

## 태안지역 허베이 스피릿호에서 유출된 원유 제거 작업에 참여한 자원봉사자의 건강영향평가

국립환경과학원 환경건강위해성연구부 환경역학과, 충북대학교 의과대학 예방의학교실<sup>1)</sup>

이철호 · 박경화 · 이민정 · 최욱희 · 김 현<sup>1)</sup> · 박충희 · 김대선 · 유승도

### — Abstract —

### Health Effect Assessment on Volunteers Involved in the Cleanup Operation Following the Hebei Spirit Oil Spill Along the Taean Coast, Korea

Chul-Ho Lee, Kyung-Hwa Park, Min-Jung Lee, Wook-Hee Choi,  
Heon Kim<sup>1)</sup>, Choong-Hee Park, Dae-Seon Kim, Seung-Do Yu

*Environmental Epidemiology Division, Environmental Health Risk Research Department, National Institute of Environmental Research, Department of Preventive Medicine, College of Medicine, Chungbuk National University<sup>1)</sup>*

**Objective:** The objective of this study is to assess the level of oxidative stress by the exposure to volatile organic compounds (VOCs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in volunteers who cleaned up the crude oil spilled from the Hebei Spirit on the Coast of Taean County, Korea.

**Methods:** The study subjects were 46 volunteers and 37 controls from the National Institute of Environmental Research. A self-administered questionnaire was used for volunteers to examine their working environment and health effects. Urinary concentrations of hippuric acid, 1-hydroxypyrene, and 2-naphthol were measured as exposure markers for VOCs and PAHs, and urinary thiobarbituric acid reactive substances (TBARS) and 8-hydroxydeoxyguanosine (8-OHdG) levels were measured as oxidative stress markers.

**Results:** Sixty-four percent of the respondents presented a variety of symptoms, including sore eyes and throat, nausea, dizziness, headache, low back pain, and leg pain after participating in the cleanup operation. Urinary 2-naphthol and TBARS concentrations appeared higher in the volunteers. Univariate and multivariate analyses showed that urinary TBARS and 8-OHdG levels were positively correlated with urinary 2-naphthol and 1-hydroxypyrene concentrations respectively, especially among the volunteers.

**Conclusions:** The result implies that participating in cleanup work of oil spills may have a possibility to induce oxidative damage by exposure to PAHs in crude oil.

**Key Words:** 8-hydroxydeoxyguanosine, Oil spill, Polycyclic aromatic hydrocarbon, Thiobarbituric acid reactive substances, Volatile organic compound

## 서 론

해양 유류 오염사고는 세계적으로 감소하는 추세이지만 우리나라는 오히려 증가하는 경향을 보이고 있다<sup>1,2)</sup>. 최근에 발생한 유류유출사고는 2007년 12월 7일에 발생한 허베이스피릿호에 의한 사고이며, 12,547 *kl*(약 10,900톤)의 원유가 해양으로 유출되었다. 허베이스피릿호에서 유출된 원유는 이란과 쿠웨이트, 그리고 아랍에미레이트산이었으며, 이에 포함된 유해성분은 주로 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 크실렌 등과 같은 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds; VOCs), 다환방향족탄화수소(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons; PAHs), 그리고 중금속 등인 것으로 보고되었다<sup>3)</sup>. 원유에 노출되면 두통, 피부염, 눈자극, 호흡기문제, 구역질, 어지러움, 졸림현상 등의 영향이 있는 것으로 알려져 있다<sup>4,11)</sup>. International Agency of Research on Cancer (IARC)는 원유의 인체 발암성 여부에 대한 명확한 판단을 내리기 어려운 “인체발암성 미분류 물질(Not Classifiable as to Carcinogenicity to Humans) (Group 3)”로 분류하고 있지만<sup>12)</sup>, 유해성분이 포함되어 있는 것을 고려할 때 원유 제거 작업에 참여한 피해지역 주민, 군인, 민간 자원봉사자들에 대한 건강영향평가가 필요하다.

원유에 포함된 benzene, toluene, xylene 등의 VOCs와 PAHs는 주로 대기를 통하여 확산되어 호흡기 또는 피부를 통하여 흡수되기도 한다<sup>6)</sup>. 체내로 흡수된 이들 물질은 주로 간에서 대사되고 그 대사체는 소변으로 배설된다. VOCs와 PAHs의 노출정도를 파악하기 위하여, VOCs 노출지표로 toluene의 대사체인 마노산(hippuric acid)<sup>13)</sup>을, PAHs 노출지표로는 pyrene의 대사체인 1-hydroxypyrene (1-OHP)<sup>14)</sup>과 naphthalene의 대사체인 2-naphthol<sup>15)</sup>을 이용하고 있다.

VOCs와 PAHs는 반응성이 강한 활성산소를 생성하여 인체에 산화스트레스(oxidative stress)를 유발시켜 DNA, 단백질, 지질 등의 생체물질에 영향을 주는 것으로 알려져 있다<sup>16)</sup>. 특히, DNA는 활성산소와 반응하여 8-hydroxydeoxyguanosine (8-OHdG)을 형성하여 DNA-adduct의 원인이 되고 이로 인하여 DNA의 복제과정 중에 각종 돌연변이를 유발하는 것으로 알려져 있다<sup>17,18)</sup>. DNA의 산화손상은 혈중 또는 요중 8-OHdG 농도를 측정하여 평가하고 있다. 또한 지질은 산화스트레스를 받으면 불포화 지방산(polyunsaturated fatty acid)이 과산화되어 세포막의 유동성이 감소되고, 이때 생성된 여러 가지 부산물이 효소의 활성을 억제하고, 단백질이나 핵산 등과 cross-link를 이루기도 한다<sup>19,20)</sup>. 지질의 산화손상지표는 malondialdehyde(MDA)<sup>21)</sup>이며, 이를 반영하는 지표로서 thiobarbituric acid reactive

substance (TBARS)를 측정하여 사용하기도 한다. 또한 VOCs와 PAHs는 지용성이 강하여 지질성분이 많은 생체막에서 영향을 나타낼 가능성이 높다.

원유유출 방제작업과 건강영향에 대한 기존의 연구는 방제작업 참여자를 대상으로 질환 증상에 대한 조사가 주를 이루었으며, 원유 방제작업 참여자에 대한 VOCs와 PAHs 대사체에 대한 연구는 많이 이루어지지 않았고, 이들 대사물질과 산화손상과의 관련성에 대한 연구는 거의 없었다. 또한 사고발생 후 일주일 이내에 방제작업에 참여한 사람을 대상으로 VOCs와 PAHs 노출 수준 및 산화손상과의 관련성에 대하여 조사한 연구보고는 확인된 것이 없다. 따라서 본 연구는 유출된 원유 방제작업에 참여한 작업자들에게 미치는 영향 평가에 대한 자료로 제공하기 위하여, 원유 유출사고 5일 뒤에 방제작업에 참여한 국립환경과학원 직원과 참여하지 않은 직원을 대상으로, VOCs와 PAHs에 대한 노출정도를 평가비교하고, 요중 대사산물(마노산, 1-OHP, 2-naphthol)과 산화손상지표인 8-OHdG와 TBARS와의 연관성을 분석하였다.

## 연구대상 및 방법

### 1. 연구 대상

연구대상자는 2007년 12월 7일 태안 앞바다 원유 유출사고 5일후인 12월 12일 소원면 의항리에 위치하는 구름포 해수욕장에서 방제작업에 참여한 국립환경과학원 자원봉사자 46명(남자 42명, 여자 4명)과 비교군으로 방제작업에 참여하지 않은 직원 37명(남자 34명, 여자 3명)을 대상으로 하였다(Table 1). 비교군은 자원봉사자와 동일 부서에서 근무하지만 방제작업에 참여하지 않은 직원 중 성과 연령, 그리고 흡연여부를 고려하여 선정하였다. 방제작업은 12월 12일 10:00부터 16:00까지였으며, 평균 작업시간은 5.34 시간이었다. 대상자의 평균 연령은 조사군이 35.2±8.1세, 비교군이 34.4±6.8세였다. 참여자의 조사 참여 및 시료제공 등에 대한 동의서를 받은 후 설문조사와 소변채취를 하였다.

### 2. 연구 방법

설문조사는 참여자가 인적사항 및 흡연여부와 방제작업 시간, 작업 종류, 방제 장비 착용 여부, 그리고 악취 및 건강 영향 증상 등의 방제작업 관련 자료 등에 대해 자가 기입을 통하여 이루어졌다. 요 시료는 방제작업 다음 날 오전 9:00~12:00 사이에 채취하였으며, 수집된 요 시료는 분석 전까지 50ml 폴리프로필렌 튜브에 옮겨 영하 20도에서 보관하였다.

**Table 1.** Characteristics of study subjects

	Volunteers (N=46)	Controls (N=37)
	no. (%)	no. (%)
Gender		
Male	42 (91.3)	34 (91.9)
Female	4 ( 8.7)	3 ( 8.1)
Smoking status		
Non-smokers	21 (45.7)	14 (37.8)
Smokers	25 (54.3)	23 (62.2)
Age (year), (mean ±SD)	35.2±8.1	34.4±6.8
Time of working on cleanup activities (hour), (mean ±SD)	5.34±0.84	-
Protective clothing/devices		
Suits	46 (100 )	-
Gloves	45 (97.8)	-
Mask	22 (47.8)	-
Boots	46 (100 )	-
Symptoms during cleanup activities		
Respondents	22(47.8)	37(100)
Non-respondents	24(52.2)	0(0)
Principal symptoms (N=22)		
Symptoms of eyes	5 (22.7)	0(0)
Symptoms of throat	4 (18.2)	0(0)
Nausea	5 (22.7)	0(0)
Dizziness	2 ( 9.1)	0(0)
Dull headache, headache"	9 (40.9)	0(0)
Low back pain and leg pain	9 (40.9)	0(0)

### 3. 대사체 및 산화손상지표 분석

VOCs의 대사체인 마노산<sup>22)</sup>과 PAHs의 대사체인 1-OHP와 2-naphthol은 고성능액체 크로마토그래피(high performance liquid chromatography; HPLC)로 분석하였다<sup>23)</sup>. 분석된 VOCs와 PAHs 대사체의 농도를 요중 creatinine 값으로 보정하여 사용하였다.

DNA 산화손상지표인 8-OHdG와 지질 과산화 지표로 MDA의 생성량을 반영하는 TBARS의 농도를 측정하여 산화손상지표로 사용하였다. 대상자의 요중 8-OHdG 농도는 시판되는 ELISA kit (8-OHdG Check, Japan Institute for the Control of Aging, Japan)를 사용하여 측정하였다<sup>23)</sup>. 요중 TBARS 농도는 HPLC로 측정하였으며<sup>22)</sup>, 이때 TBARS 검출한계는 0.07 nM/ml 이었다. 측정된 요중 8-OHdG 농도와 TBARS 농도는 요중 creatinine 농도로 보정하여 사용하였다.

### 4. 자료처리 및 통계분석

통계분석에는 SPSS V.12.0을 이용하였다. 성별, 흡연, 방제장비 착용, 증상에 대한 분포는 카이제곱검정 또

는 Fisher의 직접확률계산법으로 검정하였다. VOCs와 PAHs 대사체의 측정한계 미만인 시료는 절대영과 측정된 농도 중에서 가장 낮은 값의 1/3 값으로 치환하였다. 크레아티닌으로 보정한 마노산과 1-OHP, 2-naphthol, TBARS, 그리고 8-OHdG의 평균과 표준편차를 구하고, 방제작업 여부와 성별 또는 흡연 여부에 따라서 Student t-test와 Kruskal-Wallis test로 비교분석하였다. TBARS와 8-OHdG와 마노산과, 1-OHP, 그리고 2-naphthol 사이의 상관성은 로그변환 후 편상관분석을 통하여 검정하였다. 마지막으로 다중회귀분석을 이용하여 마노산과 1-OHP, 그리고 2-naphthol 농도를 성별, 흡연 및 연령으로 보정한 후 TBARS 및 8-OHdG와의 관련성을 검정하였다.

## 결 과

### 1. 설문 조사

설문조사는 작업참가자를 대상으로 작업시간, 작업종류, 방제 장비착용 여부 그리고 악취 및 건강영향 증상 등에 대한 항목으로 구성되었다. 방제작업 참가자의 작업시간은 평균 5.34 시간이었으며, 작업 중 방제복 착용 여

부에 대한 조사에서 방제복 100%, 장갑 97.8%의 착용율을 보인 반면 마스크 착용은 47.8%만이 착용하였다고 응답하였다(Table 1).

방제작업중에 발생한 증상호소에 대한 설문조사는 참여자 46명 중 22명(47.8%)에 대하여 이루어졌다. 조사에 응한 22명 중 14명(63.6%)이 한 종류 이상의 증상을 느꼈다고 응답하였으며, 증상경험은 두통(9명), 다리 및 허리 통증(9명), 구역질(5명), 눈 따가움(5명), 목 따가움(4명), 어지러움(2명) 등의 순으로 나타났다(Table 1).

## 2. VOCs 및 PAHs 대사체 농도 분포

요중 마노산은 조사군 모두에서 검출되었으며, 기하평균은 조사군에서 0.14 g/g creatinine 이었고 비교군에서는 0.13 g/g creatinine으로 두 군간에 유의한 차이는 없었으며, 흡연 여부에 따른 두 군 간의 유의한 차이도 없었다(Table 2).

조사군 46명 중 1명(2.3%), 비교군 37명 중 1명(2.7%)에서 1-OHP가 검출한계 미만이었다. 1-OHP의 기하평균은 조사군에서 0.11 µg/g creatinine, 비교군에서 0.10 µg/g creatinine으로 두 군 간에 차이는 없었으

며, 흡연여부에 따른 차이도 없었다(Table 2).

조사군 46명 중 7명(15.2%), 비교군 37명 중 12명(32.4%)에서 2-naphthol이 검출한계 미만이었다. 2-naphthol의 기하평균은 조사군과 비교군에서 각각 1.31과 0.73 µg/g creatinine으로 경계적 유의수준에서 조사군이 높았다.

흡연자에서는 두 군 간에 유의한 차이가 나타나지 않았으나, 비흡연자에서 조사군의 2-naphthol 농도가 비교군에 비하여 경계적 유의수준으로 높았다(Table 2).

## 3. 산화손상지표 농도 분포

조사군과 비교군의 TBARS 기하평균은 각각 3.59과 2.11 µmol/g creatinine으로 조사군이 비교군에 비하여 통계적으로 유의하게 높았다. 그리고 흡연 및 비흡연군에서 모두 TBARS 농도는 조사군이 비교군에 비하여 통계적으로 유의하게 높았다(Table 2).

8-OHdG의 기하평균은 조사군에서 11.23 µg/g creatinine이었고 비교군은 11.07 µg/g creatinine로 나타났다. 두 군 간에 통계적으로 유의한 차이는 없었다. 흡연에 따른 차이 또한 없었다(Table 2).

**Table 2.** Geometric means and geometric standard deviations of urinary hippuric acid, 1-hydroxypyrene, 2-naphthol, thiobarbituric acid reactive substances, and 8-hydroxydeoxyguanosine concentrations according to smoking status

		Volunteer	Control	p-value*
Hippuric acid (g/g creatinine)	Total	0.14 (2.40)	0.13 (3.18)	0.807
	Non-smokers	0.15 (2.25)	0.17 (3.29)	0.754 <sup>†</sup>
	Smokers	0.13 (2.55)	0.12 (3.11)	0.641
	p-value <sup>‡</sup>	0.614	0.326 <sup>§</sup>	
1-Hydroxypyrene (µg/g creatinine)	Total	0.11 (3.53)	0.10 (2.62)	0.799
	Non-smokers	0.08 (4.22)	0.09 (3.44)	0.838 <sup>†</sup>
	Smokers	0.13 (2.91)	0.11 (2.17)	0.415
	p-value <sup>‡</sup>	0.183	0.576 <sup>§</sup>	
2-Naphthol (µg/g creatinine)	Total	1.31 (4.00)	0.73 (5.16)	0.087
	Non-smokers	1.44 (3.29)	0.59 (4.64)	0.076 <sup>†</sup>
	Smokers	1.21 (4.73)	0.83 (5.59)	0.437
	p-value <sup>‡</sup>	0.667	0.536 <sup>§</sup>	
Thiobarbituric acid reactive substance (µmol/g creatinine)	Total	3.59 (1.74)	2.11 (2.14)	0.001
	Non-smokers	3.60 (2.03)	1.67 (2.60)	0.017 <sup>†</sup>
	Smokers	3.58 (1.50)	2.44 (1.81)	0.013
	p-value <sup>‡</sup>	0.978	0.198 <sup>§</sup>	
8-Hydroxydeoxyguanosine (µg/g creatinine)	Total	11.23 (1.66)	11.07 (1.61)	0.894
	Non-smokers	11.50 (1.79)	13.12 (1.42)	0.410 <sup>†</sup>
	Smokers	11.01 (1.57)	9.99 (1.68)	0.489
	p-value <sup>‡</sup>	0.777	0.091 <sup>§</sup>	

\*: p-value for Student's t-test according to the cleanup activity. †: p-value for Kruskal-Wallis test according to the cleanup activity  
<sup>‡</sup>: p-value for Student's t-test according to the cigarette smoking. <sup>§</sup>: p-value for Kruskal-Wallis test according to the cigarette smoking.

4. 산화손상지표와 대사체의 관계

TBARS와 8-OHdG에 대하여 마노산과 1-OHP, 그리고 2-naphthol 사이의 상관분석을 하였다. TBARS 농도는 2-naphthol 농도와 통계적으로 유의한 양의 상관관계를 나타내었으며, 특히 조사군에서 뚜렷하게 나타났다. 그리고 조사군에서 8-OHdG는 1-OHP와 통계적으로 유의한 양의 상관관계를 나타내었으며, 비교군에서는 음의 상관관계를 보여주었다(Table 3).

그러나 TBARS와 8-OHdG는 마노산과 유의한 관련성이 없었다.

5. 다중회귀분석 결과

TBARS와 8-OHdG를 종속변수로 하고 성별, 나이, 흡연여부, 방제작업 참여, 그리고 요중 마노산과 1-OHP, 2-naphthol 농도를 독립변수로 하여 다중회귀분석을 하였다. 분석결과 2-naphthol 농도가 TBARS 농도에 유의한 영향을 미치는 것으로 나타났고(Table 4),

**Table 3.** Correlation coefficients of urinary hippuric acid, 1-hydroxypyrene, or 2-naphthol level with urinary thiobarbituric acid reactive substance and 8-hydroxydeoxyguanosine levels

	Hippuric acid	1-Hydroxypyrene	2-Naphthol
Thiobarbituric acid reactive substance			
Total (n=83)	-0.074	0.033	0.307**
Volunteer (n=46)	-0.118	-0.037	0.384**
Control (n=37)	0.006	-0.049	0.288
8-Hydroxydeoxyguanosine			
Total (n=83)	-0.077	0.301**	-0.109
Volunteer (n=46)	-0.237	0.387**	-0.001
Control (n=37)	0.051	0.037	-0.338*

\* p-value<0.05, \*\* p-value<0.01

**Table 4.** A multiple linear regression analysis of urinary thiobarbituric acid reactive substance level including sex, smoking status, age, cleanup activity, and urinary 2-naphthol concentration as independent variables

	$\beta^*$	S.E.( $\beta$ ) <sup>†</sup>	T <sup>‡</sup>	p-value
Sex	5.388	2.118	2.65	0.001
Smoking	-0.382	1.134	-0.34	0.737
Age	-0.007	0.074	-0.10	0.920
Cleanup activity	1.463	1.057	1.38	0.170
2-Naphthol	0.736	0.312	2.36	0.021
1-Hydroxypyrene	-0.824	3.399	-0.24	0.809

\*  $\beta$ : Regression coefficient, <sup>†</sup>S.E.( $\beta$ ): Standard error of regression coefficient, <sup>‡</sup>T:  $\beta$ /S.E.( $\beta$ ), Smoking: dichotomous (smoker and non-smoker), Sex: dichotomous (male and female), Age: continuous (year), Cleanup activity: dichotomous (yes and no)

**Table 5.** A multiple linear regression analysis of urinary 8-hydroxydeoxyguanosine level including sex, smoking status, age, cleanup activity, and urinary 1-hydroxypyrene as independent variables

	$\beta^*$	S.E.( $\beta$ ) <sup>†</sup>	T <sup>‡</sup>	p-value
Sex	3.662	2.389	1.53	0.130
Smoking	1.357	1.334	1.02	0.321
Age	0.092	0.087	1.06	0.293
Cleanup activity	0.038	1.244	0.03	0.975
2-Naphthol	-0.401	0.368	-1.09	0.279
1-Hydroxypyrene	8.378	4.001	2.09	0.040

\*  $\beta$ : Regression coefficient, <sup>†</sup>S.E.( $\beta$ ): Standard error of regression coefficient, <sup>‡</sup>T:  $\beta$ /S.E.( $\beta$ ), Smoking: dichotomous (smoker and non-smoker), Sex: dichotomous (male and female), Age: continuous(year), Cleanup activity: dichotomous (yes and no)

1-OHP 농도가 8-OHdG 농도에 영향을 미치는 것으로 나타났다. 다변량회귀분석 결과에서도 뮌콘산과 마노산 농도는 TBARS와 8-OHdG 농도에 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다.

### 고 찰

해양 원유 유출사고에 의하여 유출된 원유의 제거는 인력을 이용한 방제작업을 통하여 이루어지며, 이때 지역주민, 자원봉사 등 많은 인력이 필요로 한다<sup>9)</sup>. 따라서 방제작업 참여자들은 원유에 포함된 많은 독성 물질에 노출되어 신경계질환과 같은 급성건강영향이 발생할 수 있다. 기존의 연구는 방제작업 참여자를 대상으로 질환 증상에 대한 조사가 주를 이루었으며<sup>4,11)</sup>, 원유 방제작업에 참여자에 대한 VOCs와 PAHs 대사체에 대한 연구는 많이 이루어지지 않았고, 이들 대사물질과 산화손상과의 관련성에 대한 연구는 거의 없었다. 따라서 본 연구는 방제작업에 참여한 사람을 대상으로 원유 중에 포함된 VOCs와 PAHs의 대사체를 측정하여 이들 물질의 노출수준을 평가하고, 이러한 노출이 산화손상에 미치는 영향을 알아보고자 하였으며, 이 결과는 원유 유출지역 거주주민과 장기적으로 방제작업에 참여한 사람들의 건강영향평가 자료로 활용하고자 하였다.

원유 유출사고의 방제작업에 참여한 사람들에게서 나타난 증상은 두통, 피부염, 눈자극, 호흡기문제, 구역질 등으로 원유속에 포함되어 있는 VOCs와 PAHs, 그리고 유탄과 같은 독성물질의 노출에 의한 영향으로 추정할 수 있으며, 그 외 증상으로 장시간 작업으로 인한 허리 통증이 있다<sup>4,11)</sup>. 본 연구에서 방제작업 중 또는 이후에 두통, 다리 및 허리 통증, 구역질, 눈 따가움, 목 따가움, 어지러움 등을 호소하였으나, 피부관련 질환에 대해서 응답한 사람은 없었다. 그리고 참여자의 질환 증상 응답률은 50%(22명)로 낮았지만 호소한 증상은 국내 및 외국의 연구결과와 비슷한 경향을 보였다.

톨루엔의 대사물질로 알려진 마노산의 요중 농도는 자원봉사자에서 0.14 g/g creatinine(0.16 g/L)였으며, 이는 Lee 등<sup>24)</sup>의 허베이스피릿호 방제작업 참여자의 0.32 g/g creatinine(방제복 미착용자) 및 0.21 μg/g creatinine(방제복착용자)과 Campbell 등<sup>25)</sup>의 1993년 스코틀랜드에서 발생한 Braer 원유유출 사고 발생 7~12일 후 측정한 지역주민의 마노산 농도인 0.18~0.81 g/g creatinine에 비하여 낮은 수준이었다. 또한 직업적인 유기용제 노출이 없는 근로자의 0.34 g/g creatinine에 비하여 낮은 수준이었으며<sup>26)</sup>, 또한 한국의 농촌 주민을 대상으로 한 Kim 등<sup>22)</sup>의 결과인 0.11 g/g creatinine과는 비슷한 수준이었다. 또한 이 농도는 직

업적인 톨루엔 노출이 없는 브라질인(0.18 g/g creatinine)과 필리핀인(0.11 g/g creatinine), 그리고 일본인(0.09 g/g creatinine)과 비슷한 수준이었다<sup>27,28)</sup>. 1997년 일본의 Nakhodka 원유 유출사고 8일후 방제작업에 참가한 사람의 요중 마노산 농도는 97명 중 3명만 1 g/L 이상이었다고 보고하였다<sup>6)</sup>. 이렇게 이 연구의 대상자 가운데 방제작업 참가자의 요중 뮌콘산과 마노산 농도가 높지 않은 이유는, 방제작업을 한 시기에는 원유에 함유된 VOCs 중 많은 부분이 휘발하여<sup>4)</sup>, 방제작업시 노출농도가 원유유출 당시에 비하여 현저히 감소하였을 것으로 생각되며, 또한 방제작업 참가자의 소변시료를 방제작업 다음날 오전에 소변을 채집하여 인체 내 대사속도가 빠른 톨루엔과 같은 VOCs의 대부분이 체외로 배출되었기 때문으로 생각된다.

방제작업 참가자를 대상으로 PAHs의 노출수준을 알아보기 위해서 1-OHP와 2-naphthol 을 측정한 결과, 자원봉사자의 1-OHP 농도는 0.11 μg/g creatinine(0.05 μmol/mol creatinine)로 Lee 등<sup>24)</sup>의 허베이스피릿호 방제작업 참여자 0.7 μg/g creatinine에 비하여 낮은 수준이었으며, 또한 Kim 등(0.07 μmol/mol creatinine)<sup>22)</sup>과 Lee 등(0.05 μmol/mol creatinine)<sup>29)</sup>의 직업적 노출이 없는 한국인에 비하여 높은 수준이었다. 그리고 2-naphthol 농도는 작업참가자에서 1.31 μg/g creatinine(1.03 μmol/mol creatinine), 비교군에서 0.73 μg/g creatinine(0.57 μmol/mol creatinine)으로 작업참가자가 통계적으로 유의하게 높았고, 이러한 차이는 비흡연자에서 높게 나타났다. 이 결과는 방제작업에 참가한 사람은 방제작업 과정에서 원유에 포함되어 있는 naphthalene과 비슷한 정도의 PAHs에 노출되었다고 할 수 있다. 그러나 이 노출수준은 Lee 등<sup>24)</sup>의 허베이스피릿호 방제작업 참여자 4.1 μg/g creatinine(방제복 미착용자) 및 4.0 μg/g creatinine(방제복착용자)에 비하여 낮은 수준이었고, 또한 직업적 노출이 없는 한국인(1.18~2.49 μmol/mol creatinine)과 비슷하거나 낮은 수준이었다<sup>22,27)</sup>. 본 연구에서는 사고지역의 대기 중 PAHs를 직접 측정하지 못하였으나, 사고 발생 8-9일 후(12월 15, 16일) 유출지역 해안가와 주변 마을의 대기 중 pyrene과 naphthalene 모두 검출한계 미만으로 PAHs 농도가 미량이며<sup>30)</sup>, 본 조사결과 PAHs의 대사체의 농도가 일반인과 큰 차이가 없었으므로, 방제작업에 참가한 자원봉사자의 PAHs 노출수준이 극단적으로 높지는 않았을 것으로 추정된다. 하지만, 자원봉사자의 요중 2-naphthol 농도가 비교군에 비하여 높으며, 중요한 PAHs 노출원인인 흡연으로 증화한 경우에도 이러한 현상을 보이고 있는 점을 감안할 때, 방제작업에 참가한 자원봉사자가 비교군보다 많은 양의 PAHs에 노출된 것은 분명하다.

TBARS 농도의 기하평균은 작업참가자에서  $3.59 \mu\text{mol/g creatinine}$ ( $406.3 \text{ mol/mol creatinine}$ ), 비교군에서  $2.11 \mu\text{mol/g creatinine}$ ( $238.8 \text{ mol/mol creatinine}$ )로 작업참가자에서 높게 관찰되었으며, 이는 한국 농촌지역 주민의  $1.18 \mu\text{mol/g creatinine}$ <sup>22)</sup>에 비해서는 두 군 모두 높았으며, 산업폐기물 소각장 주변지역 주민의  $268.5 \text{ mol/mol creatinine}$ <sup>31)</sup>에 비하여 비교군은 비슷하였지만 작업참가자는 높았다. 이 결과는 원유 속에 포함된 유해물질노출이 지질 과산화와 관련된 산화손상에 관여하였을 가능성을 보여준다. 한편, 8-OHdG 평균농도는 자원봉사자에서  $11.23 \mu\text{g/g creatinine}$ 으로 비교군의  $11.07 \mu\text{g/g creatinine}$ 과 차이가 없었으며, 이는 Leem 등<sup>31)</sup>이 보고한 산업폐기물 소각장 주변지역 주민의  $13.4 \mu\text{g/g creatinine}$  및 비교군의  $18.5 \mu\text{g/g creatinine}$ 에 비하여 낮은 수준이었다.

VOCs와 PAHs의 노출은 체내에서 산화적 스트레스를 유발하는 것으로 알려져 있으며<sup>16)</sup>, 본 연구에서는 대상자의 2-naphthol 농도가 지질 과산화 지표인 TBARS 농도가 통계적으로 유의한 관련성을 보였고, 1-OHP 농도는 8-OHdG 농도와 유의한 관련성을 보여주었다. 특히 이러한 관련성은 원유 방제작업에 참가한 사람에서 두드러지게 나타났다. 또한 TBARS 및 8-OHdG 농도에 영향을 미치는 요인인 성별, 연령, 흡연 상태, 방제작업 참여 여부 등의 독립변수를 보정한 다중회귀분석을 시행한 결과에서도 2-naphthol 농도가 TBARS 농도에 유의한 영향을 미치는 것으로 나타났고, 1-OHP 농도가 8-OHdG 농도에 영향을 미치는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 PAHs 노출이 산화적 손상에 의한 TBARS와 8-OHdG의 생성과 관련이 있음을 시사한다. 특히 자원봉사자에서 요중 2-naphthol 농도와 TBARS 농도가 높았으며, 두 물질의 농도 사이의 관련성이 유의하였던 점을 감안하면, 원유 방제작업 중에 naphthalene이나 이와 비슷한 물리·화학적 특성을 갖는 PAHs 노출이 증가하고 이로 인하여 인체내 지질과산화와 산화적손상이 유발되었을 가능성이 높다.

본 조사는 원유 유출사고 지역과 비교지역의 대기 중 VOCs와 PAHs를 측정하지 못하였다는 제한점이 있다. 또한 사고 발생 후 방제작업 자원봉사 일정이 충분한 사전계획 없이 급작스럽게 진행되었고, 방제작업을 위해 출발한 이후에 노출로 인한 건강영향에 대한 평가가 필요할 것으로 판단되어 조사 계획이 수립되었다. 이로 인하여 휘발성 물질에 대한 연구임에도 불구하고 방제작업 후 약 17~20 시간 경과한 다음에 시료채취가 이루어져 VOCs 대사체는 거의 전부 배설된 후에 소변을 채취하였다는 제한점을 가지고 있다. 이러한 제한점에도 불구하고 본 조사는 지금까지 확인된 연구보고 중에서 태안 원유 유출

사고 발생 후 가장 초기(5일)에 시료채취가 이루어진 것으로, 원유유출 사고 발생초기의 방제작업자의 건강영향 평가 자료로 활용할 수 있을 것으로 생각된다.

본 연구에서 원유방제작업에 참여한 자원봉사자를 대상으로 TBARS와 8-OHdG에 영향을 미치는 요인들을 통계적으로 검정한 결과, 요중 마노산 농도는 두 지표 중 어느 것에도 유의한 영향을 미치지 않았으나, 2-naphthol은 TBARS에, 그리고 1-OHP는 8-OHdG에 다른 변수의 효과를 보정한 상태에서도 유의한 영향을 미치는 것으로 나타났다. 따라서 유출된 원유의 제거작업 과정에서 노출되는 유해물질 중 VOCs 보다는 PAHs가 산화적 손상을 일으키는데 더 중요한 역할을 하였을 것으로 판단된다.

## 요 약

**목적:** 2007년 12월 7일 태안 앞바다 허베이 스피릿호에서 유출된 원유를 제거하기 위하여 작업에 참여한 자원봉사자를 대상으로 원유에 함유되어 있는 휘발성유기화합물질(VOCs), 다환방향족탄화수소(PAHs)에 대한 개인별 노출수준을 요중 마노산, 1-OHP, 2-naphthol 등의 대사산물 농도로 평가하고, 이들 요중 대사산물 농도와 산화손상지표인 TBARS와 8-OHdG 농도와의 상관성을 평가하고자 하였다.

**방법:** 원유 제거작업에 참여한 국립환경과학원에 근무하는 자원봉사자 46명과 원유제거 작업에 참여하지 않은 같은 직장 근무자 37명을 연구 대상으로 하였다. 자기기입식 설문조사를 통하여 인적사항 및 흡연여부와 방제작업 시간, 작업 종류, 방제 장비 착용 여부, 그리고 악취 및 건강 영향 증상 등의 방제작업 관련 자료를 조사하였다. HPLC를 이용하여 요중 마노산, 1-OHP, 2-naphthol, TBARS 등을 측정하였고, 요중 8-OHdG는 ELISA kit를 이용하여 측정하였다. 통계분석을 통하여 산화손상지표와 요중 대사산물 사이의 상관성을 평가하였다.

**결과:** 방제작업 참여자의 63.6%가 작업 후에 두통, 다리 및 허리 통증, 구역질, 눈 따가움, 목 따가움, 어지러움 등을 느꼈다고 응답하였다. 요중 마노산 농도는 자원봉사자가  $0.14 \text{ g/g creatinine}$ 으로 비교군  $0.13 \text{ g/g creatinine}$ 과 유의한 차이가 없었다. 자원봉사자의 요중 1-OHP 농도는  $0.11 \mu\text{g/g creatinine}$ 으로 비교군의  $0.10 \mu\text{g/g creatinine}$ 과 차이가 없었고, 요중 2-naphthol 농도는 자원봉사자가  $1.31 \mu\text{g/g creatinine}$ 으로 비교군의  $0.73 \mu\text{g/g creatinine}$  보다 높았지만 통계적으로 유의하지는 않았다. 산화손상지표인 요중 TBARS 농도는 자원봉사자가  $3.59 \mu\text{mol/g creatinine}$ 으로 비교군의  $2.11 \mu\text{mol/g creatinine}$ 보다 통계적으로 유의하게 높았

지만, 요중 8-OHdG는 자원봉사자 11.23  $\mu\text{g/g}$  creatinine, 비교군 11.07  $\mu\text{g/g}$  creatinine으로 차이가 없었다. 요중 TBARS 농도는 요중 2-naphthol 농도와, 요중 8-OHdG 농도는 요중 1-OHP 농도와 유의한 상관관계를 나타냈고, 특히 자원봉사자에서 뚜렷하게 나타났다.

**결론:** 유출된 원유 제거작업 과정에서 노출되는 유해물질 중 VOCs보다는 PAHs가 산화적 손상을 일으키는데 더 중요한 역할을 하였을 것으로 판단된다.

### 참 고 문 헌

- 1) Korea Coast Guard. Haeyang Gyeongchalcheong Baekseo. Korea Coast Guard. Incheon. 2008. (Korean)
- 2) Ministry of Maritime Affairs and Fishery. Haeyang Gyeongchalcheong Baekseo. Ministry of Maritime Affairs and Fishery. Seoul. 1997. (Korean)
- 3) Korean Ocean Research and Development Institute. Data of Analysis Results of Hebei Spirit Crude Oil. Ansan. Marine Safety and Pollution Response Research Department, Korean Ocean Research and Development Institute. 2008. (Korean)
- 4) Kim BM, Park E, LeeAn SY, Ha M, Kim EJ, Kwon H, Hong YC, Jeong WC, Hur J, Cheong HK, Yi J, Kim JH, Lee BE, Seo JH, Chang MH, Ha EH. BTEX exposure and its health effects in pregnant women following the Hebei Spirit oil spill. *J Prev Med Public Health* 2009;42(2):96-103. (Korean)
- 5) Ha M, Lee WJ, Lee S, Cheong HK. A literature review on health effects of exposure to oil spill. *J Prev Med Public Health* 2008;41(5):345-54. (Korean)
- 6) Morita A, Kusaka Y, Deguchi Y, Moriuchi A, Nakanaga Y, Iki M, Miyazaki S, Kawahara K. Acute health problems among the people engaged in the cleanup of the Nakhodka oil spill. *Environ Res* 1999;81(3):185-94.
- 7) Rodríguez-Trigo G, Zock JP, Isidro Montes I. Health effects of exposure to oil spills. *Arch Bronconeumol* 2007;43(11):628-35.
- 8) Bosch X. Exposure to oil spill has detrimental effect on clean-up workers' health. *Lancet* 2003;361(9352):147.
- 9) Janjua NZ, Kasi PM, Nawaz H, Farooqui SZ, Khuwaja UB, Najam-ul-Hassan, Jafri SN, Lutfi SA, Kadir MM, Sathiakumar N. Acute health effects of the Tasman Spirit oil spill on residents of Karachi, Pakistan. *BMC Public Health* 2006;6:84.
- 10) Suárez B, Lope V, Pérez-Gómez B, Aragonés N, Rodríguez-Artalejo F, Marqués F, Guzmán A, Vilorio LJ, Carrasco JM, Martín-Moreno JM, López-Abente G, Pollán M. Acute health problems among subjects involved in the cleanup operation following the Prestige oil spill in Asturias and Cantabria (Spain). *Environ Res* 2005;99(3):413-24.
- 11) Baars BJ. The wreckage of the oil tanker 'Erika'--human health risk assessment of beach cleaning, sunbathing and swimming. *Toxicol Lett* 2002;128(1-3):55-68.
- 12) International Agency for Research on Cancer. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Occupational exposures in petroleum refining crude oil and major petroleum fuels. World Health Organization. Lyon. France. 1989. 45. pp7-8.
- 13) Hasegawa K, Shiojima S, Koizumi A, Ikeda M. Hippuric acid and o-cresol in the urine of workers exposed to toluene. *Int Arch Occup Environ Health* 1983;52(3):197-208.
- 14) Jongeneelen FJ, Anzion RB, Henderson PT. Determination of hydroxylated metabolites of polycyclic aromatic hydrocarbons in urine. *J Chromatogr* 1987;413:227-32.
- 15) Kim H, Cho SH, Kang JW, Kim YD, Nan HM, Lee CH, Lee H, Kawamoto T. Urinary 1-hydroxypyrene and 2-naphthol concentrations in male Koreans. *Int Arch Occup Environ Health* 2001;74(1):59-62.
- 16) Fridovich I. The biology of oxygen radicals. *Science* 1978;201(4359):875-880.
- 17) Floyd RA, Watson JJ, Harris J, West M, Wong PK. Formation of 8-hydroxydeoxyguanosine, hydroxyl free radical adduct of DNA in granulocytes exposed to the tumor promoter, tetradecanoylphorbolacetate. *Biochem Biophys Res Commun* 1986;137(2):841-46.
- 18) Floyd RA. The role of 8-hydroxyguanine in carcinogenesis. *Carcinogenesis* 1990;11(9):1447-50.
- 19) Ding AH, Chan PC. Singlet oxygen in copper-catalyzed lipid peroxidation in erythrocyte membranes. *Lipids* 1984;19(4):278-84.
- 20) Lykkesfeldt J. Malondialdehyde as biomarker of oxidative damage to lipids caused by smoking. *Clin Chim Acta* 2007;380(1-2):50-8.
- 21) Janero DR. Malondialdehyde and thiobarbituric acid-reactivity as diagnostic indices of lipid peroxidation and peroxidative tissue injury. *Free Radic Biol Med* 1990;9(6):515-40.
- 22) Kim DS, Lee CH, Eom SY, Kang T, Kim YD, Kim H. 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 Pub Health* 2008; 41(1):61-7. (Korean)
- 23) Kim YD, Kang JW, Eom SY, Zhang YW, Kim SH, Kim EY, Lee CH, Moon JD, Kim H. Effect of Genetic Polymorphisms of CYP2E1 and ALDH2 on the Relationship between the Levels of Urinary 8-Hydroxydeoxyguanosine and t,t-Muconic acid. *Korean J Occup Environ Med* 2007;19(2):164-70. (Korean)
- 24) Lee SM, Ha M, Kim EJ, Jeong WC, Hur J, Park SG, Kwon H, Hong YC, Ha EH, Lee JS, Chung BC, Lee J, Im H, Choi Y, Cho YM, Cheong HK. The effects of wearing protective devices among residents and volunteers participating in the cleanup of the Hebei Spirit oil spill. *J Prev Med Public Health* 2009;42(2):89-95. (Korean)
- 25) Campbell D, Cox D, Crum J, Foster K, Christie P,

- Brewster D. Initial effects of the grounding of the tanker Braer on health in Shetland. The Shetland Health Study Group. *BMJ* 1993;307(6914):1251-55.
- 26) Chang S-H. A study on the correlation of ambient toluene and xylene with biological monitoring index. *Korean J Occup Environ Med* 1995;7(2):295-305. (Korean)
- 27) Siqueira ME, Paiva MJ. Hippuric acid in urine: reference values. *Rev Saude Publica* 2002;36(6):723-7.
- 28) Villanueva MB, Jonai H, Kanno S, Takeuchi Y. Dietary sources and background levels of hippuric acid in urine: comparison of Philippine and Japanese levels. *Ind Health* 1994;32(4):239-46.
- 29) Lee CH, Lee KY, Choe KH, Hong YC, Noh SI, Eom SY, Ko YJ, Zhang YW, Yim DH, Kang JW, Kim H, Kim YD. Effects of oxidative DNA damage and genetic polymorphism of the glutathione peroxidase 1 (GPX1) and 8-oxoguanine glycosylase 1 (hOGG1) on lung cancer. *J Prev Med Pub Health* 2006;39(2):130-4. (Korean)
- 30) JoongAng Iibo Institute for Civil Society & Environment. Study of acute health effect among volunteers participating and residents in the cleanup of the Hebei Spirit Oil Spill. Available: <http://ngo.joongang.co.kr/thesis/read.php?sn=4001> [cited 23 Decmber 2007]. (Korean)
- 31) Leem JH, Hong YC, Lee KH, Kwon HJ, Jang JY. Exposure Assessment of PCDD/Fs and Monitoring of Health Effects on Workers and Residents near the Waste Incinerators in Korea. *Korean J Prev Med* 2003;36(4):314-22. (Korean)