



울산공단지역의 대기중 휘발성 유기화합물에 대한 위해도 평가

Risk Assessment of Airborne Volatile Organic Compounds in Ulsan Industrial Complex Area

남 병 현* · 윤 미 정* · 이 진 흥*

B.H. Nam · M.J. Yun · J.H. Lee

(1999년 1월 30일 접수, 1999년 5월 31일 채택)

ABSTRACT

This study focused on risk assessment for inhalation of airborne volatile organic compounds (VOCs) in Ulsan industrial complex area. For non-carcinogenic risk, even the highest hazard index of toluene was estimated to be 4.8×10^{-2} , which was much lower than 1. The total hazard index of VOCs was estimated to be 5.8×10^{-2} . However, lifetime average cancer risk from the inhalation of airborne VOCs was estimated to be about 1.1×10^{-3} , which was much higher than a risk standard of 10^{-5} . The risk of 4.4×10^{-5} came from benzene, the only human carcinogen among VOCs, while that of 1.05×10^{-3} from probable human carcinogens including 1,3-butadiene and 1,2-dichloroethane. About 70% and 20% of total VOC cancer risk was due to the inhalation of 1,3-butadiene and 1,2-dichloroethane, respectively. Therefore, proper risk management of these 3 VOCs was required for the protection of health from cancer burden in Ulsan industrial complex area.

1. 서 론

미국을 비롯한 선진국들은 이미 휘발성 유기 화합물(volatile organic compounds)과 독성 중금속(toxic metals)을 비롯한 유해 대기오염물(hazardous air pollutants)에 대해 ATEOS(Air-

borne Toxic Element and Organic Species), TEAM(Total Exposure Assessment Measurement) 연구등의 대규모 연구를 통하여 인체에 미치는 영향이 가장 큰 물질군이 휘발성 유기화합물임을 밝혀낸 바 있다. 그리고 국내 울산공단지역은 대단위 석유정제, 석유화학 및 관련 기

* 충남대학교 환경공학과

초소재산업이 활발한 대단위 석유화학단지이기 때문에 대기중 휘발성 유기화합물의 농도 및 이로 인한 인체 위해도가 상당히 크리라 예상되는 지역이다. 그러나, 국내 대단위 석유화학공단을 포함하고 있는 울산공단지역을 대상으로 휘발성 유기화합물로 인한 인체 위해도의 평가는 아직 연구된 바가 없다. 이는 국내 대기를 대상으로 현재까지 진행된 대부분의 연구의 최종 목적이 위해도 평가에 있지 않고 주로 대기중 부유분진의 발생원별 특성 평가 또는 분진 오염원의 정량적인 기여도 추정 및 수용 모델의 개발에 있었기 때문인 것으로 보인다. 따라서 본 연구는 국내 대표적인 대단위 석유화학공단인 울산공단지역을 대상으로 대기중 휘발성 유기화합물의 농도 분포 및 이로 인한 인체 위해도를 평가하고자 한다.

2. 연구 방법 및 자료

2.1 위해도 평가 방법

위해도 평가 방법은 미국 NAS(National Academy of Sciences)가 1983년, 위해도 평가 과정을 1) 위해의 확인(hazard identification), 2) 노출량 평가(exposure assessment), 3) 용량-반응 평가(dose-response assessment) 및 4) 위해도 결정(risk characterization)의 4단계로 정의하면서 보다 뚜렷하게 정립되었고 이를 크게 위해의 확인(hazard identification) 및 위해의 정량화(hazard quantification)라는 두 단계로 나눌 수 있다. 위해의 확인 평가시 이용하는 대표적인 분류체계는 U.S. EPA 체계¹⁾와 IARC(International Agency on Cancer Research) 체계^{2,3)}인데, 두 분류체계중 EPA의 분류체계를 채택하고 EPA의 1998 IRIS(Integrated Risk Information System)⁴⁾에 근거하여 휘발성 유기 화합물의 발암 등급을 평가하였다.

위해도 정량화의 최종 단계는 위해도의 결정인데, 발암물질인 경우 발암 위해도를 평가하고, 비발암 물질인 경우 일일 노출량을 평가하여 기준 선량(RfD: Reference dose) 또는 호흡 노출 경로에 대해 기준 농도(Reference concentration)와의 비교치인 위해 지표(Hazard index)로

비발암 위해도를 평가한다. 발암 위해도는 평균 위해도로 결정되는데, 이러한 발암 위해도는 이에 상응하는 평균 노출량을 발암 인자와 연결시켜 평가한다. 미국 연방환경청은 인체 및 동물 자료에 근거하여 노출 경로별 단위 위해도(unit risk) 또는 발암 인자(cancer potency factor)를 사용하여 독성 물질의 발암 정도를 평가해 왔다. 특정 독성물질의 단위 위해도(unit risk) 또는 발암인자(cancer potency factor)는 실험적으로 구해진 용량-반응 곡선에 부합하는, 저선량 범위에서의 가장 큰 선형 기울기로 평가한다. 인체에 대한 자료가 있으면 관측된 범위내에서 가장 잘 자료에 맞는 곡선을 선정하여 선형 위해도 모델(linear risk model)을 이용하여 저선량에 대해 외삽한다. 동물에 대한 실험 자료만 있다면 선형화된 multistage 모델을 이용하여 외삽한다. 휘발성 유기화합물에 대한 단위 위해도 및 관련 자료의 조사 결과는 Table 1에 정리되어 있다. 비발암 물질인 경우, 만성적인 건강 위해도는 특정 독성 물질에 대한 일생 동안의 일일 평균 노출량을 이 독성 물질의 만성 기준 선량과 비교, 평가하여 산출한다. 만성 기준 선량은 민감한 그룹을 포함한 일반인의 독성 물질에 대한 만성 노출(chronic exposure)후 어떠한 악영향도 나타날 것으로 기대되지 않는 독성 물질의 양으로 정의된다. 따라서 일생동안 이러한 기준 선량 이하의 만성 노출이 진행될 경우 인체는 안전한 것으로 간주된다. 즉, 일생동안의 일일 평균 노출량이 만성 기준 선량보다 낮으면 이 오염물질에 대한 만성 노출로부터 어떠한 인체의 악영향도 없을 것이다. 휘발성 유기화합물에 대한 기준 농도(Reference concentration)를 비롯한 관련 자료의 조사 결과는 Table 2에 정리되어 있다.

그리고 산업 시설물 주변의 주민에 대한 독성 물질의 노출 기간은 위해도 평가시 중요한 인자중의 하나이므로 이를 검토해 보자. 노출 기간은 오염원과 수용체로부터 결정된다. 시설물의 가동 기간은 연구들마다 차이가 나는데, 일반적으로 가동 기간은 20년부터 70년사이로 평가된다. 본 연구에서는 공장들의 가동 기간을 주민의 수명(lifetime)기간으로 가정하고, 공단 지

Table 1 Quantitative estimate of carcinogenic risk from inhalation exposure of VOCs^{a)}

| VOC | EPA classification | Unit risk ^{b)} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) ⁻¹ | Extrapolation method | Route | Species | Tumor type | Reference |
|-----------------------|--------------------|-----------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------------------------|--------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Benzene | A | 5.5×10^{-6} | Low-dose linearity utilizing maximum likelihood estimates | Inhalation, occupational exposure | Humans | Leukemia | Rinsky et al., 1981, 1987; Paustenbach et al., 1993; Crump and Allen, 1984; Crump, 1992, 1994; U.S. EPA, 1998. |
| 1,3-Butadiene | B2 | 3.1×10^{-4} | Linearized multistage model, extra risk | Inhalation | Mouse/B6C3F1 | Serveral tumor types | NTP, 1984 |
| Carbon tetrachloride | B2 | $1.7 \times 10^{-3c)}$ | Linearized multistage model, extra risk | Gavage | Hamster/Syrian Mouse/L Mouse/B6C3F1 Rat/Osborn-Mendel | Hepatocellular carcinomas /hepatomas | Della Porta et al., 1961; Edwards et al., 1942; NCI, 1976a,b, 1977 |
| Chloroform | B2 | $2.5 \times 10^{-3c)}$ | Linearized multistage model, extra risk | Oral, gavage | Mouse/B6C3F1, female | Hepatocellular carcinoma | NCI, 1976 |
| 1,2-Dibromoethane | B2 | 2.4×10^{-4} | Linearized multistage model, extra risk | Inhalation | Rat/Fischer 344, male | Nasal cavity | NTP, 1982 |
| 1,2-Dichloroethane | B2 | $2.9 \times 10^{-3c)}$ | Linearized multistage model, extra risk | Gavage | Rat/Osborn-Mendel, male | Hemangio-sarcomas | NCI, 1978 |
| 1,1-Dichloroethylene | C | 5.5×10^{-3} | Linearized multistage model, extra risk | Inhalation | Mouse/Swiss, male | Kidney adenocarcinoma | Maltoni et al., 1977, 1985 |
| Dichloromethane | B2 | 5.2×10^{-4} | Linearized multistage model, extra risk | Inhalation | Mouse/B6C3F1, female | Combined adenomas and carcinomas | NTP, 1986 |
| 1,1,2-Trichloroethane | C | $1.8 \times 10^{-3c)}$ | Linearized multistage model, extra risk | Gavage | Mouse/B6C3F1 | Hepatocellular carcinoma | NCI, 1978 |
| Tetrachloroethylene | NA | | | | | | |
| Trichloroethylene | NA | | | | | | |

a) IRIS, 1998

b) Adjusted excess lifetime cancer risk associated with breathing 1 μg of a chemical per m³ of air over a 70-year life span for a 60 kg human

c) Estimated from the oral exposure data

역 주변의 인구 이동은 없는 것으로 가정하는데, 이는 아래와 같은 이유로 합리적이라 할 수 있다. 대부분의 산업 시설물은 당초 예상된 수명인 20년~40년보다 훨씬 더 긴 기간을 가동하게 되고, 시설물의 수명이 다한 후에도 동일 시설물이 들어설 가능성도 상존한다. 한편으로, 주민의 건강보호를 위하여 허용할 수 있는 위해도에 근거한, 산업 시설물로 부터의 대기오염에 대한 관리는 유해 오염물질을 배출하는 시설물이 특정 시점에서 운전을 멈출 것이라는 가정하

에서 이루어지지 않아야 할 것이다. 더욱이 시설물 주변 주민들이 미래의 특정 시점에 다른 곳으로 이주할 것이라는 가정하에 산출된 위해도에 근거하여 지역의 대기오염 관리가 이루어져서도 아니될 것이다.

2.2 휘발성 유기화합물의 대기중 농도

본 연구 대상 지역은 석유화학 관련 계열 공장과 자동차, 조선, 비철금속 관련 공장들이 가동중인 대단위 공업단지인데, 이러한 공장들은

Table 2 Chronic reference concentration of VOCs^{a)}

| VOC | EPA classification | RfC ^{b)} (mg/m ³) | UF | MF | Critical effect | Experimental doses (mg/m ³) | Reference |
|-----------------------|--------------------|----------------------------------------|-----|----|------------------------------------------|-----------------------------------------|------------------------------------------|
| Ethylbenzene | D | 1 | 300 | 1 | Developmental toxicity | NOAEL: 434 | Andrew et al., 1981; Hardin et al., 1981 |
| Styrene | NA ^{c)} | 1 | 30 | 1 | CNS effects, occupational study | NOAEL: 34 | Mutti et al., 1984 |
| Toluene | D | 4×10 ⁻¹ | 300 | 1 | Neurological effects, occupational study | NOAEL: none LOAEL: 119 | Foo et al., 1990 |
| Chlorobenzene | D | NA ^{c)} | | | | | |
| Xylenes | D | NA ^{c)} | | | | | |
| 1,1,1-Trichloroethane | D | NA ^{c)} | | | | | |

a) IRIS, 1998

b) Inhalation reference concentration defined as a daily inhalation exposure to the human population that is not likely to be without an appreciable risk of deleterious non-carcinogenic effects during a lifetime

c) Not Available

benzene과 1,3-butadiene등의 휘발성 유기화합물을 비롯하여 많은 유해 대기오염물을 배출하고 있다. 연구 대상 물질인 휘발성 유기화합물의 대기중 농도는 Table 3에 정리되어 있다. 이 표의 휘발성 유기화합물의 농도는 G-7 기술개발사업에서 측정된 1997년과 1998년 6월의 자료^{5,6)}와 1998년 3월의 자료⁶⁾중 공단 지역에서 측정된 자료를 합하여 가급적 지역내 평균 농도를 대표할 수 있게 한 것이다. 이는 본 연구의 위험도 평가가 지역 주민이 일생동안 받을 수 있는 만성적인 위험도를 평가하는 것이고 따라서 대상 지역내 측정 지점에 따라 2년간의 대기중 농도 차이와 이에 따른 지점간의 위험도 차이는 크게 의미를 갖지 않기 때문이다. 한편으로, 대상 지역내 측정지점의 농도는 1997년 6월과 1998년 6월 및 1998년 3월의 농도를 대표할 뿐이고 또한, 지역내 대기확산을 고려하면 지점간의 장기간 평균 농도의 차이는 크지 않기 때문이다.

Table 3은 호흡노출경로를 통한 노출시 암을 유발하는 휘발성 유기화합물의 대기중 농도를 보여주고 있는데, 인체 발암물질(human carcinogen)인 benzene의 산술 평균 농도가 7.97 µg/m³로 유력한 인체 발암물질(probable human carcinogen)인 1,3-butadiene의 농도에 비해 약 3배이다. 비발암 물질인 ethylbenzne, styrene,

Table 3 Airborne concentration of VOCs in Ulsan industrial complex area^{5,6)} (Unit: µg/m³)

| VOC | All sites | No. of samples | Range | Arithmetic mean | Geometric mean |
|------------------------------|-----------|----------------|------------|-----------------|----------------|
| Carcinogenic VOCs | | | | | |
| Benzene | | 21 | 0.80~27.66 | 7.97 | 5.98 |
| 1,3-Butadiene | | 11 | 0.16~17.54 | 2.45 | 0.88 |
| Carbon tetrachloride | | 21 | 0.69~4.32 | 1.68 | 1.47 |
| Chloroform | | 15 | 0.44~3.66 | 1.29 | 1.15 |
| 1,2-Dichloroethane | | 12 | 1.09~34.02 | 7.60 | 4.62 |
| Dichloromethane | | 13 | 0.52~3.72 | 2.15 | 1.92 |
| 1,2-Dibromoethane | | 2 | 0.02~0.02 | 0.02 | 0.02 |
| 1,1,2-Trichloroethane | | 3 | 0.05~0.16 | 0.13 | 0.11 |
| Non-carcinogenic VOCs | | | | | |
| Ethylbenzene | | 21 | 0.28~11.98 | 4.58 | 3.43 |
| Styrene | | 21 | 0.04~21.50 | 4.99 | 2.17 |
| Toluene | | 21 | 2.87~86.70 | 19.32 | 14.58 |

toluene의 대기중 평균 농도는 각각 4.58, 4.99, 19.32 µg/m³로 toluene의 농도가 가장 높게 나타났다. 휘발성 유기 화합물의 환경 매체내 체류 시간은 짧기 때문에 2차 오염후 간접노출경로를 통한 위험도는 미미한 수준일 것이다. 따라서 본 연구는 직접 노출 경로인 호흡노출경로만 고려하며 일일 호흡량은 20m³, 몸무게는 한국인의 평균 체중인 60kg로 가정하고 측정된 자료를 바탕으로 대기중 산술 평균 농도를 사용하였다. IRIS의 단위 위험도는 한국인의 노출 변수에 대

하여 보정되었다⁷⁾. 대기중 산술 평균 농도를 사용한 이유는 발암 영향과 같이 선량-반응(dose-response) 함수가 볼록한(convex) 경우 산술 평균 농도가 기하 평균 농도보다 노출된 집단의 발암 위해도를 대표하는 값이기 때문이다⁸⁾.

3. 연구 결과 및 고찰

Table 4에 정리되어 있는 바와 같이, 휘발성 유기화합물의 호흡으로 인한 발암 위해도는 1.1×10^{-3} 으로 허용 위해도 기준⁹⁾인 10^{-5} 을 크게 초과하고 있다. 인체 발암물질(human carcinogen: Group A)인 benzene으로 인한 발암 위해도가 4.4×10^{-5} 이고 1,3-butadiene을 비롯한 유력한 인체 발암물질(probable human carcinogen: Group B)로 인한 위해도가 1.05×10^{-3} 이다. 인체 발암물질인 benzene에 의한 발암 위해도는 4% 정도지만, 인체 발암물질이라는 점에서 유력한 인체 발암물질보다 더 주의를 요한다. 그리고 1,3-butadiene과 1,2-dichloroethane으로부터 발생하는 위해도가 각각 휘발성 유기화합물로 인한 위해도의 약 70%와 20%로 이에 대한 적절한 관리가 필수적이다.

휘발성 유기화합물의 호흡으로 인한 비발암 위해도는 Table 5에 정리되어 있는데, 상당수의 물질에 대한 기준 농도(Reference concentration) 자료가 없기 때문에 위해 지표를 산출할 수 없었다. Toluene의 위해 지표가 4.8×10^{-2} 으로 ethylbenzene과 styrene의 위해 지표보다 크게 나타났지만 1보다 상당히 작고 휘발성 유기화합물의 총 위해 지표 또한 5.8×10^{-2} 으로 1보다 상당히 작다. 따라서 울산공단지역의 대기중 휘발성 유기화합물로 인한 비발암 인체 영향은 거의 없을 것이다. 그러나 휘발성 유기화합물중 상당수의 물질에 대한 호흡노출경로를 통한 기준 농도(Reference concentration)의 자료가 없었기 때문에 위해 지표가 산출되지 않은 점이 고려되어야 할 것이다. 한편, 이러한 위해도 평가는 시료수의 부족, 계절별 자료의 미비, 시료 채취 및 분석 오차, 특화되지 않은 개인적 노출 조건등에 따른 불확실성이 외재되어 있고 특히, 근본적인 불확실성으로 용량-반응 평가시 동물

자료의 활용에 기인한 불확실성이 크게 내재되어 있다는 점이 강조되어야 할 것이다.

Table 4 Average carcinogenic risk by VOCs from inhalation exposure in Ulsan industrial complex area

| Pollutant | Carcinogenic group | Arithmetic mean ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | Unit risk ^a ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) ⁻¹ | Carcinogenic risk |
|-------------------------|--------------------|----------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|----------------------|
| Benzene | A | 7.97 | 5.5×10^{-6} | 4.4×10^{-5} |
| 1,3-Butadiene | B2 | 2.45 | 3.1×10^{-4} | 7.6×10^{-4} |
| Carbon tetrachloride | B2 | 1.68 | 1.7×10^{-5} | 2.9×10^{-5} |
| Chloroform | B2 | 1.29 | 2.5×10^{-5} | 3.2×10^{-5} |
| 1,2-Dichloroethane | B2 | 7.60 | 2.9×10^{-5} | 2.2×10^{-4} |
| Dichloromethane | B2 | 2.15 | 5.2×10^{-5} | 1.1×10^{-4} |
| 1,2-Dibromoethane | B2 | 0.02 | 2.4×10^{-4} | 5.9×10^{-6} |
| 1,1,2-Trichloroethane | C | 0.13 | 1.8×10^{-5} | 2.3×10^{-6} |
| Total carcinogenic risk | | | | 1.1×10^{-3} |

a) Adjusted excess lifetime cancer risk associated with breathing $1 \mu\text{g}$ of a chemical per m^3 of air over a 70-year life span for a 60 kg human

Table 5 Non-carcinogenic risk by VOCs from inhalation exposure in Ulsan industrial complex area

| Pollutant | Arithmetic mean ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | RfC (mg/m^3) | Hazard index |
|--------------------|----------------------------------------------|--------------------------------|----------------------|
| Ethylbenzene | 4.58 | 1 | 4.6×10^{-3} |
| Styrene | 4.99 | 1 | 5.0×10^{-3} |
| Toluene | 19.32 | 4×10^{-1} | 4.8×10^{-2} |
| Total hazard index | | | 5.8×10^{-2} |

4. 결 론

본 연구는 국내 대단위 공단지역인 석유화학 공단을 포함하고 있는 울산공단지역의 대기중 휘발성 유기화합물의 호흡으로 인한 지역 주민의 인체 위해도를 평가하였다. 위해도 평가 결과, 휘발성 유기화합물의 호흡으로 인한 발암 위해도는 1.1×10^{-3} 으로 허용 위해도 기준인 10^{-5} 을 크게 초과하고 있다. 인체 발암물질(human carcinogen: Group A)인 benzene으로 인한 발암 위해도가 4.4×10^{-5} 이고 1,3-butadiene을 비롯한 유력한 인체 발암물질(probable human carcinogen: Group B)로 인한 위해도가 $1.05 \times$

10^{-3} 이다. 인체 발암물질인 benzene에 의한 발암 위험도는 4% 정도지만, 인체 발암물질이라는 점에서 기타 유력한 발암물질보다 더 주의를 요한다. 그리고 1,3-butadiene과 1,2-dichloroethane으로 부터 발생하는 위험도가 각각 휘발성 유기화합물로 인한 위험도의 약 70%와 20%로 이에 대한 적절한 관리가 요청된다. 휘발성 유기화합물의 호흡으로 인한 비발암 위험도는 5.8×10^{-2} 으로 1보다 상당히 작다. 따라서 울산공단지역의 대기중 휘발성 유기화합물로 인한 비발암 인체 영향은 거의 없을 것이다.

본 연구는 G-7 기술개발사업의 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 1) U.S. EPA, "Guidelines for Carcinogenic Risk Assessment", Federal Register, Vol. 51, No. 185, pp. 33992~34003, 1986.
- 2) IARC Working Group, "An Evaluation of Chemicals and Industrial Processes Associated with Cancer in Humans Based on Human and Animal Data: IARC Monographs Volumes 1 to 20", Cancer Research, Vol. 40, pp. 1~20, 1980.
- 3) IARC Working Group, "IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans: Supplement 4", IARC, Lyon, p. 270, 1982.
- 4) U.S. EPA, "Integrated Risk Information System (IRIS)", U.S. EPA, 1998.
- 5) 정용외, "대기오염물질의 위해성평가 및 관리기술(2차년도)", 환경부, p. 791, 1998.
- 6) 정용외, "대기오염물질의 위해성평가 및 관리기술(3차년도)", 환경부, p. 1077, 1999.
- 7) U.S. EPA, "Exposure Factors Handbook (Draft)", U.S. EPA, Appendix 1A, p. 4, 1996.
- 8) Crump, K.S., "On summarizing group exposures in risk assessment: is an arithmetic mean or a geometric mean more appropriate?", Risk Analysis, Vol. 18, No. 3, pp. 293~297, 1998.
- 9) U.S. EPA, "Burning of hazardous waste in boilers and industrial furnaces: proposed rule", Federal Register, Vol. 52, No. 87, pp. 16982~17050, 1987.