한국산업보건학회지, 제25권 제1호(2015) ISSN 2384-132X(Print) ISSN 2289-0564(Online)
Journal of Korean Society of Occupational and Environmental Hygiene, 2015: 25(1): 104-114
http://dx.doi.org/10.15269/JKSOEH.2015.25.1.104

Original Article

산단지역 공기 중 휘발성유기화합물농도와 지역주민의 노출 수준

우경숙[1] · 박희진[1] · 강택신[2] · 김근배[2] · 전준민[3] · 장봉기[1] · 이종화[1] · 손부순[1,*]

[1]순천향대학교 환경보건학과, [2]국립환경과학원, [3]경희대학교 환경학 및 환경공학과

Concentration of volatile organic compounds(VOCs) in ambient air and level of residents in industrial area

Kyungsook Woo[1] · Heejin Park[1] · Tackshin Kang[2] · Geunbae Kim[2] · Junmin Jeon[3] · Bongki Jang[1] · Jongwha Lee[1] · Busoon Son[1,*]

[1]*Department of Environment Health Science, Soonchunhyang University*
[2]*National Institute of Environmental Research, Incheon*
[3]*Department of Environmental Science and Engineering, Kyunghee University*

ABSTRACT

Objectives: The purpose of this study is to investigate the atmospheric concentration of VOCs and the urinary concentration of t,t-MA, HA, MA in the industrial complex of Yeosu, South Jeolla Province.

Methods: In order to study seasonal patterns of air concentration of VOCs, measurements were taken at five sampling sites around Yeosu from June 2013 to June 2014. Urinary metabolite excretionsfrom 671 subjects, exposure and comparison area were analyzed.

Results: The average concentration of VOCs in the air was 1.53ppb for benzene, 0.73ppb for toluene, 0.22ppb for ethylbenzene, 0.52ppb for xylene and 0.12ppb for styrene. The concentration of benzene was somewhat higher than the year-average standard (5 ㎍/㎥, about 1.5ppb) of the domestic air-environment criteria newly established in 2010.The metabolic concentration of VOCs in the urine of the entire sample was analyzed at 47.76μg/g cr., 213.07mg/g cr., and 290.09μg/g cr. for t,t-MA, HA, and MA, respectively. Compared with the average values for Korea as presented in the first basic survey of national environmental conservation (49.8μg/g cr. for t,t-MA, 0.17g/g cr. for HA, and 0.26mg/g cr. for MA), the metabolic concentrations of HA and MA in urine were higher than the average values.

Conclusions: The concentration of VOCs in the air and urinary metabolites of the exposed and control areas showed that the concentrations of all substances were higher in the exposed area than in the control area.

Key words: VOCs in air, industrial area, VOC metabolite

I. 서 론

공기오염은 전 세계적으로 광범위하게 건강에 영향을 주는 위험요인으로 알려져 있으며, 선진국에서는 전체사망의 2.5%정도가 대기오염이 원인이 되어 발생된다고 보고하고 있다(Narayan et al., 2010). 또한, 대기오염의 경우 수질오염이나 폐기물 오염과 같은 기타오염에 비해 직접적이고 지속적인 영향을 미치며, 모든 사람이 피해자가 될 수 있다는 점에서 보건학적으로 중요한 의미를 지니고 있다(Lee et al.,

*Corresponding author: Bu-soon Son, Tel: +82-41-530-1270, E-mail: sonbss@sch.ac.kr
Seongnam District Employment and Labor Office, 146, Seongnam-daero, Bundang-gu, Seongnam-si, Gyeonggi-do
Received: February 11, 2015, Revised: March 22, 2015, Accepted: March 25, 2015

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License(http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

2004).

대기 중 오염물질은 크게 발생원 종류에 따라 자연적인 요인과 인위적인 요인으로 구분할 수 있다(Bong et al., 2008). 대기로부터 측정되는 오염물질은 19세기 이전에는 자연적인 발생원이 대부분 기여하였지만, 산업화와 도시화가 시작된 시점부터는 인위적인 발생원으로부터 기여되는 대기환경오염문제에 대한 이슈가 큰 비중을 차지하고 있다(Kang, 2003; Kang, 2013).

우리나라는 1960년대 후반부터 30여년 동안 지역적인 특성을 반영한 산업화와 도시화가 진행되었고, 그 중 전남 동부 연안부에 위치하고 있는 광양만권은 대표적인 중화학 공업지역으로 석유화학산업과 철강산업 등의 대규모 공단이 집중적으로 설립되어 위치하고 있다(Ha, 2007).

광양만권에 속해 있는 지역 중 특히 여수지역은 산업시설구역 22,756,000 ㎡ 면적의 226개 산업체가 존재하며, 그 중 석유화학산업은 109개로 여수지역 산업시설 중 약 1/2가량이 석유화학산업 종목이 중점적으로 건설되어있는 우리나라의 대표적인 국가산업단지이다(KICC, 2013).

여수 국가산업단지는 석유화학업체들이 대부분 입주하여 있고, 현재 수출 주도산업으로 국내 경제성장을 이끌어가는 중요한 산업으로 입지를 확고히 하고 있어 국가의 막대한 부가가치를 창출할 수 있다는 특성을 가지고 있으나 동시에 많은 종류의 유해물질과 위험물질을 다량으로 취급하므로 안전사고와 더불어 환경오염문제, 건강피해를 발생시키고 있다(Kim, 2011; Jang et al., 2013).

화학산단지역에서는 석유화학제품이 주로 취급되어지고 있으며, 석유 중 발견되는 500여종의 화합물은 대게 유기화합물로서 탄소(83~87%)와 수소(11~15%)가 주성분을 이루고 있다(API, 1971). 이러한 탄소와 수소성분은 유해성 대기오염물질(Hazardous air pollutants, HAPs)에 속해있는 휘발성유기화합물(Volatile organic compounds, VOCs), 다환방향족탄화수소(Polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs), 중금속 등의 오염물질을 생성하는 주요 요인과 원인으로 석유화학산단의 경우는 다른 지역에 비해 대기오염이 심각한 수준으로 나타날 수 있다(Na et al., 2001).

VOCs는 수많은 유기화합물의 총칭으로 발생원뿐만 아니라 종류도 매우 다양하여 각 나라마다 VOCs에 대한 정의가 조금씩 다르며, 우리나라의 경우 규제대상물질 지정을 위해 탄화수소류 중 레이드증기압이 10.3 kPa(또는 1.5 psia)이상인 석유화학제품이나 유기용제 및 기타물질로 정의하고 있다.

VOCs는 환경 중 널리 분포하고 있으며 자연적으로 습지나 초목에서 발생하지만, 대부분 인위적인 발생원으로서 용제를 사용하는 도장시설, 유기합성 공정, 소각로, 자동차 배출 가스, 인쇄, 전자제품 등으로 대기로의 배출되는 경로가 매우 다양하다(Lee, 2010).

대기환경 중 VOCs의 대표적인 물질은 벤젠(Benzene), 톨루엔(Toluene), 에틸벤젠(Ethylbenzene), 자일렌(Xylene) 등이 있으며(Kang, 2013), 이러한 물질들은 대기 중의 질소산화물(NOx)과 반응하여 광화학반응을 일으켜 오존, PAN 등의 광화학 산화성 물질을 생성하여 광화학스모그를 유발하는 전구물질로서 지역적・광역적・전지구적 대기환경에 악영향을 초래하기 때문에 관리가 필요한 중요한 물질이다(Park, 2006).

또한, VOCs물질에는 강한 발암성 또는 돌연변이원성을 가진 화합물들이 포함되어 있으므로 사람에게 저 농도 노출 시 신경계 등에 장애를 일으키고, 고농도 노출 시에는 중추신경계에 영향을 주어 암을 유발할 가능성이 있으며, 현기증, 마비 등의 인체 위해도에도 크게 기여하고 있어 이에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있는 실정이다(Kim et al., 2007; Cheong & You, 2011).

VOCs의 건강영향평가를 위한 연구 중에는 생체시료 중 대사체인 요 중 t.t.-MA(Trans, trans-muconic acid), HA(Hippuric acid), MA(Mandelic acid) 등을 이용하여 VOCs의 노출에 대해 과학적 접근을 시도하고 있다.

VOCs는 환경과 인체에 미치는 위해영향이 크기 때문에 선진국에서는 엄격하게 관리하고 있으며, 우리나라의 경우 1986년 3월 울산미포 및 온산 산업단지를 시작으로 1996년 9월 여수산단 및 확장단지를 대기보전특별대책지역으로 지정하고 이에 따라 석유정제 및 석유화학제품제조시설 등에 대해 VOCs배출억제 및 방지시설을 설치하여 적용시키도록 하였다(Ministry of Environment Notice, 2000-165).

국내의 경우, 공단지역을 대상으로 한 연구 중 지

역주민의 VOCs에 대한 생체지표 평가(Shin et al, 2000), 근로자들을 대상으로 한 VOCs노출영향평가 (Choi & Kim, 2007; Kim et al., 2008b; Lee et al., 2014) 그리고 대기환경에서의 유해 대기오염물질 오염 특성에 관한 연구(Yu, 2000; Lee, 2009; Lee, 2010) 등의 진행되어 왔다. 이처럼 근로자에 대한 VOCs 단일물질 중심의 연구는 다양하게 많이 진행되었으나 일반 인구를 중심으로 연구 한 논문은 거의 없는 실정이다.

따라서, 본 연구는 취약한 지역에 사는 산단 지역주민들을 대상으로 공기 중 VOCs농도와 대사산물농도를 파악하여 산단지역에 대한 산업환경보건 관리대책을 수립하는데 필요한 기초자료를 제공하고자 한다.

Ⅱ. 연구방법

1. 연구대상 및 기간

본 연구는 2013년 6월부터 2014년 6월까지 전남 위치한 여수지역을 대상으로 대기 중 VOCs농도 (Benzene, toluene, ethylbenzene, xylene, styrene)와 지역주민의 요 중 VOCs대사체(t,t-muconic acid; t.t-MA, hippuric acid; HA, mandelic acid; MA)에 대해 연구를 수행하였다.

공기 중 VOCs측정지점은 최근 1년간 대기오염도 변화추이를 고려하여 노출지역 4지점(해산동, 주삼동, 상암동, 묘도동)과 대조지역 1지점(돌산읍)을 선정하였다. 연구대상자는 조사시점을 기준으로 현 거주지에서 1년 이상 거주하는 20세 이상 성인으로 노출지역 주민(주삼동, 삼일동, 묘도동) 519명, 대조지역 주민(돌산읍) 152명으로 총 671명이며, 크레아티닌 이상자 수, 불검출을 제외한 시료에 대해 분석을 실시하였다. 또한, VOCs대사체 농도에 영향을 줄 수 있는 영향요인을 파악하기 위하여 개인특성 및 생활습관관련 등에 관한 정보를 수집하였다.

본 연구는 국립환경과학원 생명윤리심의위원회 (IRB)의 심의를 득한 후, 연구 참여 동의를 받아 진행하였다.

2. 시료채취 및 분석방법

1) 공기 중 VOCs

공기 중 VOCs 시료채취는 대기공정시험법 및 미국 환경청(United States Environmental Protection Agency)의 TO-17 분석방법을 이용하여 Tenax TA (40/60 mesh, Markers Inc., UK) 280 mg을 스테인레스 스틸 흡착관(1/4″× 9 cm, Perkin Elmer, UK)에 충전하여 사용하였다. 연속측정을 하기위해 STS-25 (Sequential Tube Sampler 25, Perkin Elmer Inc., UK)와 MTS-32(Multiple Tube Sampler 32, Markes Inc., UK)에 FLEC Air pump 1001(Field and Laboratory Emission Cell, Chematec Inc., Denmark)을 각각 연결하여 사용하였고, FLEC펌프는 약 100 mL/min의 유량으로 흡착관 1개당 1시간 동안 가동하여 하루 2회 (오전, 오후)씩 6일 동안 연속 계절별로 채취하였으며, 한 지점 당 계절별로 12개의 시료를 채취하여 총 240개의 시료를 확보하였다.

VOCs의 정성 · 정량 분석에 사용된 기체상 표준혼합물질은 SUPELCO사의 TO-15용 VOCs 표준혼합시료(공칭 1 ppm)를 사용하였으며, 전처리 시에는 고순도의 헬륨가스가 60 mL/min으로 흐르는 조건 하에서 TC-20(Thermal Conditioner, Markers Inc., UK)을 이용하여 온도와 시간 변화를 주어 불순물 제거과정을 수행하였다. VOCs분석에는 자동 열탈착 장치 (Turbo Matrix, Perkin Elmer, USA)가 GC컬럼(DB-1, 0.32 mm × 60 m × 3 ㎛, Agilent Technologies, USA)으로 직접 연결된 GC/MS(HP 6890/5973 inert, Hewlett Packard, USA)를 사용하였다. 분석장비(GC/MS)의 검출한계는 0.001 ppb 이며, 이하는 불검출(N.D)로 처리하였다.

2) 생체 중 VOCs대사체

지역주민의 환경오염물질에 대한 인체 노출수준을 알아보기 위한 요시료 채취 시 해당주민 개인의 동의를 얻었으며, 시료는 50 mL conical tube 2개에 약 100 mL를 채취 후 즉시 용기 겉면을 호일로 감싸 차광하였고 냉동보관(-20℃) 하였다.

요 중 t,t-MA는 액체크로마토그래프/질량분석기(High performance liquid chromatograph-triple tandem mass detector, HPLC-MS/MS, Agilent 6460, Agilent)이용하였고, 전처리는 공시료, 검량선 작성용 표준물질(1 mg/L, 2.5 mg/L, 5 mg/L, 10 mg/L, 20 mg/L, 30 mg/L, 50 mg/L), 정도관리물질(ClinChek I & II, 48th G-EQUAS A & B) 및 분석용 시료를 각각 1 mL씩 분취하여 전처

리용 용기에 담고, 내부표준물질(t,t-MA-d4 10 mg/L in 0.5% methanol) 용액 50 μL와 phosphate buffer 300 μL를 첨가하였다. 먼저, SPE column (VARIAN BOND ELUT SAX tube, 1 mL/100 mg)이 설치된 cartridge를 준비하여 시료를 각각 1 mL씩 첨가하고 0.1% acetic acid 1 mL와 methanol 1 mL를 순차적으로 흘려서 세척한 후 Cartridge에 잔존하는 분석물질을 1 mL의 10% acetic acid로 용리(elute)시켜 이 용액을 분석용 시료로 사용하였다.

HA는 액체크로마토그래피 질량분석기(Ultra performance liquid chromatograph-triple mass spectrometer, UPLC-MS, PerkinElmer Flexar SQ300)로 분석하였고, 전처리 시 희석용액 2900 μL을 분리관에 담고, 공시료, 검량선 작성용 표준물질(5 mg/L, 20 mg/L, 100 mg/L, 200 mg/L, 500 mg/L, 750 mg/L, 1000 mg/L), 정도관리물질(Clinchek Ⅰ Ⅱ, G-EQUAS A, B) 및 분석용 시료를 각각 60 μL 씩 분취하여 담아 놓은 pooled urine에 첨가하였다. 내부표준 물질(Hippuric acid-d5) 원액농도 30 mg/L를 40 μL씩 첨가한 후 Cellulose Acetate filter를 이용하여 filtering 하고 2 mL vial에 옮겨 분석용 시료로 사용하였다.

요 중 MA에 대한 분석은 액체크로마토그래프/질량분석기(High performance liquid chromatograph-triple tandem mass detector, HPLC-MS/MS, Agilent 6410, Agilent)을 이용하였고, 전처리는 공시료, 검량선 작성용 표준물질(1 mg/L, 5 mg/L, 10 mg/L, 20 mg/L, 50 mg/L, 100 mg/L, 200 mg/L, 5000 mg/L,), 정도관리물질(ClinChek I & II, 48회 G-EQUAS A & B) 및 분석용 시료를 각각 500 μL 씩 분취하여 담고, 내부표준물질(Mandelic acid-d5 in D.W) 용액 50 μL와 buffer (pH 2) 500 μL 를 첨가하였다. 먼저 SPE column(Waters OASIS HLB, 1 mL/10 mg)을 cartridge에 설치하고 1 mL의 methanol을 흘려 precondition을 한 후 H_2O 1 mL로 equilibration하고, 준비된 cartridge에 시료를 각각 1 mL 씩 loading한 후, 펌프를 이용하여 흘려 내린다. 그리고 H_2O 1 mL을 흘려서 세척한다. Cartridge에 잔존하는 분석물질을 500 μL의 methanol로 용리(elute)시켜 이 용액을 분석용 시료로 사용하였다(NIER, 2012d).

3. 통계분석

통계분석은 SPSS ver 21.0을 이용하였고, 노출-대조, 시간, 성별, 흡연에 따른 농도 차이는 t-test를 적용하였다. 계절, 나이, 교육수준, 월 평균소득, 거주지와 산단과의 거리에 따른 농도는 ANOVA분석을 이용하여 요인 별 VOCs농도분포를 파악하였다.

Ⅲ. 연구결과 및 고찰

1. 노출지역과 대조지역의 VOCs농도분포

공기 중 VOCs 농도는 노출지역의 경우 benzene 1.84 ppb, toluene 0.77 ppb, ethylbenzene 0.24 ppb, xylene 0.58 ppb, styrene 0.14 ppb이었고, 대조지역에서는 toluene, benzene, xylene, ethylbenzene, stylene의 순으로 각각 0.59 ppb, 0.30 ppb, 0.28 ppb, 0.13 ppb, 0.08 ppb로 조사되었다(Table 1). 모든 물질에서 노출지역이 대조지역보다 높은 농도를 보였고, benzene, ethylbenzene, xylene의 경우는 통계적으로도 유의하였다($p<0.001$, $p<0.01$, $p<0.001$).

VOCs는 유기용제 사용, 도로이동오염원, 폐기물처리 및 철강제련 등으로 인해 발생하며, 자동차가 많은 대도시지역에서도 대기 중 VOCs농도가 높게 나타난다고 보고되고 있다(Kim et al., 2010).

Table 1. Concentration of VOCs in the exposure and control area (Unit: ppb)

	Exposure				Control				p-value
	N	AM*	GM†	(GSD‡)	N	AM*	GM†	(GSD‡)	
Benzene	192	1.84	0.75	(4.08)	48	0.30	0.16	(3.06)	0.000
Toluene	192	0.77	0.49	(2.59)	48	0.59	0.38	(2.71)	0.130
Ethylbenzene	192	0.24	0.16	(2.50)	48	0.13	0.10	(2.04)	0.002
Xylene	192	0.58	0.36	(2.61)	48	0.28	0.19	(2.41)	0.000
Styrene	192	0.14	0.03	(5.44)	48	0.08	0.03	(4.18)	0.402

*Arithmatic mean, †Geometric mean, ‡Geometric standard deviation

울산지역(NIER, 2012a)과 진주시(Park et al., 2013)를 대상으로 한 연구 에서도 주거지역과 도심지역에 비하여 산업단지의 VOCs농도가 높은 수준으로 나타났다. 산업지역의 경우 물자를 이송하는 이동오염원 뿐만 아니라 다량의 화학물질 사용으로 산업단지의 존재가 VOCs농도에 영향을 준 것으로 생각된다.

2. 계절별 VOCs의 농도분포

계절에 따른 benzene의 농도는 겨울, 가을, 봄, 여름 순으로 각각 2.73 ppb, 1.52 ppb, 1.39 ppb, 0.49 ppb이었고, toluene은 겨울 0.76 ppb, 봄 0.76 ppb, 여름 0.75 ppb, 가을 0.65 ppb로 나타났다. Ethylbenzene은 겨울이 0.27 ppb로 가장 높았으며, 여름은 0.18 ppb로 가장 낮았고, xylene과 styrene 농도의 경우 겨울(0.70 ppb와 0.27 ppb)이 다른 계절에 비해 높은 농도를 보였으며 benzene을 제외한 모든 물질에서 계절에 따라 유의한 차이가 나타났다($p<0.05$, $p<0.001$)(Table 2).

본 연구와 같이 기존 연구(Shin & Ahn, 2004; Bong et al., 2008; Park et al., 2013)에서도 겨울철과 가을철의 농도가 높게 나타났고, 여름철에 낮은 농도를 보였다. 이는 겨울철의 경우 기상적인 요인 등으로 인하여 혼합고가 낮으며 확산이 적고 난방 등의 영향으로 배출량이 평소보다 많아져 높은 농도 경향을 보인 것으로 나타났다(Lee, 2001). 여름의 경우 겨울에 비하여 온도가 높아 휘발성이 강한 물질인 VOCs가 확산되기 쉽고, 우리나라 문화 특성 상 다른 계절과 달리 여름은 휴가철로 조업이 정지되어 배출량 감소로 낮아지는 것으로 보고되고 있다(Park et al., 2013). 또한, 겨울보다 온도가 높은 여름에는 VOCs가 다른 물질로 변환되기 쉽기 때문에 오존이나 PAN 등과 같은 2차 오염물질로 변환되어 낮은 농도로 나타난 것이라고 보고(Lee, 2001)하고 있어 본 연구에서도 이러한 영향을 미친 것으로 사료된다.

3. 시간별 VOCs의 농도분포

시간에 따른 VOCs농도를 Table 3에 나타냈다.

Table 2. Concentration of VOCs in seasonal (Unit: ppb)

		N	AM*	GM†	(GSD‡)	p-value
Benzene	Spring	60	1.39	0.50	(4.22)	0.065
	Summer	60	0.49	0.38	(1.91)	
	Autumn	60	1.52	0.68	(4.21)	
	Winter	60	2.73	0.72	(7.62)	
Toluene	Spring	60	0.76	0.36	(3.40)	0.015
	Summer	60	0.75	0.42	(2.90)	
	Autumn	60	0.65	0.51	(2.00)	
	Winter	60	0.76	0.61	(2.00)	
Ethylbenzene	Spring	60	0.21	0.13	(2.44)	0.000
	Summer	60	0.18	0.11	(2.51)	
	Autumn	60	0.22	0.14	(2.77)	
	Winter	60	0.27	0.24	(1.56)	
Xylene	Spring	60	0.54	0.24	(2.91)	0.000
	Summer	60	0.27	0.19	(2.39)	
	Autumn	60	0.55	0.32	(2.62)	
	Winter	60	0.70	0.66	(1.45)	
Styrene	Spring	60	0.04	0.03	(2.13)	0.000
	Summer	60	0.14	0.02	(4.63)	
	Autumn	60	0.04	0.01	(2.84)	
	Winter	60	0.27	0.12	(7.13)	

*Arithmatic mean, †Geometric mean, ‡Geometric standard deviation

Table 3. Concentration of VOCs in daily variation (Unit: ppb)

		N	AM*	GM†	(GSD‡)	p-value
Benzene	Morning	120	1.41	0.59	(3.80)	0.537
	Afternoon	120	1.64	0.52	(5.09)	
Toluene	Morning	120	0.93	0.57	(2.72)	0.001
	Afternoon	120	0.53	0.38	(2.40)	
Ethylbenzene	Morning	120	0.26	0.17	(2.54)	0.039
	Afternoon	120	0.18	0.13	(2.33)	
Xylene	Morning	120	0.60	0.33	(2.91)	0.387
	Afternoon	120	0.43	0.30	(2.39)	
Styrene	Morning	120	0.16	0.04	(5.77)	0.097
	Afternoon	120	0.09	0.03	(4.55)	

*Arithmatic mean, †Geometric mean, ‡Geometric standard deviation

Table 4. Concentration of VOCs metabolites in exposure and control area residents

	Exposure				Control				p-value
	N	AM*	GM†	(GSD‡)	N	AM*	GM†	(GSD‡)	
t,t-MA (μg/g creat)	449	77.04	49.82	(2.90)	143	71.28	41.83	(3.38)	0.126
HA (mg/g creat)	461	315.22	218.13	(2.51)	146	256.62	197.86	(2.09)	0.192
MA (μg/g creat)	462	360.55	303.16	(1.72)	146	314.76	252.32	(1.77)	0.000

*Arithmatic mean, †Geometric mean, ‡Geometric standard deviation

Benzene은 오전(9～11시)과 오후(3～5시) 각각 1.41 ppb, 1.64 ppb이었고, toluene은 오전(0.93 ppb)이 오후(0.53 ppb)보다 높은 농도를 보였으며, 통계적으로도 유의하였다($p<0.01$). Ethylbenzene, xylene 및 styrene의 경우 오전은 각각 0.26 ppb, 0.60 ppb, 0.16 ppb이었고, 오후는 0.18 ppb, 0.43 ppb, 0.09 ppb으로 조사되어 오전이 높은 농도 분포로 나타났고, ethylbenzene은 통계적으로도 유의한 차이를 보였다($p<0.05$).

Kim et al.(2010)의 연구에서도 benzene을 제외한 toluene, ethylbenzene, m,p-xylene, o-xylene이 본 연구결과와 같이 오후보다 오전에 높은 농도를 나타났다. 이는 저녁부터 아침사이에 많이 발생하는 복사역전층으로 인해 오염물질의 분산이 잘 이루어지지 않고 지표부근에 정체되어 높게 나타난다고 설명하고 있다(Shin & Ahn, 2004). 또한, 출근시간 중 VOCs배출이 몰리는 러시아워(Rush hour)로 인하여(Kim & Kim, 2000; Kim et al., 2010) 오후보다 출근시간대인 오전에 높은 농도로 나타난 것으로 생각된다.

4. 노출 및 대조군의 VOCs대사체 농도

요 중 t.t-MA농도는 노출군 49.82 μg/g cr, 대조군 41.83 μg/g cr.이었고, 요 중 HA는 노출군과 대조군 각각 218.13 mg/g cr., 197.86 mg/g cr.로 분석되었다. 요 중 MA농도도 노출군(303.16 μg/g cr.)이 대조군(252.32 μg/g cr.)보다 높은 농도를 보였으며, 통계적으로도 유의하게 나타났다($p<0.001$)(Table 4).

Oh (2004)의 연구결과 서울과 일산지역 거주자의 요 중 t,t-MA 기하평균 농도는 12.44 μg/g cr.로 본 연구결과보다 약 3～4배 정도 낮은 경향을 보였다. 이는 지역적인 특성 상 VOCs물질에 크게 영향을 받지 않는 반면 본 연구에서는 석유화학산업단지 인근에 거주하고 있는 주민들을 대상으로 하여 저농도 장기간 만성노출로 인해 높은 농도분포를 보인 것으로 판단된다. 또한, 대구 염색 산업단지를 대상으로 NIER(2013b)의 연구에서는 기하평균농도가 노출지역 0.070 mg/g cr., 대조지역 0.077 mg/g cr.로 본 연구보다 약간 높은 농도수준을 보였다.

요 중 HA의 경우, 태안지역 원유제거 작업참여자(노출군)와 원유제거 작업 비참여자(대조군)를 대상으로 한 연구에 의하면 기하평균농도가 노출군 0.14 g/g cr., 대조군 0.13 g/g cr.로 나타나 본 연구결과 보다 낮은 농도를 보였는데, 이는 방제작업시기가 원유유출 당시가 아니라 VOCs의 상당부분이 휘발 된 후 실시하여 인체 내 대사속도가 빠른 톨루엔이 대부분 체외로 배출되어 낮은 농도로 나타난 것으로 생각된다(Lee et al., 2010). 또한, NIER(2012b)의 연구에 의하면 안산지역은 노출지역 200.67 mg/g cr., 대조지역 253.04 mg/g cr.로 나타났고, 시흥지역은 노출과 대조지역 각각 169.54 mg/g cr., 198.84 mg/g cr.로 조사되었다. 울산지역을 대상으로 한 NIER(2012a)의 연구에서도 노출지역(180.47 mg/g cr.)과 대조지역(243.82 mg/g cr.)이 본 연구결과보다 낮은 경향을 보였다.

우리나라 산단지역 중 울산(NIER, 2012a)을 대상으로 한 연구의 요 중 MA는 노출군 140.52 μg/g cr., 대조군 106.79 μg/g cr.이었고, 청주 · 대산(NIER, 2012c)의 경우 청주는 노출군과 대조군이 각각 158.70 μg/g cr., 109.40 μg/g cr.으로 나타났으며, 대산은 각각 162.71 μg/g cr., 154.01 μg/g cr.로 조사되어 본 연구지역의 농도가 높은 경향을 보였는데, 이는 여수지역의 경우 석유화학산업단지로 조성되어 있는 등 산단환경 영향으로 인하여 주민들의 생체 내 VOCs 대사체의 농도가 높게 나타난 것으로 생각된다.

5. 흡연상태에 따른 VOCs대사체 농도

흡연 상태에 따른 benzene대사체인 요 중 t,t-MA농도는 흡연자의 경우 노출군 46.52 μg/g cr., 대조군 45.57 μg/g cr.이었고, 비흡연자는 노출군과 대조군 각각 50.12 μg/g cr., 41.23 μg/g cr.으로 나타났다. 요 중 HA는 흡연자가 노출군(197.62 mg/g cr.)보다 대조군(256.32 mg/g cr.)에서 높은 농도분포로 분석되었지만, 비흡연자는 노출군 220.08 mg/g cr., 대조군 188.51 mg/g cr.로 노출군이 다소 높은 농도를 보였다. 또한, 요 중 MA는 흡연자와 비흡연자의 노출군(307.43 μg/g cr.와 302.80 μg/g cr.)이 대조군(221.92 μg/g cr.와 258.46 μg/g cr.)보다 높은 것으로 나타났고, 통계적으로도 유의하였다($p<0.05$).

담배연기는 일반 인구에게서 벤젠노출과 상당한 연관성이 있다고 알려져 있으며(Wallace 1989; Rappaport et al., 2002; Lin et al., 2006), Boogaard & Sittert (1995), Ruppert et al. (1997)의 연구와 일반인구를 대상으로 한 Cocco et al., (2003)의 연구에서도 흡연자 37.6 μg/g cr., 비흡연자 15.6 μg/g cr.로 흡연자가 비흡연자보다 높게 나타나 본 연구결과의 노출군에서 상반되는 결과를 보였다. 이는 Weaver et al. (2000)의 연구와 Marrubini et al. (2002)의 연구결과, 소르빈산(Sorbic acid) 섭취가 요 중 t,t-MA농도에 유의하게 영향을 미치는 것으로 나타나 산단지역 주민들에게서 명확한 흡연의 영향정도를 파악하기 위해서는 연구대상자의 확대와 더불어 식이섭취를 검토하는 체계적인 연구가 필요할 것으로 보인다.

요 중 HA의 경우 톨루엔 노출근로자를 대상으로 한 Yim et al.(2000)의 연구결과 흡연자 0.77 g/g cr., 비흡연자 0.70 g/g cr.로 흡연자가 높은 농도로 나타났으나 대학생을 대상으로 한 Kim et al.(2012)의 연구에서는 흡연자와 비흡연자 각각 75.19 mmol/mol cr., 79.84 mmol/mol cr.이었고, 노인인구에 대한 Kim et al.(2008a)의 연구에서도 비흡연자(0.12 g/g cr.) > 흡연자(0.08 g/g cr.)로 비흡연자가 다소 높은 농도를 나타내어 본 연구의 노출군에서 같은 경향성을 보였

Table 5. Concentration of VOCs metabolite by smoking status

		Exposure			Control			p-value
		N	GM*	(GSD†)	N	GM*	(GSD†)	
t,t-MA(μg/g cr.)	Smoker	36	46.52	(3.73)	21	45.57	(2.50)	0.950
	Non-smoker	413	50.12	(2.84)	122	41.23	(3.55)	0.122
HA(mg/g cr.)	Smoker	38	197.62	(1.96)	23	256.32	(1.87)	0.138
	Non-smoker	423	220.08	(2.56)	123	188.51	(2.12)	0.059
MA(μg/g cr.)	Smoker	38	307.43	(1.74)	23	221.92	(1.72)	0.029
	Non-smoker	424	302.80	(1.71)	123	258.46	(1.77)	0.005

*Geometric mean, †Geometric standard deviation

Table 6. Concentration of VOCs metabolite in accordance with the distance between residence and industrial area

Variable	t,t-MA (μg/g creat)			HA (mg/g creat)			MA (μg/g creat)		
	N	GM*	(GSD†)	N	GM*	(GSD†)	N	GM*	(GSD†)
1 km >	59	35.82	(4.63)	68	254.65	(2.24)	68	313.44	(1.52)
1~3 km	349	49.48	(2.67)	351	201.19	(2.61)	352	298.77	(1.74)
3 km <	184	48.98	(3.19)	188	222.38	(2.08)	188	266.96	(1.79)
p-value	0.108			0.095			0.037		

*Geometric mean, †Geometric standard deviation

다. 이는 통조림, 캔커피, 과일주스 등의 보존제로 사용되는 안식향산의 섭취로도 일반인에게 다량의 마뇨산이 배설되는 것으로 보고되고 있어(Ogata, 1985; Nagayama et al., 1986; Yim et al., 2000), 톨루엔의 호흡과 식이섭취에 대한 추가적인 연구가 필요할 것으로 사료된다.

미국 CDC(2014)에서 성인 인구를 대상으로 요 중 MA의 흡연자와 비흡연자는 각각 311 ㎍/g cr., 150 ㎍/g cr.로 본 연구결과 대조군의 경우 다른 경향으로 나타났다. 이러한 결과는 요 중 MA의 경우 스티렌이나 에틸벤젠의 노출로 영향을 받으며 유전적요인, 인종, 기후 등에 의해 생물학적 노출지표의 농도차이가 있다고 보고하고 있어(Chen et al., 1994), 미국인과 한국인의 차이가 있는 것으로 생각되며, 우리나라의 경우 취약지역 주민을 대상으로 한 장기적인 생물학적 모니터링연구가 이루어져야 한다고 판단된다.

6. 거주지와 산단과의 거리에 따른 VOCs대사체 농도

대상자들의 거주지와 산단과의 거리에 따른 요 중 t,t-MA는 1 km 이하 35.82 ㎍/g cr., 1~3 km 49.48 ㎍/g cr., 3 km 이상 48.98 ㎍/g cr.이었고, 요 중 HA는 1 km 이하, 1~3 km, 3 km 이상 각각 254.653 mg/g cr., 201.19 mg/g cr., 222.38 mg/g cr.로 분석되었다. 요 중 MA의 경우는 1 km 이하(313.44 ㎍/g cr.) > 1~3 km(298.77 ㎍/g cr.) > 3 km 이상(266.96 ㎍/g cr.)로 나타나 산업단지와 가까운 곳에 거주 할수록 농도가 높아지는 것으로 나타났고, 통계적으로도 유의하였다($p<0.05$)(Table 6).

이는 대규모 석유화학단지의 존재와 더불어 여수산단의 안전관리 실태를 조사한 Jeong(2010)의 연구에 의하면 20~30년 이상 된 노후 설비들이 대부분 차지하고 있어 가스가 누출될 가능성이 존재하여 산단과 근접하게 거주하는 주민들은 거리가 먼 지역 주민에 비해 유해물질에 노출 될 위험이 크기 때문에 이들 생체농도에 영향을 줄 가능성이 존재한 것으로 사료된다.

Ⅳ. 결 론

본 연구는 2013년 6월부터 2014년 6월까지 전남 여수지역 산업단지 주변의 대기 중 VOCs(Benzene, toluene, ethylbenzene, xylene, styrene)농도와 지역주민 671명을 대상으로 생체시료 중 대사산물(Trans, trans-muconic acid, hippuric acid, mandelic acid)농도를 측정·분석하였다.

1. 노출지역과 대조지역의 대기 중 VOCs농도는 모든 물질에서 노출지역이 대조지역보다 높은 농도를 보였으며, benzene, ethylbenzene, xylene의 경우는 통계적으로도 유의하였다($p<0.01$).

2. 계절에 따른 농도의 경우 겨울이 benzene 2.73 ppb, etylbenzene 0.27 ppb, xylene 0.70 ppb로 가장 높았으며, 여름은 benzene, etylbenzene, xylene 각각 0.49 ppb, 0.18 ppb, 0.27 ppb로 가장 낮은 분포를 보였다. toluene과 xylene도 겨울(각각 0.76 ppb, 0.70 ppb)이 다른 계절에 비해 높은 농도로 나타났고, 유의한 차이를 보였다($p<0.05$).

3. 노출지역과 대조지역 주민들의 요 중 t.t-MA 농도는 각각 49.82 μg/g cr, 41.83 μg/g cr.이었고, 요 중 HA는 노출군 218.13 mg/g cr., 대조군 197.86 mg/g cr.로 노출군이 높은 농도를 보였다. 요 중 MA도 노출군(303.16 μg/g cr.)이 대조군(252.32 μg/g cr.)에 비해 높은 농도로 나타났으며, 통계적으로도 유의하였다($p<0.001$).

4. 흡연에 따른 요 중 HA는 금연자의 경우 노출군과 대조군 각각 184.74 mg/g cr., 240.48 mg/g cr.으로 대조군에서 높은 농도를 보였고($p<0.05$), 흡연자와 비흡연자의 요 중 MA농도는 노출군(307.43 ㎍/g cr.와 304.38 ㎍/g cr.)이 대조군(221.92 ㎍/g cr.와 258.59 ㎍/g cr.)보다 높은 농도로 나타났으며 통계적으로도 유의한 차이를 보였다($p<0.05$).

5. 거주지와 산단과의 거리에 따른 요 중 MA는 1 km 이하(313.44 ㎍/g cr.) > 1 ~3 km(298.77 ㎍/g cr.) > 3 km 이상(266.96 ㎍/g cr.)으로 나타나 산업단지와 가까운 곳에 거주 할수록 농도가 높아지는 경향으로 나타났고, 통계적으로도 유의하였다($p<0.05$).

본 연구를 통해 산단지역 주민들의 환경노출로 인한 인체위해성을 감소시키기 위해서는 지역사회의 유해물질 배출의 관리 및 저감대책수립이 필요할 것으로 생각된다.

References

American Petroleum Institute(API). Chemistry and petroleum for classroom use in chemistry courses. Whashington, D.C. 1971.

Bong SH, Jeong SW, Park HJ, Kim WS, Kim SH. A study on the characteristics of ambient volatile organic compounds in Gimhae. Journal of the Environmental Science 2008;17(8):871-878.

Boogaard PJ, Sittert NJ. Biological monitoring of exposure to benzene: a comparison between S-phenylmercapturic acid, trans, trans-muconic acid, and phenol. Occupational and Environmental Medicine. 1995;52: 611-620.

Centers for disease control and prevention(CDC). Fourth National Report on Human Exposure to Environmental Chemicals. 2014.

Chen YS, Chua SC, Lee BL, Ong HY, Jeyaratam J, Ong CN, Kinetics of styrene urinary metabolites; a study in a low-level occupational exposure setting in singapore. Int Arch Occup Environ Health. 1994; 65:319-323.

Cheong JP, You SJ. Characteristics and Identification of Ambient VOCs Sources in Busan Industrial Area. Korean society of environmental engineers 2011;33(9): 644-655.

Choi SJ, Kim W. Status of benzene exposure and suggested countermeasures for petrochemical workers in the Yeosu Industrial Complex. Journal of Korean Society of Occupational and Environmental Hygiene 2007;17(4):310-321.

Cocco P, Tocco MG, Ibba A, Scano L, Ennas MG, Flore C, Randaccio FS. trans, trans- Muconic acid excretion in relation to environmental exposure to benzene. Int Arch Occup Environ Health 2003;76;456-460.

Ha H. Air Environmental Numerical Modeling of Coastal Area using local Air environmental model. The Graduate School Mokpo University. 2007.

Jang NJ, Dan SK, Shin DI, Lee GB, Yoon ES. The Role of Process Systems Engineering for Sustainability in the Chemical Industries. Korean Chemical Engineering Research 2013;51(2);221-225.

Jeong GS. The study of improve the safety management from the disaster accident analysis in Yosu industrial complex. The Graduate School Dongshin University. 2010.

Kang JH. Concentration of Volatile organic compounds (VOCs) in urban ambient air. The Graduate School Yonsei University. 2003.

Kang JY. Trend analysis of patents on volatile organic compounds(VOCs) control technologies in the industrial process. The Graduate School Chungnam University. 2013.

Kim DS, Lee CH, Eom SY, Kang TS, Kim YD et al. Effects of the Exposure to Polycyclic Aromatic Hydrocarbons or Toluene on Thiobarbituric Acid Reactive Substance Level in Elementary School Children and the Elderly in a Rural Area. J Prev Med Public Health. 2008a;41(1):61-67.

Kim HH, Lim YW, Yang JY, Lee YJ, Suh I et al. BTEX and MTBE Concentrations in Residential Indoor Air Near Industrial Complex, Korea. J. Environ. Toxicology 2007;22(2):103-109.

Kim JC, Kim KH. The Temporal Distribution Characteristics of Some Important VOC Species from a Nonurban Site in Naju. Journal of the korean environmental science society. 2000;9(6):483-488.

Kim KH. A Study on the Comprehensive Education and Training Program for Petrochemical Disasters Response. nstitute of governmrntal studies. 2011; 17(2):217-257.

Kim KM, Eom SY, Yim DH, Moon SI, Kim YD et al. Urinary Hippuric Acid and trans,trans-Muconic Acid Levels According to Commuting Mode and Duration, Residential Environment, and Intake of Preservative-Added Foods and Beverages in University Students. Korean J Occup Environ Med 2012;24(1):61-71.

Kim SD, Hwang UH, Yoon GH, Kim TO, Park JG et al. The

Characteristic of BTEX Distribution in Bucheon City using On-line GC-PID. Journal of korean society of urban environment. 2010;10(3):325-334.

Kim SH, Park JU, Moon JD. Change of Urinary Trans, Trans-Muconic Acid before and after Turnaround Process in a Petrochemical Plant. Annals of Occupational and Environmental Medicine 2008b; 20(4):335-342.

Korea Industrial complex corporation(KICC). 2013.

Lee CH, Park KH, Lee MJ, Choi WH, Kim H et al. Health Effect Assessment on Volunteers Involved in the Cleanup Operation Following the Hebei Spirit Oil Spill Along the Taean Coast, Korea. Annals of Occupational and Environmental Medicine. 2010; 22(1):11-19.

Lee DH. Characterization of Hazardous Air Pollutants in a Petrochemical Industrial Complex. The Graduate School Yeungnam University. 2009.

Lee SM, Won JU, Kim CN, Roh JH. The Relationship between Exposure to Benzene and the Excretion of Urinary Trans, Trans-muconic Acid in Petrochemical Factory Turnaround Process Workers. Korea Society Of Occupational And Environmental Hygiene 2014; 24(1):52-58.

Lee SW. Study regarding a discharge characteristic for management to be efficient of VOCs under atmosphere of Daegu-area : Specially in residential districts and residential/commercial composition areas. The Graduate School Kyungpook University. 2010.

Lee YJ, Kim YS, Shin DC, Shin YC. A Study on Developing a Model for Cancer Damage Cost Due to Risk from Benzene in Ulsan Metropolitan City. Environmental and resource Economics Review 2004;13(1):49-82.

Lee YJ. A study on the characteristics of concentration and source of ambient volatile organic compounds in Kwangju. The Graduate School Chosun University. 2001.

Lin YS, McKelvey W, Waidyanatha S, Rappaport SM. Variability of albumin adducts of 1,4-benzoquinone, a toxic metabolite of benzene, in human volunteers. Biomarkers 2006;11:14-27.

Marrubini G, Coccini T, Maestri L, Manzo L. Effect of sorbic acid administration on urinary trans,trans muconic acid excretion in rats exposed to low levels of benzene. Food Chem Toxicol. 2002;40(12): 1799-1806.

Ministry of Environment Notice, 2000-165.

Na KS, Kim YP, Moon KC, Moon I, Fung K. Concentrations of volatile organic compounds in an industrial area of Korea. Atmospheric Environment. 2001;35(15):2747-2756.

Nagayama T, Nishijima M, Yasuda K, Saito K, Kamimura H et al. Benzoic acid in agricultural food products and processed foods. Food Hygiene and Safety Science. 1986;27(3):316-325.

Narayan KM, Ali MK, Koplan JP. Global noncommunicable diseases-where worlds meet. N Engl J Med 2010; 363:1196-1198.

National institute of environmental research. Health impact assessment of community residents near dyeing industrial complex in Daegu. 2013b.

National institute of environmental research. Monitoring of Exposure to Environmental Pollutants and Health Effects of Inhabitants in Industrial Complexes (Ulsan, 2nd Stage, 1nd Year). 2012a.

National institute of environmental research. Monitoring of Exposure to Environmental Pollutants and Health Effects of Inhabitants in Industrial Complexes Cheongju and Daesan(2nd Stage, 1nd Year). 2012c.

National institute of environmental research. Monitoring of Exposure to Environmental Pollutants and Health Effects of Inhabitants in Industrial Complexes Sihwa-Banwol (2nd Stage, 1nd Year). 2012b.

National institute of environmental research. Research to standardize the analysis of environmental pollutants in biological samples. 2012d.

Ogata M. Indices of biological monitoring with special reference to urinalysis for metabolities of organic solvents. Japan Journal Industrial Health. 1985;27: 229-241.

Oh HC. Availability of trans, trans-muconic acid as a biomarker for exposure to low concentrations of benzene. The Graduate School Yonsei University. 2004.

Park HJ. Comparison of VOCs and HCHO Emissions from Wood Products for the Enhancement of Indoor air quality. The Graduate School Konkuk University. 2006.

Park JH, Park HG, Suh JM. Characterization of Volatile Organic Compounds(VOCs) Concentrations in Jinju. Journal of the korean environmental science society. 2013;22(1):91-98.

Rappaport SM, Waidyanatha S, Qu Q, Shore R, Jin X et al. Albumin adducts of benzene oxide and 1,4-benzoquinone as measures of human benzene metabolism. Cancer Res. 2002;62:1330-1337.

Ruppert T, Scherer G, Tricker AR, Adlkofer F. trans, trans-Muconic acid as a biomarker of non-

occupational environmental exposure to benzene. Int Arch Occup Environ Health. 1997;69:247-251.

Shin DC, Park SE, Lim YW, Yang JY, Kim MS. Exposure Assessment of Volatile Organic Matters(VOCs) Using Exposure Biomarker in the Residents Living Near Petrochemical Industry Areas. Korean J. Environ. Toxicol 2000;15(3):81-91.

Shin HS, Ahn HS. The study on the measurement of volatile organic compounds in the air of A and B industrial area. Analytical science & technology. 2004;17(2): 130-144.

Wallace LA. Major sources of benzene exposure. Environ Health Perspect 1989;82:165-169.

Weaver VM, Buckley T, Groopman JD. Lack of specificity of trans,trans-muconic acid as a benzene biomarker after ingestion of sorbic acid-preserved foods. Cancer Epidemiol Biomarkers Prev. 2000;9(7):749-55.

Yim HW, Park JY, Roh YM, Lee KS, Lee JM et al. Effects of Genetic Factor, Life Styles, and Diet on Urinary Hippuric Acid Excretion in Toluene Exposed Workers. Annals of Occupational and Environmental Medicine. 2000;12(3):405-420.

Yu YD. Multi-sector Analysis of Volatile Organic Compounds(VOCs) in Seoul. The Graduate School Yonsei University. 2000.