국내 일부 주유소 내에서의 휘발성 유기화합물 노출에 관한 연구

서울대학교 보건대학원

송상환‡ · 백남원 · 하권철

- Abstract-

A Study on Exposure to Volatile Organic Compounds at Gas Stations in Korea

Sang Hwan Song‡ · Nam Won Paik · Kwon Chul Ha

School of Public Health, Seoul National University, Seoul, Korea

Objectives : This study was performed to evaluate BTEX exposure to gas station service attendants and the critical affect of benzene and MtBE airborne concentration.

Methods : the degree of exposure to airborne BTEX and MtBE was examined in the service attendants at seven gas stations across the country during a summer season. The TWAs(time-weighted averages) of atmospheric concentration of substances in personal and area samples, were calculated. The component ratio of BTEX and MtBE in the samples of bulk gasoline from each station studied was also measured.

Results : The airborne concentrations of BTEX and MtBE showed a lognormal distribution and The TWA concentrations of benzene in personal samples from each station were 0.089 ppm - 0.18 ppm, and those of toluene were 0.097 ppm - 0.2 ppm. The average TWA concentrations of xylene and ethyl benzene was 0.03 ppm and 0.001 ppm, respectively. The TWA concentrations of MtBE were 0.4 ppm - 1.3 ppm. The volume concentrations of MtBE, toluene, ethyl benzene and xylene in the bulk gasoline samples were 3 - 7.4 %, 3 - 12 %, 0.64 % and 1.5 - 10 %, respectively.

Conclusions : The benzene concentration was detected to exceed the ACGIH threshold benzene level of 0.5 ppm, in one of 74 personal and area samples. MtBE, a substitute for aromatic compounds such as benzene in gasoline, was found to bring about a greater chance of exposure to carcinogen, due to its high vapor pressure and carcinogenicity.

Key Word : BTEX(Benzene, Toluene, Ethyl benzene, Xylene), MtBE, gas station

---

접수일 : 1999년 9월 30일, 채택일 : 2000년 1월 20일

‡교신저자 : 서울시 영등포구 여의도동 20 트윈타워 LG산전 환경안전팀

Tel) 02-3777-4189, Fax) 02-780-9857, E-mail) shsonga@lgis.lg.co.kr

Ⅰ. 서 론

석유화학제품중 연료 계통에 사용되는 가솔린은, 동물실험에서 증기상 노출시 몇몇 동물에서 신장독성을 야기시키는 것으로 보고되었다. 특히 조성성분중 BTEX(Benzene, Toluene, Ethyl benzene and Xylene)등의 방향족물질과 MtBE(methyl-t-butyl ether)는 원유의 개질공정이나 가솔린의 정제과정에서 옥탄가 향상제로 이용되는데 이들 BTEX와 MtBE는 모두 자극성이 있고 고 농도에서 중추신경장해가 있는 것으로 알려져 왔다. 이들 물질 중 특히 벤젠은 공기중 노출기준이 계속 낮춰지고 있는 조혈기관 장해 유발물질이며 미국정부 산업위생전문가협의회(American Conference of Governmental Industrial Hygienist, ACGIH)에서는 1997년부터 노출기준(Threshold Limit Values, TLVs)을 0.5 ppm A1(발암성 확인 물질)로 규정하고 있다(Peter F. Infante, 1992; ACGIH, 1997).

한편 가솔린 성분에 첨가된 방향족 탄화수소 이외에도 메틸알코올 혼합가솔린으로 MtBE의 사용이 최근 증가하고 있는데 MtBE는 가솔린 연료중 함산소 물질로 첨가되어 불완전연소를 억제하므로 대기오염 저감물질로 간주되고 있다. 미국에서는 자국내 대기중 일산화탄소 농도를 대기환경기준치 이하로 유지하기 위해, 1990년 대기정화법(Clean Air Act)을 개정, 대기중 일산화탄소 허용농도 초과하는 39개 지역에 MtBE를 첨가한 개량가솔린의 사용을 의무화하고 있다. 그 후 1993년 겨울에 개량가솔린이 적용된 지역에서 급성 건강장해가 보고되어 가솔린중 함유된 MtBE의 독성학적 유해성 논의가 활발히 이루어지고 있다. 더욱이 MtBE는 가솔린의 옥탄가 향상을 가져오게 되므로 고급 가솔린일수록 조성중 MtBE의 성분비는 방향족화합물과 함께 계속 증가하고 있는 추세이며 이에 따라 가솔린 증기중에 포함된 MtBE에 잠재적으로 노출되는 사람의 수도 현격히 증가하고 있다.

ACGIH에서는 이 MtBE의 노출기준을 시간가중평균치(Time Weighted Average, TWA) 40 ppm, A3 (동물실험상에서 발암성이 확인된 물질)으로 설정하였고 국제암연구소(International Agency for Research on Cancer, IARC)에서는 2B(발암가능성물질)로 설정하고 있다.

주유소 내 저장탱크에 휘발유 등을 채우거나 자동차의 연료탱크 주유시, 탱크 내의 휘발성 증기는 외부로 배출되게 되며, 이러한 증기중 탄화수소 계열의 유기화합물에 주유보조원이나 자동차 운전자들이 노출될 수 있다. 벤젠은 휘발유 제품에 따라 1∼5 %정도 함유되어 있어, 주유중이나 가솔린 누출시, 증발되었을 경우 심각한 건강장해요인 및 대기오염 물질로 작용할 수 있다. 과거에는 옥탄가를 높이기 위해 사에틸납(tetra-ethyl lead)을 주로 사용하였으나 대기중 납 농도가 문제되어 가솔린 옥탄가 향상제로서 벤젠, 톨루엔 등의 방향족탄화수소를 대신 사용하게 되었다(정기현, 1996).

현재 국내의 주유소에서는 자동차 주유시 대부분 주유보조원에 의한 주유가 이루어지고 있다. 1995년 이후 도로변 주유소간 거리 제한이 폐지된 이후 주유소의 수가 급속히 늘어남에 따라 주유보조원의 수는 자동차의 폭발적인 증가와 연료 사용량 증가에 따라 더욱 증가될 것으로 보인다(정일록 등, 1995; 한국석유개발공사, 1997). 국내 주유소는 현재 작업환경 측정대상 사업장이 아니므로 이 곳에서 근무하는 주유보조원들의 BTEX에 대한 노출조사에 관한 연구는 행해진 바가 없으며 아울러 근간 새로이 문제시 되고 있는 발암성 물질인 MtBE의 공기 중 농도실태 역시 조사 연구된 바가 없다. 따라서 본 연구의 목적은 국내 일부 주유소를 대상으로 공기 중 BTEX와 MtBE의 농도를 측정하여 주유소 내 근무자들의 노출실태를 파악하고 BTEX와 MtBE의 공기 중 농도에 영향을 미칠 수 있는 요인을 분석하여 노출저감 대책을 위한 기본자료를 제공하고자 함에 있다.

Ⅱ. 연구대상 및 방법

1) 대상

본 연구는 1997년 8월 10일부터 10월 12일 까지 국내 각 도심지역과 고속도로 휴게소 지역의 7개 주유소를 대상으로 실시하였으며 일반적인 현황은 table 1과 같다.

각 주유소에 근무하는 주유 보조원의 수는 해당 주유소의 평균 주유차량수에 따라 다르나, 한적한 도심지역의 주유소에서는 1∼2명, 고속도로 휴게소와 같이 혼잡한 지역에서는 4∼6명 정도로 고용하고 있는 것으로 나타났고 주유보조원의 성비는 도심의 경우, 남여수가 대체로 비슷하다. 주유보조원들은 주유작업과 요금계산작업을 병행하고 있었고 주유작업이 없는 시간에는 주유기 옆에 설치된 의자에 앉아 있는 경우가 많았다. 주유소의 형태는 측정대상 주유소 모두 지붕이 설치된 주유소였고 주유기 펌프를 사용하였으며 4∼8기의 가솔린 주유펌프를 사용하였다. 증기회수장치(vapor recovery system)는 아직 국내에 도입되지 않아 설치된 주유소는 없었다. 국내 주유소는 정유회사의 직영점과 자영업소로 나눌 수 있는데 해당정유회사의 주유소라도 그 회사 제품 휘발유를 안쓰는 경우가 많으므로 측정대상을 정유사별로 분류하지 않았다.

2) 방법

(1) 공기 중 시료의 채취

시료의 포집과 분석은 미국 국립산업안전보건연구원(National Institute for Occupational Safety and Health, NIOSH)에서 추천하는 공정시험법인 1501 방법에 따라 실시하였다. 저유량 펌프(SKC, Gillian)를 이용한 활성탄관법을 이용하여 시료를 채취하였다. 저유량 펌프는 시료 채취 전후 유량을 보정하고 0.01 - 0.2 lpm의 유량으로 6시간 이상 측정하였다. 대부분 주유소에서 근무하는 주유보조원이 1 - 2명인 경우가 많아 시료가 적을 수 있으므로 교대시간(07:00 - 15:00, 15:00 - 22:00)에 맞추어 시료를 2번 교체하였다. 주유소 내의 공기중 농도는 작업장 내의 농도와 달리 일반 대기환경농도정도로 낮을 수 있으므로 유량을 가능한 높게 하고 포집시간을 길게 하였다. 측정은 개인시료포집과 지역시료포집 두 가지를 병행하였고 지역시료포집은 가장 노출이 빈번한 주유기 상단의 위치에서 이루어졌다.

(2) 분 석

유기용제의 분석은 NIOSH 공정시험법에 따라 방향족 탄화수소인 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 에틸벤젠과 파라핀 계열의 노말핵산 등과 알코올 성분인 MtBE를 분석대상으로 하였다. 포집한 활성탄관을 깨뜨려

Table 1. Characteristics of sampling sites

Gas Station	Location	No. of Refueling Pumps	No. of Attendants	Refueling Frequency*
A	Taejon(Downtown Area)	4	2	Ⅰ
B	Kumi(Downtown Area)	4	2	Ⅱ
C	Kumi(Downtown Area)	6	2	Ⅲ
D	Kihung(at Highway)	8	3	Ⅲ
E	Ansung(at Highway)	5	4	Ⅳ
F	Yongdong(at Highway)	5	6	Ⅴ
G	Ansung(at Highway)	8	4	Ⅵ

* Refueling Frequency = Number of Refueling Automatic per hour
Ⅰ: 3∼4/hr, Ⅱ: 10∼15/hr, Ⅲ: 18∼22/hr, Ⅳ : 20∼25/hr, Ⅴ : 25∼27/hr, Ⅵ: 35∼45/hr

서 유리섬유를 제거한 한 후 활성탄만을 자동시료주입기용 vial에 넣고 이항화탄소(CS2) 1 ml를 가한 후 30분 이상 흔들어 주면서 탈착시켰다. 탈착 후에 시료액을 GC/FID(Gas Chromatograph/Flame Ionizing Detector, Model HP 5890 Hewlett Packard사, USA)로 분석하였다(NIOSH, 1994). 검출기의 민감도를 높인 후 미량농도인 벤젠, 톨루엔, 크실렌 등의 물질을 정량분석하였고 분리가 어려운 MtBE의 정량을 위해 다시 분석조건을 잡는 방법을 택하였다. BTEX의 분석시 GC 오븐내 온도 조건은 초기 10 min은50 ℃, 최대온도 250 ℃에서 15 min으로 설정하였다. GC/FID로 MtBE를 분석시 성분 피크의 분리는 GC 오븐 내 온도가 낮은 조건하에서 분리가능한 것으로 알려져 가능한 낮은 온도(30 ℃미만)로 설정하였다(John et al., 1993). 총 탄화수소(Total Hydrocarbon)는 크로마토그램상의 모든 피크를 헥산으로 계산하여 농도를 산출하였다. 각 성분의 회수율은 휘발유 bulk시료는 1ml CS2용액에 6 ul 휘발유를 섞어 똑같이 GC-FID로 분석하였다.

III. 연구결과

1) 주유소 내 공기중 BTEX와 MtBE의 농도 포 및 평가

일반적으로 작업환경중 유해물질의 농도분포는 정규분포보다는 대수정규분포(lognormal distribution)를 하는 것으로 알려져 있다. figure 2와 figure 3은 국내 일부 주유소 내의 공기 중 BTEX와 MtBE의 TWA 농도를 개인시료와 장소시료로 나누어 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 본 연구에서도 각 물질의 농도 분포는 대수 정규분포를 하고 있음을 알 수 있다. 따라서 개인시료와 장소시료의 BTEX와 MtBE 평균농도는 기하평균으로 구하여 평가하였다.

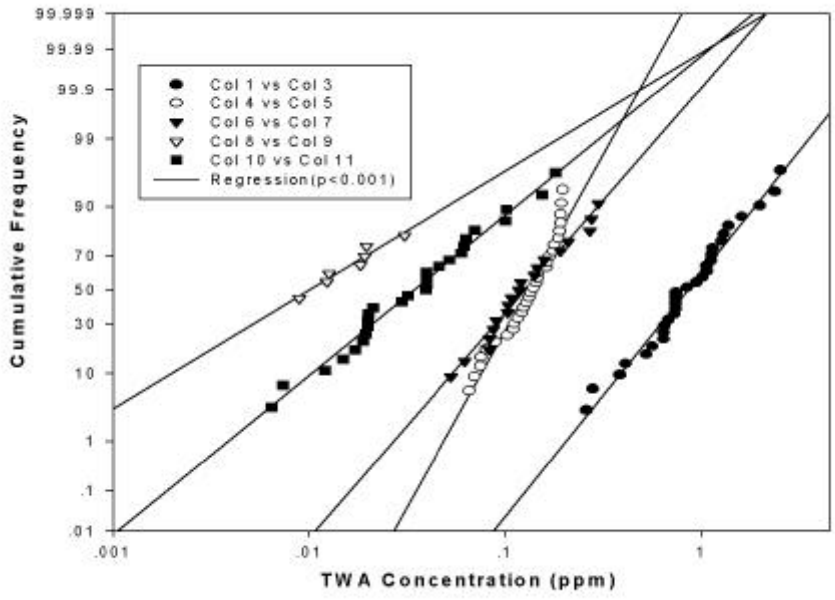

Figure 1. Cumulative distribution of BTEX & MtBE concentrations in personal samples.

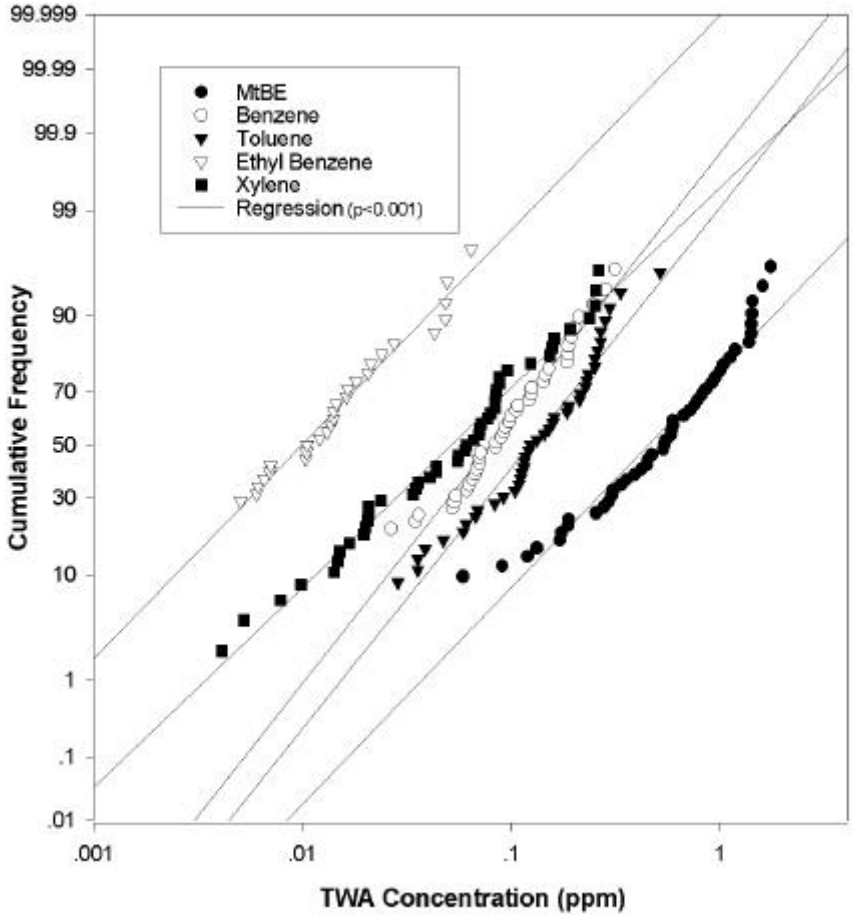

Figure. 2 Cumulative distribution of BTEX & MtBE concentrations in area samples.

본 연구의 조사대상 주유소에서 측정한 공기 중 BTEX와 MtBE의 농도를 다음 table 2와 table 3에 나타내었다. 각 농도는 주유소 내에 근무하는 주유보조원에 대한 TWA 농도와 주유기 상단에 설치한 지역시료에 대한 실측시간 가중평균치를 나타낸 것이다. 각 주유소 내의 평균농도는 기하평균으로 계산하였다.

각 주유소의 BTEX와 MtBE의 기하평균 농도는 주유차량의 규모에 따라 다소 차이가 있었으며 지역시료의 경우 주유펌프기 설치 대수가 적어 주유차량이 적은 주유소 A, B지역이 타 주유소에 비해 낮은 농도를 보였다. 주유소 A의 경우 가솔린 사용차량보다 트럭이나 경운기 등의 경유용 차량이 많아 가솔린 증기에 의한 방향족화합물과 MtBE의 노출이 다른 주유소에서보다 훨씬 낮은 수준을 보였다.

본 연구에서 발암성 물질인 MtBE는 0.05 - 3 ppm

Table 2. Time weighted average(TWA) concentrations of BTEX, MtBE in personal samples from different service stations

Sampling Site	N*	TWA (ppm) MtBE	Benzene	Toluene	Xylene	Ethyl Benzene	Total Hydrocarbon †
Station A	7	0.74 (0.38- 1.12)	0.089 (0.003- 0.20)	0.10 (0.01- 0.76)	0.019 (0.005- 0.15)	0.031	2.4 (1.7- 5.7)
Station B	3	0.41 (0.26- 0.65)	0.075 (0.07- 0.08)	0.09 (0.08- 0.09)	0.020 (0.018- 0.021)	< 0.0001	6.1 (5.8- 6.4)
Station C	6	1.06 (0.78- 2.55)	0.18 (0.14- 0.19)	0.11 (0.05- 0.27)	0.046 (0.019- 0.18)	0.007 (0.001- 0.033)	8.5 (5.6- 19.4)
Station D	1	0.64	0.16	0.14	0.039	0.0012	5.7
Station E	5	0.74 (0.06- 1.06)	0.12 (0.10- 0.14)	0.11 (0.08- 0.19)	0.020 (0.012- 0.052)	-	4.4 (3.0- 7.9)
Station F	5	1.3 (1.0- 1.6)	0.13 (0.07- 0.19)	0.19 (0.12- 0.30)	0.050 (0.030- 0.10)	0.007 (0.001- 0.39)	3.7 (3.2- 4.4)
Station G	3	1.1 (0.53- 2.4)	0.15 (0.11- 0.19)	0.20 (0.15- 0.28)	0.063 (0.039- 0.10)	-	15.5 (15.2- 15.7)
Total		30	0.86	0.07	0.13	0.03	0.001
ACGIH TLVs		40	0.5	50	100	100	300

* : Number of samples
† : Reported as n-hexane

Table 3. TWA concentrations of BTEX, MtBE in area samples from different service stations

Sampling Site	N	TWA (ppm) MtBE	Benzene	Toluene	Xylene	Ethyl Benzene	Total Hydrocarbon
Station A	7	0.050 (0.005- 0.26)	0.023 (0.004- 0.068)	0.049 (0.014- 0.11)	0.017 (0.005- 0.044)	0.0006 (0.0001- 0.005)	0.3 (0.1- 0.8)
Station B	4	0.28 (0.17- 0.60)	0.012 (0.006- 0.022)	0.028 (0.019- 1.87)	0.020 (0.004- 0.07)	0.0004 (0.0001- 0.004)	1.8 (1.4- 2.4)
Station C	10	0.76 (0.17- 3.0)	0.19 (0.084- 0.57)	0.13 (0.036- 0.33)	0.087 (0.01- 0.16)	0.021 (0.006- 0.06)	5.2 (1.2- 20.0)
Station D	5	0.95 (0.55- 1.75)	0.19 (0.14- 0.31)	0.39 (0.16- 0.25)	0.16 (0.055- 0.096)	0.028 (0.011- 0.25)	12.5 (6.8- 40.2)
Station E	5	0.45 (0.30- 0.60)	0.097 (0.085- 0.12)	0.13 (0.12- 0.15)	0.020 (0.02- 0.021)	0.0007 0.0001- 0.0042)	5.6 (3.2- 7.9)
Station F	7	0.53 (0.06- 1.12)	0.07 (0.035- 0.15)	0.21 (0.07- 0.52)	0.085 (0.035- 0.19)	0.016 (0.007- 0.043)	4.0 (3.07- 4.89)
Station G	6	0.68 (0.29- 1.42)	0.065 (0.036- 0.11)	0.123 (0.059- 0.23)	0.070 (0.014- 0.15)	-	6.3 (2.4- 12.0)
Total	44	0.86	0.12	0.12	0.054	0.008	3.4
ACGIH TLVs		40	0.5	50	100	100	300

`의 범위를 가지며 모두 ACGIH에서 설정한 노출기준인 40 ppm TWA를 초과하지 않았다. 유해성이 큰 벤젠의 경우 TWA농도범위가 개인시료에서는 0.089 ppm에서 0.18 ppm의 범위를 가지고 장소시료는 0.004 ppn에서 0.57 ppm의 농도범위를 보였다. figure 3에서와 같이 대부분이 미국산업안전보건청(Occupational Safety and Health Administration, OSHA)의 노출기준인 1 ppm미만으로 나타났다. 주유소 C와 D에서 ACGIH TLV와 TLV감시농도를 초과하는 시료가 각각 1개씩 있었다. 이들 기준치가 초과된 시료는 장소시료로서 해당 주유소에서 가장 많은 주유작업이 이루어진 곳이고 바닥이 가솔린으로 젖어있던 장소였다. 더욱이 table 4와 같이 해당 가솔린 bulk내 벤젠의 함량이 다른 주유소에 비해 비교적 높은 수준이었다(3.2 - 4.9 %). 톨루엔과 에틸벤젠, 크실렌의 농도는 모두 ACGIH와 OSHA의 노출기준을 초과하지 않았다.

개인시료와 장소시료의 농도비교시 개인시료가 비교적 높은 농도를 보이고 있으며 figure 4, figure 5와 같이 특히 MtBE와 벤젠의 경우 두드러진 차이가 있음을 볼 수 있다. 벤젠의 경우 개인시료가 장소시료보다 통계적으로 유의하게 차이는 없었지만 개인시료가 지역시료보다 전반적으로 높게 검출되었으며, MtBE의 경우 t-test결과 개인시료가 지역시료보다 유의하게 높은 농도를 보였다($p \leq 0.05$). 이는 주유소 내 여러개의 주유기 상단에 설치한 장소시료는 차량이 해당 주유기 펌프로 주유시에만 가솔린 증기가 포집되지만 주유보조원의 개인시료는 모든 차량의 주유과정시 노출되기 때문에 가솔린 증기를 포집할 수 있는 확률이 상대적으로 더 높아질 수 있기 때문이다.

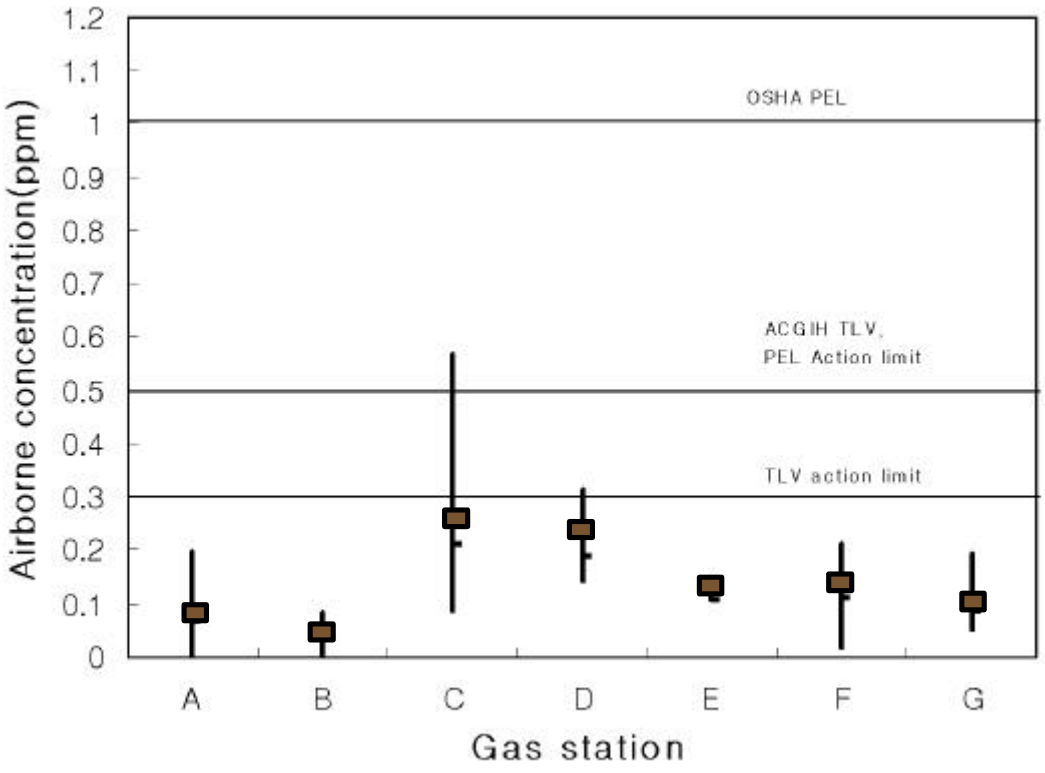

Figure 3. Airborne benzene concentration in each gas station.

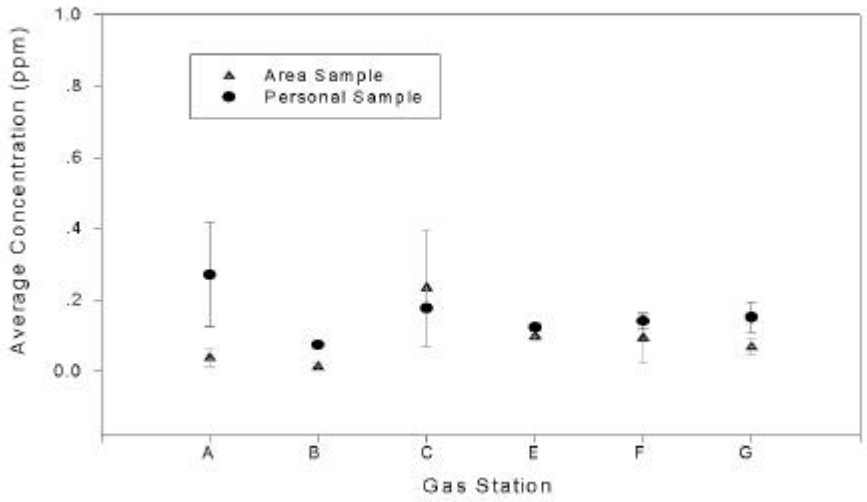

Figure 4. Comparison of airborne benzene concentration in personal and area samples.

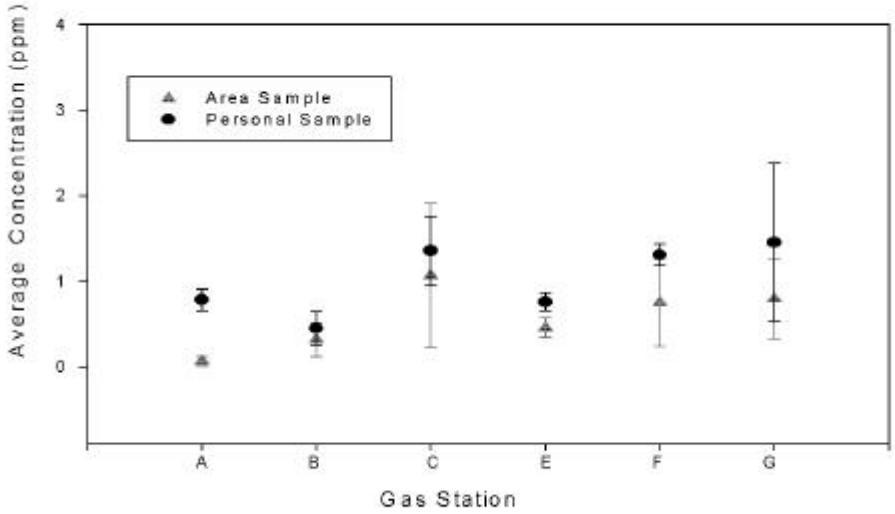

Figure 5. Comparison of airborne MtBE concentration in personal and area samples.

측정대상 주유소에서 채취한 가솔린과 경유 bulk 시료를 분석한 결과 BTEX등의 방향족탄화수소화합물과 MtBE는 가솔린에서 주로 검출되었으며 경유에서는 그 구성비가 가솔린에 비해 상당히 낮은 수준이었다. 이는 가솔린의 함산소율과 옥탄가를 높이기 위해 BTEX와 MtBE를 첨가하는 반면 경유에서는 착화성(着火性)의 척도인 세탄가가 높아야 되기 때문에 방향족탄화수소를 함유하지 않는다. 따라서 공기 중 BTEX와 MtBE는 주로 가솔린 증기에 의해 발생된다. table 4는 각 주유소의 가솔린 bulk중 BTEX와 MtBE의 함유량을 부피비(vol/vol %)로 나타낸 것이다. MtBE는 3∼7.4 %, 벤젠 1.8∼5 %, 톨루엔 3∼12 %, 에틸벤젠 0.6∼4 %, 크실렌 1.5∼10 %로 각각 함유되어 있는 것으로 밝혀졌다. 각 주유소가 사용하고 있는 가솔린이 소속 정유회사의 제품인지를 확인할 수 없어 정유회사별로 구분하지 않았다.

주유소 D의 경우 MtBE와 BTEX 모두 다른 주유소에 비해 높은 조성비를 가지고 있었으며 특히 벤젠과 크실렌의 조성비가 다른 가솔린 연료에 비해 2배 정도 높았다. 1998년 이전 국내 대기환경보존법상 휘발유 제조기준은 방향족화합물함량은 50 부피 % 이하, 벤젠함량은 5 부피 % 이하, 산소함량은 0.75 무게 % 이상으로 규정하고 있으며(박필수 등, 1999) 본 연구대상의 주유소의 가솔린 시료성분은 모두 대기환경보전법에서 규정하고 있는 연료유 제조기준을 만족하는 것으로 나타났다.

2) 공기 중 BTEX와 MtBE의 농도에 영향을 미치는 요인

주유소 내의 공기 중 노출될 수 있는 유해물질의 효과적인 대처방안을 마련하기 위해 공기 중 농도에 영향을 줄 수 있는 요인을 분석하였다. 본 연구에서는 주유소에서 주유하는 차량 수, 해당 주유소의 가솔린 bulk내 성분함량비와 각 성분의 증기압 등을 고려하였는데 어느 한 요인만이 주로 공기 중 노출농도에 영향을 준다고 볼 수는 없어 여기서는 벤젠의 성분함량비와 공기 중 농도와의 관계, 증기압과 공기 중 농도와의 관계를 단순선형회귀관계로 분석해 보았다.

(1) 가솔린내 함유량

가솔린 성분중 벤젠의 함유량은 가솔린 증기의 건강장해 요인중 가장 중요한 요인이며 가솔린 증기의 허용농도 설정시 가솔린 함유물질중 벤젠의 농도를 주로 반영하고 있다. 실제 각 주유소에서 판매되는 가솔린의 벤젠 함유량이 벤젠의 공기중 농도에 미치는 영향을 알아보기 위해 총 탄화수소로 계산된 가솔

Table 4. Volume percentage of MtBE and BTEX in bulk gasoline samples

	Volume content, %(Weight, %)				
Sampling Site	MtBE	Benzene	Toluene	Xylene	Ethyl Benzene
Station A	3.0(3.0)	3.2(3.9)	8.2(9.9)	1.5(1.7)	0.7(0.7)
Station B	5.8(5.8)	2.4(2.9)	13.8(9.1)	5.0(5.8)	1.7(1.9)
Station C	5.6(5.6)	3.2(3.9)	3.7(4.4)	6.1(7.2)	1.8(2.1)
Station D	7.1(7.1)	4.9(5.9)	7.6(15.4)	16.7(19.6)	3.9(4.6)
Station E	6.3(6.3)	1.8(2.1)	12.8(8.3)	1.5(1.8)	0.8(0.9)
Station F	5.0(5.0)	3.6(4.4)	6.9(16.6)	10.4(12.2)	2.5(2.9)
Station G	7.4(7.4)	2.1(2.5)	3.0(3.7)	4.7(5.5)	1.4(1.6)

린 증기와 벤젠의 농도관계를 벤젠의 부피 함유량별로 분류하여 나타내었다. 그 결과 다음 figure 6과 같이 함유량에 따라서 벤젠의 공기중 농도가 더 많이 증가되는 것을 볼 수 있다. figure 6에서 4개 회귀 직선의 변이는 주유작업량에 따른 것이 아니라 각각의 벤젠 함유량을 분류함으로써 나타난 것이다. 벤젠의 함유량이 증가할수록 기울기가 증가하는 것을 볼 수 있는데 특히 벤젠 함유량 3 % 이상 함유된 가솔린이 공기중 증발시 벤젠의 공기중 농도가 가솔린 증기 농도에 따라 크게 증가하는 것을 볼 수 있다. 따라서 가솔린의 성분중 유해물질의 함유량이 증가할수록 공기중 노출될 수 있는 농도는 가솔린 증기농도에 비례한다고 볼 수 있다.

(2) 증기압의 영향

table 5는 가솔린내 함유되있는 BTEX와 MtBE의 증기압을 나타낸 것이다. 에틸벤젠과 크실렌의 증기압이 비교적 낮고 벤젠의 증기압이 다소 높으며 MtBE는 상당히 높은 증기압을 가지고 있는 것으로 밝혀져 다른 성분에 비해 쉽게 공기 중으로 증발될 수 있는 성질을 가진다.

각 주유소에서의 공기중 BTEX, MtBE의 평균 농도 수준을 bulk 내 구성비와 대조하였다. 그 결과 다음 figure 7과 figure 8을 비교하여 볼 때 조성비가 그대로 농도수준에 반영되지 않는 것을 볼 수 있었다.

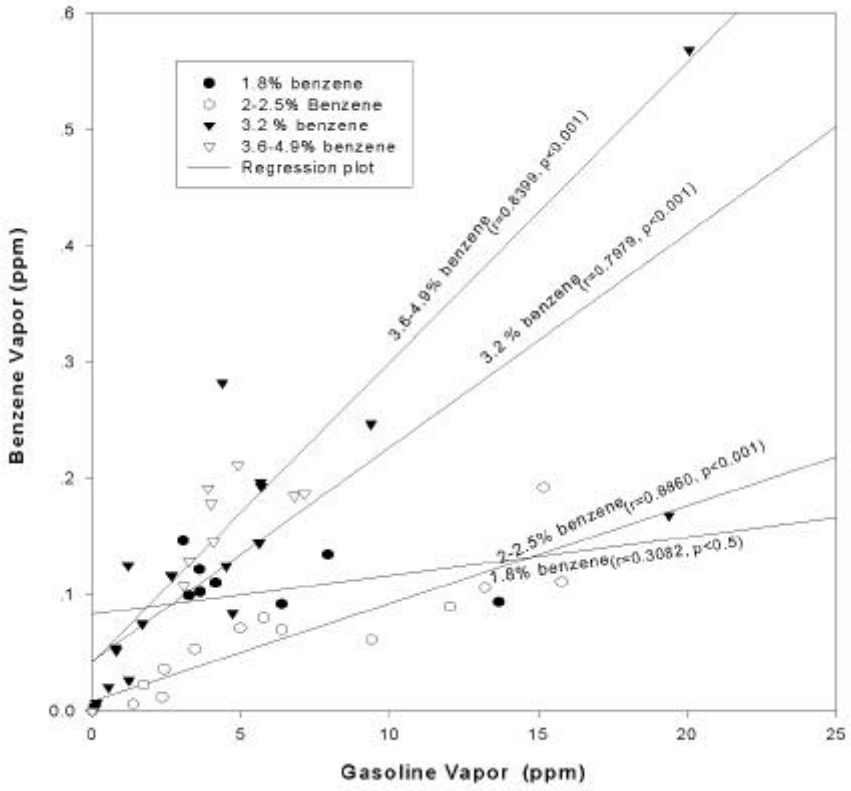

Figure 6. Regression in each benzene concentration in benzene vapor and gasoline vapor

Table 5. Vapor pressure of MtBE and BTEX

Components	Vapor pressure (mmHg, 20 ℃)
MtBE	250
Benzene	75
Toluene	22
Ethyl Benzene	7
Xylene	6

(NIOSH, 1997)

bulk내에 부피비 3∼7 %인 MtBE가 11.2∼33.2 %인 BTEX보다 더 적은 반면 공기 중 농도는 MtBE의 농도가 BTEX에 비해 더 높은 비율로 노출되는 것을 볼 수 있었다. 특히 증기압이 6∼7 mmHg인 크실렌의 경우 가솔린 bulk내의 부피 조성비가 1.5 ∼ 16.7 %로 일부 주유소에서 높은 조성비를 보이고 있으나 공기중 농도는 기타 물질에 비해 매우 적은 양으로 존재하는 것으로 나타났다.

가솔린 증기중 함유되어 있는 각 성분의 농도는 가솔린 증기가 증가함에 따라 같이 증가하게 되는데 각각의 증가율은 성분마다 다르며 각 성분의 증기압에 영향을 받을 수 있다. figure 11은 총 탄화수소로 계산된 가솔린 증기농도가 증가할 때 MtBE와 BTEX의 공기중 농도 증가량을 나타낸 것이다. 각 직선의 기울기는 해당성분의 증기압에 따라 다르며, 증기압이 큰 성분일수록 가솔린 증기의 농도에 따른 공기중 농도의 증가량이 커지는 것을 알 수 있다. 가솔린 내의 BTEX와 MtBE는 각각의 증기압이 서로 크게 차이가 나며 이러한 증기압의 차이가 공기중 농도에 영향을 주는 것을 볼 수 있다. 그러므로 공기중 농도는 노출시간이나 각 성분의 함유량 뿐 아니라 증기압에서도 크게 영향을 받음을 알 수 있다.

4) 고찰

(1) 과거 연구결과와의 비교

주유소에서 벤젠 등의 휘발성유기화합물에 관한 연

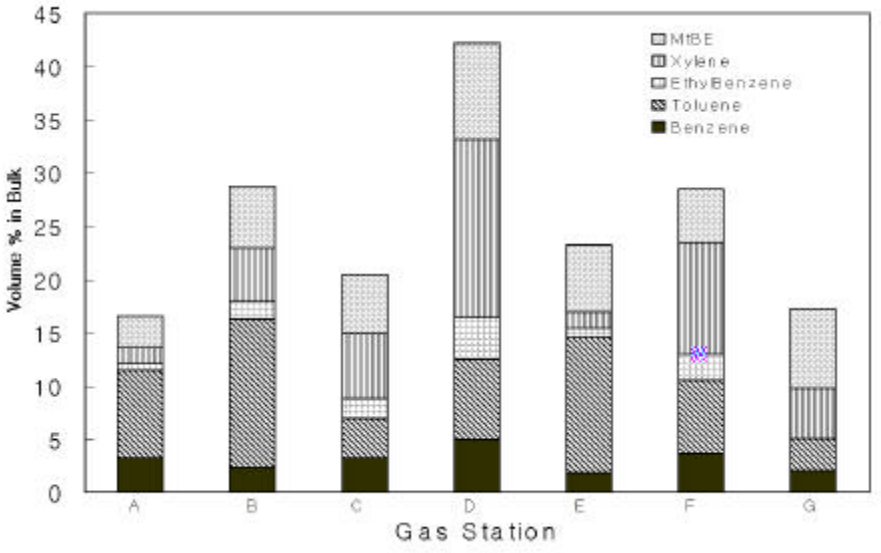

Figure 7. Volume percentage of MtBE and BTEX in each gas station.

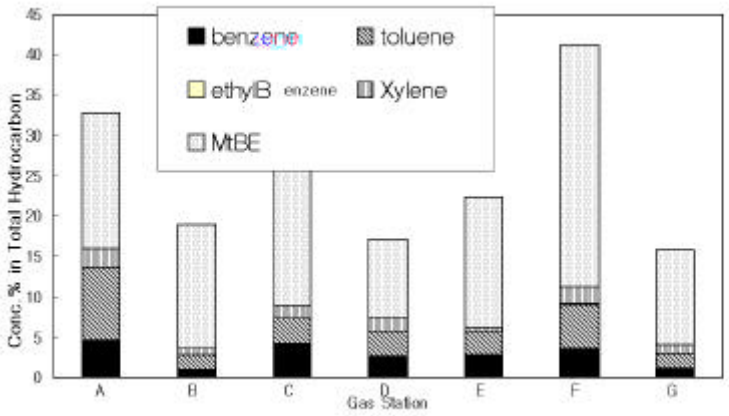

Figure 8. Airborne concentration percentage of MtBE and BTEX in each gas station.

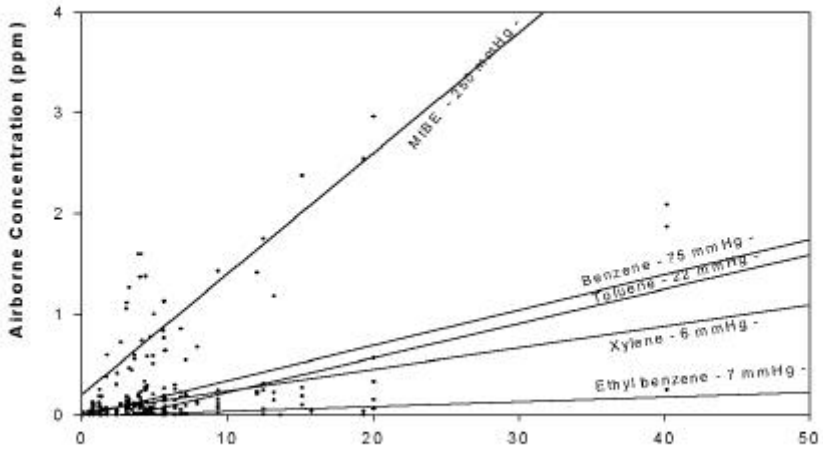

Figure 9. Impact of vapor pressure on the relationship of gasoline vapor concentration and airborne concentration.

구가 국내외적으로 수행되었다. 주유소에서 가솔린 증기의 배출원으로는 유조차에서 지하저장탱크로 휘발유제품을 하역시 증발, 지하저장탱크 숨구멍을 통한 증발, 지하저장탱크에서 자동차 주유시 증발 및 주유시 흘림 등을 들 수 있다. 이 중 주유보조원이 노출될 수 있는 가장 큰 요인은 주유 중 증발에 의한 경우가 많으며 이 때 자동차 연료탱크상부에 포화되어 있는 가솔린 증기 역시 주요 노출 요인이 될 수 있다. 외국의 경우는 가솔린 취급장소에서 증기회수장치가 의무화된 이후로 가솔린 증기의 노출이 현저히 감소되었으나 MtBE등의 새로운 첨가제 도입 등에 따른 가솔린 취급 작업자의 건강장해는 여전히 관심이 되고 있다.

Tironi와 Douglas(1991)은 미국내 일부 주유소의 주유시 벤젠 농도를 개인시료로 포집하여 분석한 결과, 겨울에는 가솔린 증기가 0.79 - 734 ppm일 때 벤젠의 농도는 0.01 - 2.88 ppm 이며 여름에는 가솔린 증기가 1.08 - 266 ppm일 때 벤젠 증기의 농도는 0.1 - 2.30 ppm것으로 나타나, 가솔린 허용농도 300 ppm TLV이하에서도 벤젠의 농도는 허용 기준치를 초과하는 것으로 조사되었다. Halder et al.(1979)은 연료탱트를 실어 내리는 설비작업자중 가솔린 증기에 노출되는 트럭운전사, 정류소 운영자와 고속도로에서의 주유보조원들을 대상으로 노출상태를 조사하였다. 이 조사에서 총 탄화수소 계열은 다양한 농도 범위를 보였으며 8시간 시간가중평균치는 기하평균 1.0 - 5.7 ppm이었고, 벤젠의 농도는 주유소 주유보조원에게서 0.2 ppm을 보여 1 ppm 이하의 농도치를 보였다. Carolyn와 Robert(1978)는 가솔린 취급자의 벤젠 폭로 연구에서 벤젠 함유량 3 %인 가솔린과 함유량 1 %인 가솔린의 증기 폭로시 노출되는 공기중 벤젠의 변화량을 조사하여 벤젠의 공기중 농도는 가솔린 내 벤젠 함유량에 영향을 받는다고 밝혔다. 미국내 공군에서 사용하는 제트연료에 노출되는 작업자에 대한 조사연구에서는 작업 특성별로 폭로수준을 평가하였는데 연료를 다루는 작업에서 벤젠의 개인시료농도는 평균 0.0057 ppm수준이었으며 이는 이전에 조사된 0.722 ppm보다 훨씬 낮은 수준이었다 (Pulhala et al., 1997). NIOSH에서는 주유소에서의 주유보조원이 MtBE에 노출되는 수준을 조사한 결과 기하평균으로 0.38 ppm수준의 MtBE농도에 노출되며 수동으로 주유시 가장 큰 영향을 받는 것으로 밝혀져 주유중의 단시간 고농도 MtBE 노출이 문제가 됨을 지적하였다(Tharr, 1997). 또한 주유하는 고객이 증기회수장치가 있는 주유소에서 노출되는 MtBE의 농도가 일부 연구에서 기하평균으로 약 0.7 - 1.1 ppm정도 되는 결과도 있었다(Vainiotalo et al., 1999). 본 연구의 결과를 벤젠의 경우 외국 연구결과와 비교해 볼 때 과거 외국의 경우, 조성비가 높고 증기회수장치가 도입하기 이전수준보다는 낮으나 최근 가솔린의 조성비가 낮아지고 증기회수장치가 보편화된 이후의 결과보다는 높음을 알 수 있다.

국내의 주유소에 관한 연구가 일부 행해졌으며 국립환경연구원(1995)에서 실시한 대기중 휘발성 유기화합물 배출량산정에 관한 조사연구에서 전국의 대기오염원 중 VOCs(Volitile Organic Carbons)발생원에 대한 연구 조사가 이루어진 바 있다. 이 연구 결과에 의하면 주유소에서 나오는 VOCs배출량이 연간 2만3천3백66 ton으로 보고되었고 정유사, 저유소 및 주유소에서 나오는 VOCs배출량 가운데 휘발유에 의한 배출량은 76.3 %인 4만3백70 ton으로 조사되었다. 한편 휘발유 증기를 포집하여 성분을 분석한 결과 파라핀이 76.5 %로 가장 많았고 오존의 원인물질인 올레핀과 발암물질인 벤젠 등 방향족 화합물이 각각 13.3 %, 5.2 %인 것으로 보고되었다. 한편 국내 일부 연구에서 조사된 주유소 내에서의 공기 중 BTEX의 농도는, 벤젠은 평균 0.05～0.136 ppm, 톨루엔 0.237～0.101 ppm, 에틸벤젠 0.107 ppm, 크실렌 0.1 ppm인 것으로 나타났으며, 주유차량수와 주유시 기온 등에 크게 영향을 받는다고 밝혔다. 이는 개인 호흡영역에서 측정한 것이 아니라 주유기 근처에서 측정한 일반 대기환경측정결과였다(신경아, 1995). 본 연구와는 비슷한 결과를 보이지만 크실렌, 에틸벤젠의 농도는 본 연구보다 다소 높음을 볼 수 있다.

(2) 가솔린 조성비와 공기중 농도

가솔린 연료내 유해물질 함량이 공기중 농도에 미치는 영향을 알아보기 위해 본 연구에서는 주유소에서 측정한 5가지 주요 휘발성 탄화수소 물질의 공기중 농도와 각각의 bulk내 부피 조성비를 분석하였다. 주유차량수나 노출시간이 각 주유소 마다 다르기 때문에 각 해당물질의 조성비와 노출농도와의 관계를 단순 비교할 수는 없었다. 벤젠의 경우 공기 중 노출농도와 가솔린 증기와의 관계는 조성비가 증가할수록 linear한 관계를 보이는데 이는 조성비가 노출에 영향을 줄 수 있음을 나타내며 3 % 이상인 조성비인 경우 가솔린 증기에 많이 노출될수록 노출될 수 있는 벤젠의 공기 중 농도도 증가함을 알 수 있다.

(3) 가솔린중 벤젠과 MtBE의 비교

벤젠이 가솔린의 주요 독성물질로 인식되자, 벤젠의 가솔린 조성비를 낮추고 대기오염의 저감목적으로 함산소물질을 가솔린 연료에 점차 많이 첨가하게 되었다. 우리나라 환경부는 가솔린 함유물질중 벤젠 등의 방향족 화합물을 단계적으로 2 %이하로 줄이고 산소함량을 최소 2.3 %까지 늘이는 방안을 제시하였다. 따라서 가솔린내 함산소물질이면서 옥탄가 향상제인 MtBE의 첨가가 급증할 것으로 보인다.

가솔린의 건강장해에 대한 연구결과는 과거 가솔린 취급자에 대해서 보고된 바 있다. Elsebeth et al.(1997)의 역학연구에서 1970년대 자가주유(self-refueling)방식이 도입되기 이전의 북 유럽국가들내 주유소에서 근무하는 주유보조원들에 대한 코호트조사를 실시하였다. 그 결과 벤젠 폭로수준을 8 hr TWA로 0.5-1 mg/m3으로 추정하였을 때 백혈병의 발생율 증가는 없었지만 신장암이 다소 증가(SIR=1.3)하고 비강암 발생율이 3.5배 중가한 것으로 나타났다(SIR-3.5 CI 1.8-6.1). 한편, 미국 Alaska지역에서 대기중 CO농도를 감소시키기 위해 휘발유 조성중 MtBE를 15 %이상 증가시켰던 그 기간동안 가솔린 노출 작업자의 혈중 MtBE농도를, 이 기간이 끝난 이후와 비교한 결과, 각각 1.8 μg/ℓ, 0.24 μg/ℓ로 유의한 차이가 있었다. MtBE의 조성을 증가시킨 기간중 작업자들에게 두통, 눈 자극, 메스꺼움 등의 건강장해가 있는 것으로 조사되었다(Ronald et al., 1994). 현재 미국에서는, MtBE에 관한 유해성 평가가 진행 중이며 대기오염을 감소시켜주는 효과가 있고, 다른 옥탄가 향상제인 벤젠보다 독성이 낮으므로 MtBE의 사용을 권장해야 한다는 주장과, 일부 연구조사에서 MtBE사용으로 인한 건강장해가 확실시되었고 발암물질임이 규명되었으므로 이의 사용을 금지해야 한다는 주장이 대립하고 있다.

본 연구에서는 BTEX와 MtBE의 공기중 농도와 각 물질의 성분비를 비교하였다. 이중 MtBE와 벤젠의 비교를 살펴보면 figure 12와 같이 가솔린 bulk에서 벤젠에 비해 2-3배 높은 MtBE가 공기 중에서는 10배 이상 높은 농도를 보이는 것을 볼 수 있다. 자동차에서 연료주유시간은 대개 2 min.정도 걸리며 이러한 짧은 시간에 노출될 수 있는 유해물질의 농도는 그 물질의 증기압과 관련이 있다. 일부 연구에서 혼합물질의 공기 중 농도는 각 성분의 증기압과 비례한다는 사실을 보였다(조경이, 1997). MtBE의 증기압(250mmHg)이 bulk내 다른 성분에 비해 3배 내지 20배 정도 크기 때문에 공기 중 농도는 가솔린내 구성성분비에 비례하지 않고 보다 많은 노출농도를 보이는 것으로 확인되었다.

국내의 가솔린 성분은 외국과 같이 벤젠함량은 낮춰지고 MtBE의 함량은 높아질 것으로 보인다. 현재 국내에서는 MtBE의 독성에 관한 논의가 이루어지고 있지 않으며, 대기중 CO 등 대기오염 물질의 저감을 위해 가솔린내 첨가량을 증가시키려는 실정이다. 본 연구에서 밝혀진 바와 같이 벤젠보다 MtBE의 첨가량이 증가시 공기중 MtBE의 농도는 기타 방향족 휘발성분에 비해 월등히 높은 농도로 존재하게 될 것이다. 즉 벤젠 등 방향족물질의 대체 물질로서 MtBE의 사용은, MtBE의 발암성과 높은 증기압을 고려할 때, 발암성 물질에의 노출효과를 오히려 증대시킴이 확인되었다. MtBE의 첨가량을 증가시키기 이전에 국내에서도 이 물질에 대한 독성학적 연구조사가 이루어져야 할 것이다.

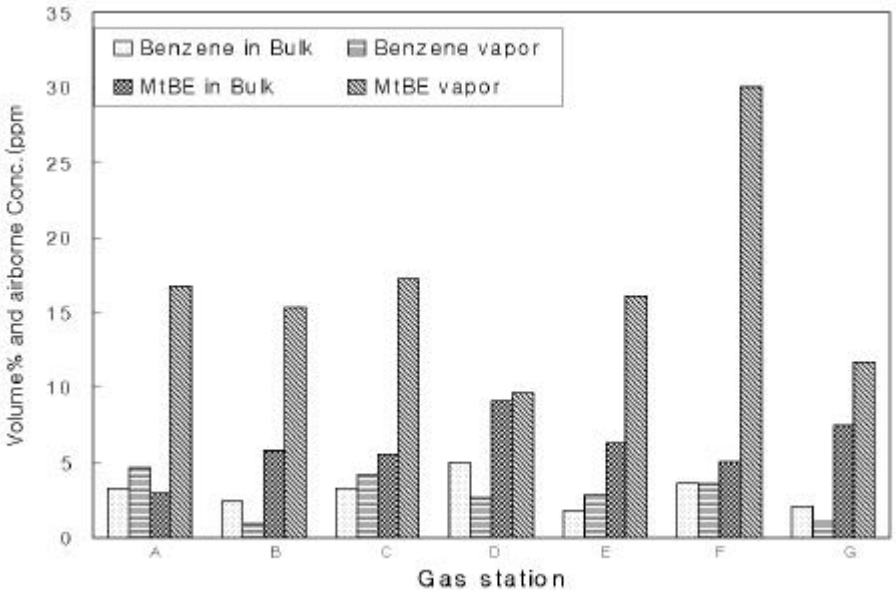

Figure 10. Comparison of MtBE and benzene airborne concentrations affected vapor pressure.

Ⅳ. 요약 및 결론

본 연구에서는 1997년 8월 10일부터 10월 12일까지 국내 각 지역의 7개 주유소를 대상으로 공기 중 BTEX와 MtBE의 노출 농도를 조사하였다. 이들 각 물질의 공기 중 농도를 개인시료와 지역시료를 통해 시간가중평균치(TWA)로 산출하였고 측정대상 주유소의 가솔린 bulk를 채취하여 BTEX와 MtBE의 구성비를 조사하였다. 이들 물질의 공기 중 농도에 영향을 주는 요인을 조사, 분석하여 다음의 결론을 얻었다.

1) 공기 중 BTEX와 MtBE의 농도는 대수정규분포(lognormal distribution)를 하고 있었으며, TWA 농도값은 개인시료의 경우, 벤젠이 평균 0.089 ppm에서 0.176 ppm, 톨루엔은 0.097 ppm에서 0.2 ppm 이었다. MtBE의 TWA 농도는 평균 0.4 ppm에서 1.3 ppm의 범위를 나타냈다. 농도가 검출된 전체 개인시료와 지역시료, 74개중 1개의 시료에서 벤젠의 농도가 ACGIH 노출기준 0.5 ppm을 초과하였다.
2) 가솔린 bulk시료 내의 성분 부피비는 MtBE는 3∼7.4 %, 벤젠 1.8∼5 %, 톨루엔 3∼12 %, 에틸벤젠 0.6∼4 %, 크실렌 1.5∼10 % 정도 함유되어 있었다.
3) MtBE는 그 bulk중 성분비가 BTEX에 비해 2∼3배 많았고 이 물질의 높은 증기압으로 인해 공기중 농도는 BTEX에 비해 10배 이상 높은 수준을 보였다.

연구결과, 국내 일부 주유소에서 작업자들이 노출될 수 있는 공기중 방향족화합물의 농도는 대부분 낮은 농도로 존재하였으나, 독성이 커서 노출기준치가 낮은 벤젠의 농도는 일부 주유소에서 외국의 노출기준치를 초과하는 것으로 나타났다. 노출농도는 노출시간외에도 해당물질의 조성비나 증기압 등의 특성이 영향을 주는 것으로 나타났다. 주유소내에 증기회수장치설치 등의 공학적인 대책이외에도 가솔린내 유해물질에 대한 유해성 평가가 진행되어야 할 것이다.

REFERENCES

박필수, 윤명조, 조복조, 이봉우. 환경법 편람(2). 중앙경제사, 1999. (380-382쪽)

신경아. 주유소 및 도로변에서의 휘발성 유기화합물의 정성,정량적 연구. 서울 시립대 환경공학과; 1995

정기현. 석유화학공업, 寶晋齊; 1996. (108-126쪽.)

정일록, 최덕일, 조진래, 장성기, 홍지환 등. 유해가스 배출량 산정에 관한 조사 연구. 국립환경연구원; 1995. (42-63쪽).

조경이. 일부 신나의 구성성분과 공기중 증발에 관한 연구. 서울대학교 보건대학원;1997

한국석유개발공사. 월간 석유 수급 통계(Monthly Oil Statics). 한국석유개발공사;1997(9).(24 - 56쪽.)

American Conference of Govenrmental Industrial Hygieists.1997 Threshold Limit Values for Chemical Substances and Physical Agents and Biological Exposure Indices. Ohio:ACGIH; 1997. p.16

Carolyn FP, Robert KJ. Gasoline vapor exposure during bulk handling operations. Am Ind Hyg Assoc J 1978;(39):118-128

Elsebeth L, Anderson A, Nilsson R, Barlow L, Pukhala E. Risk of Canser and Exposure to Gasoline Vapors. Am J Epidemio. 1997;145(5):449 - 458

Halder CA, Irving WS, Thomas G, Grumbles MS. Benzene exposure during gasoline loading at bulk marketing terminal. Am Ind Hyg Assoc J 1979;40: 468-473

John P, Richard WH, John LH. A Method for Dertermination of Methyl tert-Butyl Ether in Gasoline Vapors and Liquid Gasoline Samples. Appl Occup Environ Hyg 1993;8:964 969

National Institute for Occupational Safety Health. Manual of Analytical Methods. 4th. Ed., Vol.2, U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Centers for Disease Control Prevention, NIOSH;1994

Peter F. Infante. Benzene and Leukemia : The 0.1 ppm ACGIH Proposed Threshold Limit Value for Benzene. Appl Occup Environ Hyg 1992;7(4): 253-262

Puhala E, Lemasters G, Smith L, Talaska G, Simpson S. Jet Fuel Exposure in United States Air Force. Appl Occup Environ Hyg J 1997; 12:606-610

Ronald LM, Hefflin BJ, Ashley DL, Middaugh JP, Etzel RA. Methyl Tertiary Butyl Ether in Human Blood after Exposure to Oxygenated Fuel in Fairbanks, Alaska. Archives of Environmental Health 1994;49(5):402-409

Tharr D. Exposure of service Station Attendants to Oxygenated Gasoline Containing Methyl tert-Butyl Ether. Appl Occup Environ. Hyg 1997; 12:571-576

Tironi G, Douglas GH. Compliance with the OSHA Benzene Permissible Exposure Limit(PEL) at the Gasoline Vapor PEL Appl Occup. Environ Hyg J 1991;6:881 884

Vainiotalo S, Peltonen Y, Ruonakangas A, Pfaffli P. Customer Exposure to MtBE, TAME, C6 Alkyl Methyl Ethers, and Benzene during Gasoline Refueling. Environ Health Perspectives 1999;107 (2):133-140