

## 타이어 화재 대응 소방관들의 휘발성유기화합물 노출 평가

김 원\* · 최인자 · 조영환 · 정혜영 · 권지운<sup>1</sup> · 이소연<sup>1</sup>

노동환경건강연구소, <sup>1</sup>국립소방연구원

## Firefighters' Exposure to Volatile Organic Compounds in Tyre Fire

Won Kim\* · Inja Choi · Young-Hwan Cho · Hye-young Jung · Jiwoon Kwon<sup>1</sup> · So-Yun Lee<sup>1</sup>

Wonjin Institute for Occupational and Environmental Health

<sup>1</sup>National Fire Research Institute of Korea

### ABSTRACT

**Objectives:** Firefighters could be exposed to a range of toxic chemicals during firefighting. When tyre burns, various toxic chemicals including volatile organic compounds(VOCs) could be emitted. In this study, the researchers assessed the VOC exposure of firefighters during tyre fire suppression through biomonitoring.

**Methods:** There was a big tyre fire on 12 March 2023. Of the responding firefighters, we recruited 14 participants to collect their urine after firefighting. One week later, researchers collected firefighters' urine again right after their off-duty period. We analyzed each metabolite of benzene, toluene, xylene, and styrene in urine and compared their exposure level based on sampling time.

**Results:** The detection rate for metabolite of benzene, toluene, styrene, and xylene in urine sampled at each time was 43%–64%, 100%, 86%–100%, and 100%, respectively. Except for the benzene, metabolite levels measured in urine after firefighting were similar to that from off-duty period. However, the median concentration of benzene metabolite in urine sampled after firefighting was three times higher compared to that from off-duty period(34.2  $\mu\text{g/g}$  crea. and 10.9  $\mu\text{g/g}$  crea., respectively.) The estimated airborne concentration of benzene calculated from metabolite level in urine was 0.16 ppm, which exceeded the recommended exposure level set by the National Institute for Occupational Safety and Health.

**Conclusions:** This study shows that firefighters could be exposed to the high level of VOCs including benzene during their firefighting especially at tyre fire. These results could be used as a valuable data to prove firefighters' exposure to hazardous chemicals during their duty.

**Key words:** firefighter, tyre fire, benzene, biomonitoring

### I. 조사개요


2023년 3월 12일 오후 10시에 대전에 소재한 타이어 공장에서 대형 화재가 발생했다. 대응 3단계까지 발령된 화재는 화재 발생 58시간만에 완전히 진화되었다. 일반적인 화재 환경에서도 다양한 유해물질이 발생되지만 타이어가 연소되는 화재에서도 통상의 화재와 마찬


가지로 다양한 유형의 유해물질들이 발생된다. 타이어가 연소할 때 발생하는 유해물질은 타이어의 화학적 조성을 반영하게 된다. 타이어는 백여가지의 물질들로만 들어진다. 무게기준으로 타이어를 구성하는 물질의 50%는 천연 고무 혹은 합성고무이고, 25% 정도는 카본블랙이거나 실리카, 10%는 금속(대부분은 금속 벨트에 사용된 것들), 1%의 황, 1%의 산화아연, 그리고 가

\*Corresponding author: Won Kim, Tel: 02-6213-2012, E-mail: gganna@hanmail.net  
53, Sagajeong-ro 49-gil, Jungnang-gu, Seoul, Korea 02221


Received: October 20, 2023, Revised: November 18, 2023, Accepted: December 7, 2023


 Won Kim <https://orcid.org/0000-0003-1808-6677>

 Young-Hwan Cho <http://orcid.org/0000-0002-8860-6626>

 Jiwoon Kwon <http://orcid.org/0000-0002-5556-7894>

 Inja Choi <http://orcid.org/0000-0002-7847-392X>

 Hye-young Jung <http://orcid.org/0009-0003-3164-4685>

 So-Yun Lee <http://orcid.org/0000-0002-7936-6595>

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.

소재, 가황 촉진제, 가공유(processing oil)와 같은 첨가제가 포함된다(Seidelt et al., 2006).

타이어 연소에서 발생하는 유해물질에 대한 연구는 주로 페타이어의 소각 문제를 다루면서 언급되고 있다. 예를 들어, Tacoma-Pierce County Health Department (TPCHD)에서는 독성과 발생 농도 수준에 입각해서 타이어 화재에서 모니터링되어야 하는 34가지 종류의 주요 유해물질(Tire Fire "Target" Compounds)을 선정해서 보고했다(Adolfson Associates, 1994). 즉, 발암물질로 의심되거나 확정된 물질인지의 여부, 각 물질에 대한 노출 기준(threshold limit value, TLV) 대비 측정된 최고 농도가 33%를 초과하는 경우, 그리고 측정된 각 물질 농도 대비 만성 흡입독성 기준값(reference concentration)과 아만성 흡입독성 기준값의 상대적인 비를 기준으로 평가 대상 물질을 선정했다. 이와 같은 기준으로 선정된 물질들은 휘발성유기화합물(volatile organic compounds, VOCs), 중금속, 다핵방향족탄화수소(polynuclear aromatic hydrocarbons, PAHs), 일산화탄소, 황산, 그리고 황산화물 등이 포함되었다.

미국 환경청(Reisman, 1997)에서는 타이어가 소각될 때 잘 통제된 환경(소각로 등)과 통제되지 않은 개방 연소 환경(open fire)에서 발생하는 유해물질의 종류와 양을 평가해서 보고한 바가 있다. 특히, 개방 연소 환경에서는 통제된 환경에서 발생하는 유해물질에 비해 더욱 유해한 독성을 갖는 물질들이 발생하는 특징이 있었다고 한다. 이러한 유해물질에는 입자상물질, 일산화탄소, 황산화물, 질소산화물, 그리고 VOCs 등이 포함되어 있었다. 또한 PAHs, 다이옥신, 퓨란, 염화수소, 벤젠, 폴리클로리네이티드 바이페닐, 그리고 비소, 카드뮴, 니켈, 아연, 수은, 크롬, 그리고 바나듐과 같은 중금속들이 발생된다고 보고했다. 이렇게 발생한 유해물질들은 소방관뿐만 아니라 인근의 주민들에게 급성독성 뿐만 아니라 만성적인 건강영향을 일으킬 수 있는 독성을 갖고 있다고 평가되는 것들이었다.

Downard et al.(2015)은 2012년 여름 미국의 Iowa시에서 발생한 타이어 화재에서 다양한 유해물질을 측정하고 그 농도 수준을 보고했다. 평가 대상물질들은 일산화탄소, 이산화탄소, 이산화황, 입자상 물질의 입자수 농도, 초미세먼지 (PM<sub>2.5</sub>), 원소 탄소, 그리고 PAHs 등이었다. 그리고 미세먼지(PM<sub>10</sub>) 내에서 타이어 제조에 사용되는 중금속(아연, 납, 철 등)을 분석했다. 다만, 해당 연구에서는 VOCs에 대한 평가는 포함

되어 있지 않았다. 연구 결과에서는 높은 농도의 입자상 물질 등의 농도가 보고되었으나 중금속은 검출되지 않았다. 반면, PAHs에서는 4-5개의 벤젠링을 갖는 종류가 가장 높은 농도로 분석되었고 benzo[b+k]fluoranthene, benzo[e]pyrene, 그리고 chrysene이 가장 많이 검출되었다.

이처럼 타이어가 연소되면 다양한 형태의 유해물질들이 발생할 수 있다. 화재진압에 투입되는 소방관들은 이렇게 발생한 유해물질에 직·간접적으로 노출될 수 있는 위험이 매우 크다. 즉, 화재진압활동을 하면서 유해물질에 노출될 수 있고 진압작업을 보조하는 작업을 하거나 주변에서 대기하면서도 노출될 수 있는 기회가 존재한다. 물론, 잔불정리를 하거나 원인조사를 하는 과정에서도 유해물질에 노출될 기회는 상존한다.

본 연구는 대형 타이어 화재가 발생했을 때 화재진압에 대응하는 소방대원들의 유해물질 노출수준을 평가하기 위해 준비되었다. 갑자기 발생한 대형 화재이므로 측정여재와 개인노출 측정용 펌프를 이용한 평가를 수행하는 것은 불가능했다. 따라서 바이오모니터링을 통해 유해물질의 내부 노출 수준을 확인해 보고자 하였다. 본 연구의 목적은 다음과 같았다.

첫째, 타이어 연소 과정에서 발생가능한 유해물질 중 VOCs를 중심으로 타이어 화재 진압작업을 수행한 소방대원들의 노출 수준을 평가한다.

둘째, 타이어 화재 진압 작업을 통해 노출되는 유해물질 수준이 평상시에 비해 어느 정도 차이 나는지를 평가함으로써 화재 진압작업으로 인한 유해물질 노출 가능성을 평가한다.

## II. 조사방법

### 1. 평가 대상자

대형 타이어공장의 화재진압 참여 소방관들 중에서 ○○소방서에 재직하고 있는 14명의 소방대원들이 본 연구에 참여했다. 이들의 인구학적 특징은 아래 Table 1과 같았다. 평균 연령 41세의 대원들로서 모두 남성이었다. 화재진압에 직접 참여한 대원들(9명)과 지원 역할(5명)을 담당한 대원들로 구성되었다. 4명은 실제로 화재진압 활동에 참여했는지 분명하지 않고 2명은 4시간 정도 화재진압에 참여했다. 나머지 8명의 대원들은 10시간이 넘게 화재진압 등에 참여했다고 조사되었다.

**Table 1.** Demographic characteristics of firefighters in this study

Variable		N*	%
Fire department	○○ Rescue Company	5	35.7
	○○○○ 119 Safety Center	9	64.3
Age(year)	Mean±SD**	41.4±10.3	-
Sex	Male	14	100.0
Duty	Fire suppression	9	64.3
	(Water supply)Support, standing by	5	35.7
	4	2	14.3
Time spent at fireground (hr)	10.5	1	7.1
	11	1	7.1
	12	2	14.3
	13	4	28.6
	Unknown	4	28.6

\*N : Number of samples

\*\*Mean±S.D. : Arithmetic mean±standard deviation

## 2. 평가 대상 물질의 선정

우선, 타이어 화재에서 발생할 수 있는 유해물질의 종류를 리뷰하였다. 타이어 화재에서 VOCs, PAHs, 미세먼지, 중금속, 실리카, 다이옥신, 황산화물, 질소산화물, 그리고 일산화탄소 등이 발생할 수 있다(Adolfson Associates, 1994; Reisman, 1997; Downard et al., 2015). 이들 물질들 중에서 바이오모니터링을 통해 노출량을 확인할 수 있으면서도 현실적으로 샘플링이 가능한 물질을 고려했다. 그리고 가장 중요하게 고려한 것이 대사물질의 반감기였다. 반감기가 긴 물질들은 이번 화재가 아니더라도 다른 화재 혹은 생활환경 및 흡입에 의해 영향을 받을 수 있으므로 이번 연구에서 제외하였다. 그리고 혈액을 통해 분석해야 하는 물질들도 제외하였다. 채혈이 침습적인 방법이기도 하거나 병원 이외의 장소에서 채혈하는 것은 법적으로 제한되

어 있기 때문에 신속히 진행되는 바이오모니터링 대상 매체로는 적합하지 않았다.

결과적으로 타이어 화재에서 발생할 수 있는 물질들 중에서 유해성의 측면에서 의미가 있고 반감기가 짧은 물질이 우선 선정 대상 물질이 되었다. 또한 소변처럼 샘플링이 현실적으로 가능한 조건을 추가 선정기준으로 설정하였다. 이에 해당하는 물질들로서 VOCs를 평가 대상물질로 선정하였고 소변에서의 대사산물을 분석하는 것으로 바이오모니터링을 설계하였다.

## 3. 소변채취

연구의 취지를 설명한 후 연구에 참여하겠다는 소방관들을 대상으로 소변시료를 채취했다. 즉, 2023년 3월 13일 기준으로 화재현장에 출동했던 소방공무원을 대상으로 3월 14일 아침에 소변을 채취했다(출동 직후 상황을 반영한 소변). 대형화재 대응 상황이 아니라 평소의 상황을 반영한 소변을 채취하기 위해 동일인을 대상으로 화재 진압 후 약 일주일의 경과한 3월 22일 아침에 두 번째 소변을 받았다. 두 번째 소변시료는 2일 동안의 휴무가 2회 포함된 일상적인 상태의 환경이 반영된 소변이었다.

소변은 받은 즉시 냉장상태로 보관했다. 아이스박스를 이용해 분석실로 시료를 운반했으며 분석 전까지는 -20℃로 냉동보관하였다. 본 연구는 녹색병원으로부터 인체유래물연구에 관한 심의위원회의 승인(IRB No. 1253-202301-BR-002-01)을 받았다.

## 4. 소변 중 VOC 대사체 분석

소변 중 VOC 대사체로써 분석된 물질들은 아래 Table 2에 요약한 것과 같이 소변 중 벤젠, 톨루엔, 크실렌 및 스타이렌의 대사체 7종이었다. 벤젠의 반감기는 t,t-MA로 배출될 경우 약 5시간이다(Boogaard & Van Sittert, 1995). 톨루엔의 반감기는 약 7.5시간

**Table 2.** Target metabolite of VOC

VOC	Metabolite	Abbreviation	Half life(hr)
Benzene	t,t-Muconic acid	t,t-MA	5
Toluene	Hippuric acid	HA	7.5
Styrene	Phenylglyoxiric acid	PGA	3-4
	Mandelic acid	MA	
Xylene	o-Methylhippuric acid	o-MHA	1-20
	m,p-Methylhippuric acid	m,p-MHA	

**Table 3.** Analytical condition for VOC metabolite

Parameters	Conditions		
Interface	Electrospray negative ionization (ESI)		
Column	Shim-pack GIST-HP C18 (150×2.1 mm, 3 $\mu$ m)		
Eluent	Pump A: H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 0.85mL in 10 mM NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 1L Pump B: MeOH		
Flow	Pump A+B: 0.2 mL/min		
Injection volume	10 $\mu$ L		
m/z*	Compounds	MRM <sup>†</sup>	
		Precursor ion m/z	Product ion m/z
	t,t-Muconic acid	141	97
	Hippuric acid	178	77
	Mandelic acid	151	151
	Phenylglyoxiric acid	149	77
	o-Methylhippuric acid	192	91
	m,p-Methylhippuric acid	192	148

\*m/z : Mass/charge ratio †MRM : Multiple reaction monitoring

(Tokunaga et al., 1974)이고 크실렌의 경우 대부분 소변 중 Methylhippuric acid 형태로 배출되는데 빠른 기작을 거칠 경우 반감기는 1시간 정도이고 느린 기작을 거칠 경우 반감기는 20시간 정도된다(Ogata et al., 1970). 스타이렌 반감기는 3-4시간으로 대부분 소변 중 만델산의 형태로 배출된다(Bardodej & Bardodejova, 1970).

냉동보관된 소변시료를 상온에서 녹인 다음, 원심분리시킨 후에 상등액을 취해서 시료로 이용하였다. 상등액 200  $\mu$ L를 증류수 1800  $\mu$ L와 충분히 혼합시킨 다음 0.45 $\mu$ m filter로 여과시켜서 분석용 시료로 이용했다. 분석 대상 대사체인 t,t-MA(98%), HA(98%), PGA(98%), MA(98%), 그리고 o,m,p-MHA(97~99%)의 표

준시약은 Sigma-Aldrich(St. Louis, MO, USA)사의 제품을 이용해 분석하였다. VOC 대사체 7종은 LC/MS/MS(LC/MS/MS(liquid chromatography-tandem mass spectrometer, LCMS-8050, SHIMADZU, Japan))를 이용하여 동시분석 하였다. 기기 분석 조건은 Table 3과 같았다.

소변 시료에 일정량의 표준시약을 첨가하여 회수율을 확인하였으며, 검출한계(limit of detection, LOD)는 가장 낮은 농도의 표준시약을 7회 반복 분석하여 구한 표준편차에 3을 곱하여 계산하였다. 각 분석 대사물질들의 회수율 및 검출한계는 Table 4와 같았다.

소변 중 크레아티닌 분석은 Jaffe' kinetic rate method를 참조하여 Chemistry Analyzer AU680

**Table 4.** Recovery rate and LOD for VOC metabolite

Compounds	Concentration ( $\mu$ g/L)	Mean (n=6)	SD*	Recovery rate (%)	CV <sup>†</sup> (%)	LOD <sup>‡</sup> ( $\mu$ g/L)
t,t-MA	78.4	76.6	5.9	97.7	7.8	3.6
HA	196.0	161.3	9.6	82.3	6.0	38.6
MA	196.0	211.2	13.0	107.8	6.2	5.8
PGA	196.0	200.3	13.6	102.2	6.8	2.8
o-MHA	196.0	206.4	17.4	105.3	8.4	4.9
m,p-MHA	392.0	355.2	37.1	90.6	10.4	13.8

\*SD : Standard deviation †CV : Coefficient of variation

‡LOD : Limit of detection



(Beckman Coulter, Inc., Japan)으로 측정하였다.

## 5. 벤젠의 공기중 농도 추정

VOC 중에서 벤젠의 경우 뇨중 대사산물의 농도를 기반으로 노출 당시의 공기중 농도를 추정할 수 있다. Cui et al.(2022)은 뇨중 벤젠 대사산물의 농도(본 연구의 분석값,  $\mu\text{g/g crea.}$ ), 크레아티닌 배설율(남성, 23 mg/kg/day), 몸무게(참여 소방관 각자의 몸무게), 벤젠 대사산물 뇨중 배설 분율(3.90%), 그리고 각물질의 분자량 등을 이용해서 공기중 벤젠의 농도를 추정하고 있다(수식 1). 본 연구에서는 분석된 뇨중 t,t-MA 농도와 각 참여 소방대원들의 몸무게를 이용해 벤젠 하루 흡입량을 계산하였다.

$$DI(\mu\text{g/day}) = \frac{UE(\mu\text{g/g}) \times CE(\text{mg/kg/day}) \times M(\text{kg})}{F_{UE} \times 1000(\text{mg/g})} \times \frac{MW_d}{MW_m} \quad (1)$$

DI(benzene daily intake) 벤젠 하루 흡입량, UE(urinary excretion of benzene metabolite) 벤젠 대사산물의 뇨중 배출량, CE(creatinine excretion rate, 23 mg/kg/day for man)=크레아티닌 배설율, M(weight of the subjects)=대상자의 몸무게,  $F_{UE}$ (fractional urinary excretion of benzene as t,t-MA in human, 3.9%)=벤젠이 t,t-MA 형태로 뇨중으로 배출되는 비율,  $MW_d$ (molecular weights of benzene)=벤젠 분자량,  $MW_m$ (molecular weights of benzene metabolite)=벤젠 대사산물의 분자량.

분석된 벤젠 하루 흡입량은 아래 수식(2)를 이용하여 공기중 벤젠 농도를 추정할 수 있다(Cui et al., 2022) 각 참여자별로 계산된 하루 벤젠 흡입량을 이용하여 화재 진압 당시 공기중 벤젠 농도를 추정하였다.

$$BCABL(\text{mg/m}^3) = \frac{DI}{10\text{m}^3 \times 1,000 \times 50\%} \times k \quad (2)$$

BCABL(back calculated airborne benzene levels) 추정된 공기중 벤젠 농도,  $10\text{m}^3$ =8시간 동안의 흡입 공기량, 50%=벤젠흡수율,  $k=3$ (for t,t-MA)

## 6. 설문조사

평가 대상 물질들의 농도에 영향을 미칠 수 있는 요인들을 고려하기 위해 기본적인 설문조사를 실시했다. 설문조사 내용에는 성별, 연령, 키와 몸무게와 같은 인구학

적 특징에 대한 정보와 흡연 및 음주의 여부가 포함되어 있었다. 또한 화재 대응 회수와 시간과 같은 직업적 요인과 관련된 내용을 설문했다. 추가적으로 화재 대응 이외에 시로 채취일을 기준으로 최근 이틀 동안 불이나 화학물질을 직접 취급했는지의 여부 등을 물었다.

## 7. 통계 분석

화재 대응 후와 휴무 후에 채취한 소방관들의 소변 내 VOC 대사물질 농도 수준에 대한 기술통계 분석을 실시했다. 각 시점에서의 대사물질 농도 변화를 비교하기 위해 동일인에게서 측정된 두 시점의 농도차의 분포에 대해 Shapiro-Wilk test를 이용하여 정규성 검정을 실시하였다. 정규성 만족 여부에 따라 paired t-test 및 Wilcoxon signed-rank test를 실시했다. 자료 분석을 위한 통계처리는 R 통계프로그램 version 4.2.3 (R core Team, 2023)을 이용하였다. 통계적 유의성을 판단하는 기준으로써 p-value가 0.05 보다 작은 경우 통계적으로 유의하다고 판단하였다.

## III. 조사결과

### 1. 설문조사 결과

본 연구 참여자들에 대한 인구학적 정보와 개인생활 습관 및 행위에 대한 정보는 아래 Table 5와 같았다. 참여자 모두 남성 소방관들이었고 경력은 평균 15년이 었다. 현재 흡연자는 5명이었고 화재 대응 이전에 화학 물질을 취급한 사람은 없었으며 1명을 제외하고 불을 취급한 사람도 없었다. 샘플링 채취일 기준으로 타이어 화재 대응을 위한 평균 출동 회수는 5회였고 현장에 머 무른 시간은 평균 10시간이었다. 참여자 중 네 명은 출 동대응 회수와 출동 시간을 작성하지 않았는데 직무상 화재진압이 아니고 지원(급수 지원 및 대기)직무에 해당 했기 때문으로 판단되었다.

### 2. 뇨중 VOCs 대사체 농도

뇨중 VOCs 대사체 분석결과를 아래 Table 5와 같 았다. 벤젠 대사체의 검출율은 다른 대사체들에 비해서 다소 낮아 43%-64% 수준이었다. 벤젠의 경우, 화재 대 응 후에 채취된 소변에서의 검출율이 일상 생활 후 채 취된 소변에서의 검출율보다 높았다. 나머지 휘발성유 기화합물의 검출율은 대부분 85%-100% 수준으로 높

**Table 5.** Firefighters' information about firefighting and personal behavior

Variable		N*	Min	Max	Mean	SD <sup>†</sup>
Height		14	163	188	174.3	7.5
Weight		14	59	98	74.9	10.5
Career(yr)		14	2	31	14.6	10.5
Firefighting response frequency		10	1	10	5.3	4.0
Firefighting response time(hr)		10	4	13	10.6	3.6
Smoking	Never smoking(%)	4(28.6)				
	Ex-smoking(%)	5(35.7)				
	Current smoking(%)	5(35.7)				
Chemical use	Yes(%)	0(0)				
Playing with fire	Yes(%)	1(7.1)				

\*N : Number of samples <sup>†</sup>SD : Standard deviation

은 편이었다.

벤젠, 톨루엔, 스타이렌, 그리고 크실렌의 농도 분포는 각각 not detected(ND)-123.1  $\mu\text{g/g}$  crea., 12.8  $\mu\text{g/g}$  crea.-262.8  $\mu\text{g/g}$  crea., ND-416.5  $\mu\text{g/g}$  crea. (for PGA), ND-183.4  $\mu\text{g/g}$  crea. (for MA), 그리고 45.8  $\mu\text{g/g}$  crea.-408.5  $\mu\text{g/g}$  crea. 수준이었다. 각 물질에 대해 설정된 생물학적 노출지수를 초과한 경우는 없었다.

Figure 1에서 알 수 있는 것과 같이, 톨루엔, 스타이렌, 그리고 크실렌의 대사산물 농도는 화재진압 직후에 채취된 소변에서의 농도가 일주일 후에 채취된 소변에서의 농도에 비해 모두 통계적으로 유의하게 낮았다.

벤젠 대사산물의 경우는 화재진압 직후에 채취된 소변에서의 농도(중위값 34.2  $\mu\text{g/g}$  crea.)가 일주일 후에 채취된 평상시 소변에서의 농도(중위값 10.9  $\mu\text{g/g}$  crea.)에 비해 약 3배 정도 더 높았다. 그러나 통계적으로 유의하지는 않았다.

### 3. 벤젠의 공기중 농도 추정

Cui 등(Cui et al., 2022)이 제안한 공식을 이용해서 공기중 벤젠 농도를 추정하면 아래 Table 6과 같이 정리할 수 있다. 추정된 벤젠의 평균 농도(중위값 기준)는 화재 진압 직후 160 ppb였고 일상환경에서 생활한 직후는 51 ppb 수준으로써 약 3배의 차이가 났다.

**Table 6.** VOC metabolite concentration in urine from firefighters during firefighting and off-duty( $\mu\text{g/g}$  crea.)

VOC	Metabolite	N*	Sampling time	DR <sup>†</sup> (%)	Min	Max	Median	GM(GSD) <sup>‡</sup>	p-value	BEI <sup>§</sup>
Benzene	t,t-MA	14	After firefighting	64.3	ND <sup>  </sup>	123.1	34.2	16.9 (5.4)	0.101 <sup>¶</sup>	500
			After off-duty	42.9	ND	92.0	10.9	8.0 (5.5)		
Toluene	HA	14	After firefighting	100.0	12.8	103.7	48.8	45.4 (1.9)	0.002 <sup>**</sup>	-
			After off-duty	100.0	28.3	262.8	87.7	90.6 (2.1)		
Styrene	PGA	14	After firefighting	100.0	85.7	285.1	156.4	161.7 (1.4)	0.002 <sup>¶</sup>	400,000 (PGA+MA)
			After off-duty	85.7	ND	416.5	153.9	100.2 (4.1)		
	MA	14	After firefighting	92.9	ND	182.7	90.9	76.6 (2.3)	0.202 <sup>¶</sup>	
			After off-duty	85.7	ND	183.4	117.1	93.7 (2.1)		
Xylene	o,m,p-MHA	14	After firefighting	100.0	45.8	313.1	73.5	78.4 (1.6)	0.000 <sup>¶</sup>	1,500,000
			After off-duty	100.0	51.9	408.5	103.9	110.8 (1.8)		

\*N : Number of samples <sup>†</sup>DR : Detection rate <sup>‡</sup>GM(GSD) : Geometric mean(geometric standard deviation)<sup>§</sup>BEI : Biological Exposure Index <sup>||</sup>ND : Not detected <sup>¶</sup> : paired t-test <sup>\*\*</sup> : Wilcoxon signed rank test

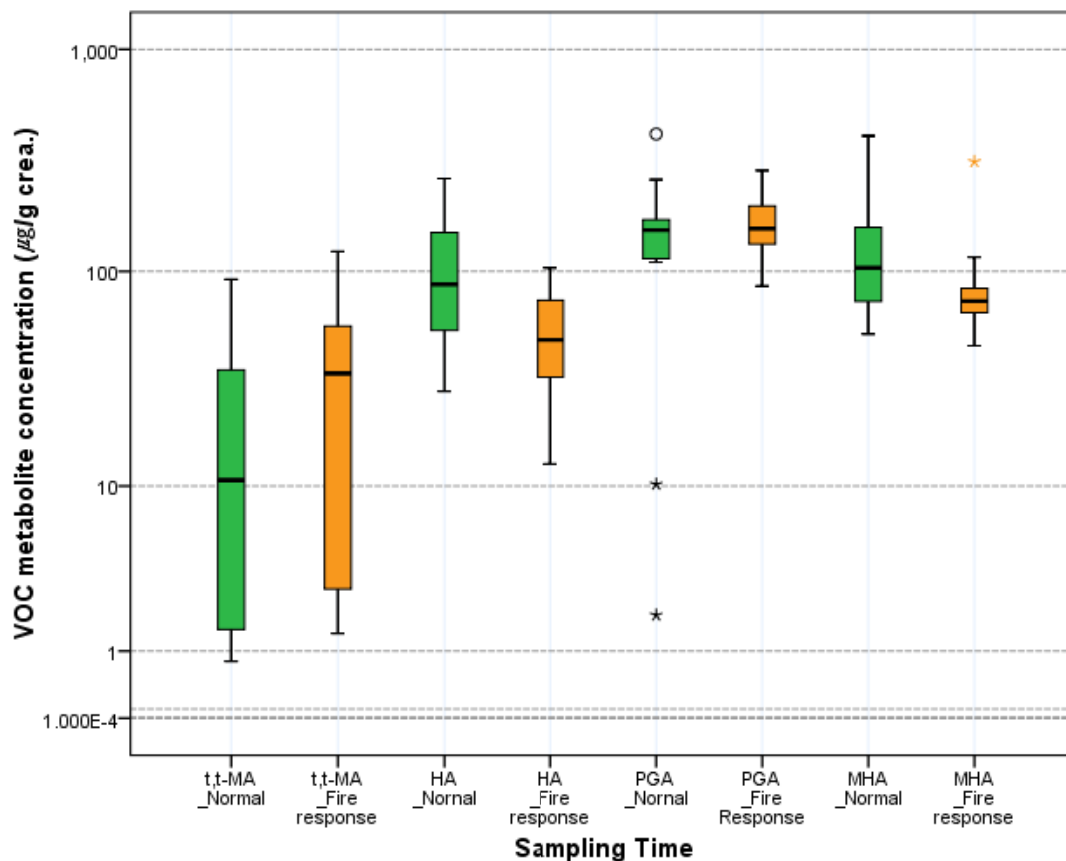


Figure 1. Distribution of VOC metabolite concentration based on sampling time

Table 7. Estimated benzene exposure concentration of firefighters during firefighting and off-duty(ppb)

VOC	N*	Sampling time	Min	Max	Median	Mean±SD <sup>†</sup>	GM(GSD) <sup>‡</sup>
Benzene	14	After firefighting	ND	502.06	160.13	176.16±157.37	76.54(5.43)
		After off-duty	ND	487.51	51.03	103.39±134.49	36.10(5.61)

\*N : Number of samples <sup>†</sup>Mean±S.D. : Arithmetic mean±standard deviation

<sup>‡</sup>GM(GSD) : Geometric mean(geometric standard deviation) <sup>§</sup>ND : Not detected

#### IV. 고찰 및 결론

본 연구진은 2023년 3월 12일 오후 10시에 발생한 대형 타이어 연소 화재에 대응한 소방관들 대상으로 화재로 인한 유해물질 중에서 VOC 노출 평가를 위한 바이오모니터링 연구를 수행했다. 총 14명의 소방관들이 본 사업에 참여했으며 벤젠의 경우는 다른 대사체들의 농도와는 달리, 화재진압 직후에 채취된 소변에서의 농도(중위값 34.2  $\mu\text{g/g crea.}$ )가 일주일 후에 채취된 소변에서의 농도(중위값 10.9  $\mu\text{g/g crea.}$ )에 비해 약 3배 정도 더 높았다. 본 연구와 유사한 결과를 Fent et al.

(2022)의 연구에서 확인할 수 있다. Fent 등은 미국 일리노이주 소방서에 근무하는 소방대원들 중에서 일반주거건물의 화재에 대응했던 48명의 진압대원들에게서 근무 전과 화재 진압 세시간 후에 각각 소변을 채취하여 화재진압 전후의 VOC에 대한 노출정도를 평가했다. 소변 내 VOC 대사산물의 농도를 분석한 결과, 화재진압 전후에 채취된 소변 내 t,t-MA 농도수준은 중위값으로 각각 27.3  $\mu\text{g/g crea.}$ 과 38.4  $\mu\text{g/g crea.}$  수준이었다. 통계적으로 유의한 차이가 나지는 않았지만 화재진압 이후에 채취된 소변에서의 농도가 증가한 경향이 확인되었다. 저자들은 벤젠 대사산물 농도의 증가가 화재

진압 활동중 흡수된 벤젠이 반영된 결과라고 평가했다.

소방대원들의 노출 벤젠 대사산물 농도를 기준으로 공기 중 벤젠의 농도를 추정한 결과 중위값으로써 189 ppb (0.189 ppm)이었다. 공기 중 벤젠에 대해 우리나라의 고용노동부와 미국정부 산업위생전문가 협의회에서 8시간 평균(time weighted average, TWA) 0.5 ppm 및 단기간 노출기준(short term exposure limit, STEL) 으로 2.5 ppm을 설정하고 있다. 미국산업안전보건연구원(National Institute for Occupational Safety and Health, NIOSH)는 가장 엄격한 기준을 적용하고 있고 TWA로써 0.1 ppm과 STEL로써 1 ppm을 적용하고 있다. 소방대원들의 노출 벤젠 대사산물 농도를 기준으로 추정된 공기 중 벤젠의 농도가 중위값으로써 160 ppb (0.160 ppm)이므로 고용노동부의 노출 기준을 초과한 수준은 아니다. 그러나 NIOSH의 권고기준을 초과하는 수준이었다.

기존 문헌에서 확인한 결과 타이어 연소시에 벤젠, 톨루엔, 스타이렌, 그리고 크실렌과 같은 휘발성유기화합물이 발생가능하다(Adolfson Associates, 1994; Reisman, 1997; Downard et al., 2015). 벤젠은 화재현장에서 발생하는 연소물 중에서 다량으로 발생하는 물질 중 하나로 알려져 있다. Austin et al.(2001)은 도심에서 발생한 건물 화재에서 소방관들이 canister에 채취한 공기를 분석해서 VOC 분포를 확인했다. 벤젠을 포함한 14종의 VOC가 모든 화재에서 발견되고 있었고 전체 농도의 76.8%를 차지하고 있었다고 한다. 그중에서도 벤젠은 가장 주요한 물질이었다. Jankovic et al.(1991)은 22건의 화재에서 VOC, 산류, 포름알데히드, 일산화탄소, 섬유상물질과 분진류를 측정했다. 특히, 벤젠의 경우, 최고 22 ppm까지 측정되었으며 SCBA의 안면보호구 내부에서도 21 ppm의 벤젠이 측정되었다. Laitinen et al.(2010)은 화재 훈련에 참여한 훈련생들을 대상으로 VOC 노출평가를 실시했다. 모의 화재 실험 조건에 따라 0.1-0.8 ppm의 벤젠에 노출되고 있음을 보고했다. 실화재에서 측정된 VOC 노출수준은 이보다 훨씬 높았다. Fent et al.(2018)은 주거지 화재에 대응하는 화재 진압대원들과 구조대원들을 대상으로 개인노출량을 평가한 결과 벤젠의 경우 중위값으로 각각 40.3 ppm과 37.9 ppm 수준으로 노출되고 있어 NIOHS의 단기간 노출기준을 초과하고 있었다고 보고했다.

이처럼 화재 대응시 소방관들은 다양한 수준의 벤젠

에 노출될 수 있다. 반면, 본 연구에서 노출 VOCs 대사산물의 농도를 분석한 결과 벤젠과 다른 휘발성유기화합물의 농도 분포에 차이가 있었다. 즉, 벤젠 대사산물의 농도는 화재대응후 증가한 반면 톨루엔, 크실렌, 그리고 스타이렌의 대사산물 농도는 평상시에 비해 화재 대응 후 농도가 더욱 낮았다. Fent et al.(2020)의 연구에서는 본 연구와 유사한 VOC를 다른 매체에서 분석하여 화재 대응 전후의 농도차를 비교하였다. 즉, 화재 대응 전후로 소방대원들의 호기에서 측정된 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 그리고 스타이렌의 농도를 비교했다. 벤젠은 유의하게 증가한 반면, 나머지 VOC들은 전반적으로 감소했고 톨루엔과 크실렌은 감소의 폭이 통계적으로 유의했다. 저자는 호기 중 VOC 농도가 화재 대응 이후에 감소한 이유에 대해서 화재 현장에서 검출되는 VOC의 농도수준이 벤젠에 비해서 매우 낮게 형성되어 있고 (건물 화재 내부 공기 중 toluene, ethylbenzene, xylenes, 그리고 benzene 농도는 각각 0.064 ppm, 0.001 ppm, 0.00064 ppm, 그리고 14 ppm; Fent et al., 2018) 다른 환경이나 노출 소스에서 더 높은 농도에 노출되었을 가능성이 있기 때문에 VOC별로 농도 차이의 패턴이 다르게 나타났다고 원인을 진단했다.

Fent et al.(2022)의 또 다른 연구에서는 톨루엔, 크실렌, 그리고 스타이렌 대사산물의 농도가 화재 대응 후에 증가한 사례가 소개되기도 한다. 즉, 스타이렌의 대사산물인 MA(화재진압 전과 후 각각 122  $\mu\text{g/g}$  crea., 177  $\mu\text{g/g}$  crea.), 톨루엔 및 벤질 알코올의 대사산물인 N-Acetyl-S-(benzyl)-L-cysteine(화재진압 전과 후 각각 5.68  $\mu\text{g/g}$  crea., 7.23  $\mu\text{g/g}$  crea.), 그리고 크실렌의 대사산물인 2-MHA(화재진압 전과 후 각각 19.2  $\mu\text{g/g}$  crea., 40.4  $\mu\text{g/g}$  crea.)의 농도수준이 화재진압 이후에 유의하게 증가하였다. 화재로 인해 발생한 VOC와 다른 유형의 소스가 바이오모니터링 결과에 반영되었기 때문에 노출 패턴의 차이가 발생하는 것으로 이해된다.

이처럼 화재 대응 전후로 벤젠과 다른 VOC의 농도 차이의 패턴이 다른 이유는 노출 대사산물 분석 결과대로 혹은 Fent et al.(2018)의 연구결과에서처럼 작업 당시 공기 중에 벤젠 농도는 높았으나 다른 휘발성유기화합물의 농도는 낮았을 수도 있다. 그러나 소변을 채취하기 전에 대상자들이 활동했던 작업 상황 및 일상생활에서의 공기 중 VOC농도에 대한 정보가 없으므로 농도분포 차이에 대한 구체적인 원인을 단정적으로 찾



아내기는 어렵다. 그리고 화재 이외의 다른 요인들에 영향을 받았을 가능성도 있다.

바이오모니터링의 경우, 체내에 실제로 노출된 유해 물질의 양을 평가할 수 있다는 장점이 있는 반면 모든 환경의 모든 경로로부터 노출될 수 있는 유해물질이 종합적으로 분석되기 때문에 특정 노출원인을 밝히기가 어려운 한계가 있는 것도 사실이다. 예를 들어, 벤젠에 직접적으로 노출되는 것 이외에도 체내의 벤젠 노출에 영향을 미치는 변수들이 일상생활에 존재한다. Johnson et al.(2007)에 의하면 일반인구에서 벤젠 노출에 기여하는 요인들은 다양하다고 한다. 즉, 자동차 배기가스와 같은 화석연료사용과 흡연이 벤젠의 주요한 노출소라고 한다. 또한 상대적으로 가능성은 낮지만 음식이나 수돗물 등을 섭취함으로써 노출이 가능하고 일부 개인적 대사 기능의 차이가 대사산물 농도에 영향을 미칠 수도 있다. 또한 노중 VOC 대사산물의 농도는 비직업적 노출, 예를 들면, 식품의 섭취나 화장품 사용 등에 의해 영향을 받을 수 있다고 알려져 있다(Ogata, 1985; Weaver et al., 2000; Louis et al., 2021)

본 연구에서는 화재 상황에서 긴급하게 추진된 연구의 특성상, 벤젠 노출에 기여할 수 있는 모든 요인들을 통제하거나 보정할 수는 없었다. 다만, 설문 응답 결과를 고려했을 때 화재 대응 이외에 체내 VOC 대사산물 농도에 영향을 미칠 수 있는 행위에 대한 빈도는 낮은 편이었다. 즉, 평가 대상자 14명 중에서 현재 흡연자는 5명이었고 샘플 채취일을 기준으로 지난 이틀 동안 담배를 피운 경험이 있는 사람은 네 명뿐이었다. 또한 샘플 채취일을 기준으로 지난 이틀 동안 별도의 화학물질을 취급한 소방관은 없었다. 따라서 화재 대응 이외의 요인이 노중 VOC 대사산물의 농도에 영향을 미쳤을 가능성은 낮다고 판단되었고 장시간 화재 현장에 대응한 직업적인 노출이 벤젠 노출량의 증가에 기여했을 가능성이 높다고 판단했다. 그럼에도 불구하고 배기가스 노출, 화장품, 개인위생용품, 그리고 음식 섭취와 같은 직업외 요인의 영향을 배제하지 못한 한계가 있는 것은 사실이고 이러한 요인들이 벤젠 이외의 VOC 농도에 영향을 미쳤을 가능성이 있다.

벤젠은 백혈병 등을 일으킬 수 있는 발암물질이다. 물론, 벤젠의 공기중 농도는 추정된 것이므로 이 결과를 토대로 노출기준을 밀돌거나 권고기준을 초과했다고 단정할 수는 없다. 다만, 당시 작업상황에서 경험될 수 있는 벤젠 노출 농도 수준이 일상적인 환경에서 노출

가능한 것보다는 높았을 것이라는 것과 그것이 NIOSH에서 권고하고 있는 기준을 웃도는 수준에까지 이를 수 있다는 추정이 가능한 연구 결과라고 할 수 있다.

본 연구는 대형 타이어 화재에 대응한 소방관들을 대상으로 타이어 화재에서 유래할 수 있는 유해화학물질에 대한 노출 평가를 실시하기 위해 마련되었다. 기존의 연구들이 주로 건물화재나 주거지 화재, 그리고 시뮬레이션 현장에서 진행된 것들인 반면, 본 연구는 타이어 화재라는 독특한 환경에 대응한 소방관들을 대상으로 진행된 노출평가 연구라는 독창성이 있다. 그러나 화재 대응의 특성상 긴급히 마련된 바이오모니터링 연구이기 때문에 연구 참여자 수가 적거나 분석 대상물질이 충분하지 못한 점, 그리고 노출 관련변수를 충분히 고려하지 못한 제한점들이 있다. 그럼에도 불구하고, 타이어화재에서 발생할 수 있는 주요 유해물질인 VOC 중 특히, 벤젠의 대사산물 농도가 화재 대응 이후에 증가했다는 사실을 확인할 수 있었다. 향후 화재유형에 따른 소방대원들의 유해물질 노출 실태를 뒷받침할 수 있는 유용한 자료로 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

## 감사의 글

대형 타이어 화재에 대응하느라 여념이 없는 와중에도 소방관들의 유해물질 노출실태 기록을 남기기 위해 본 연구에 참여해 주신 소방관들에게 깊은 감사를 드립니다.

## References

- Adolfson Associates, Inc. in association with Kim Coble, "Tire Fire Contingency Plan – Toxicology Aspects," prepared for Tacoma-Pierce County Health Department, Tacoma, WA, September 1994
- Austin C, Wang D, Ecobichon DJ, Dussault G. Characterization of volatile organic compounds in smoke at municipal structural fires. *Journal of Toxicology and Environmental Health Part A*. 2001; 63(6):437-458. <https://doi.org/10.1080/15287390151101547>
- Bardodej Z & Bardodejova EVA. Biotransformation of ethyl benzene, styrene, and alpha-methyl styrene in man. *American Industrial Hygiene Association Journal*. 1970/03/01;31(2):206-209. <https://doi.org/10.1080/0002889708506230>
- Boogaard P & Van Sittert N. Biological monitoring of

- exposure to benzene: a comparison between S-phenylmercapturic acid, trans, trans-muconic acid, and phenol. *Occupational and Environmental Medicine*. 1995;52(9):611-620. <http://dx.doi.org/10.1136/oem.52.9.611>
- Cui S, Pang B, Yan H, Wu B, Li M, Xing C, Li J. Using urinary biomarkers to estimate the benzene exposure levels in individuals exposed to benzene. *Toxics*. 2022; 10(11):636. <https://doi.org/10.3390/toxics10110636>
- Downard J, Singh A, Bullard R, Jayarathne T, Rathnayake CM, Simmons DL, Wels BR, Spak SN, Peters T, Beardsley D. Uncontrolled combustion of shredded tires in a landfill-Part 1: Characterization of gaseous and particulate emissions. *Atmospheric Environment*. 2015;104: 195-204. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.12.059>
- Fent KW, Evans DE, Babik K, Striley C, Bertke S, Kerber S, Smith D, Horn GP. Airborne contaminants during controlled residential fires. *Journal of occupational and environmental hygiene*. 2018;15(5):399-412. <https://doi.org/10.1080/15459624.2018.1445260>
- Fent KW, Mayer AC, Toennis C, Sammons D, Robertson S, Chen IC, Bhandari D, Blount BC, Kerber S, Smith DL, Horn GP. Firefighters' urinary concentrations of VOC metabolites after controlled-residential and training fire responses. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*. 2022 2022/05/01/:242:113969. <https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2022.113969>
- Fent KW, Toennis C, Sammons D, Robertson S, Bertke S, Calafat AM, Pleil JD, Wallace MAG, Kerber S, Smith D, Horn GP. Firefighters' absorption of PAHs and VOCs during controlled residential fires by job assignment and fire attack tactic. *Journal of Exposure Science & Environmental Epidemiology*. 2020 2020/03/01:30(2):338-349. <https://doi.org/10.1038/s41370-019-0145-2>
- Jankovic J, Jones W, Burkhart J, Noonan G. Environmental study of firefighters. *The Annals of Occupational Hygiene*. 1991;35(6): 581-602. <https://doi.org/10.1093/annhyg/35.6.581>
- Johnson ES, Langård S, Lin Y-S. A critique of benzene exposure in the general population. *Science of The Total Environment*. 2007 2007/03/15/:374(2): 183-198. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.11.045>
- Laitinen J, Mäkelä M, Mikkola J, Huttu I. Fire fighting trainers' exposure to carcinogenic agents in smoke diving simulators. *Toxicology Letters*. 2010;192(1): 61-65. <https://doi.org/10.1016/j.toxlet.2009.06.864>
- Louis LM, Kavi LK, Boyle M, Pool W, Bhandari D, De Jesús VR, Thomas S, Pollack AZ, Sun A, McLean S, Rule AM, Quirós-Alcalá L. Biomonitoring of volatile organic compounds (VOCs) among hairdressers in salons primarily serving women of color: A pilot study. *Environment International*. 2021 2021/09/01/:154: 106655. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2021.106655>
- Ogata M. Indices of biological monitoring, with special reference to urinalysis of metabolites of organic solvents. *Sangyo igaku Japanese Journal of Industrial Health*. 1985;27(4):229-241. <https://doi.org/10.1539/joh1959.27.229>
- Ogata M, Tomokuni K, Takatsuka Y. Urinary excretion of hippuric acid and m-or p-methylhippuric acid in the urine of persons exposed to vapours of toluene and m-or p-xylene as a test of exposure. *Occupational and Environmental Medicine*. 1970;27(1):43-50. <http://dx.doi.org/10.1136/oem.27.1.43>
- Reisman JL. Air emissions from scrap tire combustion. 1997.
- Seidelt S, Müller-Hagedorn M, Bockhorn H. Description of tire pyrolysis by thermal degradation behaviour of main components. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2006;75(1):11-18. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2005.03.002>
- Tokunaga R, Takahata S, Onoda M, Ishi-i T, Sato K, Hayashi M, Ikeda M. Evaluation of the exposure to organic solvent mixture. *Internationales Archiv für Arbeitsmedizin*. 1974 1974/12/01:33(4):257-267. <https://doi.org/10.1007/BF00538930>
- 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 Epidemiology, Biomarkers & Prevention*. 2000;9(7):749-755.

#### <저자정보>

김원(실장, 보건학 박사), 최인자(팀장, 의학 박사), 조영환(연구원, 환경분석학 박사), 정혜영(연구원, 의학석사), 권지운(보건연구원, 보건학박사), 이소연(공업연구원, 공학박사)