

VOCs의 위해성 평가를 위한 노출분석 방법 연구

조성준*, 신동천, 정 용, 이덕희, Patrick N. Breysse¹

연세대학교 환경공해연구소, ¹존스 흑킨스 대학교

The Development of Exposure Assessment Tools for Risk Assessment of Volatile Organic Compounds

Seong-Joon Jo*, Dong-Chun Shin, Yong Chung,
Duck-Hee Lee and Patrick N. Breysse¹

Institute for Environmental Research Yonsei (IERY), Yonsei University, Seoul, Korea

¹Johns Hopkins University, Bloomberg School of Public Health, Department of Environmental Health Sciences, Baltimore, USA.

ABSTRACT

Volatile organic compounds (VOCs) are an important public health issue in Korea and many important questions remain to be addressed with respect to assessing exposure to these compounds. Because they are ubiquitous and highly volatile, special techniques must be applied in their analytic determination.

Valid personal exposure assessment methods are needed to evaluate exposure frequency, duration and intensity, as well as their relationship to personal exposure characteristics. Biological monitoring is also important since it may contribute significantly in risk assessment by allowing the estimation of effective absorbed doses.

This study was conducted to establish the environmental measurement, personal dosimetry and biological monitoring methods for VOCs. These methods are needed to compare blood, urinary and exhalation breath VOC levels and to provide tools for risk assessment of VOC exposure.

Passive monitors (badge type) and active samplers (trap) for the VOCs collection were used for air sampling. Methods development included determining the minimum detectable amounts of VOCs in each media, as well as evaluating collection methods and developing analytical procedures. Method reliability was assessed by determining breakthrough volumes and comparing results between laboratories and with other methods.

A total capacity of trap used in this study was 60 l. Although variable by compound, the average breakthrough was 20%. Also, there was no loss of compounds in trap even if keep for 45 day in -70°C. The recovery of active and passive methods was 69% ~ 126% and method detection limit was 0.24 µg/trap and 0.07 µg/badge. There was no statistical difference ($P > 0.05$) between active and passive methods.

Key words : Volatile Organic Compounds (VOCs), Exposure Assessment, Risk Assessment, Environmental measurement, Biological monitoring, Personal dosimetry, Active Sampler, Passive Sampler, Thermal desorption

* To whom correspondence should be addressed.

Tel: +1-410-614-5751, E-mail: sjjo@jhsph.edu

서 론

산업의 발달과 급속한 도시화에 따라 화석 연료의 사용은 비례적 증가 추세를 보이고 있다 (Lioy *et al.*, 1990). 하지만, 이에 대한 대책이 미흡하여 우리의 대기 상태는 매우 우려될 정도의 오염 상태에 놓여 있다. 더욱이 광화학 스모그 현상의 원인 물질로 알려져 있는 휘발성 유기 오염물질 (VOCs; Volatile Organic Compounds; 이하 VOCs)은 스모그 현상의 주요 물질인 오존의 전구 물질로 매우 중요도가 높으며, 인체에 만성 및 급성 장해를 유발하기도 한다.

또한, 실내 생활의 비중이 많은 현대인에게는 실외 대기 오염 물질에 대한 노출 기회 보다 실내 공기 오염물질에 대한 노출 기회가 많아 실내 오염의 중요도가 높다 (Bloemene and Burn, 1993). VOCs의 실내 발생원은 주로 건축 자재 혹은 가구 (MØlhav, 1982) 및 담배 연기 (Jermini *et al.*, 1976; Guerin *et al.*, 1987) 등이며, 폐인트 (Girman *et al.*, 1987)나 유기 용제 등을 사용하는 생활 용품 (Wallace *et al.*, 1987)에서도 다양 배출되어 인체에 직접적인 노출의 원인이 되고 있다.

VOCs의 전강상 가장 중요한 2가지 장해는 만성 장해(암)와 급성 자극(빌딩 증후군 등)으로 나누어 볼 수 있는데, 급성 자극은 만성 장해보다 관리적 측면에서 더 우선시 되어야 할 부분이다 (Wallace, 1993).

VOCs는 그 특성상 폐에서 직접 흡수되어 혈액을 통하여 우리 몸에 퍼지게 된다. 이들 중에는 benzene이나 vinyl chloride, carbon tetrachloride와 같이 현재까지 인체 발암물질로 알려져 있는 물질이 포함되어 있으며, 대부분이 동물에서 암을 발생시키거나 발생시킬 가능성이 많은 물질들이다.

일반적으로 노출 평가(exposure assessment)는 발생원과 그 발생원으로부터 배출되는 발생량의 추정에서부터 시작한다. 그리고 발생된 오염물질의 환경 중 소멸 과정(fate, chemical process) 및 이동 경로(transport, physical process) 추적 등으로 이어진다. 또한 이들 물질의 수용체인 인체나 혹은 인구 집단의 생활 행태(activity patterns)와 연결 지어 최종적으로 수용체 외부의 노출량 평가

그리고, 수용체 내부 전체 혹은 각각의 장기에서의 오염물질의 정량 등을 고찰하게 된다 (Patrick, 1994). 궁극적으로 위해성 평가(risk assessment)가 이루어지기 위해서는 사회·경제적인 문제, 기술적인 문제 그리고 이를 포함하는 노출 평가 등이 체계적으로 이루어져야 한다.

노출 평가에 사용되는 일반적인 도구(tools)는 환경 측정(environmental measurement), 생체 모니터링(biological monitoring), 개인 노출량 측정(personal dosimetry) 및 모델링(mathematical modeling) 등이 사용되며, 큰 의미에서 이 모든 것이 모두 종합되어 이루어지는 것을 노출 평가라 한다. 이들 각각은 대상 장기의 내적 용량(dose) 측정과 더불어 노출 기간, 노출 빈도 및 노출 농도에 대한 다양한 가능성을 연계하여 이를 일괄적으로 처리하게 된다. 여기에서 중요한 것은 모든 개념 자체가 인체 중심이라는데 있다. 환경 노출량이 많더라도 노출 기회가 적거나 혹은 무시할 정도의 영향권 밖이라면 이는 중요한 관리의 대상이 아니라는 것이다. 하지만, 인간의 생활 형태와 행태 등의 다양성으로 각각의 인체가 받고 있는 환경 오염 물질에 의한 인체 부담(body burden) 때문에 일반화되는 model을 만들 수밖에 없다.

생체 모니터링(biological monitoring)은 인체 조직 및 장기 혹은 뇨와 같은 배설물에서 인체가 화학 물질에 노출되었다는 증거를 직접 혹은 간접적인 방법을 사용하여 분석하는 것이다. 많은 생체 매체 중에 흔히 이용되는 것이 혈액, 뇨 및 호기이다. 이를 매체 중에서 화학 물질을 노출된 형태 그대로(parent compounds) 분석할 수도 있고, 대사체(metabolites) 형태나 대용물(surrogates)을 측정하기도 한다. 후자의 경우 대부분의 생체 매체는 뇨가 된다. 하지만 혈액을 매체로 대용물을 측정하기도 한다.

이 논문에서는 VOCs의 위해성 평가를 위한 노출평가 도구인 환경노출(environmental measurement), 개인노출(personal dosimetry) 및 인체노출(biological monitoring)을 측정하기 위한 방법을 정리하고, 이 방법들이 어느 정도의 신뢰성을 확보할 수 있으면, 특히 인체 부담(body burden) 정도를 알아보기 위한 인체노출 평가 방법 중 호기(exhalation), 뇨(urine) 및 혈액(blood)을 대상 매체로 위해성 평가에 보다 쉬운 접근 방법이 무엇인

지 알아보고자 한다.

연구 방법

휘발성 유기 오염물질(VOCs)은 그 특성상 대부분이 호흡을 통하여 인체에 유입된다. 또한, 유입된 VOCs는 확산에 의해 폐에서 혈액으로 들어가고, 이것이 대사 과정을 통하여 대사체 혹은 원래의 형태(parent compounds)로 노를 통해 배설된다.

각 측정 매체 중의 VOCs의 노출량을 측정하기 위해 시료의 채취 방법, 분석 방법 등을 확립하였다. 이들 과정 중에 이 연구의 용도에 맞추어 여러 기구들을 만들거나, 기존의 기구를 변형하여 진행하였다. 또한 이들 방법의 신뢰성을 확보하기 위해서 break through test, 실험실간 비교, 방법간 비교 등의 실험을 하였다.

1. 시료의 채취

혈액 시료는 heparin 처리된 vacutainer (Becton & Dickson, USA)를 이용하여 4~5 ml를 채취하였다 (Ashley, 1992). 채취된 혈액은 응고되기 전에 heparin과 잘 섞이도록 흔들어 준 후 얼음이 채워진 ice box에 담아 실험실로 옮겼다. -4°C에서 얼

린 후 -20°C에 12시간 보관하고 다시 분석 전까지 -70°C의 deep freezer에 보관하였다.

노 시료는 대상자의 노를 받은 직 후 현장에서 50 ml vial에 기포가 생기지 않도록 조심스럽게 옮겼다. 이때 vial 위 부분에 head space가 생기지 않도록 하였다. 얼음이 채워진 ice box에 담아 실험실로 옮기고, 분석 전까지 4°C에 보관하였다.

호기 시료는 4 l의 tedlar bag (Supelco Co., USA, 테프론)에 압축 공기를 채운 후 이를 흡입하게 하고 호기를 Tenax/Carbosieve S-III trap에 모았다 (Fig. 1). Trap은 Takmar사의 $\frac{1}{4}'' \times 7''$ stainless steel 재질의 Tenax/Carbosieve S-III이 충전된 것을 사용하였다. 채취가 완료된 trap의 양끝을 Swagelok end cap으로 막고, 보호용 plastic drum에 넣어 저온의 ice box에 담아 실험실로 옮겼으며, 분석 전까지 -70°C의 초저온 냉동고에 보관하였다.

개인시료는 OVM 3520 badge (3M Co., USA)를 개인의 호흡역(breath zone)에 부착하고 24간 이상 경과 후 수거하였다. 수면시와 세면 혹은 샤워할 때를 제외하고 항상 호흡역에 외부에서 보이도록 착용하게 하였다. VOCs diffusion monitor는 습기에 의해 확산률 및 흡수율의 차이가 심해지므로 대상자들에게 이를 주지시켜 가능한 습기가 직접 badge에 닿는 것을 막았다.

실내 시료의 채취는 높이 15 cm, 폭 15 cm 그리

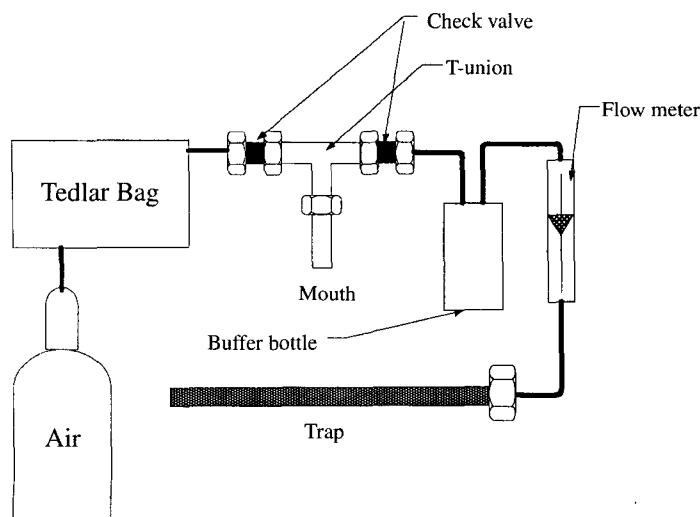


Fig. 1. Exhalation sampling unit.

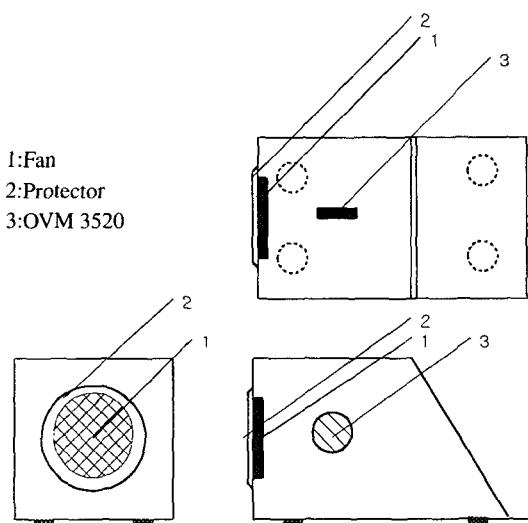


Fig. 2. Typical sampling system configurations for indoor.

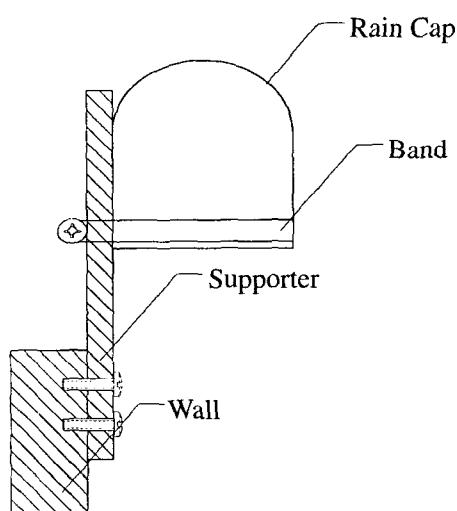


Fig. 3. Typical sampling system configurations for outdoor.

고 길이 25 cm의 한쪽 면이 열려 있는 아크릴 직육면체를 만들고, 다른 한쪽 면에 저소음 펜을 설치하여 내부의 공기 흐름이 초속 1 m 정도가 되도록 제작하였다 (Fig. 2).

실외 시료채취는 passive monitor와 active sampler를 동시에 사용하였다. Passive monitor (OVM 3520, 3M Co, USA)를 내경 12 cm, 높이 10 cm의 위 부분이 원통형 모양으로 생긴 rain cap (Fig. 3)

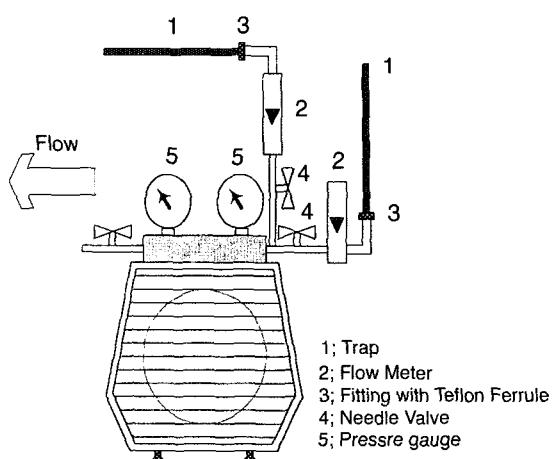


Fig. 4. Typical sampling system configurations.

내에 설치하여 비 또는 습기에 직접 닿지 않는 장소를 선정하여 설치하였다. 24시간 이상 경과 후 수거하였다. 진공 펌프(DOA-P104-AA, GAST Co., U.S.A.)에 particle 및 산화성 기체의 흡착을 방지하기 위해 silane 처리된 glass wool로 trap의 입구에 집어 넣은 trap을 연결하고 시료를 채취하였다 (Fig. 4). Trap은 Takmar사의 $\frac{1}{4}'' \times 7''$ stainless steel 재질의 Tenax/Carbosieve S-III이 충진된 것을 사용하였다. 채취가 완료된 trap의 양끝을 Swagelok end cap으로 막고, 보호용 plastic drum에 넣어 저온의 ice box에 담아 실험실로 옮겼으며, 분석 전까지 -70°C 의 초저온 냉동고에 보관하였다.

2. 시료 전처리

Deep freezer에 보관되어 있던 혈액 시료와 4°C 에 보관하였던 노 시료를 상온으로 만들었다. 액체화된 whole blood 3 ml, He으로 purge 시킨 탈이온수 2 ml, internal standard (Fluorobenzene, 80 ng, Supelco co. USA) 그리고, 거품 방지제 (antifoaming agent, antifoam B, SIGMA, USA)를 함께 tight syringe를 이용하여 제작한 dynamic head space 장치 (Fig. 5)에 주입하였다. 노 시료 역시 internal standard과 antifoaming agent와 함께 5 ml를 dynamic head space 장치에 주입하였다. Carrier gas (He, 99.9999%)를 200 ml/min으로 약 30분 purge 시키면서 Tenax/Carbosieve S-III trap에 농축하였다.

Sampling system configurations

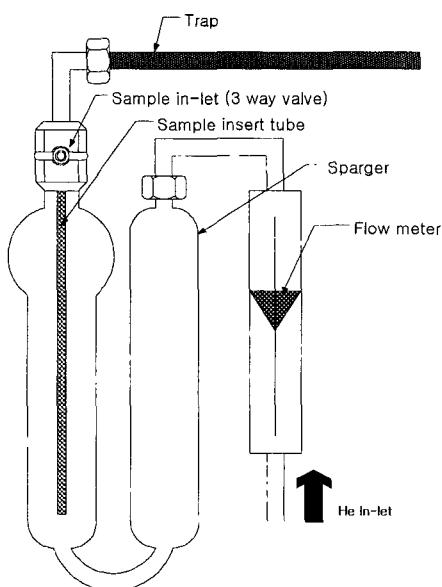


Fig. 5. Dynamic headspace configurations.

이 trap을 thermal desorption autosampler (Tekmar 6016, Tekmar Co., USA)에 장착하여 분석하였다.

개인, 실내 및 실외 시료를 채취한 passive monitor (OVM 3520)를 Deep freezer에서 꺼내, 상온에서 녹였다. 캔에서 badge를 꺼내 먼저 wind screen을 제거하고 backup section과 front section을 분리한 후 teflon이 코팅된 needle nose tweezer를 사용하여 미리 메탄올로 닦아 250°C 이상에서 3시간 동안 bake 해 놓은 2 ml amber glass vial에 각각의 흡착 pad를 옮겼다. Vial에 CS₂/acetone (1/2, v/v) 1 ml를 가하여 완전 밀봉하고 (Pellizzari, 1994) 40분 동안 초음파 추출하였다. 초음파 추출 후 추출액 90 μl와 내부 표준 물질 (fluorobenzene, 10 ppm) 10 μl를 취하여 insert가 들어있는 vial에 옮기고 capping하여 GC/MS로 분석하였다.

3. 분석 방법

혈액, 노, 호기 및 실외 시료 채취 및 전처리에서 얻은 VOCs 흡착 trap의 분석을 위해 Gas Chromatography/Mass Selective Detector (6890 series, Hewlett Packard, USA)에 Tekmar사의 AeroTrap

6016 auto sampler, Tekmar AeroTrap 6000 desorber와 Tekmar Cryofocusing Module을 달아 사용하였다.

Autodesorber, concentrator 및 cryo focusing module의 각종 valve와 시료 전달 라인은 모두 200°C로 고정하였고, 320°C에서 10분간 열 탈착하였으며, -160°C glass bead trap에 농축하였다. 240°C에서 4분간 재 열탈착 시켜 -150°C의 cryo focuser로 보내 column 입구에 열탈착된 VOCs를 최종 응축하였다. 225°C로 순간적으로 온도를 올려 GC column으로 주입하였다. Desorber의 carrier 가스로는 99.9999%의 He을 40 ml/min으로 흘려주었으며, GC/MS로는 0.1 ml/min으로 이동상을 흘려주었다.

Cryo-focusing module과 automatic liquid sampler로부터 주입된 VOCs의 분리를 위해 GC (6890 series GC/MS, Hewlett Packard, USA)의 oven 초기 온도 35°C에서 5분간 머물도록 한 후 5°C/min으로 100°C까지 승온시킨 후 다시 15°C/min으로 210°C까지 승온시켰다. 280°C까지 올려 3분간 머물게 하면서 clean-up하였다. 전체 run time은 30.45 min이었다.

Column의 고정상 (stationary phase)은 5% phenylmethylsiloxan이 0.33 μm coating된 비극성 관으로 내경이 0.32 mm, 길이는 60 m이었다. 이동상 (mobile phase)은 99.9999%의 He을 사용하였다.

MSD는 27~300 amu의 범위에서 total ion을 scanning하여 나온 fragment pattern과 표준 물질의 fragment pattern 그리고 data base (wiley library)의 fragment pattern을 비교하여 VOCs의 각 물질들을 확인할 수 있었다. 또한 threshold는 150으로 하였고, sampling 회수는 2회로 하였다.

결과

1. Trap의 VOCs 흡착 용량 (capacity)

Trap의 retention volume과 breakthrough를 보기 위해서 2개의 trap (Tenax/Carbosieve S-III, 1 g/1 g)을 직렬로 연결하였다. 이를 일반 대기 중에서 500 ml/min으로 7시간(420분) 동안 시료를 채취하여 총 180 l의 공기를 포집하였다. 그리고 분석 전 까지 Swagelok end cap으로 막아 -75°C의 초저온

냉동고(Forma Scientific, Model 8517, USA)에 보관하였다.

Table 1. The concentration of front and rear trap for break through test
(unit : $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Target compound	Front trap (n=15)	Rear trap (n=15)	Break through (%)
	Mean \pm SD	Mean \pm SD	
1, 1, 1-Trichloroethane	2.44 \pm 0.720	0.53 \pm 0.532	21.7
1, 1, 2-Trichloroethane	2.11 \pm 1.510	0.78 \pm 0.598	37.0
1, 2-Dichloroethane	11.06 \pm 10.075	0.44 \pm 2.957	4.0
Benzene	10.54 \pm 5.579	0.00 \pm 0.293	0
Bromobenzene	142.81 \pm 17.307	12.22 \pm 7.420	8.6
Bromoform	6.82 \pm 8.048	2.73 \pm 1.654	40.0
Butylbenzene	19.11 \pm 2.275	2.80 \pm 2.800	14.7
Chlorobenzene	125.78 \pm 9.197	3.36 \pm 0.000	2.7
Cumene	6.40 \pm 1.649	0.73 \pm 0.237	11.4
Dibromochloromethane	5.67 \pm 2.924	0.00 \pm 0.000	0
Ethylbenzene	13.61 \pm 18.724	9.54 \pm 10.200	70.1
Isocumene	2.97 \pm 2.940	0.00 \pm 0.165	0
<i>m, p</i> -Xylene	15.85 \pm 10.742	14.69 \pm 4.153	92.7
<i>o</i> -Xylene	13.89 \pm 1.597	1.59 \pm 2.294	11.5
Styrene	99.98 \pm 37.134	12.86 \pm 12.274	12.9
Tetrachloroethylene	5.05 \pm 0.000	0.00 \pm 0.267	0
Toluene	15.62 \pm 2.778	6.19 \pm 5.581	39.6
Trichloroethylene	12.04 \pm 10.108	2.12 \pm 1.014	17.6

Packing material ; Tenax/Carbosieve S-III(1 g/1 g)

Table 1은 직렬로 연결한 trap으로부터 공기를 흡착 포집한 후 각각을 분석한 농도이다. Benzene, dibromochloromethane, isocumene 및 tetrachloroethylene은 평균으로 보면 break through가 발생하지 않은 것으로 나타났으며, 가장 break through가 많았던 대상 물질은 *m, p*-Xylene으로 92.7%의 break through가 발생하였다. 하지만 대부분의 물질에서 뒤쪽에 설치한 trap이 앞쪽에 설치한 trap에 비하여 평균 20% 정도의 break through가 생겼다. 이를 통하여 이 연구에 사용된 trap은 대상 물질에 따라 차이가 있겠으나, 대략 140 l의 포집 용량이 있을 것으로 예측할 수 있었다. 하지만, 직접 현장에서 사용할 때는 EPA method (William, 1990)에 제시되어 있는 것과 같이 전체 용량(180 l)의 1/3인 60 l을 포집하여 분석하였다. 이는 분석에 영향을 주지 않으면서 최대한 좋은 조건으로 분석하기 위해서였으며, 포집 속도도 100 ml/min으로 줄여 압력에 의해 추가적으로 생기는 break through를 방지하였다.

2. Trap의 보관 기간에 따른 VOCs 감소율

질소(99.9999%)로 채워진 2 l tedlar bag (Supelco, USA)에 500 ng의 fluorobenzene (Internal sta-

Table 2. The recovery of storage duration for trap

Target compound	Immediacy	(unit : %)				
		After 10 days	After 20 days	After 30 days	After 45 days	
1, 1, 1-Trichloroethane	101	89	96	87	94	
1, 1, 2-Trichloroethane	96	69	97	96	95	
1, 2-Dichloroethane	91	91	120	75	91	
Benzene	98	88	98	96	87	
Bromobenzene	88	88	97	99	88	
Bromoform	69	77	89	95	99	
Butylbenzene	75	101	75	80	75	
Chlorobenzene	75	86	94	75	75	
Cumene	98	98	79	96	98	
Dibromochloromethane	95	88	98	130	95	
Ethylbenzene	77	77	89	80	75	
Isocumene	77	94	96	75	98	
<i>m, p</i> -Xylene	87	69	97	85	90	
<i>o</i> -Xylene	98	96	98	98	80	
Styrene	99	120	94	99	76	
Tetrachloroethylene	73	98	85	73	80	
Toluene	89	91	75	89	85	
Trichloroethylene	96	88	97	89	96	

Spike Vol.; 2 $\mu\text{l}/\text{trap}$ (Tenax/Carbosieve S-III), Storage Temp.; -75°C

ndard, Supelco, USA, 2,000 µg/ml)과 EPA 524.2 VOCs mixture (Supelco, USA, 2,000 µg/ml)를 각 물질 당 1 µl(각각의 VOC 2 µg)을 spike한 후 bag 내에 VOCs mixture가 포화 되도록 상온에서 3~4 시간을 방치하였다. 각각의 trap에 50 ml/min 유량으로 흡착시켰다. 흡착된 trap을 Swagelok end cap으로 막아 -70°C의 초저온 냉동고(Forma Scientific, Model 8517, USA)에 분석 전까지 보관하였다.

Spike trap을 만들어 0일, 10일, 20일, 30일, 45일 간 이 연구의 시료 보관 방법과 동일한 조건으로 보관 후 분석하였다(Table 2). Spike trap을 만든 후 즉시 분석한 것에서는 69% (bromoform)~101% (1, 1, 1-trichloroethane) 범위의 회수율을 보였다. 또한 spike 후 10일 단위(마지막 보관 일수는 15일 간격)로 분석한 trap에서 69%(10일 경과 후 1, 1, 2-trichloroethane)~130% (30일 경과 후 dibromochloromethane)의 범위의 회수율을 보였다. 시간이 경과하면서 전체 대상 물질간의 회수율의 차이가 적어졌다. 보관 시간의 차이에 따른 회수율의 변화는 spike 시의 흡착 오차이거나 혹은 분석 오차라고 판단이 되지만, 이 연구의 범위 내에서는 확인할 수 없었다.

3. Trap 방법의 method detection limit

분석 대상 항목 및 검출 한계(MDL, Method Detection Limit)는 Table 3과 같다.

검출 한계의 계산은 Federal Register (EPA, 1984)에 따라 최소 농도 2 µg/trap를 설정한 후 10회 측정하여 표준편차를 계산하고 이의 99% 신뢰값(confidence)인 2.821을 곱하여 계산하였다. 이는 신호 대 잡음비(S/N ratio)의 2.5배에 해당한다.

Benzene, bromobenzene 및 ethylbenzene이 trap 당 0.31 µg의 검출 한계를 보였으며, 가장 낮은 검출 한계를 보인 대상 물질은 trichloroethylene(0.24 µg/trap)이었다. Dibromochloromethane은 0.93 µg/trap으로 가장 높았다. 대상 물질 18종의 검출 한계의 범위는 0.24~0.93 µg/trap로 0.545 µg/trap의 평균 검출 한계를 보였다.

4. Passive monitor 방법의 method detection limit

Passive monitor의 MDL 측정을 위해 spike 시료

Table 3. The Method Detection Limit of a Trap

(unit : µg/trap)

Target compound	Mean	SD	MDL*
1, 1, 1-Trichloroethane	1.87	0.112	0.32
1, 1, 2-Trichloroethane	1.81	0.242	0.68
1, 2-Dichloroethane	1.87	0.326	0.92
Benzene	1.87	0.109	0.31
Bromobenzene	1.84	0.110	0.31
Bromoform	1.72	0.251	0.71
Butylbenzene	1.62	0.226	0.64
Chlorobenzene	1.62	0.174	0.49
Cumene	1.88	0.166	0.47
Dibromochloromethane	2.02	0.330	0.93
Ethylbenzene	1.59	0.111	0.31
Isocumene	1.76	0.221	0.62
m, p-Xylene	1.71	0.207	0.58
o-Xylene	1.88	0.157	0.44
Styrene	1.95	0.314	0.89
Tetrachloroethylene	1.64	0.208	0.59
Toluene	1.72	0.128	0.36
Trichloroethylene	1.86	0.086	0.24

*: MDL = 2.821 × Standard Deviation (EPA, 1984)

The MDL was calculated with 10 replicates of a 2 µg/trap standard

를 만들었다. OVM 3520 (3 M Co., USA) monitor 세트의 밀봉 cap과 monitor 사이에 glass filter를 넣고 cap으로 밀봉한 후 표준 물질을 badge당 0.5 µg이 되도록 spike 시켰다 (3M, 1991).

OVM 3520은 작업장에서 8시간 측정용으로 개발되었으나, 이를 환경 측정용으로 사용하기 위해서는 더 많은 시간을 노출시켜 VOCs를 채취하여야 한다. 일반적인 저 농도 환경에서 24시간에서 72시간을 채취하게 된다 (Morandi et al., 1996; Stock et al., 1996; Yanagisawa and Hirano, 1996).

Table 4는 분석 대상 항목 및 검출 한계(MDL, Method Detection Limit)를 계산한 것이다. 검출 한계의 계산은 미국의 Federal Register (EPA, 1984)에 따라 최소 농도(2 µg/badge)를 설정한 후 10회 측정하여 표준편차를 계산하고 이의 99% 신뢰값(confidence)인 2.821을 곱하여 계산하였다. 이는 신호 대 잡음비(S/N ratio)의 2.5배에 해당한다.

Ethylbenzene과 styrene이 badge당 0.01 µg으로 가장 낮은 검출 한계로 계산되었다. Trichloroethylene은 0.23 µg/badge로 가장 높았으며, 평균 0.07 µg/badge의 검출 한계를 보였다.

Table 4. The method detection limit of passive monitor
(unit : µg/badge)

Compound	Mean	S.D.	MDL*
1, 1, 1-Trichloroethane	0.41	0.041	0.11
1, 1, 2-Trichloroethane	0.41	0.025	0.07
1, 2-Dichloroethane	0.4	0.014	0.04
Benzene	0.39	0.017	0.05
Bromobenzene	0.36	0.02	0.06
Bromoform	0.37	0.011	0.03
Butylbenzene	0.31	0.016	0.05
Chlorobenzene	0.38	0.008	0.02
Cumene	0.4	0.018	0.05
Dibromochloromethane	0.29	0.032	0.09
Ethylbenzene	0.39	0.003	0.01
Isocumene	0.39	0.021	0.06
<i>m, p</i> -Xylene	0.38	0.019	0.05
<i>o</i> -Xylene	0.44	0.008	0.02
Styrene	0.45	0.004	0.01
Tetrachloroethylene	0.4	0.052	0.15
Toluene	0.41	0.064	0.18
Trichloroethylene	0.39	0.083	0.23

*; MDL = $2.821 \times \text{Standard Deviation}$ (EPA, 1984)

The MDL was calculated with 10 replicates of a 0.5 µg/badge standard

5. Passive monitor의 시료 채취 후 보관 및 이동에 따른 회수율

시료의 채취, 이동, 보관 및 분석 시의 회수율을 검토하기 위하여 저(0.5 µg), 중(2.0 µg) 및 고(10.0 µg) 농도의 표준 물질을 passive monitor에 spike하였다(Table 5, 6, 7).

채취시, 이동시, 보관시의 회수율간에는 약간의 차이를 보였으나, 모든 대상 물질에서 평균 70% 이상의 좋은 회수율을 보였다. Spike 시료를 만든 직후 분석한 A group에서는 저, 중 및 고농도 각각에서 100%에 근접한 회수율을 보이는 물질이 없었으나, 나머지 group (B, C, D)에서는 이 보다 회수율이 높아 100% 이상의 회수율을 보이는 물질이 다수 있었다. 특히 저농도(0.5 µg/badge) A group (spike 시료를 만든 후 바로 분석)은 50~85%의 회수율을 보였다. NA(not analysed)로 표시된 물질은 다른 실험실에서 분석하여 이 연구의 대상 물질에는 포함되지 않은 물질들이다.

A group이 다른 group에 비하여 회수율이 다소 떨어지는 이유는 표준 물질을 spike 한 후 하룻밤

Table 5. The recovery of 0.5 µg/badge spike samples

Compound	(unit : %)			
	A (n=3) Mean ± S.D.	B (n=3) Mean ± S.D.	C (n=3) Mean ± S.D.	D (n=3) Mean ± S.D.
1, 1, 1-Trichloroethane	55±10.2	89±14.4	127±6.8	79±16.2
1, 1, 2-Trichloroethane	NA	NA	80±16.6	NA
1, 2-Dichloroethane	63±6.2	100±2.5	117±18.6	96±14.8
Benzene	82±30.2	99±10.2	76±18.5	95±6.4
Bromobenzene	85±14.3	94±17.5	71±16.2	101±13.2
Bromoform	55±12.4	84±5.6	71±16.8	81±8.6
Butylbenzene	NA	NA	73±5.7	NA
Chlorobenzene	NA	NA	60±12.3	NA
Cumene	NA	NA	92±12.2	NA
Dibromochloromethane	56±15.0	81±5.0	101±20.0	77±8.6
Ethylbenzene	73±17.4	105±8.2	77±13.4	100±4.2
Isocumene	NA	NA	101±12.5	NA
<i>m, p</i> -Xylene	67±14.6	97±15.6	91±13.3	96±7.5
<i>o</i> -Xylene	67±18.7	90±8.8	90±10.2	87±11.4
Styrene	51±15.2	65±5.9	53±16.9	61±10.4
Tetrachloroethylene	59±14.4	81±7.7	109±11.0	83±6.8
Toluene	73±13.6	103±12.2	80±13.6	106±2.9
Trichloroethylene	NA	NA	85±5.6	NA

A : Direct recovery, B : Storage recovery, C : Short-term transportation recovery,

D : Long-term transportation recovery, NA : not analysed

Table 6. The recovery of 2 µg/badge spike samples

(unit : %)

Compound	A (n=3)	B (n=3)	C (n=3)	D (n=3)
	Mean ± S.D.	Mean ± S.D.	Mean ± S.D.	Mean ± S.D.
1, 1, 1-Trichloroethane	92±11.0	104±7.4	101±8.6	102±3.6
1, 1, 2-Trichloroethane	NA	NA	89±11.6	NA
1, 2-Dichloroethane	85±8.6	122±10.2	81±13.8	111±3.4
Benzene	93±16.4	111±12.5	71±9.2	105±3.2
Bromobenzene	75±6.4	102±10.7	76±7.1	96±5.3
Bromoform	88±14.2	115±9.5	83±16.6	105±4.8
Butylbenzene	NA	NA	78±1.5	NA
Chlorobenzene	NA	NA	106±11.2	NA
Cumene	NA	NA	90±9.2	NA
Dibromochloromethane	98±12.5	123±12.5	106±11.2	114±1.6
Ethylbenzene	90±10.7	117±6.8	98±6.3	108±1.4
Isocumene	NA	NA	88±19.2	NA
<i>m, p</i> -Xylene	84±11.4	109±12.5	89±6.3	100±2.7
<i>o</i> -Xylene	76±7.8	100±6.8	70±12.2	94±2.1
Styrene	60±7.5	76±5.5	100±19.6	69±3.0
Tetrachloroethylene	91±7.4	113±7.7	104±12.2	102±3.6
Toluene	94±10.3	117±9.2	99±10.6	110±2.2
Trichloroethylene	NA	NA	111±2.2	NA

A: Direct recovery, B: Storage recovery, C: Short-term transportation recovery, D: Long-term transportation recovery, NA: not analysed

Table 7. The recovery of 10 µg/badge spike samples

(unit : %)

Compound	A (n=3)	B (n=3)	C (n=3)	D (n=3)
	Mean ± S.D.	Mean ± S.D.	Mean ± S.D.	Mean ± S.D.
1, 1, 1-Trichloroethane	86±7.1	108±1.7	106±8.8	99±1.3
1, 1, 2-Trichloroethane	88±6.8	126±1.0	97±5.3	113±1.3
1, 2-Dichloroethane	NA	NA	89±7.9	NA
Benzene	NA	NA	75±5.6	NA
Bromobenzene	87±8.6	115±1.2	88±14.9	105±1.3
Bromoform	66±13.6	110±2.0	70±13.7	99±3.5
Butylbenzene	NA	NA	83±14.1	NA
Chlorobenzene	NA	NA	86±3.6	NA
Cumene	NA	NA	98±5.9	NA
Dibromochloromethane	43±2.4	79±1.5	NA	52±2.2
Ethylbenzene	94±12.2	127±12.5	110±14.1	116±2.1
Isocumene	91±11.1	121±9.1	NA	88±3.2
<i>m, p</i> -Xylene	78±14.1	125±3.2	81±7.6	109±1.2
<i>o</i> -Xylene	65±14.7	105±6.8	80±5.2	94±1.2
Styrene	48±13.7	75±1.5	91±7.9	66±3.3
Tetrachloroethylene	85±12.7	117±3.7	94±9.2	103±2.3
Toluene	89±14.0	128±1.9	82±13.0	113±2.2
Trichloroethylene	NA	NA	98±1.1	NA

A: Direct recovery, B: Storage recovery, C: Short-term transportation recovery, D: Long-term transportation recovery, NA: not analysed

(overnight) 정도를 상온에 방치시켜 cap으로 밀폐된 badge 내부의 공기 층과 흡착제 사이에 놓도

평형이 이루도록 만들어야 하는데, 이 group (0.5 µg/badge)은 평형에 이르는 시간이 다소 짧았던

것으로 추측된다. Spike 후 비교적 많은 시간이 경과한 같은 농도의 다른 group에서 좋은 회수율을 보인 것으로 예측이 가능하다.

B group은 C, D group이 Y 실험실(서울)로 갔다가, D group이 다시 H 실험실(보스턴)로 온 기간(약 15일)까지 냉장고(4°C 이하)에 보관한 후 D group과 같이 분석되었다. D group의 각 monitor는 teflon이 내부에 코팅된 캔에 각각 넣어져 밀봉하고, 스티로폼 box에 ice pack을 채워 저온을 유지한 상태에서 옮겨졌다.

저농도(0.5 µg/badge)일 때의 회수율은 중농도(2.0 µg/badge)나 고농도(10.0 µg/badge)로 spike한 monitor에 비하여 대상 VOCs 모두에서 다소 떨어졌다. VOCs의 농도가 낮은 일반 환경 중의 시료 채취시 충분한 시간 동안 노출시켜야 회수율을 높일 수 있을 것이다.

6. Passive monitor와 trap 방법의 비교

Table 8은 이 연구에서 사용한 trap 방법(active)

과 역시 이 연구에서 사용한 passive monitor(pasive)와 동시에 측정하여 분석한 결과이다. Passive monitor는 48시간을 노출시켜 시료를 채취했으며, active 시료는 Tenax/Carbosieve (1 g/1 g)가 충진된 $\frac{1}{4}'' \times 7''$ 크기의 stainless steel trap과 진공 펌프를 이용하여 시료를 채취하였다. 50 ml/min의 유량으로 12시간씩 3회를 같은 장소에서 측정하였으며, 측정 후 계산 과정에서 3개의 분석 농도 평균을 passive monitor의 농도와 비교하였다. 모두 15개의 시료를 장소에서 대기중 VOCs를 모았다.

Benzene의 경우 15개 시료의 평균이 passive monitor ($11.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$)에서 active sample ($9.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$)보다 높았으나, toluene의 경우에는 active sample ($12.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$)이 passive monitor ($9.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$)보다 높았다. 1, 2-Dichloroethane과 1, 1, 1-trichloroethane는 passive monitor와 active sample에서 각각 $0.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $2.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 같은 농도로 검출되어 일치하는 결과를 얻었다.

두 시료 채취 방법에서 대상물질 중 benzene, bromodichloromethane chlorobenzene, chloroform,

Table 8. A comparison of passive and active samplers of VOCs exposure by field samples

Compound (µg/m ³)	Passive (n = 15)		Active (n = 15)	
	Mean ± S.D.	Range	Mean ± S.D.	Range
Benzene**	11.8 ± 12.15	ND ~ 33.8	9.0 ± 10.50	ND ~ 28.0
Bromobenzene	ND	—	ND	—
Bromodichloromethane**	2.4 ± 1.99	0.5 ~ 7.1	5.0 ± 3.31	1.1 ~ 15.9
Bromoform	ND	—	ND	—
Carbon tetrachloride	1.6 ± 1.03	0.8 ~ 3.9	1.7 ± 0.85	0.6 ~ 5.1
Chlorobenzene*	1.8 ± 0.45	1.2 ~ 2.6	0.8 ± 0.50	ND ~ 1.6
Chloroform*	2.3 ± 2.12	ND ~ 5.1	1.4 ± 1.37	ND ~ 3.8
Dibromochloromethane	ND	—	ND	—
1, 2-Dichlorobenzene	0.0 ± 0.07	ND ~ 0.2	0.1 ± 0.13	ND ~ 0.4
1, 4-Dichlorobenzene	1.2 ± 0.79	ND ~ 2.6	0.8 ± 0.78	ND ~ 2.0
1, 2-Dichloroethane	0.7 ± 0.69	ND ~ 1.9	0.7 ± 0.59	ND ~ 1.4
1, 2-Dichloroethene*	1.2 ± 3.23	ND ~ 15.7	2.6 ± 6.11	0.1 ~ 25.2
Dichloromethane**	1.0 ± 1.90	ND ~ 4.9	4.7 ± 7.00	ND ~ 11.5
Ethylbenzene**	1.0 ± 1.08	ND ~ 3.1	2.9 ± 2.86	ND ~ 8.5
Ethylene dibromide	ND	—	ND	—
Styrene	1.9 ± 1.38	0.7 ~ 4.8	1.5 ± 2.04	ND ~ 6.2
Tetrachloroethene	2.1 ± 0.81	1.1 ~ 3.5	2.3 ± 2.84	ND ~ 8.3
Toluene	9.1 ± 7.62	ND ~ 22.1	12.4 ± 10.18	ND ~ 30.3
1, 1, 1-Trichloroethane	2.5 ± 1.33	1.0 ~ 6.0	2.5 ± 1.49	0.5 ~ 5.1
Trichloroethene**	4.7 ± 0.85	4.2 ~ 7.2	1.9 ± 1.88	ND ~ 5.3
<i>o</i> -Xylene**	0.2 ± 0.15	ND ~ 0.5	1.3 ± 1.45	0.2 ~ 3.5
<i>m</i> , <i>p</i> -Xylene	2.6 ± 1.16	1.4 ~ 4.5	2.0 ± 1.98	ND ~ 5.5

ND: not detected, NA: not analysed, ** : p < 0.01, * : p < 0.05

Method for active monitor; Trap method (Tenax/Carbosieve S-III 1 g/1 g). Method for passive monitor; Badge type (OVM 3520, 3M Co.)

1, 2-dichloroethene, dichloromethane, ethylbenzene trichloroethene 및 *o*-Xylene은 통계학적인 차이를 보였으나, 같은 장소에서 동시에 측정한 active와 passive monitor의 분석 물질 중 이들을 제외한 것에서는 통계학적으로 유의한 차이를 볼 수 없었다.

고 칠

전체 인구 집단(population) 혹은 지역 인구 집단(population segment)을 대상으로 하는 위해성 평가(risk assessment)에서 노출 평가(exposure assessment)를 실시할 때는 현실 가능한 범위 내에서 많은 양의 시료를 빠른 시간에 그리고 값싸게 측정하여야 한다. 하지만 이 방법이 정밀도(precision)와 정확도(accuracy) 그리고 반복성(repeatability)에서 신뢰할 수 있어야 하며, 객관적이고 보편 타당해야 한다. 이는 시간적, 공간적 범위 내에서 노출의 분포가 대상 집단 내에서 어떠한 분포를 가지고 있는가를 평가해야 하는 주요 목적에서 출발한다(Stock et al., 1996).

VOCs의 환경 노출 평가에서 중요한 사항으로는 인체가 노출되는 기간에 따라 그 대표성이 변화하게 된다. 미국의 EPA에서는 공기를 canister에 직접 모아 노출량을 측정하는 방법(Method TO14)과 packing material이 채워진 trap을 이용하는 방법(Method TO 1, 2, 17)을 제시하고 있다. Trap 방법은 사용이 비교적 간단하다는 장점도 가지고 있다. 하지만, packing material에 따라 해당 물질의 흡착능과 이에 따른 break through가 발생함으로 유량 및 시료 채취 시간이 중요한 변수로 작용한다. 또한 외부의 습도와 온도에도 영향을 받고 있다. 때문에 최근에 이 방법을 보완하여 복합 packing material을 사용하는 TO17 method가 제안되었다(EPA, 1997). 하지만, 제안된 기준 방법은 packing material의 양이 1 g 수준으로 흡착 용량이 작아 오랜 시간 시료 채취에는 적합하지 않다. 이 연구에서는 $\frac{1}{4}'' \times 7''$ 의 stainless steel 판에 Tenax/Carbosieve S-III가 각각 1 g씩(총 2 g) packing된 trap을 사용하여 mega sample을 가능케 하였고, 또한 호기나 혈액 및 뇨 측정에 응용함으로써 좋은 결과를 얻었다. 또한 보관 기간에 있어, 현장에서

시료를 채취한 후 실험실로 옮겨, 시험 전까지 초저온에서 보관한다면 시료 채취 후 45일이 지나도 시료의 손실은 없으며, 그 이상의 기간도 가능하리라 생각된다. 시료 손실은 취급자 노력 여하에 따라 매우 심한 변화를 보이기 때문(EPA, 1997)에 연구자의 각별한 주의가 요구된다. VOCs를 포집한 trap을 4°C 냉장고에 보관했을 때 약 30일간 보관하였다가 분석하여도 회수률에 영향을 주지 않았다는 보고도 있다(Helmig, 1994).

OVM 3500이나 3520(3M Co. USA)과 같은 passive dosimeters(monitor)가 작업장을 중심으로 사용되어진 것은 오래 전부터였다. 이렇게 오래 전부터 많이 사용되어 온 이유는 작업장내 혹은 개인의 노출을 보고자 active sampling을 시도한다면, 소음과 무게 때문에 피실험자에게 상당할 정도의 부담이 간다는 이유에서이다(NAS, 1991). 또한 작업장의 특성상 노출되는 농도가 높기 때문에 어느 정도의 오차와 검출 한계에 여유 범위가 전체 작업장의 노출 평가에 영향을 미치지 않는다는 이유도 포함된다(NAS, 1991). 하지만 이 passive monitor를 작업장에 비하여 상대적으로 오염물질이 낮은 농도로 분포하는 일반 환경 중의 실외, 실내 모니터링이나, 개인 노출 측정에 응용하기 위해서는 많은 한계가 있다. 첫째, active samplers에 비하여 상대적으로 낮은 포집률(collection rate), 둘째, 다른 오염물질의 흡수에 의한 배경 농도(background level) 증가, 셋째, 하루 이상 혹은 일주일 정도의 시료 채취시간, 그리고, 온도와 습도에 따라 시료 채취 효율(sampling efficiencies)이 영향을 받는다는 것이다(Cohen et al., 1990). 이러한 한계에도 불구하고 많은 연구(Cohen et al., 1989; Seifert et al., 1989; Ottson, 1992; Fellin and Ottson, 1993; Ottson et al., 1993)가 진행되고 있는 것은 passive monitor가 가지는 편의성 때문으로 생각된다.

이 연구에서는 passive monitor의 QA/QC 자료를 확보하기 위해 두 실험실간 분석 방법을 이용하였다. Passive monitor의 사용은 단점도 많으나, 연구 방향과 목적에 따라 많은 장점을 가지고 있으므로, 이 연구에서 얻은 시료 채취 방법과 분석 방법 그리고 결과에서 얻은 신뢰성을 바탕으로 환경 노출 평가(실내, 실외) 및 개인 노출에 좋은 도구로 사용될 수 있을 것이다.

차후 노출 평가시에 passive monitor를 사용함으로써 환경 노출 평가 및 개인 노출 평가를 동시에 많은 양의 시료를 비교적 쉽게 처리 할 수 있다. 그러므로 인구집단내에서의 VOCs의 노출 분포를 파악하여, 위해성 평가를 실시할 수 있으므로 기준 설정이나 기타 행정 및 정책 처리에 도움이 되리라 생각한다. 또한 이들의 노출과 인체 모니터링 (internal dose 측정)을 통하여 서로 상관을 파악함으로써 보다 정확하고 불확실성 감소의 방안으로 쓰여질 수 있다.

또한 이 연구에서 trap 방법과 passive monitor 방법을 동시에 측정하여 두 방법의 결과가 일치함을 알 수 있었다. 상이한 두 방법의 결과가 같았다는 것(방법 간 QA/QC)은 두 방법 중 연구 목적에 맞는 방법을 적용하여 얻은 결과를 신뢰 할 수 있다는 것을 의미 하므로, 동시에 많은 자료를 요구하는 위해성 평가시 환경 노출 분석에는 passive monitor의 사용이 비용 편익에서 상당한 장점이 있다고 보여진다.

인체 모니터링시 혈액 및 뇨 중 VOCs의 측정을 위해서 주로 static head space 방법과 dynamic head space 방법을 사용한다. 저농도 노출 측정에 유리한 방법은 dynamic head space법인 purge and trapping 방법이다. 이는 미국 CDC의 Ashley 박사(1992)가 처음 혈액 시료 중 VOCs 측정에 적용 사용하기 시작하면서 지금은 특히, 저 농도 노출 분석엔 일반화 되어있다. 하지만 purge and trapping 방법은 시료의 취급이나, 기계의 유지 보수가 까다롭고 철저한 오염 방지를 해야 한다는 단점을 가지고 있다. 대부분의 VOCs는 혈액의 serum에 존재하는 것으로 알려져 있는데(Ashley, 1992), serum, 뇨 중 단백질 혹은 고분자 물질이 불활성 기체의 purge에 의해 dynamic head space 장치의 이동 라인에 흡착하여 계속적인 바탕값 상승의 원인으로 작용하기 때문이다. 때문에 purge 시의 안정된 purge와 거품의 제거가 중요한 요인일 뿐 아니라, 일정 분석 후 라인을 cleaning하거나, 교체해야 하는 번거로움을 감수해야 한다.

이 연구에서 사용한 장치는 위와 같은 오염을 방지하기 위해 purging and trapping 장치만을 분리 시켜 독립적으로 처리하도록 하고 구조도 단순하여 오염을 최대한 방지할 수 있을 뿐 아니라, 오염이 되었더라도 cleaning과 교체를 용이하게

하였다. 분석은 환경 노출 평가시 대기 시료와 동시에 GC/MS 분석을 할 수 있다는 장점도 있어 분석 시간의 단축과 방법간의 재현성 부분의 많은 장점을 실현할 수 있었다.

인체의 VOCs에 대한 body burden을 보기 위해 가장 순쉬운 방법은 호기(exhalation)에서 VOCs의 농도를 측정하는 것이다(Wallace, 1984). 이는 혈액이나 뇨 등 기타 다른 매체 보다 채취가 쉽고, 피실험자의 부담이 덜하다는데 그 이유가 있다. 1979년에 시작하여 1985년에 끝마친 미국의 "The Total Exposure Assessment Methodology (TEAM) Study"에서는 개인의 호기 중 VOCs를 측정하기 위해서 약 45 l의 호기를 모았으며(Wallace, 1987), 그후 계속적인 연구가 되어 오면서 1 l 내외의 호기로도 VOCs를 측정하였다는 보고도 있다(Lindstrom *et al.*, 1997).

이 연구에서는 4~5 l의 공기를 모아 VOCs를 측정하였다. 4 l의 순수 공기를 마시게 한 후 반대쪽에 trap을 달아 호기를 모았다. 또한 중간에 buffer bottle을 달아 수분을 제거해 줌으로써 trap의 packing material에 대한 흡착률을 높일 수 있었다.

선진국에서는 VOCs와 같은 미량 대기오염 물질에 대해 ATEOS (Airborne Toxic Element and Organic Substance) 프로젝트와 같은 장기간의 대규모 연구를 통해 환경 중 농도 분포를 규명하여 인체 유해 영향 예측의 기초 자료를 모으고 있으며, TEAM (Total Exposure Assessment Methodology) 연구 및 THEES (Total Human Environmental Exposure Study) 연구 등을 통해 인체 노출 평가 및 위해성 평가를 종합적으로 평가하고 있다(Wallace, 1987; Lioy, 1990).

이러한 연구의 특징은 환경 노출 뿐만 아니라 인체에의 직접적인 노출량을 파악하기 위해 인체 및 환경 모니터링을 위해 인체 생체 지표(bio-marker)를 이용하여 포괄적이고도 직접적인 인체 내적 용량(internal dose)을 평가한다는 것이다. 이를 위해서 국지적 환경에서 측정되는 오염 수준이 아닌 개인 노출(personal exposure)감시를 통해 직접적인 인체 노출 평가를 할 수 있다. 또한, 저 농도로 노출되는 대기 환경에서의 화합물의 측정을 인체 생체 지표(bio-marker)로써 호기(exhalation), 뇨 그리고 혈중에서 오염물질이나 이들의 대

사체를 이용한 인체 모니터링이 제안되고 있다 (Samet and Spengler, 1991; Jongeneelen *et al.*, 1992).

혈액과 뇨 및 호기 중 VOCs의 분석은 외국의 경우 많은 연구가 되어 있으나, 국내에서는 아직 연구된 적이 없어 우리 실정(우리의 환경 농도 등을 감안한 감도, 검출한계 등)에 맞는 분석 방법과 적절한 처리 방법이 시급한 상황에서 이 연구의 결과가 충분한 방법론을 제시하리라 본다.

혈액 중 VOCs의 경우 시료 채취 과정이나 보관 등의 문제, 뇨의 경우 전 처리 과정의 오염과 생체 지표로써의 타당성 검증 문제가 있을 수 있어, 호기중의 VOCs의 측정으로 계산할 수 있는 인체 내적 용량의 계산은 매우 뚜렷한 결과를 줄 수 있을뿐더러 인체 위해성 평가시 많은 정보를 제공해 줄 수 있다.

위해성 평가(risk assessment)가 되기 위해선 가장 중요한 요소로써 노출평가가 잘 이루어져야 하며, 이 노출평가로부터 많은 정보와 바른 결론에 도달하기 위해서 환경, 개인 및 인체 노출평가가 동시에 이루어져야 한다고 본다. 그 이유는 위해성 평가시 노출의 평가와 잠재 위해성(potential risk)을 계산하게 되는데, 이때 최종적으로 VOCs의 체내 흡입량(intakes into the human body)을 추정하게 된다. 이의 기본적인 자료를 마련하기 위한 환경, 개인 및 인체 노출량 평가는 반드시 필요하다 하겠다. 연구에서는 여러(환경, 개인, 인체) 노출 평가에 있어 같은 분석 조건을 사용함으로써 보다 신뢰성있는 결과를 얻을 수 있었으며, 장치를 만들어 시료 처리 및 농축을 쉽게, 분석시의 오염이나 기타 영향을 최소화 할 수 있었다.

참 고 문 헌

- 3M. Instruction for use organic vapor monitors # 3520/3530. 3M occupational health and environmental safety division. Paul St, MN, 1991.
- Ashley DL, Bonin MA, Cardinal FL, McCraw JM, Holler JS, Needham LL, and Patterson DG. Determining volatile organic compounds in human blood from a large sample population by using purge and trap gas chromatography /mass spectrometry. *Anal Chem* 1992; 64 : 1021-1029.
- Bloemen HJ, and Burn J. Chemistry and analysis of volatile organic compounds in the environment. Blackie academic & professional 1993; 1-2.
- Cohen MA, Ryan PB, Yanagisawa Y, and Hammond SK. The validation of paassive sampler for indoor and outdoor concentrations of volatile organic compounds. *J Air & Waste Manage Assoc.* 1990; 40 : 993-997.
- Cohen MA, Ryan PB, Yanagisawa Y, Spengler JD, zkaynak H, and Epstein PS. Indoor/outdoor measurements of volatile organic compounds in the Kanawha Valley of West Virginia. *JAPCA* 1989; 39 : 1089-1093.
- EPA. Federal register-rules and regulations. 49(209) : 198-199, 1984.
- EPA. Compendium of methods for the determination of toxic organic compounds in ambient air, Second Edition, Compendium method TO-17, determination of volatile organic compounds in ambient air using active sampling onto sorbent tubes: Center for environmental research information office of research and development: US EPA: Cincinnati OH, 1997.
- Fawell JK, and Hunt S. Environmental toxicology; Organic pollutants. John Wiley & Sons. NY, 1988.
- Fellin P, and Ottson R. Seasonal levels of volatile organic compounds (VOCs) in canadian homes. *Indoor air* 93; Proceedings of the 6th international conference on indoor air and climate 1993; 2 : 117-122.
- Girman JR, Hodgson AT, and Wind ML. Considerations in evaluating emissions from consumer products. *Atmos. Environ* 1987; 21 : 315-320.
- Guerin MR, Higgins CE, and Jenkins RA. Measuring environmental emissions from tobacco combustion: sidestream cigarette smoke literature review. *Atmos. Environ* 1987; 21 : 291-297.
- Helmg D, and Greenberg JP. Automated in situ gas chromatographic-mass spectrometric analysis of ppt level volatile organic trace gases using multistage solid-adsorbent trapping. *Journal of chromatography a* 1994; 677 : 123-132.
- Jermini C, Weber A, and Grandjean E. Quantitative determination of various gas-phase components of the sidestream smoke of cigarettes in room air (in german). *International Archives Occupational and Environmental Health* 1976; 36 : 169-181.
- Jongeneelen FJ. Biological exposure limit for occupational exposure to coal-tar pitch volatiles at coke-ovens. *International Archives Occupational and Environmental Health* 1992; 63 : 511-516.
- Lindstrom AB, Pleil JD, and Berkoff DC. Alveolar breath sampling and analysis to assess trihalomethane exposures during competitive swimming training. *Environmental Health Perspectives* 1997; 105(6) : 636-642.
- Lioy PJ. Airborne toxic elements and organic substances

- (ATEOS) Project : overview. *Toxicology and Industrial Health*. 1990; 6(5) : 53-65.
- Lioy PL, Daisey JM. The New Jersey project on airborne toxic elements and organic substance JAPCA 1983; 33 (7) : 647-657.
- MØlhove L. Indoor Air Pollution due to organic gases and vapours of solvents in building materials. *Environ. Int.* 1982; 8 : 117-127.
- Morandi MT, Stock TH, Chung CW, Kim Y, and Afshar M. Field comparison of canisters, continuous GC and Passive Dosimeters for VOCs using 24-hour exposure periods. *Indoor Air 93; Proceedings of the 6th International Conference on Indoor Air and Climate*, 1996.
- National academy of sciences. Human exposure assessment for airborne contaminants advances and opportunities. National Academy Press, Washington D.C., 1991.
- Ottson R, Fellin P, and Tran Q. Investigation of VOCs in canadian residences. *Indoor Air 93; Proceedings of the 6th International Conference on Indoor Air and Climate* 1993; 2 : 141-146.
- Patrick DR. Toxic air pollution handbook. Van Nostrand Reinhold. NC, 1994.
- Pellizzari ED. Personal communication. Triangle Institute, Research Triangle Park, NC, 1994.
- Samet JM, and Spengler JD. Indoor air pollution: a health perspective. The Johns Hopkins University Press, 1991.
- Seifert B, Mailahn C, Schulz C, and Ullrich D. Seasonal variation of concentrations of volatile organic compounds in selected german homes. *Environ. Int.* 1989; 15 : 397-409.
- Stock TH, Morandi MT, and Afshar M. Modified diffusion sampler for measuring 24-hour VOC concentration in personal, indoor and community air. *Indoor Air 93; Proceedings of the 6th International Conference on Indoor Air and Climate*, 1996.
- Wallace LA, and O'Neill IK. Personal air and biological monitoring of individuals for exposure to environmental to tobacco smoke. In *Environmental Cacinogenesis: Selected methods of analysis: Passive Smoking*. International Agency for Research on Cancer (IARC), Lyon, France 1987; 9(7).
- Wallace LA, Pellizzari E, Hartwell T, Rosenzweig M, Erickson M, Sparacino C, and Zelon H. Personal exposure to volatile organic compounds: i. direct measurements in breathing-zone air, drinking water, food and exhaled breath. *Environmetal Research* 1984; 35 : 293-319.
- Wallace LA. VOCs and the environmental and public health -exposure: Blomen H.J.Th., and Burn J. : (Edi). Chemistry and analysis of volatile organic compounds in the environment : Chapter 1. London. Blackie Academic & Progessional. 1993.
- Yanagisawa Y, and Hirano K. Methodology to evaluate passive samplers. *Indoor Air 93; Proceeding of the 6th International Conference on Indoor Air and Climate*, 1996.