

주유소 유증기 회수설비 사용에 따른 가솔린 증기의 개인노출양상

이희명¹ · 원종욱² · 김치년¹ · 노재훈^{2,*}

¹연세대학교 보건대학원 및 산업보건연구소, ²연세대학교 의과대학 예방의학교실 및 산업보건연구소

Occupational Exposure Aspects of Gasoline Vapor According to the Use of a Gasoline Vapor Recovery System

Heemyung Lee¹ · Jong-Uk Won² · Chi-Nyon Kim¹ · Jaehoon Roh^{2,*}

¹Institute for Occupational Health & Graduate School of Public Health, Yonsei University

²Institute for Occupational Health & Department of Preventive Medicine, Yonsei University College of Medicine

ABSTRACT

Objectives: The purpose of this study was to investigate the possible effects of a gasoline vapor recovery system on personal exposure levels of gasoline vapor constituents including benzene, toluene, ethyl benzene, xylene(BTEX), and methyl tert-butyl ether(MTBE) among gas station workers in a metropolitan area.

Methods: Thirty-one gas station workers at ten gas stations in a metropolitan area were selected as subjects for this study. Test method PV2028 as recommended in the OSHA process was used for sampling and analysis.

Results: The personal exposure levels of benzene, toluene, ethyl benzene, xylene, MTBE and gasoline vapor in the gas station workers were 0.0018±0.0069 ppm, 0.0077±0.0137 ppm, 0.0002±0.0008 ppm, 0.0016±0.0084 ppm, 0.2619±0.3340 ppm, and 1.4940±1.7984 ppm, respectively. After adjustment for refueling frequency and volume, personal exposure levels were higher in the gas stations where gasoline vapor recovery systems(Stage II) were not installed, but the results were not statistically significant. Gasoline vapor concentrations showed a positive correlation to the level of MTBE, a gasoline additive.

Conclusions: Vapor recovery systems(Stage II) were effective not only in reducing emissions of air pollutants, but also in reducing exposure to hazardous substances among gas station workers. In addition, a correlation between gasoline vapors and MTBE concentration was confirmed.

Key words: gasoline, vapor recovery system(Stage II), gas station worker, BTEX(benzene, toluene, ethyl benzene, xylene), MTBE(methyl tert-butyl ether)

I. 서 론

가솔린은 자동차의 대표적인 연료로 사용되고 있고, 가솔린의 수요로 인해 많은 주유소 종사자가 가솔린 증기에 노출되고 있다. 주유소에 종사하는 근로자들은 유류의 하역과 저장, 자동차에 연료를 주입하는 급유 작업중에 가솔린 증기에 노출될 수 있다(Palma et al., 2012).

Hansen(2000)의 연구에서는 가솔린 증기와 그 연소물질에 노출되었던 직업력이 있는 남성들 사이에서 유방암 비율이 대조군에 비하여 높았다고 보고하였다. 다른 연구에서도 주유소 종사자들의 혈중 benzene 농도가 대조군에 비하여 높은 것으로 보고하였으며(Rekhadevi et al., 2010), Neasham et al.(2011)의 연구에서도 주유소 종사자들의 benzene 노출과 관련한 호치킨 림프종에 대한 발암비가 일반인구집

*Corresponding author: Jaehoon Roh, Tel: 02-2228-1905, E-mail: jhroh@yuhs.ac

Institute for Occupational Health, Yonsei University College of Medicine, Seoul, Korea. 50 Yonsei-ro, Seodaemun-gu, Seoul 120-749, Korea
Received: February 24, 2014, Revised: June 1, 2015, Accepted: June 18, 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.

단에 비하여 높은 것으로 보고하였다.

과거 가솔린의 옥탄가를 높이기 위해 사에틸납(Tetra-ethyl lead)을 첨가하였으나 무연휘발유 공급의 의무화되면서 옥탄가 향상과 연소기술의 개선을 위해 methyl tert-butyl ether(MTBE)를 첨가하기 시작하여 가솔린 구성성분 중 단일성분으로는 가장 많이(10-15% v/v)함유되어 있으며(Amberg et al., 1999; 2001; Ahmed, 2001; An & Lee, 2006), 설치류에 대한 실험결과 생식기계 종양발생과 림프종, 백혈병의 증가를 관찰하였다(Belpoggi et al., 1995; Belpoggi et al., 1997). MTBE에 대한 급성독성 연구결과 두통, 구토, 메스꺼움, 눈과 입의 통증, 기침, 방향감각 상실 등 다양한 증상을 관찰하였다(Mehlman, 1992; McCoy et al., 1995).

가솔린은 발암성 물질인 benzene을 비롯한 신경독성 물질인 toluene, ethyl benzene, xylene 등을 포함하고 있으며, 국제암연구소(International Agency for Research on Cancer, IARC)에서는 가솔린을 '실험동물에 대한 발암성 근거는 충분하지만 사람에게 대한 근거는 부적당함'으로 구분하여 'Group 2B'로 분류하고 있다(IARC, 1989). 미국산업위생전문가협회(American Conference of Governmental Industrial Hygienists, ACGIH)의 발암물질 분류 역시 가솔린을 'A3'로 분류하여 '실험 동물연구에서 발암성이 입증된 경우임'으로 분류하고 있다(ACGIH, 2013). 위와 같은 국내외 연구결과와 기관의 분류로 볼 때 가솔린의 경우 잠재적인 발암위험과 독성을 지닌 물질로 볼 수 있다.

주유소 유증기 회수설비(Vapor Recovery System, VRS)란 탱크로리에서 저장탱크로 유류를 이동시키는 과정에서 증기를 회수하기 위한 시스템인 'Stage I'과 저장탱크에서 차량에 주유 시 배출되는 유증기를 저장탱크로 회수하기 위한 'Stage II'로 구분되며, 주유기에 부착하는 회수펌프, 노즐, 이중호스 등 일련의 장치를 말한다. Periago & Prado(2005)의 연구에서는 1995년부터 2003년까지 Stage II시스템 도입 이후 주유소의 benzene 농도가 $736 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 에서 $241 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 까지 점차 감소하였다고 보고하였다. 또한, 첨가물인 methyl tert-butyl ether(MTBE)에 대한 연구에서 주유 고객을 대상으로 공기 중 노출 수준을 평가한 결과 $15.3 \text{ mg}/\text{m}^3$ 에서 $3.4 \text{ mg}/\text{m}^3$ 까지 감소하였다(Hakkola &

Saarinen, 2000).

우리나라는 저장용량 20 m^3 이상 시설에 휘발성 유기화합물(Volatile Organic Compounds, VOC) 배출을 억제시키기 위하여 2004년 말 'Stage I'을 주유소 등에 설치 완료하였으며, 서울, 인천, 경기 등 수도권 일부지역과 대구, 부산, 광양만권을 '대기환경규제지역'으로, 울산-온산 산업단지와 여수 산업단지 지역을 '대기보전특별대책지역'으로 지정하여 2008년부터 'Stage II'의 설치를 의무화 하였다. 연간판매량 기준 $3,000 \text{ m}^3$ 이상을 시작으로 2012년 말까지 대상지역 내 300 m^3 이상 500 m^3 미만의 연간판매량 규모의 주유소 까지 단계적으로 설치를 완료하도록 하였다.

현재 우리나라는 수도권을 포함한 대도시와 산업단지 일부지역 외 지방의 경우 주유소 유증기 회수설비(Stage II)의 설치가 의무화 되어있지 않아 미설치 지역 혹은 미설치 주유소 종사자들은 상대적으로 가솔린 증기에 대한 노출이 규제지역 주유소에 종사하는 근로자에 비해 클 수 있으며, 유증기 회수설비의 도입과 보급 이후에 주유소 내에서 발생하는 가솔린 증기와 조성 물질에 대한 노출조사 연구가 활발히 이루어지지 않았다.

따라서 본 연구에서는 규제지역과 비 규제지역 즉, 유증기 회수설비 설치 주유소와 미설치 주유소 종사자를 대상으로 benzene, toluene, ethyl benzene, xylene(BTEX), methyl tert-butyl ether(MTBE), 가솔린 증기의 노출양상을 알아보고 가솔린의 직업적 노출 지표로써 공기 중 MTBE가 활용될 수 있는지 고찰하고자 하였다.

II. 연구대상 및 방법

1. 연구대상

본 연구는 서울과 경기 일부지역에 위치한 주유소 중 유증기 회수설비(Stage II)가 설치된 주유소 5개소와 미설치 주유소 5개소를 선정하였으며, 차량에 직접 급유작업을 실시하는 주유원과 주유소 주요 작업구역을 대상으로 하였다. 규제지역 즉, Stage II 설치 주유소의 경우 평균 7명의 근로자가 종사하였고, 비 규제지역의 경우 평균 3명이 종사하였으며, 가솔린의 일일 판매량은 규제지역에 위치한 주유소에서 $2,516\text{-}20,000 \text{ l}$ 를 판매하여 평균 $7,745 \text{ l}$ 를 판매하

였으며, 비 규제지역 주유소에서 653-3,500 ℓ를 판매하여 평균 1,751 ℓ를 판매하였다. 일일 영업시간 중 가솔린 주유횟수는 평균 368회와 91.4회이었으며, 두 지역 모두 1회 주유 시 판매량은 21 ℓ로 거의 동일하였다.

2. 연구방법

1) 시료채취방법

공기 중 시료의 포집과 분석은 미국산업안전보건청 (Occupational Safety & Health Administration, OSHA) 에서 권고하는 공정시험법 method PV2028에 준하여 실시하였다.

가솔린 시료의 포집은 저유량 시료포집기(Gilian, USA)를 이용하여 활성탄관(Coconut shell charcoal tube, 100 mg/50 mg)으로 포집하였고, 시료포집기는 시료 채취 전후 유량계(Bios, USA)를 통해 유량을 보정하여, 평균 0.16 ℓ/min의 유속으로 개인 및 지역시료 모두 당일 가장 많은 근로자가 근무하는 시간대에 평균 6시간 이상 측정을 실시하였다.

주유소의 특성상 일반 작업장과 달리 가솔린 증기가 옥외에서 발생된다는 점, 기류와 교통량 등 외부 환경에 의한 영향과 유증기 회수설비의 설치 상황에 따라 개인노출농도에 차이가 있을 수 있으므로 주유구역과 비 주유구역 즉, 사무실, 주유구역, 기타시설(세차구역), 도로변에서 지역시료를 채취하였다.

모든 시료는 채취 후 마개로 밀봉하여 실험실로 운반하고 분석 전까지 -20℃ 냉동고에서 보관하였다.

2) 분석방법

OSHA method PV2028은 가솔린을 정량하기 위한 표준물질을 측정 대상 가솔린 벌크 시료로 사용하도록 되어 있다. 따라서 본 연구에서는 각 측정 대상 주유소의 가솔린을 벌크 시료로 사용하였다.

시료분석을 위한 표준용액은 이황화탄소(CS₂)에 가솔린 벌크 용액을 가하여 제조하였다. 탈착용매의 피크 면적을 제외한 모든 피크의 면적을 합하여 표준물질 농도의 면적으로 간주하여 검량선을 작성하였다. 벌크로 제조한 표준용액 검량선의 평균 상관계수는 0.9993이었으며, BTEX와 MTBE 검량선의 평균 상관계수는 0.9997이었다.

각 물질을 탈착하기 위하여 시료의 활성탄을 시료

Table 1. Operating conditions of gas chromatograph

Descriptions	Analytical conditions
Instrument	Gas chromatograph[HP 6890 Series]
Detector	Flame-ionization detector
Column	DB-FFAP Capillary, 50 m * 0.32 mm * 0.50 um
Injection temperature	250℃
Detector temperature	250℃
Oven temperature	200℃
Injection volume	1 ul
Split ratio	20:1

주입용 2 ml vial에 각각 담고 내부표준물질 0.01% p-cymene이 포함된 탈착용매인 이황화탄소(CS₂) 1 ml 을 가하여 30분간 실온에서 탈착한 후 기기로 즉시 분석하였으며, 분석물질의 탈착율은 benzene 93.1%, toluene 93.5%, ethyl benzene 96.5%, xylene 91.9%, methyl tert-butyl ether 96.1%, 가솔린 91.6% 이었다.

각 물질을 분석하기 위하여 가스 크로마토그래피 (Gas chromatography, GC)/불꽃이온화 검출기(Flame ionization detector, FID)를 이용하였으며, 분리관은 50 m * 0.32 mm * 0.50 um DB-FFAP capillary column을 사용하였다(Table 1).

혼합물질인 가솔린의 농도계산 과정에서 필요한 각 벌크시료의 비중을 구하기 위해 전자식 천칭(OHAUS, USA)을 이용하여 직접 비중을 구하였고, 가솔린의 분자량은 선행된 연구에서 얻어진 73 g THC/mole을 사용하였다(Halder et al., 1986).

3) 통계분석

자료의 통계학적 분석은 SAS 9.2(SAS Institute Inc., Cary, NC, USA) 데이터 통계 프로그램을 이용하였다. 설문과 인터뷰를 통해 얻은 연구대상자의 일반적 특성과 BTEX, MTBE, 가솔린 증기 농도는 기술통계를 통해 산술평균과 표준편차를 구하였다. BTEX, MTBE, 가솔린 증기 농도의 평균 비교를 위해 t-test를 실시하였다. 개인시료와 지역시료 농도의 물질 별 상관성을 알아보기 위해 Pearson correlation test를 실시하였다. 조사된 독립변수가 종속변수에 미치는 영향을 알아보기 위해 다중회귀분석(multiple regression analysis)를 실시하였다.

III. 연구결과

1. 가솔린 증기와 구성물질 간 상관성

공기 중 각 물질의 농도와 가솔린 증기 농도 간 상관분석 결과 MTBE 개인과 지역시료 농도 결과가 양의 상관관계이었으며(Table 2), 공기 중 MTBE 농도가 증가할수록 가솔린 증기 농도는 통계적으로 유의하게 증가하였다(Figure 1, 2).

2. BTEX, MTBE, 가솔린 증기의 개인시료 농도

주유소 종사자 총 31명을 대상으로 공기 중 BTEX, MTBE, 가솔린 증기를 분석한 결과 물질별 평균 농도는 benzene 0.0018±0.0069 ppm(TWA 1

ppm), toluene 0.0077±0.0137 ppm(TWA 50 ppm), ethyl benzene 0.0002±0.0008 ppm(TWA 100 ppm), xylene 0.0016±0.0084 ppm(TWA 100 ppm), MTBE 0.2619±0.3340 ppm(TWA 50 ppm) 이었으며, 가솔린 증기의 평균 농도는 1.4940±1.7984 ppm(TWA 300 ppm) 이었다.

Benzene의 경우 규제지역 즉, 유증기 회수설비 사용지역에 위치한 A, B 주유소에서 검출되었으며, 비 규제지역에 위치한 주유소는 검출되지 않았다. 반면 MTBE와 가솔린 증기의 경우 지역의 구분 없이 모든 개인시료에서 검출되었으며, 분석결과 검출한계 미만의 농도는 불검출(Non detection, ND)로 간주하였다(Table 3).

Table 2. Correlation coefficients between airborne BTEX, MTBE & gasoline vapor

		Gasoline vapor	Benzene	Toluene	Ethyl benzene	Xylene	MTBE
Gasoline vapor	Personal	1.000	-	-	-	-	-
	Area	1.000	-	-	-	-	-
Benzene	Personal	-0.091	1.000	-	-	-	-
	Area	0.591*	1.000	-	-	-	-
Toluene	Personal	0.573	0.240	1.000	-	-	-
	Area	0.195	0.431†	1.000	-	-	-
Ethyl benzene	Personal	0.141	0.283	0.394*	1.000	-	-
	Area	0.591*	1.000†	0.431*	1.000	-	-
Xylene	Personal	0.051	-0.050	0.301	0.919†	1.000	-
	Area	0.591*	1.000*	0.431*	0.431†	1.000	-
MTBE	Personal	0.893†	-0.156	0.557†	-0.002	0.011	1.000
	Area	0.778†	0.133	-0.092	0.133	0.133	1.000

*Result of limit of detection, p-value by Pearson correlation test, † p<0.05, MTBE; methyl tert-butyl ether

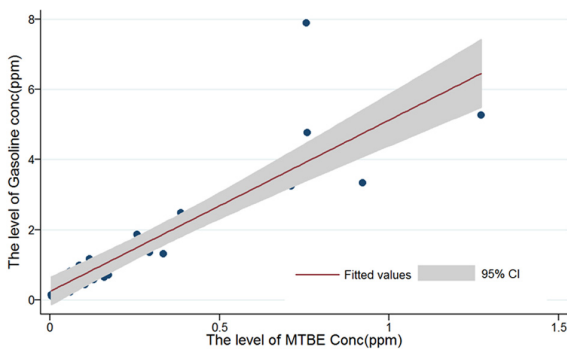


Figure 1. The relationship between the concentration of MTBE & the concentration of gasoline vapor in personal samples

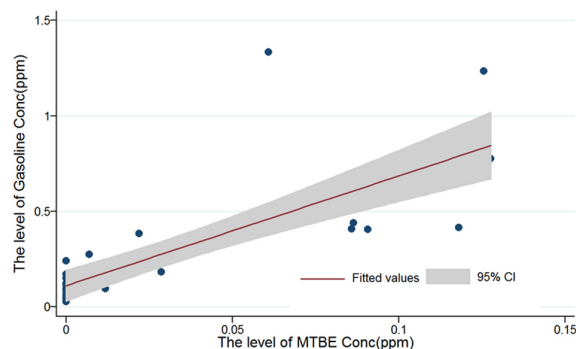


Figure 2. The relationship between the concentration of MTBE & the concentration of gasoline vapor in area samples

Table 3. The concentrations of BTEX, MTBE & gasoline vapor in personal samples from gas stations

(Unit; ppm)

Classification	Gas stations	Substance					
		Benzene	Toluene	Ethyl benzene	Xylene	MTBE	Gasoline vapor
		Mean±SD	Mean±SD	Mean±SD	Mean±SD	Mean±SD	Mean±SD
Use stage II	A(n=4)	0.0139±0.0161	0.0165±0.0049	0.0005±0.0006	ND	0.0523±0.0267	0.7194±0.2149
	B(n=2)	0.0007±0.0010	0.0118±0.0122	0.0006±0.0008	0.0007±0.0010	0.4365±0.4517	4.5303±4.7660
	C(n=4)	ND	0.0163±0.0326	ND	ND	0.3615±0.5048	1.8774±2.4156
	D(n=3)	ND	0.0016±0.0028	ND	ND	0.2414±0.1767	1.4398±1.0037
	E(n=4)	ND	0.0031±0.0062	ND	ND	0.0890±0.0383	0.5529±0.0544
	Total(n=17)	0.0034±0.0092	0.0101±0.0163	0.0002±0.0004	0.0001±0.0003	0.2123±0.2950	1.5282±2.0515
Non-use stage II	F(n=3)	ND	0.0057±0.0099	ND	ND	0.5156±0.6553	2.3166±2.5582
	G(n=3)	ND	0.0008±0.0013	ND	ND	0.3687±0.2991	1.7587±1.3429
	H(n=2)	ND	0.0146±0.0207	0.0021±0.0029	0.0233±0.0330	0.1302±0.1785	1.0009±1.2118
	I(n=3)	ND	ND	ND	ND	0.0559±0.0489	0.2491±0.1618
	J(n=3)	ND	0.0057±0.0099	ND	0.0007±0.0011	0.4763±0.3942	1.7862±1.3812
	Total(n=14)	ND	0.0047±0.0094	0.0003±0.0011	0.0035±0.0124	0.3221±0.3784	1.4524±1.5099
All	Total(n=31)	0.0018±0.0069	0.0077±0.0137	0.0002±0.0008	0.0016±0.0084	0.2619±0.3340	1.4940±1.7984

* Standard Deviation, † Non Detection

Table 4. The concentrations of BTEX, MTBE & gasoline vapor in area samples from gas stations

(Unit; ppm)

Classification	Gas stations	Substance					
		Benzene	Toluene	Ethyl benzene	Xylene	MTBE	Gasoline vapor
		Mean±SD*	Mean±SD	Mean±SD	Mean±SD	Mean±SD	Mean±SD
Use stage II	A(n=4)	0.0992±0.1984	0.0141±0.0071	0.0031±0.0062	0.0035±0.0070	0.0152±0.0304	0.4786±0.5714
	B(n=4)	Non Detection†	0.0010±0.0011	ND	ND	0.0386±0.0587	0.5021±0.5005
	C(n=4)	ND	ND	ND	ND	0.0343±0.0422	0.2595±0.1772
	D(n=4)	ND	ND	ND	ND	0.0553±0.0654	0.4204±0.3519
	E(n=2)	ND	ND	ND	ND	0.0454±0.0642	0.2443±0.2280
	Total(n=18)	0.0220±0.0935	0.0034±0.0067	0.0007±0.0030	0.0008±0.0033	0.0369±0.0478	0.3962±0.3791
Non-use stage II	F(n=4)	ND	0.0102±0.0203	ND	ND	0.0149±0.0257	0.1651±0.1811
	G(n=3)	ND	ND	ND	ND	0.0039±0.0068	0.0587±0.0313
	H(n=4)	ND	ND	ND	ND	0.0160±0.0188	0.1641±0.1192
	I(n=3)	ND	ND	ND	ND	0.0469±0.0620	0.2235±0.1719
	J(n=4)	ND	ND	ND	ND	0.0224±0.0423	0.1511±0.1754
	Total(n=18)	ND	0.0023±0.0096	ND	ND	0.0203±0.0337	0.1537±0.1408
All	Total(n=36)	0.0110±0.0661	0.0028±0.0082	0.0004±0.0021	0.0004±0.0023	0.0286±0.0416	0.2750±0.3075

* Standard Deviation, † Non Detection

3. BTEX, MTBE, 가솔린 증기의 지역시료 농도

주유소 주요 작업구역에서 포집한 지역측정시료의 물질별 평균 농도는 benzene 0.0110±0.0661 ppm

(TWA 1 ppm), toluene 0.0028±0.0082 ppm(TWA 50 ppm), ethyl benzene 0.0004±0.0021 ppm(TWA 100 ppm), xylene 0.0004±0.0023 ppm(TWA 100 ppm),

MTBE 0.0286±0.0416 ppm(TWA 50 ppm) 이었으며, 가솔린 증기의 평균 농도는 0.2750±0.3075 ppm(TWA 300 ppm) 이었다(Table 4).

4. 유증기 회수설비 사용 유무에 따른 평균농도 비교

주유소 종사자의 개인시료와 주유소 내외부 주요 지점에서 측정된 지역시료의 BTEX, MTBE, 가솔린 증기 평균농도를 각각 비교한 결과 유증기 회수설비 (Stage II)를 사용하는 주유소의 경우 benzene 0.0034±0.0092 ppm과 0.0220±0.0935 ppm, toluene 0.0101±0.0163 ppm과 0.0034±0.0067 ppm, ethyl benzene 0.0002±0.0004 ppm과 0.0007±0.0030 ppm, xylene 0.0001±0.0003 ppm과 0.0008±0.0033 ppm, MTBE 0.2123±0.2950 ppm과 0.0369±0.0478 ppm 이었 으며, 가솔린 증기의 농도는 1.5282±2.0515 ppm, 0.3962±0.3791 ppm 이었다. Stage II 미설치 주유소는 benzene의 경우 개인 및 지역시료 모두 검출한계 이하 값이었으며, toluene의 경우 평균 0.0047±0.0094 ppm 과 0.0023±0.0096 ppm 이었다. Ethyl benzene과 xylene 의 경우 지역시료에서는 모두 검출되지 않았으며, 개 인시료 농도는 각각 0.0003±0.0011 ppm, 0.0035± 0.0124 ppm 이었다. MTBE의 평균 농도는 개인 및 지

역시료 각각 0.3221±0.3784 ppm과 0.0203±0.0337 ppm 이었으며, 가솔린 증기의 농도는 1.4524±1.5099 ppm 과 0.1537±0.1408 ppm 이었다(Table 5).

5. 유증기 회수설비 사용에 따른 노출양상

유증기 회수설비 사용 유무에 따른 두 지역의 공 기 중 가솔린 증기농도와 MTBE 농도를 종속변수로 하여, 개인시료와 지역시료를 각각 다중회귀분석 (Multiple regression analysis)하였다.

주유소 종사자 개인시료 농도 분석결과, 모델 I의 경우 가솔린 증기 농도가 회수설비 설치 지역 종사 자에게서 더 높았으며, MTBE 농도의 경우 미설치 지역에서 더 높은 결과를 보였다. 가솔린 판매량과 주유회수를 보정한 후 모델 II의 결과, 가솔린 증기 농도와 MTBE 농도 모두 회수설비 미설치 지역의 개 인시료에서 더 높았으나 통계적으로 유의하지 않았 다(Table 6).

대상 주유소 주요지점 에서 측정된 지역시료 농도 분석결과, 모델 I과 모델 II 결과 모두 가솔린 증기 농도와 공기 중 MTBE 지역 농도는 규제지역 주유소 에서 높았으며, 가솔린 증기의 경우 통계적으로 유의 하게 높았다(Table 7).

Table 5. Local concentration of regulatory & non-regulatory regions in samples

(Unit; ppm)

Substance	Sampling method	Classification						t	p-value
		Regulatory			Non-regulatory				
		N	Mean±SD*	Range	N	Mean±SD	Range		
Benzene	Personal	17	0.0034±0.0092	ND-0.0298	14	Non Detection†	-	1.35	0.186
	Area	18	0.0220±0.0935	ND-0.3967	18	ND	-	1.00	0.324
Toluene	Personal	17	0.0101±0.0163	ND-0.0652	14	0.0047±0.0094	ND-0.0292	1.16	0.257
	Area	18	0.0034±0.0067	ND-0.0233	18	0.0023±0.0096	ND-0.0406	0.40	0.689
Ethyl benzene	Personal	17	0.0002±0.0004	ND-0.0011	14	0.0003±0.0011	ND-0.0042	-0.33	0.743
	Area	18	0.0007±0.0030	ND-0.0124	18	ND	-	1.00	0.324
Xylene	Personal	17	0.0001±0.0003	ND-0.0014	14	0.0035±0.00124	ND-0.0466	-1.02	0.327
	Area	18	0.0008±0.0033	ND-0.0141	18	ND	-	1.00	0.324
MTBE	Personal	17	0.2123±0.2950	0.0287-1.1107	14	0.3221±0.3784	0.0040-1.2718	1.45	0.531
	Area	18	0.0369±0.0478	ND-0.1277	18	0.0203±0.0337	ND-0.1182	1.20	0.238
Gasoline vapor	Personal	17	1.5282±2.0515	0.4103-7.9004	14	1.4524±1.5099	0.1057-5.2655	1.85	0.907
	Area	18	0.3962±0.3791	0.0831-1.3342	18	0.1537±0.1408	0.0261-0.4309	2.54	0.019

SD; Standard deviation, ND; Non detection, p-value by t-test, p<0.05, MTBE; methyl tert-butyl ether, Regulatory; use stage II, Non-regulatory; non-use stage II

Table 6. The multiple regression analysis of the variables related to gasoline vapor concentration & MTBE concentration by personal sample

Variable	Model I		Model II	
	β (SE)	p-value	β (SE)	p-value
Gasoline vapor				
Use stage II	1.000	-	1.000	-
Non-use stage II	-0.076(0.660)	0.509	0.047(0.694)	0.546
R ²	0.001		0.015	
Adjusted R ²	0.034		0.056	
MTBE				
Use stage II	1.000	-	1.000	-
Non-use stage II	0.079(0.122)	0.521	0.074(0.127)	0.566
R ²	0.014		0.015	
Adjusted R ²	0.019		0.053	

* N=31, β ; parameter estimate, SE : standard error, p-value by multiple regression analysis, p<0.05, MTBE; methyl tert-butyl ether, Model I = concentration of gasoline vapor, concentration of MTBE, Model II=Model I + adjust gasoline volume(L)/day & gasoline refueling frequency/day

Table 7. The multiple regression analysis of the variables related to gasoline vapor concentration & MTBE concentration by area sample

Variable	Model I		Model II	
	β (SE)	p-value	β (SE)	p-value
Gasoline vapor				
Use stage II	1.000	-	1.000	-
Non-use stage II	-0.242(0.095)	0.016	-0.249(0.098)	0.016
R ²	0.160		0.163	
Adjusted R ²	0.135		0.113	
MTBE				
Use stage II	1.000	-	1.000	-
Non-use stage II	-0.017(0.014)	0.237	-0.020(0.014)	0.152
R ²	0.041		0.099	
Adjusted R ²	0.013		0.045	

N=36, β ; parameter estimate, SE : standard error, p-value by multiple regression analysis, p<0.05, MTBE; methyl tert-butyl ether, Model I = concentration of gasoline vapor, concentration of MTBE, Model II=Model I + adjust gasoline volume(L)/day & gasoline refueling frequency/day

IV. 고 찰

가솔린은 발암성, 생식세포 변이원성, 생식독성 유발물질 등 다양한 화학물질로 구성되어 있어, 주유소 종사자와 일반고객에게 건강상 영향을 미칠 수 있을 뿐 아니라 대기환경 오염원으로 작용한다. 특히 가솔린의 옥탄가 향상제로 쓰이는 BTEX 등의 방향족 탄화수소와 MTBE는 발암성이 보고되었거나, 인체 발암성이 의심되는 물질들이다. 현재 우리나라는 몇몇 대도

시와 수도권 일부 지역, 대규모 산업단지 지역을 ‘대기환경규제지역’과 ‘대기보전특별대책지역’으로 지정하여 해당 지역에 위치한 주유소의 경우 유증기 회수설비(Stage II)의 설치를 의무화하였다. 따라서 회수설비의 보급 이후에 가솔린 증기와 구성물질의 노출양상을 알아보고자 본 연구를 수행하였다.

외국의 연구결과를 살펴보면 OSHA는 허용기준(Permissible Exposure Limit, PEL)의 적합성을 평가하기 위해 실시한 미국 내 일부 주유소에 대한 연구에서

여름철 가솔린 증기 농도가 1.08 ppm에서 266 ppm일 때 benzene의 농도 범위가 0.01 ppm에서 2.30 ppm으로 평가되어, 가솔린 증기의 허용기준인 300 ppm이하에서도 benzene의 농도는 허용기준인 1 ppm을 초과할 수 있다고 보고하였으며(Tironi & Hodgkins, 1991), 미국 내 유증기 회수설비와 관련되어 MTBE 함량과 Stage II 사용 유무를 구분하여 실시한 연구결과 12-15%의 MTBE를 함유한 가솔린을 사용하는 Phoenix 지역의 benzene과 MTBE 노출농도는 각각 0.05 ppm과 0.30 ppm, 그리고 Stage II를 사용하는 Los angeles 지역 주유소의 benzene과 MTBE의 노출농도는 0.06 ppm과 0.14 ppm수준으로 보고하였다(Hartle, 1993). 일본의 경우 개인시료 포집을 통한 가솔린 위험성 평가에서 대도시지역 도로변 benzene의 농도를 2.1 ppb, 도시 외곽지역 1.25 ppb, 중소도시 0.91 ppb, 교외지역 0.72 ppb 수준의 대기 중 오염 농도를 보고하였다(Kajihara et al., 2000). 최근 유럽의 연구에서는 주유소 종사자의 공기 중 BTEX 노출농도를 각각 $47.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $195.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $13.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $50.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 수준이라고 보고하였다(Palma et al., 2012).

과거 Stage II 도입 이전 우리나라 일부 주유소를 대상으로 한 연구에서 공기 중 BTEX 농도를 조사한 결과 benzene의 농도 범위는 0.05 ppm에서 0.136 ppm, toluene 0.101 ppm에서 0.237 ppm, ethyl benzene 0.107 ppm, xylene 0.1 ppm수준으로 보고하였다(Shin, 1995). 또 다른 연구에서는 개인과 지역을 구분하여 평가한 결과 각각의 평균농도는 benzene 0.07 ppm과 0.12 ppm, toluene 0.13 ppm과 0.12 ppm, ethyl benzene 0.001 ppm과 0.008 ppm, xylene 0.03 ppm과 0.054 ppm수준이었으며, MTBE의 경우 지역시료의 평균 농도가 0.86 ppm이었다(Song et al., 2000).

본 연구에서는 대기환경규제지역과 비 규제지역 즉, 유증기 회수설비(Stage II) 설치 주유소와 미설치 주유소 종사자와 주유소 주요 작업지역의 가솔린 증기와 구성물질의 공기 중 농도를 조사하였다. 그 결과 xylene과 MTBE 개인시료 농도를 제외한 물질의 평균 농도는 회수설비가 설치된 주유소에서 더 높았으나 통계적으로 유의하지 않았으며, 지역시료 중 가솔린 증기 농도는 통계적으로 유의하게 높았다($p=0.019$). 이러한 결과는 과거 우리나라에서 선행된 연구(Shin, 1995; Song et al., 2000)에서 얻어진 물질

별 농도에 비하여 낮은 수준이었다.

가솔린 구성 성분인 BTEX와 MTBE의 공기 중 노출농도와 가솔린 증기의 농도 수준의 상관성을 알아보기 위한 Pearson correlation test 결과 MTBE의 개인 및 지역농도와 가솔린 증기 농도 간 양의 상관관계를 보였다($r=0.893$, $r=0.778$, $p<0.0001$). 상관성을 보인 가솔린 증기 농도와 MTBE 농도를 주유량과 주유회수를 보정한 후 multiple regression analysis 결과 개인시료에서 유증기 회수설비가 설치된 주유소 종사자에 비하여 미설치 주유소 종사자의 개인노출 수준이 더 높았으나, 통계적으로 유의하지 않았다. 반면, 지역시료의 경우 가솔린 증기와 MTBE 농도 모두 회수설비 설치 지역이 더 높았으며, 가솔린 증기의 경우 통계적으로 유의하였다($p=0.016$).

이러한 결과는 규제지역에 위치한 주유소의 가솔린 판매량과 주유회수가 비 규제지역에 위치한 주유소에 비하여 약 3.5배가량 많으며, 교통량 및 오염물질 발생원이 규제지역에 더 밀집되어 있기 때문에 지역시료의 경우 유증기 회수설비가 설치된 주유소가 더 높은 양상을 보이는 것으로 사료된다. 반면, 개인노출양상의 경우 미설치 주유소 종사자의 노출 수준이 더 높은 수준으로써 이는 유증기 회수설비(Stage II)의 사용이 가솔린 증기의 개인노출을 억제하고 있다고 추측할 수 있으며, 이러한 결과는 선행된 연구(Hartle, 1993) 결과와 유사하였다.

본 연구는 주유소 종사자를 대상으로 실시하였는데, 개인노출농도의 경우 주유소의 작업특성상 옥외에서 작업이 이루어져 시시각각으로 변화하는 기류 및 환경적 변화에 따른 영향을 충분히 반영하지 못하였다는 점과 개인 별 작업의 특수성 즉, 가솔린 급유작업 외 노출량에 영향을 미칠 수 있는 세차 등 기타 작업, 타 유종의 취급상황, 도로교통량, 대기환경농도 등을 파악하지 못하였다는 제한점이 있다. 또한 주유 시 노출되는 가솔린 증기의 경우 차량의 주유구 개방 시 포화증기 배출에 따른 영향을 받을 것으로 사료된다.

가솔린 내 BTEX 함량은 유해성과 환경규제 등의 이유로 점차 함량이 낮아지는 반면 MTBE의 경우 BTEX를 대체하는 옥탄가 향상제로 사용되어, 이론적으로 10% 이상의 함량을 가진다(Hartle, 1993; Amberg et al., 1999; 2001; Ahmed, 2001; An & Lee,

2006). 본 연구에서는 가솔린 증기 농도와 MTBE 농도 간의 상관성을 확인하였다. 이러한 결과로 미루어 볼 때 MTBE를 가솔린의 직업적 노출로 인한 지표 물질로 사용할 수 있을 것으로 사료된다. 또한 MTBE 대사산물과 관련된 외국의 연구결과에 의하면 MTBE는 TBA(Tertiary butyl alcohol)와 포름알데히드(Formaldehyde)로 대사되며 혈액 내 반감기(1시간)에 비해 요중 TBA의 반감기는 인체에서 10시간가량으로 비교적 길어 노출지표로 활용되며(Johanson et al., 1995), 최근 주유소 종사자를 대상으로 한 연구 결과에서 요중 MTBE(U-MTBE)는 흡연 등의 영향이 없기 때문에 가솔린 증기 노출에 민감하고 특징적인 생물학적 노출지표로 활용될 수 있다고 밝혔다(Palma et al., 2012).

따라서 향후 연구에서는 주유소 종사자 작업상황에 따른 충분한 변수를 고려하고 파악하여 가솔린 증기의 개인노출양상에 영향을 미치는 요인을 보다 다각적으로 검토할 필요가 있으며, 지속적인 조사 연구를 통해 가솔린의 노출 실태를 파악하고 직업적 노출지표 설정을 위한 연구가 이루어져야 한다.

V. 결 론

2013년 4월 12일부터 5월 25일 까지 우리나라 수도권 일부 지역에 위치한 주유소 종사자를 대상으로 가솔린 증기와 구성물질 benzene, toluene, ethyl benzene, xylene, methyl tert-butyl ether의 개인노출양상에 대한 다음과 같은 결과를 얻었다.

첫째, 수도권 일부 지역 주유소 종사자들의 BTEX, MTBE, 가솔린 증기 개인노출수준은 benzene 0.0018±0.0069 ppm, toluene 0.0077±0.0137 ppm, ethyl benzene 0.0002±0.0008 ppm, xylene 0.0016±0.0084 ppm, MTBE 0.2619±0.3340 ppm, 가솔린 증기 1.4940±1.7984 ppm 이었다.

둘째, 가솔린 주유량과 주유회수를 보정한 상태에서 개인노출농도는 유증기 회수설비(Stage II)가 설치되지 않은 지역의 주유소에서 더 높았으나, 통계적으로 유의하지 않았다.

셋째, 가솔린 증기와 MTBE 농도는 양의 상관관계로 구성성분 중 MTBE 농도가 증가할수록 가솔린 증기 농도는 통계적으로 유의하게 증가하였다($r=0.893$,

$p<0.0001$).

본 연구를 통해 수도권 일부 지역 주유소 종사자들의 가솔린 증기 및 구성물질에 대한 노출양상을 확인 할 수 있었으며, 유증기 회수설비(Stage II)가 대기오염물질 발생억제 뿐 아니라 주유소 종사자의 유해물질 노출을 저감하였다. 또한 가솔린 증기와 MTBE 농도 간의 유의한 상관관계를 확인하였다. 따라서 주유소 종사자의 건강보호를 위해 작업환경측정 등 노출평가가 이루어져야 할 것으로 사료되며, 동시에 가솔린의 직업적 노출을 대표할 수 있는 생물학적 노출지표를 설정하고 가솔린 노출 근로자에 대한 생물학적모니터링 등 제도적 보호장치 마련을 위한 객관적이고 과학적인 연구가 추가적으로 이루어져야 할 것이다.

References

- Ahmed FE. Toxicology and human health effects following exposure to oxygenated or reformulated gasoline. *Toxicol Lett* 2001. p. 89-113
- Amberg A, Rosner E, Dekant W. Biotransformation and kinetics of excretion of methyl tert-butyl ether in rats and humans. *Toxicol Sci* 1999; 51(1): 1-8
- Amberg A, Rosner E, Dekant W. Toxicokinetics of methyl tert-butyl ether and Its metabolite in humans after oral exposure. *Toxicol Sci* 2001; 61(1): 62-67
- American Conference of Governmental Industrial Hygienists(ACGIH). 2013 Threshold limit values for chemical substances and physical agents & biological exposure indices, Cincinnati, Ohio, ACGIH 2013
- An YJ, Lee WM. Effects of gasoline additive, methyl tert-butyl ether(MTBE) to human health and ecosystem. *J Environ Toxicol* 2006; 21(2); 93-102
- Belpoggi F, Soffritti M, Maltoni C. Methyl tertiary butyl ether(MTBE) a gasoline additive causes testicular and lympho haematopoietic cancer in rats. *Toxicol Ind Health* 1995; 11(2): 119-149
- Belpoggi F, Soffritti M, Filippini F, Maltoni C. Result of long-term experimental studies on the carcinogenicity of methyl tert-butyl ether. *Ann N Y Acad Sci* 1997. p. 77-95
- Hakkola MA, Saarinen LH. Customer exposure to gasoline vapors during refueling at service stations. *Appl Occup Environ Hyg* 2000. p. 677-680
- Halder CA, Van Gorp GS, Hatoum NS, Warne TM. Gasoline vapor exposure. Part I. Characterization of

- workplace exposures. *Am Ind Hyg Assoc J* 1986; 47(3): 164-172
- Hansen J. Elevated risk for male breast cancer after occupational exposure to gasoline and vehicular combustion products. *Am J Ind Med* 2000. p. 349-352
- Hartle R. Exposure to methyl tert-butyl ether and benzene among service station attendants and operators. *Environ Health Persp* 1993; 101(6): 23-26
- International Agency for Research on Cancer(IARC). Gasoline. In: Occupational exposure in petroleum refining; crude oil and major petroleum fuels. 1989. p. 9-11
- Johanson G, Nihlen A, Lof A. Toxicokinetics and acute effects of MTBE and ETBE in male volunteers. *Toxicol Lett* 1995. p. 713-718
- Kajihara H, Lshizuka S, Fushimi A, Masuda A, Nakanishi J. Population risk assessment of ambient benzene and evaluation of benzene regulation in gasoline in Japan. *Environ Engg and Poicy* 2000. p. 1-9
- McCoy M, Abernethy J, Johnson T. Anecdotal health-related complaint data pertaining to possible exposure to Methyl Tertiary Butyl Ether(MTBE): 1993 and 1994 Follow-up Surveys(1984-1994). American Petroleum Institute. 1995
- Mehlman MA. Dangerous and cancer-causing properties of products and chemicals in the oil refining and petrochemical industry: VIII. Health effects of motor fuels: Carcinogenicity of gasoline-Scientific update. *Environmental research* 1992; 59(1): 238-249.
- Neasham D, Sifi A, Nielsen K, Overvad K, Raaschou-Nielsen O et al. Occupation and risk of lymphoma: a multicentre prospective cohort study(EPIC). *Occup Environ Med* 2011. p. 177-181
- Palma G De, Poli D, Manini P, Andreoli R, Mozzoni P et al. Biomarkers of exposure to aromatic hydrocarbons and methyl tert-butyl ether in petrol station workers. *Biomarkers* 2012; 17(4): 343-351
- Periago JF, Prado C. Evolution of occupational exposure to environmental levels of aromatic hydrocarbons in service stations. *Ann Occup Hyg* 2005. p. 233-240
- Rekhadevi P, Mohammed F, Mohammed M, Paramjit Gl. Genotoxicity in filling station attendants exposed to petroleum hydrocarbons. *Ann Occup Hyg* 2010; 54(8): 944-954
- Shin GA. Qualitative analysis and quantification of VOCs in ambient air at gasoline service station and roadsides. *Environ Eng Res* 1995. p. 669-672
- Song SH, Paik NW, Ha KC. A study on exposure to volatile organic compounds at gas stations in Korea. *J Korea Soc Occup Environ Hyg* 2000;10(1):58-73
- Tironi G, Hodgkins DG. Compliance with the OSHA benzene permissible exposure limit(PEL) at the gasoline vapor PEL. *Appl Occup Environ Hyg* 1991; 6(10): 881-884