

캠프 캐럴 인근 주민의 혈중 및 요중 휘발성 유기화합물 평가

임현술¹ · 양원호^{2*} · 김근배³ · 조용성³ · 민영선¹ ·
이 관¹ · 이덕희⁴ · 주영수⁵ · 김순신² · 허 정² · 정다영²

¹동국의대예방의학교실, ²대구가톨릭대 산업보건학과, ³국립환경과학원환경보건연구과,
⁴경북의대예방의학교실, ⁵한림의대성심병원직업환경의학과

Assessment of Volatile Organic Compounds in Blood and Urine among Residents around Camp Carroll

Hyun-Sul Lim¹ · Wonho Yang^{2*} · Geun-Bae Kim³ · Young-Sung Cho³ · Young-Sun Min¹ ·
Kwan Lee¹ · Duk Hee Lee⁴ · Young-Su Ju⁵ · Sunshin Kim² · Jung Heo² · Dayoung Jung²

¹Department of Preventive Medicine, Dongguk University College of Medicine

²Department of Occupational Health, Catholic University of Daegu

³National Institute of Environmental Research, Environmental Health Research Division

⁴Department of Preventive Medicine, College of Medicine, Kyungpook National University

⁵Department of occupational and environmental medicine Hallym University sacred Heart Hospital

ABSTRACT

Objectives: Exposure to volatile organic compounds such as trichloroethylene(TCE) and perchloroethylene(PCE), along with Agent Orange, that were issued around Camp Carroll US Army Base situated in Waegwan, Chilgok-gun, Gyeongsangbuk-do Province, Korea. The main objective of this study was to assess the exposure to TCE and PCE of residents of the area surrounding Camp Carroll.

Methods: The TCE, PCE and trichloroethanol(TCEOH) concentrations in blood and trichloroacetic acid(TCA) and TCEOH concentrations in urine were measured and analyzed in a total of 1,033 residents around Camp Carroll. TCA and TCEOH are metabolites of TCE and PCE, respectively. The information on demographic characteristics and exposure variables in relation to underground water were obtained through a questionnaire completed by the subjects.

Results: TCE, PCE and TCEOH concentrations were not detected in blood. Detection rates of TCA and TCEOH concentrations in urine were 98.5% and 36.6%, respectively. Creatinine-corrected average TCA and TCEOH concentrations were 12.23 ± 23.81 $\mu\text{g/g}$ and 0.66 ± 4.31 $\mu\text{g/g}$, respectively. A significant difference was not shown between the drinking group and no drinking group for underground water, which was assumed as a potential route of exposure to TCE and PCE through the consumption of ground water. However, females drinking ground water showed a significantly higher mean level of TCA in urine than did males. There was no significant difference according to drinking ground water as a potential source of exposure to TCE and PCE in residents around Camp Carroll.

Conclusions: Considering the statistical analysis of factors affecting exposure to TCE and PCE in ground water along with previous reports, TCA in urine as exposure to TCE and PCE might not be appropriate because it is found in chlorinated drinking water. Therefore, TCA concentration in urine may be the result of drinking of chlorinated water.

Key words: biomonitoring, exposure, groundwater, perchloroethylene, trichloroethylene

*Corresponding author: Wonho Yang, Tel: +82-53-850-3739, E-mail: whyang@cu.ac.kr

Department of Occupational Health, Catholic University of Daegu. Hayang-ro, Hayang-eup, Gyeongsan-si, Gyeongbuk 712-012

Received: August 10, 2015, Revised: March 8, 2016, Accepted: March 20, 2016

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.

I. 서 론

2011년 5월 경북 칠곡군 왜관읍에 위치한 미군기지 캠프 캐럴(Camp Carroll)에서 고엽제 매립 의혹을 처음 제기한 주한 미군 전역자인 스티브 하우스 씨의 증언에 따라 환경오염에 따른 지역주민의 건강영향 논란이 야기 되었다(Yang et al., 2012). 이에 한미 양국은 공동조사단을 구성해 캠프 캐럴 내외부의 지하수와 토양 조사를 수행하는 등 고엽제 존재와 지역주민 건강영향 연구를 수행하였다. 지하수와 토양의 고엽제를 포함한 유해물질 측정 과정에서 기지 내 41구역의 trichloroethylene (TCE)과 perchloroethylene(PCE)의 농도가 각각 0.002~2.744 mg/L, 0.114~9.592 mg/L가 검출되었으며, 기지 외부의 지하수에서도 TCE와 PCE가 0.0006~0.2221 mg/L가 검출되어 지하수 수질기준을 초과하는 것으로 보고되었다(ROK-US Joint Investigation Team, 2012). 그동안 미군기지 주변의 TCE 등의 지하수 오염과 발생원이 미군기지로 지목되어 논란이 되어 왔으며, 지역주민의 지하수 음용에 따른 건강영향도 주요 관심사 이었다. 군부대에 의한 지하수 오염을 포함한 환경문제는 미국에서도 보고되고 있으며, 국내에서도 일부 보고되고 있다(Kyonggi Research Institute, 2001; Clausen et al., 2004).

TCE는 달콤한 냄새를 풍기는 무색 투명한 액체로써 사업장에서 금속기계 부품의 탈유지 세정제, 금속 표면의 건조, 섬유공업에서의 세척과 염색, 일반 용해제, 라커의 희석제, 유리나 과학기구의 세척제 및 피혁의 지방 제거제 등으로 사용되는 유기용제이다. TCE의 작업장 노출기준은 미국 100 ppm, 한국 50 ppm과 단시간 노출기준(STEL)은 200 ppm이다. TCE는 주로 증기상태로 확산되어 호흡기 또는 피부를 통해 체내에 흡수되며, 흡수된 TCE는 혈액을 따라 유사 지방질이 많은 중추 신경계에 작용하여 두통, 현기증 등이 나타나고 심하면 기억력 감퇴, 정서불안 등의 신경계 증상과 간이나 신장에 영구적 장애를 초래할 수 있다(EPA, 2011). PCE는 TCE와 비슷하게 세정제로 산업장에서 널리 사용되고 있으며, 특히 구미지역에서는 오래 전부터 세탁소에서 많이 사용되고 있다. PCE는 중추신경계 억제와 간 손상을 유발하며 만성적으로 노출되었을 때 말초신경증상을 일으키는 물질로 알려져 있다(EPA, 2008).

TCE는 호흡기나 위장관을 통하여 빠르게 흡수되며, 간의 microsome에 있는 ytochrome P450에 의해서 chloral hydrate(CH)로 대사되며 이는 산화되어 trichloroacetic acid(TCA), dichloroaceticacid(DCA)로 되거나, trichloroethanol(TCEOH)로 환원되어 소변을 통해 배설되며 이러한 대사물이 TCE의 독성에 중요한 역할을 하는 것으로 알려져 있다(Choi et al., 2002). 국내에서 보고된 산업단지 주변 지역주민의 TCE 노출에 따른 건강위해도 평가에서 발암위해도는 $1.4 \times 10^{-5} \sim 1.97 \times 10^{-5}$ 을 나타내었고, 비발암위해도로서 위험값(hazard index)은 1.71을 나타냈다(Sin & Byeon, 2012). 한편, 국내 오염우려지역에 설치된 781개소의 지하수 수질측정망에서 2007년까지 약 10여 년간 결과에 따르면 TCE는 검출된 시료의 비율 10.23%와 검출시료의 평균 농도 0.107 mg/L, 그리고 PCE는 검출된 시료의 비율 3.15%와 검출시료의 평균 농도 1.147 mg/L을 나타내어 검출되는 경우에 한정한 경우 수질기준(생활용)을 초과하는 것으로 보고되고 있다(Kim et al., 2010).

캠프 캐럴은 미군기지 중 아시아에서 가장 큰 군수 시설이며 보급(비정상적 오펜수 시설 운영, 유류저장 시설), 정비(세척수), 수송(세차장, 유수분리기), 기타(사진, 인쇄 등) 작업 과정에서 지하수 오염을 야기할 수 있는 것으로 생각한다. 휘발성유기화합물의 생체 반감기를 고려할 때 지하수 음용에 따른 노출을 생체시료로 평가하는 것은 문제점이 있지만, 왜관은 수도물이 공급되지 않는 지역이 있으며 식당, 학교, 공공용수 등에서 지하수를 광범위하게 사용하고 있기 때문에 주민들은 집에서 지하수를 음용하지 않더라도 다른 곳에서 지하수를 음용할 가능성이 있다(Fish et al., 1998). 본 연구에서는 휘발성 유기화합물 중 TCE와 PCE가 미군기지 캠프 캐럴에서 발생되어 지하수를 통하여 지역주민에 노출된 것으로 가정하였다. 따라서 인근 주민의 혈액 및 요에서 TCE와 PCE, TCEOH를 측정하였고, TCE와 PCE의 생체 대사체인 TCA와 TCEOH를 측정 분석하여 노출을 평가하고자 하였다.

II. 연구방법

1. 연구대상

캠프 캐럴 내 고엽제 매립 추정 지역에 인접한 칠

곡군 왜관읍의 석전1리, 석전10리, 매원3리, 왜관9리, 왜관10리, 왜관11리, 왜관18리, 아곡리 등 8개리 주민을 대상으로 하였다. 이 연구의 대상물질인 TCE와 PCE는 발생원에서 지하수를 통하여 지역주민에 노출된 것으로 가정하여, 지역별, 지하수 음용기간, 성별, 연령, 기지에서 거리 순으로 층화하여 무작위 추출하였다. TCE와 PCE의 생체시료는 혈중 TCE, PCE, TCEOH와 요중 대사체인 TCA와 TCEOH를 고려하였다(US ATSDR, 1997). 생체시료 대상자는 칠곡군 왜관읍 8개리 전 주민 2,519세대, 6,589명 중 1,033명이었으며, 요중 TCA 및 TCEOH의 농도는 크레아티닌 보정 가능 범위 0.3~3 g/L을 고려하여 최종 952명, 혈액 시료는 혈액 검체를 채취하고 분석이 가능하였던 983명을 대상으로 하였고, 두 개의 시료를 모두 채취한 대상자는 907명이었다. 생체시료의 검출한계 이하 농도는 검출한계(LOD)를 2(LOD/2)로 나누어 적용하였다. 생체시료와 동시에 인구학적 특성 및 지하수 음용 여부에 대한 것은 설문지를 이용하였다. 이 연구는 동국대학교경주병원 임상시험위원회 심의를 통과하였고(과제번호 경임 12-6, 심의일 2012년 2월 6일), 연구 참여자로부터 사전 동의를 받아 시행하였다.

2. 생체시료 채취 및 분석

1) 검사 항목

검사 항목은 총 5가지로 혈중 TCE, PCE, TCEOH, 요중 TCA, TCEOH 이었다. 분석대상자 1,033명에서 요중 휘발성 유기화합물 대상자는 소변검체를 채취하고 검사 결과치에 대한 크레아티닌 보정이 가능하

였던 952명에 대하여 통계분석을 실시하였다.

2) 혈중 TCE, PCE, TCEOH 분석

혈액 시료는 검사 장소에서 혈액 채취를 실시하였으며, 연령이 어린 대상자는 보호자가 원하지 않으면 혈액 채취를 실시하지 않았다. 혈액 채취는 대상자의 정맥혈을 Ethylenediaminetetraacetic(EDTA)으로 미리 처리한 튜브와 일회용 주사기를 사용하여 혈액 용기의 90%이상 채취하였고, 바로 4℃(2-8℃)에서 보관하였다.

검량선용 표준용액은 TCE, PCE, TEOH를 각각 0.2, 0.2, 10 g을 분취하여 100 mL 용량 플라스크에 옮기고 MeOH로 100 mL 표선에 맞추어 각각 2,000, 2,000, 100,000 mg/L 표준원액을 조제하였다. 이 표준원액을 각각 0.5, 0.5, 10 mL씩 취하여 100 mL 용량 플라스크에 옮기고 탈이온수로 희석하여 각각 10, 10, 10,000 mg/L 1차 표준용액을 만든 후 TCE, PCE는 25~500 µg/L, TCEOH는 25,000~500,000 µg/L의 범위 내에서 2차 표준용액을 조제하였다. 최종 표준용액은 Pooled blood에 1차 표준용액을 농도-시료량의 1%(10 µL)에 해당되는 양을 주입하여 TCE, PCE는 0.25~5 µg/L, TCEOH는 ~0.25~5 mg/L의 농도 범위로 조제하였다. 내부표준물질은 Florobenzene 1,000 mg/L 용액 0.1 mL을 100 mL 용량플라스크에 넣고 MeOH로 녹인 다음 총량을 맞춘 후 이 용액을 1 mg/L in MeOH의 내부표준원액으로 조제하였으며, 사용 시 100 µg/L로 희석하여 사용하였다(NIER, 2012).

분석원리는 TCE, PCE, TCEOH에 노출된 대상자의 혈액 내에서 TCE, PCE, TCEOH를 헤드스페이스 가스

Table 1. Analytical condition of trichloroethylene, perchloroethylene, and trichloroethanol levels in blood

	Condition	
Column	Agilent 624(30 m, 0.25 mm, 250 µm)	
Injector temp.	150℃	
Carrier gas	He, (Headspace on-column)	
Oven temperature	50℃, Hold 4 min 10.0℃/min to 150℃, hold 4.35 min	
MS	Source temp. 250℃, Transfer line temp 250℃ Ionization mode : EI 70 eV	
Headspace	- Needle : 140℃ - Carrier : 30 psi - Transfer : 150℃ - Pressure : 1.5 min	- Vial : 30 psi - Column : 10 psi - Termo. : 15 min - Oven : 70℃

크로마토그래프 질량분석기{Clarus 600 Gas Chromatograph-Mass Spectrometer(GC-MS)/Perkin Elmer}로 검출하는 방법으로, 혈액에 있는 휘발성유기물을 가온하여 기상의 일정량을 가스크로마토그래프/질량분석기에 주입 및 분석하는 방법이다. 시료 전처리와 기기조건은 Table 1에 나타내었다. 검출한계(MDL)는 표준물질의 signal과 noise 비가 3(signal/noise=3/1)에 해당되는 농도를 계산하여 평가하였을 때, TCE 0.085 µg/L, PCE 0.088 µg/L, TCEOH 0.056 mg/L을 나타내었다(Dehen et al., 2000).

3) 요중 TCA, TCEOH 분석

소변 시료는 검사 장소에서 밀봉이 가능한 소변 채취 컵을 대상자들에게 지급하여 자신의 소변을 담아오도록 하였으며, 최소 10 mL 이상 채취하였다. 시료 채취 후 용기는 즉시 밀봉하여 4°C(2-8°C)에서 보관하였다.

검량선용 표준용액은 TCA, TEOH를 각각 0.1 g씩을 분취하여 100 mL 용량 플라스크에 옮기고 탈이온수로 100 mL 표선에 맞추어 각각 0.1 g/L 표준원액을 조제하였다. 이 표준원액을 각각 1 mL씩 취하여 100 mL 용량플라스크에 옮기고 탈이온수로 희석하여 각각 10 mg/L 1차 표준용액을 만든 후 1 mL씩 분취하여 TCA는 37.5~600 µg/L, TCEOH는 12.5~200 µg/L의 범위 내에서 최종 표준용액을 조제하였다. 내부표준물질은 1,2-Dichlorobenzene 0.01 g을 100 mL 용량플라스크에 넣고 hexane 총량을 맞추고 이 용액을 100 mg/L in hexane의 내부표준원액으로 조제하였으며, 사용 시 200 µg/L로 희석하여 사용하였다(NIER, 2012).

분석원리는 소변으로 배설되는 TCE의 대사산물인 TCA, TCEOH를 가스크로마토그래프 전자포획검출기{Clarus 600 Gas Chromatograph-Electron Capture Detector(GC-ECD)/Perkin Elmer}로 검출하는 방법이다. 소변을 헥산(hexane)으로 추출, 그리고 TCA, TCE 함유된 시료를 GC-ECD에 주입하여 분석하였다. 시료 전처리와 기기조건은 Table 2에 나타내었다. 검출한계는 표준물질의 signal과 noise 비율이 3에 해당되는 농도를 계산하여 평가하였을 때, TCA 0.556 µg/L, TCEOH 0.159 µg/L을 나타내었다.

크레아티닌의 측정은 Jaffe 반응법을 사용하였다.

Table 2. Analytical condition of trichloroacetic acid and trichloroethanol levels in urine

	Condition
Column	Agilent innowax(30 m, 0.25 mm, 250 µm)
Injector temp.	250°C
Carrier gas	N ₂ , 1mL/min, constant flow
Split/splitless	Splitless
Injection volume	1 µL
Oven temperature	60°C, hold 2 min 20.0°C/min to 130°C, hold 2 min 40.0°C/min to 230°C, hold 2 min
Detector	ECD 300°C N ₂ , 40 mL/min

Jaffe 반응법은 크레아티닌 농도와 비례하여 형성되는 크레아티닌-피크레이트 복합체를 특정 파장에서 측정하는 방법으로 비교적 간단하고, 검사가 간편하며, 비용이 저렴하여 일반적으로 많이 이용되고 있다(Ohira et al., 2009)

3. 통계분석

통계분석에는 SPSS 12.0(IBM Company, USA)을 사용하였다. 생체시료 농도는 정규성 검정(Kolmogorov-Smirnov test)을 실시하였고, 평균 및 표준표차를 산출하였다. 지하수 음용여부, 성별, 흡연력에 따라 차이가 있는지를 보기 위해 각각의 변수별로 구분하여 평균차이를 검정하였다. 생체시료 농도와 노출요인 간의 상관성을 분석하기 위해, 독립변수를 성별, 연령, 건물형태, 흡연, 왜관 거주기간, 지하수 음용 기간, 기지에서 거리, 지난 7일 동안 지하수 음용 여부로 하고, 종속변수를 요중 TCA, TCEOH 농도로 다중회귀분석을 하였다.

III. 연구 결과

1. 일반적 특성

조사 대상자의 일반적 특성을 Table 3에 나타내었다. 거주 지역은 왜관 9리(35.5%)가 가장 많았고 매원 3리(3.7%)가 가장 적었으며, 남성(43.9%)보다는 여성(56%)이 많았다. 연령대는 40대~70대(67.1%)에 많이 분포하고 있었고, 직장인이 64.0%로 조사되었으며, 공동주택 거주자 보다 단독주택(59.1%) 거주자

Table 3. General characteristics of participants in this study (N=1,033)

	Variable	N (%)
Region	Maewon-3ri,	38 (3.7)
	Seokieon-10ri	93 (9.0)
	Seokieon-1ri	77 (7.5)
	Agok-ri	147 (14.2)
	Waegwan-10ri	131 (12.7)
	Waegwan-11ri	70 (6.8)
	Waegwan-18ri	108 (10.5)
	Waegwan-9ri	367 (35.5)
Gender	Male	453 (43.9)
	Female	578 (56.0)
Age(years)	<10	36 (3.5)
	10~19	95 (9.2)
	20~29	58 (5.6)
	30~39	92 (8.9)
	40~49	136 (13.2)
	50~59	143 (13.8)
	60~69	167 (16.2)
	70~79	247 (23.9)
	80~99	54 (5.2)
Occupation	≥90	3 (0.3)
	No	194 (18.8)
	Housewife	178 (17.2)
Residence type	Yes	661 (64.0)
	Apartment	422 (40.9)
Smoking	Detached house	611 (59.1)
	No	860 (83.3)
Length of residence(years) in Waegwan	Yes	170 (16.5)
	<10	248 (24.0)
	10≤~<20	163 (15.8)
	20≤~<30	108 (10.5)
	30≤~<40	144 (13.9)
	40≤~<50	152 (14.7)
	50≤~<60	101 (9.8)
	60≤~<70	58 (5.6)
	70≤~<80	42 (4.1)
	≥80	15 (1.5)
Drinking period of underground water(years) in present residence	<10	526 (50.9)
	10≤~<20	184 (17.8)
	20≤~<30	94 (9.1)
	30≤~<40	97 (9.4)
	40≤~<50	56 (5.4)
	50≤~<60	43 (4.2)
	60≤~<70	14 (1.4)
	70≤~<80	13 (1.3)
	≥80	4 (0.4)

Drinking period of underground water(years) during Waegwan residence	<10	408 (39.5)
	10≤~<20	194 (18.8)
	20≤~<30	109 (10.6)
	30≤~<40	140 (13.6)
	40≤~<50	78 (7.6)
	50≤~<60	58 (5.6)
	60≤~<70	22 (2.1)
	70≤~<80	16 (1.5)
Distance(m) from Camp Carroll to home	≥80	6 (0.6)
	<500	53 (5.1)
	500≤~<1000	648 (62.7)
	1000≤~<1500	282 (27.3)
	1500≤~<2000	14 (1.4)
	2000≤~<2500	28 (2.7)
	≥2500	6 (0.6)

가 더 많았다. 비흡연자는 83.3%로 대부분을 차지하였고, 왜관 거주 기간은 9년 이하(24.0%)가 가장 많았다. 현 거주지에서의 지하수 음용 기간은 20년 미만이 68.7%이었고, 왜관읍 내에 거주하는 동안의 지하수 음용 기간은 39.5%가 10년 미만으로 가장 많았으며, 대상자의 절반 이상이 20년 미만이었다(58.3%). 캠프 캐럴에서 주택까지의 거리는 95.1%가 반경 1500 m 미만이었다.

2. 생체시료

휘발성 유기화합물 생체시료 대상자 983명의 혈액 중 TCE, PCE, TCEOH의 검출률은 0%이었다. 요중 휘발성 유기화합물 농도는 크레아티닌(creatinine) 값이 0.3~3 g/L 범위를 벗어난 경우, 극 고농도 등을 제외한 휘발성 유기화합물의 생체시료 최종 분석 대상자 952명의 요중 TCA와 TCEOH 검출률은 각각 98.5%와 36.6%이었다. 요중 TCA 및 TCEOH의 농도 값은 정규성을 나타내지 않았다($p<0.05$). 휘발성 유기화합물의 생체시료 대상자 중 극 고농도를 나타낸 2명은 평균 및 표준표차에서 제외하였으며, 범위 및 분위수에서는 포함시켰다(Table 4).

휘발성 유기화합물 생체시료 대상자에 대해 지하수 음용(노출), 지하수 비음용(비노출)으로 구분하여 요중 TCA 및 TCEOH 농도 값을 비교하였다(Table 5). 현 거주지에서 지하수를 음용한 섭취군과 지하수를 음용하지 않은 비섭취군의 TCA 및 TCEOH 농도는 유의한 차이를 나타내지 않았다. 휘발성 유기화합

Table 4. Concentrations($\mu\text{g/g-crea}$) of trichloroacetic acid and trichloroethanol in urine

Urine	N	M(SD) (95% CI) GM(GSD)	Range	Percentiles		
				25th	50th	75th
TCA	952	12.23(23.81) (10.71~13.74) 8.72(2.03)	0.28-12068.21	6.07	8.65	12.24
TCEOH	952	0.66(4.31) (0.38~0.93) 0.15(3.13)	0.06-17316.60	0.08	0.08	0.25

Table 5. Concentrations($\mu\text{g/g-crea}$) of trichloroacetic acid and trichloroethanol in urine according to drinking of underground water, gender and smoking

Parameter	Urine		N	M \pm SD (95% CI)	Range	p	Percentiles		
							25th	50th	75th
Drinking of underground water	TCA	No	309	12.51 \pm 23.32 (9.90~15.12)	0.28~2257.03	0.878	6.08	8.65	12.19
		Yes	643	12.09 \pm 24.07 (9.16~15.44)	0.28~12068.21		6.07	8.65	12.29
	TCEOH	No	309	0.69 \pm 3.78 (0.27~1.12)	0.07~1131.25	0.864	0.08	0.08	0.24
		Yes	643	0.64 \pm 4.54 (0.29~0.99)	0.06~17316.60		0.08	0.08	0.25
Drinking of underground water during past 7 days	TCA	No	855	12.30 \pm 24.90 (10.63~13.98)	0.28-12068.21	0.629	6.08	8.60	12.20
		Yes	97	11.54 \pm 10.13 (9.50~13.58)	0.28~56.02		5.45	9.00	13.20
	TCEOH	No	855	0.69 \pm 4.54 (0.38~0.99)	0.07~17316.60	0.102	0.08	0.08	0.24
		Yes	97	0.39 \pm 0.71 (0.25~0.53)	0.06~4.45		0.08	0.08	0.33
Gender	TCA	Male	411	10.78 \pm 22.30 (8.62~12.94)	0.28~2257.03	0.014	5.91	8.13	11.24
		Female	541	13.33 \pm 24.87 (11.23~15.43)	0.28~12068.21		6.19	8.98	12.95
	TCEOH	Male	411	0.43 \pm 1.72 (0.27~0.60)	0.06~1131.25	0.821	0.08	0.08	0.25
		Female	541	0.83 \pm 5.51 (0.36~1.29)	0.07~17316.60		0.08	0.08	0.25
Smoking	TCA	No	799	11.84 \pm 20.75 (10.40~13.29)	0.28~12068.21	0.023	5.90	8.55	12.10
		Yes	152	14.26 \pm 35.92 (8.51~20.02)	0.28~2257.03		6.93	9.35	13.89
	TCEOH	No	799	0.68 \pm 4.58 (0.36~1.00)	0.06~17316.60	0.847	0.08	0.08	0.25
		Yes	152	0.53 \pm 2.41 (0.15~0.92)	0.07~1131.25		0.08	0.08	0.20

물 생체시료 대상자에 대해 왜관 거주 동안 지하수를 음용한 섭취군과 지하수를 음용하지 않은 비섭취군의 TCA 및 TCEOH의 농도는 유의한 차이를 나타

내지 않았다.

지난 7일 동안 지하수를 음용하였다고 답한 대상자와 지하수를 음용하지 않았다고 답한 대상자의 휘

발성 유기화합물의 TCA 및 TCEOH 농도는 유의한 차이를 나타내지 않았다. 휘발성 유기화합물 생체시료 대상자 952명에 대해 성별로 구분하여 요중 TCA 및 TCEOH의 농도를 비교하였다. TCA의 농도는 여성이 남성보다 유의하게 높은 농도를 나타내었다($p=0.014$). 또한 현 거주지에서의 지하수 음용, 왜관읍 내에 거주하는 동안의 지하수 음용, 지난 7일 동안의 지하수 음용에서도 여성이 남성보다 통계적으로 유의하게 요중 TCA 농도가 높은 것으로 나타났다.

휘발성 유기화합물 생체시료 대상자 951명(분석 대상자 952명 중 1명이 흡연유무 응답이 없음)에서 흡연에 따른 영향을 분석하였다. 951명 중 흡연자는 152명으로, 흡연자가 비흡연자에 비해 요중 TCA의 농도가 유의하게 높은 것으로 분석되었다($p=0.023$).

3. 상관 및 회귀분석

요중 TCA 및 TCEOH는 휘발성 유기화합물 중 음용수 노출에 따른 TCE 및 PCE의 생체시료로 보고되고 있다(Frese et al., 2002; Calafat et al., 2003; Bader et al., 2004).

Figure 1은 휘발성 유기화합물 생체시료 대상자의

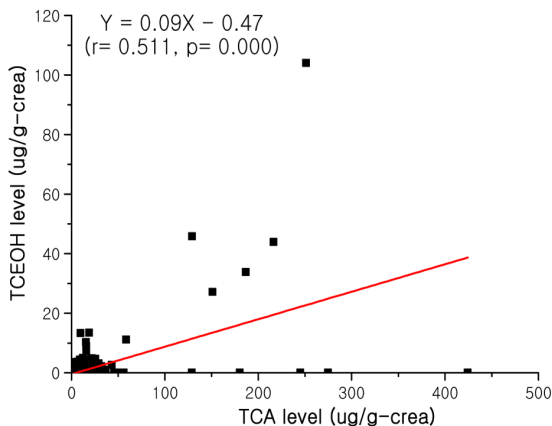


Fig. 1. Relationship between trichloroacetic acid and trichloroethanol concentrations in urine

TCA 및 TCEOH의 상관성 분석 결과이다. 전체 대상자 952명의 요 중 TCA와 TCEOH 및 현 거주지에서 지하수를 음용하고 있는 643명의 요 중 TCA와 TCEOH 사이에는 각각 통계적으로 유의한 상관성을 나타내었다($p=0.000$).

휘발성 유기화합물 생체시료 대상자인 952명에 대해 음용 기간, 거주기간, 거리에 따른 요중 TCA 및 TCEOH 농도의 회귀분석을 하였다. 회귀분석에 적용되는 TCA 및 TCEOH의 농도값은 자연로그(ln)를 적용하였다. 현 거주지에서의 지하수 음용 기간 및 왜관읍 내에 거주하는 동안의 지하수 음용 기간 모두에서 증가에 따른 요중 TCA 및 TCEOH의 농도는 유의성을 나타내지 않았다.

독립변수를 성별, 연령, 건물형태, 흡연, 왜관 거주 기간, 현 거주지에서의 지하수 음용 기간, 왜관읍 내에 거주하는 동안의 지하수 음용 기간, 기지에서의 거리, 지난 7일 동안의 지하수 음용으로 하고, 종속변수를 요중 TCA, TCEOH 농도로 다중회귀분석을 하였다. 요중 TCA 농도에 영향을 주는 요인은 여성(성별)과 흡연이었으며($p=0.000$), 흡연의 요중 TCA의 설명력은 2.1%($p=0.000$) 이었다. 요중 TCEOH 농도에 영향을 주는 요인은 연령이었다($p=0.000$).

IV. 고 찰

이 연구는 TCE와 PCE의 발생원으로 미군기지인 캠프 캐럴, 지하수 노출경로와 지역주민의 지하수 음용에 따른 노출을 가정하였다. 혈액에서 측정된 TCE와 PCE는 불검출 되어, 인체 내로 유입된 TCE 및 PCE는 대부분 대사체화 된 것으로 생각한다. TCE는 생체내에 흡수되면 주로 간에서 대사되며, 대부분 TCEOH와 TCA로 변환되어 소변으로 배출된다(WHO, 1985). 흰쥐를 대상으로 TCE의 대사에 관한 국내의 한 연구 결과에서 경구 투여량에 따라 다소 차이는 있지만 투여 후 대략 1시간~4시간 사이에 혈

Table 6. Factors affecting trichloroacetic acid and trichloroethanol levels by multiple regression analysis

Dependent variable	Independent variable	Regression coefficient	Partial explanation	Model explanation	p
TCA	Female	0.046	0.8%	0.8%	0.000
	Smoker	0.062	1.3%	2.1%	0.000
TCEOH	Age	0.006	1.4%	1.4%	0.000

중 TCE 농도가 최고조에 달하며, 12시간 내에 GC의 검출한계 이하로 나타났다(Lee et al., 1993).

생체시료 측정자 극 고농도를 나타내어 제외된 경우 다양한 원인에 의해 나타난 결과일 가능성이 있다. 분석 오류의 가능성도 있고, 노출되기 전 어떠한 약물을 복용한 후일 수도 있다. 흡연, 해열제, 진통제, 항히스타민제, 수면제 등의 약물에 노출된 후 측정하였을 경우 약물에 포함된 특정 성분으로 인해 대사에 영향을 주었을 가능성이 있다(Lee et al., 1993).

지하수 음용 여부에 따른 요중 TCE 및 PCE의 농도는 유의한 차이를 나타내지 않았으며, 시료채취 당시를 기준으로 7일 동안의 지하수 음용 여부도 유의한 농도 차이를 나타내지 않았다. 이것은 지하수 음용에 따른 TCE 및 PCE의 노출이 없거나 매우 적었을 것으로 판단할 수 있다. 반면 여성의 요중 TCE 및 PCE 농도는 남성과 비교하여 유의하게 높았다. 이것은 성별에 따라 TCE와 PCE가 생체 내에서 다른 대사를 보일 수 있으며(McDonald & Wertz, 2007), Calafat et al.(2002)의 연구에서도 여성이 남성보다 다소 높은 것으로 보고한 결과와 비슷한 양상을 나타내었다.

한편 요중 TCA는 염소처리 된 수돗물의 음용에서도 노출될 수 있기 때문에, 이 연구에서 지하수 음용에 따른 TCE 및 PCE의 직접적 노출지표로 고려될 수 없을 가능성이 있다(Muralidhara & Bruckner, 1999; Tomicic et al., 2011). 염소처리 부산물 중 가장 중요한 것은 사람에게 발암성 물질인 트리할로메탄(trihalomethanes, THMs)이 생성되는 것이다. 그 다음으로 중요한 부산물은 haloacetic acid(HAAs)와 haloacetoneitriles(HANs)이다. 이 중 TCA는 HAAs에 속하며 동물 발암 가능물질로 분류된다.

생체시료 대상자 952명의 요중 TCA 및 TCEOH의 농도 수준 정도를 비교하기 위해 보고된 주요 문헌을 고찰하였다. 근로자를 대상으로 하는 TCA의 작업환경 허용 기준은 20 mg/L urine(BLV, ACGIH)이며, 휘발성 유기화합물을 이용한 프린팅 공장 근로자의 요 중 TCA의 농도는 0.4~57.7 mg/g-crea로 보고되고 있다(Imbriani et al., 2001). 왜관지역 주민의 TCA 농도 수준은 중국인과 비슷한 수준(13.4 μg/g-crea)을 나타냈다(Zhou et al., 2012).

반면 미국인에 비해서는 다소 높았고, 일본 대학생

에 비해서는 낮은 값을 나타내었다(Tanaka & Ikeda, 1968; Calafat et al., 2003). 음용수에서 염소처리는 1900년대 초부터 살균목적으로 사용되었으며(Freses et al., 2002), 국내 4대강(한강, 낙동강, 영산강, 금강)과 제주에서 보고된 326개 측정점에서 TCA의 농도는 5.77 μg/L이었다(Lee et al., 2001). 하지만 국내에서 요중 TCA의 농도 보고 사례는 없었다. 따라서 간접적인 국외 문헌을 고려할 때 생체시료 참여자들의 요중 TCA 농도는 수돗물 등 염소처리된 음용수나 생활용수에 따른 노출로 추정할 수 있다. 따라서 이 연구의 결과를 고려할 때 일반환경에서 지하수 음용에 따른 TCE 및 PCE의 생체시료를 이용한 노출평가는 수돗물 염소처리 과정에서 발생하는 부산물의 노출을 반드시 고려해야 편의(bias)를 감소시킬 수 있음을 제시한다. 또한, 이 연구에서는 연구 대상지역의 지하수에 대한 특성을 고려할 수 없었다. 예를 들어 매립된 장소로부터 실제 대상지역 주민들이 사용하는 지하수 관정에서의 농도, 실제 사용하는 음용수에서의 농도, 지하수 관정까지의 유동 거리, 유동 방향, 유동 속도, 생분해 등과 같은 요인들에 대한 조사가 함께 이루어졌다면 고염제 매립으로 인한 지하수 오염에 따른 대상지역 주민들의 노출을 설명하는데 있어 뒷받침이 되었을 것으로 생각된다.

V. 결 론

휘발성 유기화합물 생체시료 대상자 중 혈액 검사 대상자 983명의 혈액 중 TCE, PCE, TCEOH의 검출률은 0%이었으며, 요중 검사 대상자 952명의 TCA와 TCEOH의 검출률은 각각 98.5%와 36.6%이었다. 지하수의 휘발성 유기화합물 농도 기준 초과 등 지하수 음용에 따른 노출은 충분히 가능하나, 지하수 음용 여부에 따른 생체내 TCA 및 TCEOH 농도의 유의한 차이는 없었다. 이것은 요중 TCA 농도가 염소처리 된 수돗물의 음용에서도 노출될 수 있기 때문에 TCE 및 PCE의 직접적 노출지표로 고려될 수 없을 것으로 판단한다. 따라서 일반환경에서 TCE 및 PCE의 생체시료로서 TCA 및 TCEOH를 측정하는 것은 수돗물 음용에 따른 부산물이 혼란변수로 작용할 수 있기 때문에 노출평가로 적절하지 않을 수 있음을 나타낸다. 이 연구에서 TCA의 농도 변이와 국

내외 보고된 결과를 고려할 때 지하수 음용에 따른 노출보단 수돗물 음용에 따른 노출로 평가할 수 있었다.

References

- Bader EL, Hrudey SE, Froese KL. Urinary excretion half life of trichloroacetic acid as a biomarker of exposure to chlorinated drinking water disinfection by-products. *Occup Environ Med* 2004;61:715-716
- Calafat AM, Kuklennyik Z, Caudill SP, Ashley DL. Urinary levels of trichloroacetic acid, a disinfection by-product in chlorinated drinking water in a human reference population. *Environmental Health Perspectives*, 2003; 111:151-154.
- Choi B, Park J, Hong Y. The effects of diethyldithiocarbamate on the metabolism and hepatotoxicity of trichloroethylene. *Korean J Occup Environ Med*, 2002;14(3):257-269.
- Clausen J, Robb J, Curry D, Korte N. A case study of contaminants on military ranges: Camp Edwards, Massachusetts, USA. *Environmental Pollution*, 2004; 129:13-21.
- Dehen B, Humbert L, Devisme L, Stievenart M, Mathieu D et al. Tetrachloroethylene and trichloroethylene fatality: case report and simple headspace SPME-capillary gas chromatographic determination in tissues. *Journal of Analytical Toxicology*, 2000;24:22-26
- EPA. Toxicological review of perchloroethylene, 2008
- EPA. Toxicological review of trichloroethylene, 2011
- Fish JW, Mahle D, Abbas R. A human physiologically based pharmacokinetic model for trichloroethylene and its metabolites, trichloroacetic acid and free trichloroethanol. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 1998;152:339-359
- Freses KL, Sinclair ML, Hrudey SE. Trichloroacetic acid as a biomarker of exposure to disinfection by-products in drinking water: a human exposure trial in Adelaide, Australia. *Environmental Health Perspective*, 2002; 110(7):679-687
- Imbriani M, Niu Q, Negri S, Chittori S. Trichloroethylene in urine as biological exposure index. *Industrial Health*, 2001;39:225-230
- Kim G, Choi D, Yoon P, Kim K. Trends of groundwater quality in the areas with a high possibility of pollution. *Korean Geo-Environmental Society*, 2010;11:5-16
- Kyonggi Research Institute. Problems and policies of military environment management in the Northern region of Kyonggi province, 2001
- Lee KJ, Kim BH, Hong JE, Pyo HS, Park S et al. A study on the distribution of chlorination by-products(CBPs) in treated water in Korea. *Water Res*, 2001;35(12): 2861-2872
- Lee KJ, Roh SH, Kim CN, Cho MH, Cha BS et al. Effects of ethanol and phenobarbital on metabolism of trichloroethylene in rats. *The Korea Journal of Occupational Medicine*, 1993;5:76-87
- McDonald GJ, Wertz WE. PCE, TCE and TCA vapors in subslab soil gas and indoor air: a case study in upstate New York. *Ground Water Monitoring& Remediation*, 2007;27: 86-92
- Muralidhara S, Bruckner JV. Simple method for rapid measurement of trichloroethylene and its major metabolites in biological samples. *Journal of Chromatography B*, 1999;732: 145-153
- National Institute of Environmental Research, Research to standardize analysis of environmental pollutants in biological samples. 2012
- Ohira SI, Kirk AB, Dasgupta PK. Automated measurement of urinary creatinine by multichannel kinetic spectrophotometry. *Analytical Biochemistry*, 2009; 384:238-244
- ROK-US Joint Investigation Team Report, 2012
- Sin S, Byeon SH. Human health risk assessment of trichloroethylene from industrial complex A. *Official Journal of Korean Society of Toxicology*, 2012; 28:173-178
- Tanaka S, Ikeda M. A method for determination of trichloroethanol and trichloroacetic acid in urine. *Brit J Industry Med*, 1968;25:214-219
- Tomicic C, Berode M, Oppliger A, Castella V, Leyvraz F et al. Sex differences in urinary levels of several biological indicators of exposure: a human volunteer study. *Toxicology Letters*, 2011;202:218-225
- US ATSDR. Toxicological profile for trichloroethylene, 1997
- WHO. Environmental health criteria 50. trichloroethylene, Geneva, 1985:11-29
- Yang W, Hong G, Kim GB. Review of public health aspects of exposure to agent orange. *J Environ Health Sci*, 2012;38(3):175-183
- Zhou WS, Xu L, Xie SH, Li YL, Li L et al. Decreased birth weight in relation to maternal urinary trichloroacetic acid levels. *Science of the Total Environment*, 2012; 416:105-110