법 운영규정(환경부 예규 제657호)에 따라 2019년부터 매년 1월 31일까지 위해성평가 계획을 수립하여야 한다. 이를 기반으로 국립환경과학원은 2018년부터 매년 유해성심사가 완료된 물질 중 배출량, 유해성, 노출 가능성을 종합적으로 고려하여, 화

평법 시행규칙 제32조(위해성평가의 방법 등)를 기반으로 우선적으로 선정된 물질에 대한 위해성평가를 실시하고 그 결과를 등록자에게 통지하고 있다.

유해성심사가 완료된 물질 중 4,4'-메틸렌디아닐린(4,4'-Methylenedianiline; MDA, CAS No. 101-77-9)은 상온에서 무색 또는 황색의 결정으로 존재하는 방향족 아민류 물질로, 증기압과 수용해도는 각각 0.000027 Pa와 1 mg/mL이며, 옥탄올-물 분배계수는 38.9이다. 환경부 화학물질안전원의 화학물질통계자료에 따르면, MDA의 등록 시점인 2018년 기준 연간 제조·수입량은 410,839톤에 달하고 대부분 국내에서 사용되는 것으로 확인되었다. 주된 사용 용도는 국내의 경우 접착제, 경화제, 수지(resin) 합성을 위한 중간체와 자동차용 고무 제품 생산시 가황제·가황촉진제 용도로 사용되는 것으로 물질 등록 당시 보고되었다(Fig. 1). 국외의 경우 폴리아마이드, 폴리이미드, 폴리우레탄과 같은 폴리머 합성을 위한 중간체, Methylene Diphenyl Diisocyanate (MDI) 합성 시의 전구체로서 많이 사용되며 에폭시 레진 경화제, 염료 조제 시 부식방지제로도 활용된다.^{6,7)} 관련 공정 종사자를 대상으로 진행된 역학연구에서 흡입, 경피 노출 사례로부터 급성 황달, 피부 발진, 담낭염 발생과의 유의한 상관성이 확인됨에 따라,⁸⁻¹¹⁾ 국외의 여러 산업보건 관련 정부기관에서는 MDA의 작업환경 노출기준을 제시하고 있다. 미국 산업위생협회(American Conference of Governmental Industrial Hygienists, ACGIH)에서는 8시간 노출 허용기준(Threshold Limit Value, TLV)을 0.1 ppm (0.8 mg/m³)으로 제시하고 있으며 단시간 노출기준(Short-term exposure limit)은 0.5 ppm (4 mg/m³)으로 제시하고 있다.¹²⁾ 미국 산업안전보건관리청(Occupational Safety and Health Administration, OSHA)에서는 MDA의 시간가중평균노출기준(Time-weighted average, TWA)을 0.01 ppm으로 제시하고 있

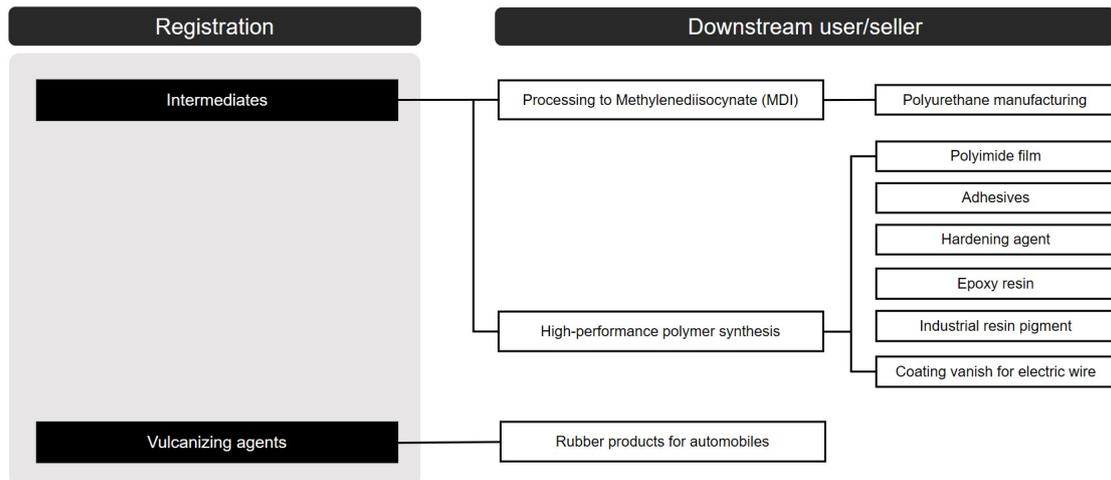


Fig. 1. Use-map of business in MDA industry of Korea

다.¹³⁾ 국내 고용노동부에서 화학물질 및 물리적 인자의 노출기준(고시 제 2020-48호)으로 고시하고 있는 MDA의 작업환경 내 8시간 근무 기준 TWA값은 ACGIH에서 제시하고 있는 TLV 값과 동일한 0.1 ppm (0.8 mg/m³)이다. 국내의 MDA 제조 사업장을 대상으로 진행된 작업환경측정 연구에 따르면, 7개 사업장 측정 결과 모두 TWA 미만이었으며 만성독성을 초과하는 잠재적 근로 인구 또한 0%로 추정되어 흡입 및 경피 노출에 의한 비발암 독성 영향은 거의 발생하지 않을 것으로 해석되었다.¹⁴⁾

MDA가 수생태계에 미치는 유해성 또한 여러 시험자료를 통해 보고되었다. 일본 국립기술평가원(National Institute of Technology and Evaluation, NITE)에서 제공하고 있는 시험자료를 비롯하여 경제협력개발기구(Organization for Economic Co-operation and Development, OECD) 및 유럽화학물질청(European Chemical Agency, ECHA) 등 국외의 유해성평가 보고서에 인용된 유해성 자료에 따르면, MDA는 1 mg/L 이하의 농도에서도 수서 갑각류에게 유영 저해 등의 급성독성과 생식능 저하 등의 만성독성을 유발하는 것으로 보고되었다.^{6,15,16)} 이에 따라 환경부에서는 MDA를 「화학물질의 분류 및 표시 등에 관한 규정」(국립환경과학원고시 제2021-446호)에 의거하여 수생환경유해성 급성/만성 구분 1로 분류 고시하고, 유해성심사 진행 결과 화평법에 따라 유독물질로 지정되었다. 그러나 이러한 유해성에도 불구하고, 국내 환경 중으로 배출된 MDA에 관한 환경노출평가는 아직 보고된 바가 없으며, 그로 인한 생태위해성에 대해서도 아직 연구된 바가 미비한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 화평법 제24조에 따라 등록·심사가 완료된 화학물질 가운데 여러 종합적인 사항을 고려하여 우선적으로 선정된 MDA의 국내 유통 및 사용에 따른 환경 중 노출실태를 파악하고, 그로 인한 환경매체별 생태 유해성을 평가하고자 하였다.

II. 재료 및 방법

1. MDA의 생태유해성 자료 수집

MDA 유해성평가를 위해, 국내·외 기관에서 발행한 연구 보고서 및 유해성 시험 자료를 활용하였다. 각 기관들의 보고서는 OECD의 eChemPortal (<https://www.chemportal.org/chemportal/substance-search>),¹⁷⁾ 일본 NITE의 Chemical Risk Information Platform (CHRIP) (https://www.nite.go.jp/en/chem/chrip/chrip_search/systemTop), 그리고 Japan CHEmicals collaborative Knowledge database (J-CHECK) (https://www.nite.go.jp/chem/jcheck/top.action?request_locale=en)¹⁶⁾와 같은 신뢰성 높은 데이터베이스에서 4,4'-MDA의 CAS 번호(101-77-9)와 화학물질명(4,4'-Methylenedianiline)을 키워드로 하여 검색하였다. 보고서 내에 인용된 자료라 할지라도 원문에서

노출 기간, 종말점, 독성영향, 독성값 등 시험관련 정보가 불명확한 자료는 수집 대상에서 제외하였다. 최근 게재되어 기존의 국제 유해성평가 보고서에 포함되지 않은 논문 자료의 경우, 신뢰도를 위하여 시험법의 국제 시험가이드라인(OECD TG 등) 준수 여부를 고려하여 유해성 자료로 활용하였다.

2. 환경매체별 예측무영향농도(PNEC) 산출

환경매체의 예측무영향농도(Predicted No-Effect Concentration, PNEC)는 국립환경과학원 「화학물질 유해성평가의 구체적 방법들에 관한 규정(2021)」에 따라 담수(PNEC_{water}), 침전물(PNEC_{sediment}), 토양(PNEC_{soil}) 세 가지 매체에 대하여 산출하였다(식 (1)). 문헌 스크리닝을 거쳐 수집된 MDA의 생태독성자료 중 시험종 및 시험법의 국제 가이드라인(OECD, EPA 등) 준수 여부, 종말점 등을 고려하여 적용 가능한 자료를 선별하고, 각 자료의 반수치사농도(Median Lethal Concentration, LC₅₀), 영향농도(x% Effect Concentration, EC_x) 및 무영향관찰농도(No Observed Effect Concentration, NOEC) 중 가장 보수적인 값을 활용하였다. 평가 계수(Assessment Factor, AF)의 선정 방식은 ECHA에서 발행한 가이드 라인을 참조하였다.¹⁸⁾

$$PNEC_{\text{compartment}} = \frac{\text{Lowest } LC_{50} \text{ or } EC_x \text{ or } NOEC}{AF} \quad (1)$$

3. 환경매체별 예측환경농도(PEC) 도출 및 위해도 산정

화평법 제24조 및 시행규칙 제34조에 따라 국내 MDA 등록 업체로부터 수집된 사용량 및 배출계수 자료, 그리고 환경부 화학물질안전원에서 제공하고 있는 화학물질 배출·이동량 정보(Pollution release and transfer register, PRTR) 시스템으로부터 MDA의 업체별 배출량 정보를 수집하였다. 이후 EU SimpleBox를 바탕으로 국내 환경에 적합하도록 주요 매개변수들을 최적화한 모형인 한국형 다매체 동태모델(SimpleBox Korea v2.0)을 이용하여,¹⁹⁾ MDA의 전국적, 국지적(사업장별) 규모에서의 예측환경농도(Predicted Environment Concentration, PEC)를 도출하였다. 저질 및 토양의 경우 모델 알고리즘에 의해 습윤중량을 기준으로 계산되었으므로, 국립환경과학원에서 제공하는 「화학물질의 유해성에 관한 자료 작성 지침(2021)」에 작성된 저질의 조성비(고형물:액상=1:9)와 토양의 조성비(토양:물:공기=6:2:2)를 고려하여 모델 구동 결과값에 습윤-건조중량 전환 계수(저질 4.6, 토양 1.13)를 적용하였다.²⁰⁾ 매체별 위해도는 식 (2)에 따라 유해지수(Hazard Quotient, HQ)를 산출하여 결정하였다. HQ값이 1 이상일 경우 위해 가능성이 높으며, 1 미만일 경우 위해 가능성이 낮다고 판정하였다.

$$HQ = \frac{PEC}{PNEC} \quad (2)$$

4. 주요지점 환경시료 채취 및 MDA 측정

MDA 취급 사업장 중 (1) 연간 MDA의 사용량이 10 t 이상이고 (2) 배출량 산정 시 배출계수를 활용하였으며 (3) 사업장 인근에 하천이 위치한 지점을 현장방문을 통해 확인하여 주요 지점으로 선정하였다. 이후 인근 담수 시료를 채취하여 시료 내 MDA 농도를 측정하였다. 계절 및 기상애 따른 환경 변동을 고려할 수 있도록 최소 2계절 시료채취를 수행하였으며, 시료의 반복 수는 3이었다. 수질오염공정시험기준 ES 04130.1e 시료의 채취 및 보존 방법에 준하여 시료를 채취한 뒤, 250 mL를 cartridge (OASIS®, SPE C18, 1,000 mg)로 고상 추출하여 메탄올로 용리하였다. 이후 용리액을 Shimadzu사의 Nexis GC 2030/QP 2020 NX를 활용하여 수질오염공정시험기준 ES 04603.5c에 준하여 기체 크로마토그래피 질량분석법으로 분석하였다. 분석 시 column은 Shimadzu사의 DB-5MS 제품(규격 30 m×250 µm ID×25 µm)을 사용하였고 운반기체는 He, 주입 유량은 1.0 mL/min, 오븐 최종온도는 280°C, 주입비는

splitless, 질량 범위는 198, 197로 설정하였다. 내부표준물질은 Phenanthrene-d10으로 사용하였으며 질량 범위는 188, 94로 설정하였다. 현장 담수시료로부터 얻어진 방법검출한계는 0.105 µg/L였다.

III. 결 과

1. MDA의 유해성자료 수집

MDA의 생태독성자료를 수집한 결과, 급성독성 자료는 담수 조류, 수서무척추동물, 어류 3개 영양단계에 대한 자료가 확인되었으며, 만성독성 자료는 담수조류, 수서무척추동물 2개의 영양단계에 대한 자료가 확인되었다. 수집된 문헌을 환경 매체별 시험종의 분류군(taxon)에 따라 정리한 결과 수생생물은 3분류군 8종에 대하여 14개 문헌, 저서생물은 1분류군 1종에 대하여 1개 문헌, 육상생물은 2분류군 3종에 대하여 2개 문헌으로 확인되었다(Table 1, 2).^{6,15,16,19,21-35)} 국립환경과학원고시

Table 1. Ecotoxicity data of 4,4'-MDA in aquatic compartment

Aquatic compartment					
Taxonomy	Species	Duration	Endpoint (effect)	Value (mg/L)	Reference
Algae	<i>Selenastrum capricornutum</i>	72 hr	EC ₅₀ (biomass)	5.34	16,21)
		72 hr	NOEC (biomass)	0.93	
		72 hr	EC ₅₀ (growth rate)	12.6	
		72 hr	NOEC (growth rate)	2.00	
	<i>Scenedesmus subspicatus</i>	72 hr	EC ₅₀ (biomass)	9.8	15,19)
		72 hr	EC ₁₀ (biomass)	2.4	
		72 hr	EC ₅₀ (growth rate)	11.0	
		72 hr	EC ₁₀ (growth rate)	0.3	
		72 hr	EC ₅₀ (growth inhibition)	21	16,22)
		72 hr	EC ₅₀ (immobilization)	8.08	16,23)
Crustacea	<i>Daphnia magna</i>	24 hr	EC ₅₀ (immobilization)	8.08	16,23)
		48 hr	EC ₅₀ (immobilization)	2.47	
		48 hr	EC ₅₀ (immobilization)	0.105	24)
		21 day	EC ₅₀ (immobilization)	0.0149	16,25)
		21 day	NOEC (reproduction)	0.00525	
		21 day	LOEC (reproduction)	0.0182	
		24 hr	EC ₅₀ (immobilization)	2.3	6,26)
		14 day	NOEC (reproduction)	0.15	
Vertebrata (fish)	<i>Oryzias latipes</i>	96 hr	LC ₅₀	20.6	6,27)
		48 hr	LC ₅₀	32	6)
	<i>Danio rerio</i>	96 hr	LC ₅₀	42	28)
		96 hr	LC ₅₀	65	6,29)
		21 d	NOEC (reproduction)	0.58	30)
	<i>Leuciscus idus</i>	96 hr	LC ₅₀	53	31)
		96 hr	NOEC	10	
	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	96 hr	LC ₅₀	39	6,32)

Table 2. Ecotoxicity data of 4,4'-MDA in sediment and terrestrial compartment

Sediment compartment					
Taxonomy	Species	Duration	Endpoint (effect)	Value (mg/kg dw)	Reference
Arthropoda	<i>Chironomus yoshimatsui</i>	28 day	EC ₅₀ (development rate)	>436	16,33)
		28 day	EC ₅₀ (emergence rate)	>436	
		28 day	NOEC (emergence rate)	436	
		28 day	LOEC (emergence rate)	>436	
Terrestrial compartment					
Taxonomy	Species	Duration	Endpoint (effect)	Value (mg/kg dw)	Reference
Plants	<i>Avena sativa</i>	17 day	NOEC (emergence rate)	320	6,34)
		14 day	EC ₅₀ (growth)	353	
		14 day	NOEC (growth)	100	
		14 day	NOEC (survival)	≥1,000	
	<i>Lactuca sativa</i>	17 day	NOEC (emergence rate)	100	
		14 day	EC ₅₀ (growth)	128	
		14 day	NOEC (growth)	10	
		14 day	NOEC (survival)	≥1,000	
Invertebrate	<i>Eisenia fetida</i>	14 day	LC ₅₀	444	35)
		14 day	NOEC (weight increase)	32	
		14 day	NOEC (behavior)	56	

「화학물질 위해성평가의 구체적 방법 등에 관한 규정(2021)」에서 정하고 있는 종민감도 분포 평가를 진행할 수 있는 최소 자료 요건(4개 분류군에서 최소 5개 이상)을 충족하지 않으므로 평가계수법을 활용하여 예측무영향농도를 산정하였다.

2. 환경매체별 예측무영향농도(PNEC) 산정

2.1. 담수

수생환경에 대한 MDA의 독성 자료를 예측무영향농도(PNEC_{water})는 국립환경과학원고시 「화학물질 위해성평가의 구체적 방법 등에 관한 규정(2021)」에 따라 평가계수를 활용하여 산정하였다. 수서생물의 독성자료 중 가장 보수적인 값을 갖는 *Daphnia magna*의 21일 NOEC 결과 0.00525 mg/L을 용량기술자로 선정하고, 3개 영양단계에서 만성 자료가 확인됨에 따라 평가계수 10을 적용하여 PNEC_{water}를 계산한 결과는 아래와 같다.

$$PNEC_{water} = \text{Lowest NOEC} \div AF = 0.00525 \text{ (mg/L)} \div 10 = 0.000525 \text{ (mg/L)}$$

2.2. 저질

저질환경에 대한 MDA의 예측무영향농도(PNEC_{sediment})는 국립환경과학원고시 「화학물질 위해성평가의 구체적 방법 등에 관한 규정(2021)」에 따라 평가계수를 활용하여 산정하였다. 저

서생물에 대한 유일한 만성독성독성 자료인 *Chironomus yoshimatsui*의 28일 NOEC 436 mg/kg dw를 용량기술자로 선정하고, 1개 영양단계에서 만성독성자료가 확인됨에 따라 평가계수 100을 적용하여 PNEC_{sediment}를 계산한 결과는 아래와 같다.

$$PNEC_{sediment} = \text{Lowest NOEC} \div AF = 436 \text{ (mg/kg dw)} \div 100 = 4.36 \text{ (mg/kg dw)}$$

2.3. 토양

토양 환경에 대한 MDA의 예측무영향농도(PNEC_{soil})는 국립환경과학원고시 「화학물질 위해성평가의 구체적 방법 등에 관한 규정(2021)」에 따라 평가계수를 활용하여 산정하였다. 육상생물에 대한 독성자료 중, 만성독성자료이며 가장 보수적인 값을 갖는 *Lactuca sativa*의 14일 NOEC 10 mg/kg dw를 용량기술자로 선정하고, 1개 영양단계(육상식물)에 대해서만 만성독성 자료가 확인됨에 따라 평가계수 100을 적용하여 PNEC_{soil}을 계산한 결과는 아래와 같다.

$$PNEC_{soil} = \text{Lowest NOEC} \div AF = 10 \text{ (mg/kg dw)} \div 100 = 0.1 \text{ (mg/kg dw)}$$

3. 환경매체별 PEC 도출 및 위해도 산정

MDA 등록을 위해 국내 사업장으로부터 제출된 사용량 및 배출계수 자료, 그리고 환경부 화학물질안전원에서 제공하고

Table 3. Local emission and PEC in environmental compartments calculated by SimpleBox Korea v2.0

Sites	Emission		PEC				
	Surface water (ton/year)	Soil (ton/year)	Surface water (mg/L)	Sediments (mg/kg dw)	Agricultural soil (mg/kg dw)	Grass land (mg/kg dw)	
Company	A	0*	5.26E-04	2.13E-01	7.74E-04	1.52E-03	
	B	0*	5.26E-04	2.13E-01	2.15E-06	2.15E-06	
	C	2.60E-01	1.30E-03	3.59E-02	2.63E+01	1.47E-05	2.68E-05
	D	3.80E-01	1.90E-03	5.22E-02	3.84E+01	2.05E-05	3.81E-05
	E	2.80E-01	1.40E-03	3.86E-02	6.27E+01	1.57E-05	2.86E-05
	F	4.20E-01	2.10E-03	5.77E-02	7.05E+01	2.24E-05	4.19E-05
	G	2.00E-03	1.00E-05	7.98E-04	3.80E-01	2.25E-06	2.34E-06
	H	1.80E+01	9.00E-02	2.45E+00	3.01E+03	8.71E-04	1.71E-03
	I	0*	0*	5.26E-04	2.13E-01	1.84E-03	3.60E-03
	J	0*	0*	5.26E-04	2.13E-01	8.69E-03	1.70E-02

*Data from Pollutant Release and Transfer Register (PRTR), Korea (2020).

Table 4. HQ of local environmental compartments

Sites	Hazard quotient				
	Surface water	Sediments	Agricultural soil	Grass land	
Company	A	1.00E+00	4.88E-02	7.54E-03	1.48E-02
	B	1.00E+00	4.88E-02	2.10E-05	2.10E-05
	C	6.84E+01	6.04E+00	1.43E-04	2.60E-04
	D	9.95E+01	8.80E+00	2.00E-04	3.71E-04
	E	7.36E+01	1.44E+01	1.53E-04	2.79E-04
	F	1.10E+02	1.62E+01	2.18E-04	4.08E-04
	G	1.52E+00	8.72E-02	2.19E-05	2.28E-05
	H	4.67E+03	6.91E+02	8.48E-03	1.66E-02
	I	1.00E+00	4.88E-02	1.79E-02	3.50E-02
	J	1.00E+00	4.88E-02	8.46E-02	1.66E-01

Table 5. Domestic PEC calculated by SimpleBox Korea v2.0 and HQ of environmental compartments

	Surface water (PEC unit: mg/L)	Natural soil (PEC unit: mg/kg dw)	Agricultural soil (PEC unit: mg/kg dw)
PEC	5.26E-04	2.16E-06	9.93E-07
HQ	1.00E+00	2.16E-05	9.93E-06

있는 PRTR 시스템으로부터 MDA의 2020년 업체별 배출량 정보를 수집하여 Table 3의 Emission 항목에 정리하였다. 화학물질 등록 시 등록자 및 하위사용자로서 배출량 정보를 제출하였으나 PRTR 상에서는 조회되지 않는 사업장의 경우에는 각 매체에 대하여 EU지침서에서 지정하고 있는 배출계수³⁶⁾를 활용하여 배출량을 산정하였다. 한국형 다매체 동태모델(SimpleBox Korea v2.0)을 활용하여 국지적 규모에 대한 PEC를 도출한 결과, 모든 사업장에서 담수와 저질에서의 환경 중 MDA 농도가 타 매체에 비해 상대적으로 높은 것으로 예측되었으며(Table 3)

모든 지점의 담수 환경과 일부 지점의 저질 환경에서 HQ값이 1을 초과하는 것으로 예측되었다(Table 4). 국지적 규모의 PEC가 대체적으로 높게 예측됨에 따라 전국 규모의 담수 환경 PEC 농도 또한 토양에 비해 높은 값을 나타내었으며 HQ값은 근소하게 1을 초과하였다(Table 5).

4. 현장 방문 및 환경시료 내 MDA 분석 결과

모델링 기반 예측 결과의 보수성 및 불확실성을 보완하기 위하여 사업장 주변 현장 조사와 사업장 내 MDA 취급 현황에 대

Table 6. Environmental concentration of MDA measured in sampling site

Sampling site	Sampling date			Sample #	Result		
	1st	2nd	3rd		1st	2nd	3rd
C (freshwater)	2022. 10. 27	2022. 12. 05	-	#1	ND	ND	-
				#2	ND	ND	-
				#3	ND	ND	-
				Average	ND	ND	-
H (freshwater)	2022. 10. 19	2022. 12. 08	-	#1	ND	ND	-
				#2	ND	ND	-
				#3	ND	ND	-
				Average	ND	ND	-
I and J (freshwater)	2022.06.08	2022.08.10	2022.10.12	#1	ND	ND	ND
				#2	ND	ND	ND
				#3	ND	ND	ND
				Average	ND	ND	ND
I and J (waste water disposal facility)	2022.06.08	2022.08.10	2022.10.12	#1	ND	ND	ND
				#2	ND	ND	ND
				#3	ND	ND	ND
				Average	ND	ND	ND

ND: Not detected.

Method detection limit: 0.105 µ/L.

한 검토를 진행한 후 담수 시료 채취를 위한 주요지점을 선정하여 환경 중 MDA 농도를 측정하였다. 사업장 주변 현장 조사 결과, D, E, F 사업장은 바다에 인접에 있고 인근에 하천이 없는 것으로 확인되었다. 또한 발생한 폐기물은 폐기물 처리 업체를 통해 전량 위탁 처리되고 있음이 확인되어 주요지점 선정에서 제외하였다. G 사업장은 MDA 사용량이 다른 사업장에 비해 1/10 수준으로 적어 주요 지점 후보에서 제외하였다. I, J 사업장은 PRTR 시스템 상에서 담수 배출량이 0으로 확인되었으나, 다른 사업장에 비해 MDA의 사용량이 100배 이상 많은 지점으로 확인되어 환경 시료 분석 대상 지점으로 선정하였다. 최종적으로 C, H, I, J 총 4곳을 선정하여 사업장 인근 생태 하천에서 담수 시료를 채취하였으며, 이 중 I와 J 사업장은 같은 산업단지 내에 위치해 있고 폐수를 인근 공공하수처리장을 통해 처리하는 것으로 확인되어 해당 하수처리장에서 담수 방류 전 단계의 처리수를 채취하여 분석하였다. 각 시료의 MDA 함량을 GC/MS로 분석한 결과 전 지점에서 모두 불검출(방법검출한계: 0.105 µg/L)로 측정되었다(Table 6).

IV. 고 찰

ECHA는 화학물질로부터 국민건강 및 환경을 보호하기 위하여 2007년 REACH 제도를 도입하여 비 EU국가 제조자(또는 EU 수입자)에게 연간 1톤 이상 수출 또는 수입되는 기존 물

질을 위해성정보와 함께 등록하도록 의무화하기 시작하였다. 미국, 캐나다를 비롯한 주요 국가에서도 유사한 관리 체계를 도입하게 되면서, 국내 또한 화평법을 제정하여 화학물질에 대한 국가별 위해 관리 체계에 대응하고 있다. 본 연구에서는 국내 화평법에 따라 등록 및 위해성심사가 완료된 화학물질 중 MDA에 대한 환경매체별 위해성평가를 진행하였다.

MDA는 직업적 흡입, 경피 노출로 인해 간 독성과 접촉성 알레르기 반응이 발생하였다는 사례⁸⁻¹¹⁾가 다수 보고됨에 따라 그 위해성이 대두되었으며, 용량-반응 정보 및 독성 기전을 밝히고자 하는 동물모델 기반의 연구 결과로부터 피부 과민성, 간과 갑상선을 타겟으로 한 표적장기독성, 유전독성, 발암성이 확인되어^{6,36-40)} EU에서는 SVHC (고위험성우려물질), 국내에서는 중점관리물질 및 허가물질로 지정되었다. OSHA는 하나 이상의 포유동물 중 실험 결과에서 노출 경로와 다른 부위에 종양 혹은 양성/악성 신생물의 발생을 유도하는 경우 이를 잠재적 인체 발암물질로 상정하고 있다. NIOSH는 이를 근거로 MDA를 잠재적 직업성 발암물질(potential occupational carcinogen)로 지정하고 있지만,^{41,42)} 직업적 종사자를 대상으로 한 역학 연구에서 노출과 발암성 간의 상관관계가 뚜렷하게 밝혀진 사례는 확인되지 않고 있어 각국의 화학물질 관리 기관에서도 상이한 분류 방식을 고지하고 있다. 미국 캘리포니아 주에서는 NTP의 시험 결과를 이용하여 환경 건강 위해성평가(California Office of Environmental Health Hazard Assessment, OEHHA)

를 진행하여 MDA의 호흡단위위해도와 경구 발암잠재력 산출 값을 각각 $4.60E-04 (\mu\text{g}/\text{m}^3)^{-1}$, $1.60E-00 (\text{mg}/\text{kg}/\text{day})^{-1}$ 으로 제시하고 있다. EU CLP와 국내 NCIS에서도 MDA의 발암성을 1B로 구분하고 있다. IARC에서는 실험동물에서의 발암성을 뒷받침할 인체 기반 데이터가 부족함을 근거로 '잠재적' 발암물질인 Group 2B로 구분하고 있으며,⁴³⁾ EPA는 발암잠재력 자체를 평가하지 않고 있다. EU는 *in vitro* 및 *in vivo* 유전독성시험에서 양성(+)이 확인됨에 따라 발암성이 비역치성(non-threshold)이라는 전제 하에 Carcinogenic group A로 구분하고 Occupational Exposure Limit (OEL)을 산출할 수 없다고 결론지었다.⁴⁴⁾ 미국 ACGIH 및 국내 고용노동부에서 작업환경노출기준을 $0.8 \text{ mg}/\text{m}^3$ 으로 제시하고 있는 것과는 대조적이다.

사업장 내 노출에 의한 작업자 위해도는 국내 작업환경측정 연구를 통해 현저히 낮을 것으로 보고되었으나,¹⁴⁾ 관련 공정을 통해 환경 중으로 배출되는 MDA에 대한 생태위해도는 현재까지 보고된 바 없다. 본 연구에서는 위해성평가의 기본 원칙인 보수적 평가를 진행하기 위하여, 우선적으로 다매체 동태모델 구동을 통해 예측환경농도를 도출하고 노출실태를 파악하고자 하였다. 국지적 규모에서 담수와 저질 매체의 MDA 농도가 타 매체에 비해 상대적으로 높게 예측된 것을 확인할 수 있는데(Table 3), 이는 PRTR 자료에서 배출량이 확인되지 않는 사업장의 경우 EU에서 제시하고 있는 배출계수를 근거로 취급량 대비 배출량을 산정하였기 때문이다. 각 사업장의 MDA 사용 공정에 대한 주요 분류체계와 산업 분류체계, 용도 분류체계를 확인하여 결정된 배출계수는 대기 0.00001, 담수 0.02, 토양 0.0001로, 담수의 경우 MDA 취급량의 무려 2%가 인근 담수 환경으로 배출될 것이라는 상당히 보수적인 상황을 가정하고 있다. 이로 인해 전국적 배출량이 과도하게 산정되면서(Table 5), 배경농도 자체가 높아짐에 따라 국지적 예측환경농도 및 HQ 또한 높게 산출된 것으로 보인다.

ECHA의 위해성평가 자료에 따르면 MDA 제조 공정은 아닐린과 포름알데히드의 축합반응으로 이루어지며, 이 과정에서 MDA를 함유한 폐수가 생성되지만 잔여 아닐린을 제거한 후 인근 담수로 방류하는 것으로 보고되었다. 또한 폴리우레탄 합성 공정에서도 MDA가 극소량 함유된 세척액이 발생하여 이로 인한 수계 배출이 있을 수 있다고 보고하였으나, 환경 중 배출량이 매우 극소량으로 예측됨($1 \mu\text{g}/\text{L}$ 미만)에 따라 위해성은 무시할 만한 수준인 것으로 평가하였다.⁶⁾ 국내의 경우 MDA의 주 용도는 중간체 및 가황제로, 모두 공정과정 상 소멸되어 최종 산물에 거의 남지 않는 용도에 해당한다. 업체 제출 자료를 통해 사업장별 용도를 확인한 결과 가장 사용량이 적은 G 업체를 제외한 전 사업장의 용도가 모두 중간체에 해당하였으며, 특히 I와 J 사업장은 MDA 취급량이 가장 많지만 공정 상 유출/누출이 차단된 환경에서 중간체로 사용함이 확인됨에 따라 화평법에 의거한 등록 면제 대상에 해당하며, 환경 중으로의 배

출 가능성이 거의 없을 것으로 사료된다. 또한 MDA는 물리화학적 특성에 의해 환경 매체로의 배출 및 매체 간 이동 가능성이 매우 희박할 것으로 여러 자료를 통해 보고되었다. MDA 헨리의 법칙 상수 값은 $4.4E-07 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 로 휘발성이 매우 낮을 것으로 해석되며⁶⁾ 토양 흡착성 시험에서 확인된 흡착계수(K_{oc}) 값은 호기성 조건에서 8시간 측정 시 $4,848 \text{ L}/\text{kg}$, 7일간 측정 시 $7,041 \text{ L}/\text{kg}$ 으로 흡착성이 매우 강할 것으로 예측되었다.⁴⁵⁾ 미생물분해 시험 결과 생분해성이 매우 낮고, 수계에서 자외선에 의해 광분해 될 수 있는 것으로 확인되었다.^{6,15)} 생물농축계수(BCF) 값은 3.1~15 미만으로 생물축적성이 매우 낮은 것으로 나타났다.⁴⁶⁾ 즉 MDA의 국내 용도와 환경 거동 특성을 고려하였을 때, MDA는 환경 중으로 극소량 배출된다 하더라도 대부분 수계에 분포하면서 광분해 등을 통해 분해될 수 있으며, 일부는 토양에 흡착될 수 있지만 이동성이 낮고 생물축적 등을 통한 이차독성의 가능성이 매우 희박할 것으로 사료된다.

환경 중 화학물질의 증감에 따른 환경 변화를 파악할 수 있다는 점에서 대기, 토양, 수질 등 환경 매체별 실측 모니터링 자료는 생태위해성 평가에서 가장 중요하게 활용되는 자료 중 하나이지만, 물질의 환경 거동에 따른 불확실성 때문에 환경 중 농도로부터 실제 배출량과 생태계 노출량을 분리하여 해석하기는 어렵다는 단점이 있다.⁴⁷⁾ 국내 화평법에서는 이를 보완하고자 SimpleBox Korea v2.0와 같은 다매체 동태 예측 모델을 활용하여 취급 사업장 별 노출 시나리오와 배출정보를 고려한 개별적 평가를 진행하고 있으나, 보수적 상황을 가정하는 모델링 알고리즘의 특성 상 사업장의 제출 자료가 충분치 않거나 부정확할 경우 생태계 노출 수준이 과도하게 평가될 수 있다는 한계점이 존재한다. 따라서 국내의 현행 위해성평가에서는 보고서 작성 시 각 자료의 한계점을 상호 보완하고 신뢰도를 제고하기 위하여 환경매체별 모델링 자료와 실측 자료를 모두 활용하고 있다. 현재까지 국내에서 보고된 MDA의 모니터링 자료는 확인되지 않으므로, 본 연구에서는 사업장 인근 환경매체 중 가장 높은 HQ값을 나타냈던 담수 환경에서의 MDA 농도 실측 결과를 제시함으로써 모델링 결과의 한계점을 보완하고자 하였다. 담수 생태계의 경우 화학 오염에 가장 민감한 영역이자, 먹이사슬을 거쳐 사람이 가장 많은 영향을 받는 서식지라 할 수 있다.⁴⁸⁾ 또한 상기 서술한 바와 같이 MDA는 물질의 환경 거동 특성 상 환경 배출 후 대부분 수계에 존재할 것으로 예상되는 바, 그 대표성에 있어서도 의의가 있을 것으로 사료된다. 따라서 사업장 인근 현장을 방문하여 주변 환경의 특성을 파악하고, 각 사업장의 MDA 사용량, 취급 용도 및 공정 과정, 폐수 및 폐기물 처리 과정을 고려하여 주변 환경으로의 배출 가능성이 높은 지점을 주요 지점으로 선정하고 2계절에 걸쳐 담수 시료를 채취하였다. 시료 내 MDA의 농도를 분석한 결과 전 지점에서 불검출로 확인되었으며, 공공하수처리장에서 방류 전 처

리수 내의 MDA를 측정된 결과 또한 불검출이었으므로(Table 6), MDA의 생태위해성 및 환경오염 가능성은 매우 낮은 것으로 사료된다.

본 연구 결과는 기존 가용자료 및 이를 활용한 모델링 기반의 예측 자료를 바탕으로 한 초기 평가를 진행한 후, 주요 지점 인근의 환경 시료 분석을 통해 HQ값의 기준 초과 여부를 검증하고 예측 결과의 정확도와 신뢰도를 높였다는 점에서 의의가 있다. 다만 신뢰도 있는 가용 유해성 자료의 부족으로 인하여 본 연구에서 산출된 MDA의 환경매체별 PNEC를 평가계수법으로 산출하였다는 한계점이 있다. 이는 MDA를 대상으로 한 다양한 생물종에서의 생태유해성 자료를 추가적으로 확보하여 중민감분포 분석을 진행함으로써 보완할 수 있을 것으로 사료되므로, 후속 연구들에 대한 지속적인 업데이트가 필요할 것으로 사료된다. 또한 추가적인 환경농도 모니터링을 통해 연 단위의 계절적 변동 및 기상 변화에 따른 환경 거동 변화를 반영할 수 있다면 실측 결과의 정밀성을 높이고, 평가 결과의 신뢰성을 향상할 수 있을 것으로 사료된다.

V. 결 론

국내 사업장으로부터 환경 중으로 배출된 MDA의 생태위해성을 평가하기 위하여 국내 등록자료와 유통량 정보를 활용하여 평가대상 지점을 선정한 후 국내 환경을 반영한 동태모델을 구동하여 PEC값을 추산하였다. 이후 유해성 자료로부터 산출된 PNEC와의 비교를 통해 보수적 상황을 가정한 위해성평가를 수행한 결과, 일부 지점의 담수 및 저질 환경에서 1 이상의 HQ값이 예측되었다. 그러나 사업장 주변 현장 조사와 사업장 내 MDA 취급 현황에 대한 검토를 거쳐 주요 지점을 선정한 후 환경 시료를 채취하여 MDA 함량을 분석한 결과, 전 지점에서 모두 불검출되어 최종적으로 환경 중 MDA의 배출 가능성 및 그로 인한 위해 가능성은 낮은 것으로 확인되었다.

감사의 글

본 논문은 환경부의 재원으로 국립환경과학원의 지원을 받아 수행하였습니다(NIER-2022-01-01-006 및 NIER-2022-04-02-071).

Conflict of Interest

No potential conflict of interest relevant to this article was reported.

References

1. Wang Z, Walker GW, Muir DCG, Nagatani-Yoshida K. Toward a

- global understanding of chemical pollution: a first comprehensive analysis of national and regional chemical inventories. *Environ Sci Technol*. 2020; 54(5): 2575-2584.
2. European Chemical Industry Council (Cefic). Facts & figures 2023. The European Chemical Industry a vital part of Europe's future. Brussels: Cefic; 2023.
3. National Institute of Chemical Safety. 2020 Chemical emissions survey. Sejong: Ministry of Environment; 2022.
4. Sohn J, Lee C. The risk assessment of hazard chemicals in environment. *J Korean Soc Environ Eng*. 2007; 29(5): 477-488.
5. Ministry of Environment. Act of Registration, Evaluation, Etc of Chemicals. Available: <https://www.law.go.kr/%EB%B2%95%EB%A0%B9/%ED%99%94%ED%95%99%EB%AC%BC%EC%A7%88%EC%9D%98%EB%93%B1%EB%A1%9D%EB%B0%8F%ED%8F%89%EA%B0%80%EB%93%B1%EC%97%90%EA%B4%80%ED%95%9C%EB%B2%95%EB%A5%A0> [Accessed Nov 28, 2023].
6. Hansen BG, Munn SJ, Pakalin S, Heidorn CJA, Allanou R, Scheer S, et al. European Union risk assessment report. 4,4'-Methylenedianiline: risk assessment. Final report. Luxembourg: European Communities; 2001 Nov. Report No.: EUR 19727 EN.
7. Pérez-López M, Oropesa-Jiménez AL, Soler-Rodríguez F. Methylenedianiline and its dihydrochloride. In: Caplan MJ. editor. Reference Module in Biomedical Sciences. Amsterdam: Elsevier; 2022. p.285-288.
8. Bastian PG. Occupational hepatitis caused by methylenedianiline. *Med J Aust*. 1984; 141(8): 533-535.
9. McGill DB, Motto JD. An industrial outbreak of toxic hepatitis due to methylenedianiline. *N Engl J Med*. 1974; 291(6): 278-282.
10. Liss GM, Guirguis SS. Follow-up of a group of workers intoxicated with 4,4'-methylenedianiline. *Am J Ind Med*. 1994; 26(1): 117-124.
11. Dunn GW, Guirguis SS. pp' - Methylene dianiline (MDA) as an occupational health problem a suggested time-weighted average exposure level and medical program. *Arch Ind Hyg Toxicol*. 1979; 30(Suppl 1): 639-645.
12. National Institute for Occupational Safety and Health Centers for Disease Control. 4,4'-Methylenedianiline(MDA) (Revised). Available: <https://www.cdc.gov/niosh/docs/86-115/default.html#print> [Accessed Oct 6, 2023].
13. Occupational Safety and Health Administration. Methylenedianiline (4-4'-methylenedianiline; MDA). Available: <https://www.osha.gov/chemicaldata/24> [Accessed Oct 6, 2023].
14. Kim CN, Roh JH, Won JU, Kim TH, Yang JY et al. Risk assessment of hazardous chemicals (II). Daejeon: Occupational Safety and Health Research Institute; 2012 Nov. Report No.: 2012-연구원-918.
15. Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD). Screening Information Dataset (SIDS) Initial Assessment Profile (SIAP). Paris: OECD; 2002.
16. National Institute of Technology and Evaluation. Japan CHEmicals Collaborative Knowledge database (J-CHECK). Available: <https://www.nite.go.jp/chem/jcheck/top.action> [Accessed Oct 3, 2023].
17. Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD). eChemPortal guidance for new participants. Paris: OECD; 2023.
18. European Chemicals Agency (ECHA). Guidance on information requirements and chemical safety assessment Chapter R.10. Characterisation of dose [concentration]-response for environment.

- Helsinki: ECHA; 2008.
19. Bayer. Untersuchungen zum ökologischen Verhalten von Phenylbase MDA 70. Prüfnummer 281 A/91. Leverkusen: Bayer; 1992.
 20. European Centre for Ecotoxicology and Toxicology of Chemicals (ECETOC). Sufficiency of aquatic hazard data for environmental risk assessment in sediment and soil. Brussels: ECETOC; 2020 Apr. Technical Report No.: 134.
 21. Ministry of the Environment, Government of Japan (MOE). Reproduction inhibition test of 4,4'-methylbenzeneamine on *Selenastrum capricornutum*. Tokyo: Mitsubishi Chemical Safety Institute; 2002. Report No.: A010459-1.
 22. Ruffli H, Mueller K. Report on the test for acute toxicity of TK 10504 to Algae. OECD guideline No. 201. Basel: Ciba-Geigy; 1985.
 23. Ministry of the Environment, Government of Japan (MOE). Acute immobilization test of 4,4'-methylenedianiline on *Daphnia magna*. Tokyo: MOE; 2002. Report No.: A010459-2.
 24. Ministry of Economy, Trade and Industry. Consideration of methods for ecological effect assessment. Tokyo: Chemicals Evaluation and Research Institute, Japan; 1993.
 25. Ministry of the Environment, Government of Japan (MOE). Reproduction inhibition test of 4,4'-methylenedianiline on *Daphnia magna*. Tokyo: MOE; 2002. Report No.: A010459-3.
 26. Fujiwara K. Studies on the effect of TDA and MDA on plankton—*Daphnia*. Manchester: International Isocyanate Institute; 1982. Report No.: 10118.
 27. Ministry of the Environment, Government of Japan. Acute toxicity of 4,4'-methylbenzeneamine on *Oryzias latipes*. Tokyo: Mitsubishi Chemical Safety Institute; 2002.
 28. Ruffli H, Mueller K. Report on the test for acute toxicity of TK 10504 to zebra fish. OECD guideline No. 203. Basel: Ciba-Geigy; 1985.
 29. Mueller N, Caspers N. Ecotoxicity of toluenediisocyanate (TDI), diphenylmethanediisocyanate (MDI), toluenediamine (TDA), diphenylmethanediamine (MDA). Leverkusen: Bayer; 1986. Report No.: 281 A/91.
 30. Bhuiyan MNH, Kang H, Choi J, Lim S, Kho Y, Choi K. Effects of 3,4-dichloroaniline (3,4-DCA) and 4,4'-methylenedianiline (4,4'-MDA) on sex hormone regulation and reproduction of adult zebrafish (*Danio rerio*). *Chemosphere*. 2021; 269: 128768.
 31. Munk R, Kirsch P. Golden orfe (*Leuciscus idus* L., golden variety): report on the study of the acute toxicity. Ludwigshafen: BASF; 1988. Report No.: 10F0621/875279.
 32. Ruffli H, Mueller K. Report on the test for acute toxicity of TK 10504 to rainbow trout. OECD guideline No. 203. Basel: Ciba-Geigy; 1985.
 33. Ministry of the Environment, Government of Japan (MOE). Sediment toxicity test of 4,4'-methylenedianiline to chironomid. Tokyo: MOE; 2011 Mon. Report No.: 2010-生態13.
 34. van der Hoeven N, Roza P, Henzen L. Determination of the effect of TDI, TDA, MDI, and MDA on the emergence and growth of the plant species *Avena sativa* and *Lactuca sativa* according to OECD guideline No. 208. Paris: OECD; 1992. Report No.: 11024.
 35. Van der Hoeven N, Roza P, Henzen L. Determination of the LC50 (14 days) of TDI, TDA, MDI and MDA to the earthworm *Eisenia fetida* according to OECD guideline no. 207. Manchester: International Isocyanate Institute; 1992.
 36. European Chemicals Bureau. Technical guidance document on risk assessment: in support of Commission Directive 93/67/EEC on risk assessment for new notified substances, Commission Regulation (EC) No 1488/94 on risk assessment for existing substances, Directive 98/8/EC of the European Parliament and of the Council concerning the placing of biocidal products on the market. Part I-IV. Belgium: European Union; 2003.
 37. Dunn BJ. Guinea pig skin hypersensitization test, methylene dianiline. Morristown (NJ): Allied Chemical Corporation; 1978.
 38. Leong BK, Lund JE, Groehn JA, Coombs JK, Sabaitis CP, Weaver RJ, et al. Retinopathy from inhaling 4,4'-methylenedianiline aerosols. *Fundam Appl Toxicol*. 1987; 9(4): 645-658.
 39. Ciba-Geigy. 3 months toxicity study in rats (drinking water). Basel: Ciba-Geigy; 1982 Mon. GU Project No.: 791743.
 40. Lamb JC, Huff JE, Haseman JK, Murthy AS, Lilja H. Carcinogenesis studies of 4,4'-methylenedianiline dihydrochloride given in drinking water to F344/N rats and B6C3F1 mice. *J Toxicol Environ Health*. 1986; 18(3): 325-337.
 41. National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH). NIOSH manual of analytical methods. Atlanta (GA): Centers for Disease Control and Prevention; 1994.
 42. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Toxicological profile for methylenedianiline. Atlanta (GA): U.S. Department of Health and Human Services; 1998.
 43. International Association of Cancer Registries (IARC). IARC monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans. Some chemicals used in plastics and elastomers. Vol. 39. Lyon: IARC; 1986.
 44. European Commission. Recommendation from the Scientific Committee on Occupational Exposure Limits for 4,4'-diaminodiphenylmethane [MDA]. Brussels: European Commission; 2012 Mar. Report No.: SCOEL/SUM/107.
 45. Cowen WF, Gastinger AM, Spanier CE, Buckel JR, Bailey RE. Sorption and microbial degradation of toluenediamines and methylenedianiline in soil under aerobic and anaerobic conditions. *Environ Sci Technol*. 1998; 32(5): 598-603.
 46. Japan Chemical Industry Ecology-Toxicology & Information Center, Japan Tsūshō Sangyōshō, Chemicals Inspection & Testing Institute. Biodegradation and bioaccumulation data of existing chemicals based on the CSCL Japan. Tokyo: Japan Chemical Industry Ecology-Toxicology & Information Center; 1992.
 47. Arnot JA, Brown TN, Wania F, Breivik K, McLachlan MS. Prioritizing chemicals and data requirements for screening-level exposure and risk assessment. *Environ Health Perspect*. 2012; 120(11): 1565-1570.
 48. Vörösmarty CJ, McIntyre PB, Gessner MO, Dudgeon D, Prusevich A, Green P, et al. Global threats to human water security and river biodiversity. *Nature*. 2010; 467(7315): 555-561. Erratum in: *Nature*. 2010; 468(7321): 334.

〈저자정보〉

김현수(전문연구원), 이대엽(환경연구원), 우경숙(전문연구원), 유시은(보건연구원), 이인혜(박사과정), 지경희(교수), 서정관(과장), 조훈제(환경연구원)