

여수 유류유출사고 방제작업자의 건강영향평가

김근배 · 강택신 · 윤미라 · 조혜정 · 주영경 · 유승도 · 이보은[†]

국립환경과학원 환경보건연구과

Health Effect Assessment on Cleanup Workers of an Oil Spill in Yeosu

Geunbae Kim, Tack Shin Kang, Mira Yoon, Hyejung Jo,

Youngkyung Joo, Seung Do Yu, and Bo Eun Lee[†]

Environmental Health Research Department

National Institute of Environmental Research

ABSTRACT

Objectives: The aim of this study was to assess exposure to VOCs and PAHs and the health effects on volunteers who participated in an oil spill cleanup in Yeosu.

Methods: Atmospheric VOCs were evaluated in the vicinity of the accident site and questionnaire surveys were conducted to identify personal characteristics and acute health symptoms of clean-up workers seven days after the accident. The levels of metabolites of VOCs (t,t-MA, HA, PGA, MA, MHA) and PAHs (2-NAP, 1-OHP, 2-HF, 1-HPH), oxidative stress markers (TABARS, 8-OHdG) in the urine of workers were analyzed. Their correlation was determined by multiple regression analysis with SAS ver. 9.4.

Results: Although the concentration of atmospheric VOCs in the residential areas were low at the time of survey, the levels of VOCs and PAHs metabolites in clean-up workers were higher than those in the control group after clean-up activities. The levels of urinary VOC and PAH metabolites were significantly increased after clean-up compared to those measured before participation. The thiobarbituric acid reactive substance (TBARS) concentrations were also increased and showed significant correlations with those of metabolites of benzene.

Conclusion: This study shows that oil spill clean-up activities affect exposure to VOCs and PAHs and the health of clean-up workers. The results suggest the need for check-ups of participants in oil spill cleaning work.

Key words: MDA, metabolites, oil spill, TBARS, VOCs & PAHs

I. 서 론

2014년 1월 31일 오전 9시 35분경 전라남도 여수시 낙포동의 GS칼텍스 원유2부두에서 유조선(우이산 호) 접안 도중 충돌로 인해 원유이송 송유관이 파손되어 송유관과 저장탱크에 보관 중이던 926.3 kl~1025.3 kl 상당의 기름(원유 559.9 kl, 납사 334.4 kl, 유성혼합물 32~131 kl 등)이 해상으로 유출

되는 사고가 발생하였다. 이 사고로 인해 인근 해안을 비롯한 여수, 남해, 광양, 하동 일대의 해안가가 오염되었고 오염제거를 위해 인근 주민들이 방제작업을 실시하였다.

원유는 수많은 탄화수소의 혼합물로 미량의 중금속과 황, 질소, 산소 화합물을 포함하고 있으며, 이 중 휘발성유기화합물(volatile organic hydrocarbons; VOCs)과 다환방향족탄화수소류(polycyclic aromatic

[†]Corresponding author: Environmental Health Research Department, National Institute of Environmental Research, Tel:+82-32-560-7107, E-mail: boeunlee@korea.kr

Received: 03 November 2016, Revised: 11 December 2016, Accepted: 12 December 2016

hydrocarbons; PAHs)의 일부 물질은 다량 노출될 때 건강에 많은 영향을 미치는 것으로 보고되었다.^{1,2)} 국제 암 연구소(International Agency for Research on Cancer; IARC)에서 원유를 “Group 3(인체발암성 미분류물질)”로 구분하고 있지만, 원유성분 중 VOCs와 PAHs 일부 물질은 “Group 1(인체발암물질), Group 2A(인체발암추정물질), Group 2B(인체발암가능물질)”로 분류³⁾ 하고 있으며, 원유에 노출되었을 때 두통, 피부염, 눈따가움, 목따가움, 구역질, 어지러움, 졸림 등의 증상이 나타나는 것으로 알려져 있어,^{4,9)} 방제 작업자에 대한 건강영향조사가 필요하다.

원유 중 VOCs와 PAHs는 주로 대기를 통해 인체에 노출되며 호흡기 또는 피부를 통하여 흡수되는 것으로 알려져 있다.⁷⁾ 인체에 흡수된 물질들은 주로 간에서 대사되고 소변을 통해 대사산물이 배설된다. 따라서 원유의 VOCs 및 PAHs의 노출 정도를 평가하기 위해 VOCs 노출지표로 잘 알려진 소변 중 벤젠 대사체(t,t-muconic acid; t,t-MA), 톨루엔 대사체(hippuric acid; HA), 스티렌 대사체(phenylglyoxylic acid; PGA, mandelic acid; MA), 자일렌 대사체(methylhippuric acid; MHA)를 분석하였고,¹⁰⁻¹³⁾ PAHs 노출지표로는 나프탈렌 대사체(2-naphthol; 2-NAP), 피렌 대사체(1-hydroxypyrene; 1-OHP), 플루오렌 대사체(2-hydroxyfluorene; 2-HF), 페난스렌 대사체(1-hydroxyphenanthrene; 1-HPH)를 분석하였다.¹⁴⁻¹⁸⁾

VOCs와 PAHs는 활성산소를 생성하여 인체에 산화스트레스(oxidative stress)를 유발하여 DNA와 단백질, 지질 등의 생체물질에 영향을 주는 것으로 알려져 있다.¹⁹⁾ DNA 손상에 대한 20개 이상의 부가체들이 알려져 있지만 산화로 인해 변경된 DNA 염기 생성물과 관련하여서는 민감도와 돌연변이 유발 가능성으로 인해 8-hydroxy-2'-deoxyguanosine(8-OHdG)가 가장 많이 연구되고 있으며, 산화적 라디칼 손상을 측정하기 위한 간접적인 방법으로 요 중 8-OHdG 농도를 측정하여 평가하고 있다.²⁰⁾ 또한 지질이 산화되면 지질과산화 물질(lipid peroxide)이 발생하게 되고 심각한 세포막의 기능 저하를 유발하게 된다.²¹⁾ 지질의 산화손상지표는 malondialdehyde(MDA)를 이용하며, 이를 반영하기 위해 MDA를 thiobarbituric acid(TBA)와 반응시켜 생성되는 thiobarbituric acid reactive substance(TBARS)를 측정하였다.

기존의 원유 유출사고에 의한 건강영향 연구는 급성건강영향 평가를 위한 질환중심의 설문조사가 대부분이었고, 국내에서 일어난 사고 중 최대 규모인 허베이 스피릿 호 유출사고 시 방제작업에 참여에 대해 일부 VOCs와 PAHs 대사체 및 산화손상지표에 대한 연구가 이뤄졌을 뿐 건강영향을 평가하는 조사는 드물었다. 따라서, 본 연구는 여수 유류유출 사고 방제작업에 참여자를 대상으로 유출된 유류 성분 중 VOCs 및 PAHs의 개인 노출정도와 함께 산화손상지표(TBARS 및 8-OHdG)를 이용하여 노출이 미치는 영향을 평가하고자 하였다.

II. 연구내용 및 방법

1. 대기 중 VOCs 측정

2014년 1월 31일 여수에서 발생한 유류 유출사고 주변지역의 대기오염도 조사를 위해 사고지점으로부터 2.5 km(신덕선착장), 3 km(신덕마을 내 폐교), 9 km(만성리 해수욕장) 떨어진 지점에서 2014년 2월 7일부터 2월 8일까지 24시간동안 대기오염 공정시험기준에 준하여 Tenax TA를 충전한 흡착관을 이용하여 공기시료를 채취하였고(Fig. 1), 열탈착 장치(Ultra TD Auto Samplr, Markes)와 가스 크로마토그래프 질량분석기(gas chromatograph-mass spectrometer; GC-MS, HP 6890/HP 5970, Agilent)를 이용하여 벤젠 등 56개 물질에 대해 분석하였다.

2. 연구 대상

원유 유출사고의 건강영향평가를 위해 2월 7일부터 2월 9일까지 해방방제작업에 참여한 여수시 신덕마을 주민 84명(남자 20명, 여자 64명)을 조사군(방제 작업자)으로, 사고지점으로부터 4-8 km 이상 떨어져 유



Fig. 1. Study area and sampling site in oil spill, Yeosu

류에 의한 노출이 없고 방제 작업에 참여하지 않은 여수시 상암동 및 만성리 주민 24명을 대조군으로 하여 총 108명에 대해 조사하였다. 방제 작업자의 평균 방제작업 시간은 7.39 시간으로 방제작업을 마친 후 30분 이내에 소변을 채취하였으며, 그 중 20명은 방제작업 전·후 소변을 채취하여 농도수준을 비교하고자 하였다. 방제 작업자와 비교군의 평균연령은 각각 63.8±10.4세, 79.1±6.9세로 비교군이 다소 높았는데, 지역 특성상 노령 거주인구가 많아 동일연령대의 비교군 섭외를 하지 못하였다. 모든 연구참여자에게 연구 목적 및 내용을 설명하고 조사 참여 및 소변제공 등에 대한 동의를 받은 후 설문조사 및 소변시료를 채취하였다.

3. 연구 방법

방제작업자에게 작업시작 전 연구목적 및 설문조사 내용, 소변시료채취방법 및 유해물질 분석 항목에 대해 간략히 설명을 하고 작업 후에 다시 모여 설문조사 및 소변시료를 제공하도록 요청하였다. 또한 방제작업 전·후 오염물질 농도 비교를 위해 20명을 선정하여 방제 작업 전 소변시료를 채취하였다. 설문조사는 허베이 스피릿호 원유 유출사고 당시 방제작업자의 노출평가를 위해 사용되었던 설문지를 본 연구에서도 이용하였으며,²²⁾ 항목은 방제작업 후 인적사항, 흡연여부, 작업시간 및 작업종류, 방제복 착용여부, 악취관련, 건강증상 등 이었고, 자가기입 방법으로 진행하였다. 소변시료는 방제작업 후 30분 이내에 채취하였고 호일로 차광된 50 ml conical tube에 즉시 옮겨 담은 후 분석시까지 -20°C에서 보관하였다.

4. 휘발성유기화합물(VOCs) 및 다환방향족탄화수소류(PAHs) 대사체 분석

휘발성유기화합물 중 벤젠 대사체(t,t-MA), 톨루엔 대사체(HA), 스티렌 대사체(PGA, MA), 자일렌 대사체(MHA) 5종을 고성능 액체크로마토그래프 질량분석기(high performance liquid chromatography-triple tandem mass detector; HPLC-MS/MS, Agilent 6460, Agilent)로 분석하였고,²³⁾ 다환방향족탄화수소류 중 나프탈렌 대사체(2-NAP), 피렌 대사체(1-OHP), 플루오렌 대사체(2-HF), 페난스렌 대사체(1-HPH) 4종은 가스 크로마토그래프 질량분석기(GC-MS, Clarus 600T, PerkinElmer)로 분석하였다. 각 물

질별 대사체는 국민환경보건기초조사 분석방법에 준하여 분석하였고,²³⁾ 분석된 VOC 및 PAHs 대사체의 농도는 요중 creatinine 농도로 보정하여 제시하였다.

5. 산화손상지표 분석

DNA 산화손상지표인 8-OHdG는 소변을 solid phase extraction(SPE) cartridge를 이용하여 정제 및 추출한 후 고성능 액체크로마토그래프 질량분석기(HPLC-MS/MS, Agilent 6410, Agilent)를 이용하여 분석하였다.²⁴⁾ 그리고 과산화 지질의 대사물질인 MDA를 TBA와 반응시킨 후 액체크로마토그래프/형광검출기(HPLC-FLD, RRLC Agilent 1200SL series, Agilent)에 주입하여 TBARS 분석을 통해 지질 과산화(Lipid peroxidation) 정도를 평가하였다.²⁵⁾ 8-OHdG 및 TBARS 농도는 요중 creatinine 으로 보정하여 제시하였다.

6. 통계처리 방법

본 연구의 통계분석은 SAS ver 9.4를 이용하였고, VOCs와 PAHs 대사체, 8-OHdG 및 TBARS 농도가 검출한계 미만인 경우 검출한계 1/2 값으로 치환하여 농도 분석을 하였다. 조사군과 대조군의 대사체 농도값은 대수정규분포를 나타내어 농도값을 로그변환하여 분석하였다. 농도는 기하평균(기하표준편차)과 산술평균으로 표시하였으며, 성별, 흡연여부, 방제작업 여부와 방제 작업자와 대조군의 유해물질 대사체 농도수준을 Student t-test 방법으로 비교분석하였다. 그리고 일부 방제 작업자에 대한 방제 작업 전·후의 농도비교는 paired t-test를 이용하였다. 각 물질별 상관성은 로그변환 농도값을 상관분석하여 평가하였고, VOCs와 PAHs 대사체 로그변환 농도값을 연령, 성별, 흡연여부, 방제작업 여부로 보정한 후 다중회귀분석을 통해 8-OHdG 및 TBARS 농도와의 연관성을 평가하였다.

III. 연구결과

1. 대기 중 VOCs 측정 결과

사고 7일 뒤 사고지점으로부터 3 km 이내에 위치한 신덕선착장과 신덕마을내 폐교의 대기 중 벤젠 농도는 각각 0.22 ppb, 0.23 ppb로 대기환경기준(1.54 ppb)이내였으며, 9 km 떨어진 만성리해수

육장(0.28 ppb)보다 낮았다. 그 외 사고지점 인근의 대기 중 톨루엔, 스티렌, 자일렌 등의 농도는 만성리해수육장 측정값과 비교하여 조금 높거나 비슷하게 나타났다. 전체적으로 방제작업 당시의 대기 중 VOCs 농도는 낮은 수준으로 나타났고, 사고지점으로부터 9.8 km 떨어진 여수 중흥동 광화학대기오염물질측정망(Photochemical Assessment Monitoring Stations ; PAMS)의 2월 4일 농도와 비교하였을 때도 낮은 수준을 보였다(Table 1).

2. 설문조사

방제 작업자의 설문조사 결과 작업시 모두 방제복, 장갑, 장화, 마스크를 100% 착용하였으며 평균 작업시간은 7.39±0.8 시간이라고 응답하였다(Table 2). 방제 작업자 모두 작업도중 또는 작업 후 두 종류 이상 증상을 경험한 것으로 나타났는데, 주요 증상은 눈따가움 77명(91.7%), 두통 73명(86.9%), 어지러움 62명(73.8%), 목따가움 61명(72.6%), 구역질 50명(59.5%), 팔·다리·허리통증 30명(35.7%), 피부염 18명(21.4%) 등 이었다(Table 2).

3. VOCs, PAHs 대사체 및 산화손상지표 농도

소변 중 크레아티닌 농도가 WHO에서 정한 적합 범위(0.3~3.0 g/L)²³⁾를 벗어난 대상자는 제외하고 방제작업 참여자 71명(남 17명, 여 54명)과 대조군 21명(남 10명, 여 11명)의 VOCs 및 PAHs 대사체와 산화손상지표의 기하평균 농도를 구하여 비교하였다. 작업 후의 소변시료 분석 결과 방제 작업자가 대조군보다 벤젠의 대사체인 t,t-MA 농도가 유의하게 높았

Table 2. Characteristics of study subject in the oil spill, Yeosu, 2014

	Clean-up workers (persons (%))	Controls (persons (%))
Gender		
Male	20 (23.8)	12 (50.0)
Female	64 (76.2)	12 (50.0)
Age (mean±SD)		
	63.8±10.4	79.1±6.9
Smoking Status		
Smoker	7 (8.3)	5 (20.8)
Non-smoker	77 (91.7)	19 (79.2)
Working time of clean-up activities		
	7.39±0.8	-
Protective clothing		
Protection suit	84 (100.0)	-
Gloves	84 (100.0)	-
Mask	84 (100.0)	-
Boots	84 (100.0)	-
Principal symptoms		
Headache	73 (86.9)	-
Nausea	50 (59.5)	-
Eye irritation	77 (91.7)	-
Sore throat	61 (72.6)	-
Pain of arms, legs and waist	30 (35.7)	-
Skin rash	18 (21.4)	-
Dizziness	62 (73.8)	-

고($p<0.01$), 톨루엔 대사체인 HA는 이와 반대로 대조군에서 유의하게 높게 나타났다($p<0.01$). 그 외 스

Table 1. Concentration of atmospheric volatile organic hydrocarbons

(unit : ppb)

	Sinduk wharf	Close-down school	Mansung-ri beach	PAMS		
				'14.1.31.	'14.2.1	14.2.4.
Benzene	0.22	0.23	0.28	1.5	4.3	0.3
Toluene	0.45	0.47	0.22	1.6	2.0	0.6
Ethylbenzene	0.09	0.07	0.04	0.6	1.2	0.1
m,p-Xylene	0.17	0.13	0.08	0.8	1.7	0.1
Styrene	0.01	0.02	0.01	0.0	0.1	0.0
o-Xylene	0.06	0.05	0.03	0.4	0.6	0.1

※Sinduk wharf : 2.5 km from the oil spill point

Close-down school(Sinduk) : 3 km from the oil spill point

Mansung-ri beach : 9 km from the oil spill point

PAMS(Jungheung-dong, Yeosu-si) : 9.8 km from the oil spill point

티렌 및 자일렌 대사체인 PGA, MA, MHA 농도는 방제 작업자가 높게 나타났으나 유의한 차이는 나타나지 않았다. 산화손상지표 중 TBARS는 방제 작업자, 8-OHdG는 대조군에서 농도가 더 높았으나 통계적으로 유의한 차이는 보이지 않았다(각각 $p>0.05$, $p>0.05$)(Table 3).

4. 방제 작업시작 전, 작업 후의 VOCs, PAHs 대사체 및 산화손상지표 농도 비교

방제 작업자의 작업 시작 전과 후의 소변을 받아 VOCs와 PAHs 대사체 및 TBARS, 8-OHdG를 분석한 결과, VOCs 대사체 중 t,t-MA($p<0.01$), PGA($p<0.01$), MA($p<0.01$), MHA($p<0.01$)와 PAHs 대사체 중 2-HF($p<0.01$), 1-HPH($p<0.01$)의 작업 후 소변 농도가 증가하였고, 작업 시작 전 농도와 비교하여 유의한 차이를 보였다. TBARS 농도도 작업 전보다 작업 후에 유의하게 증가한 것으로 나

타났다. 그러나 HA, 2-NAP 농도는 방제작업 후 유의하게 감소한 것으로 나타났고(각각 $p<0.01$, $p<0.05$), 8-OHdG 농도도 감소하였으나 유의한 차이를 보이지 않았다(Table 4).

5. VOCs, PAHs 대사체와 산화손상지표의 상관성 분석

방제 작업 전-후의 산화손상지표(TBARS, 8-OHdG) 농도와 VOCs, PAHs 대사체 농도의 상관분석 결과 TBARS 농도는 t,t-MA, MHA 농도와 유의한 양의 상관관계($p<0.01$)를 보였고, PGA, MA, 1-OHP, 2-HF, 1-HPH 농도와는 유의하진 않았으나 양의 상관관계를 나타내었다. 8-OHdG 농도는 대부분의 VOCs, PAHs 대사체 농도와 음의 상관관계를 나타내었으며, 2-HF, 1-HPH와는 유의한 음의 상관성을 보였다($p<0.05$)(Table 5).

Table 3. Concentration of urinary VOCs metabolites, PAHs metabolites and Oxidative stress markers

	LOD* (mg/L)	Clean-up workers			Controls			p-value	
		N	G.M.(GSD)*	A.M.*	N	G.M.(GSD)	A.M.		
VOCs metabolite	t,t-muconic acid ($\mu\text{g/g_cr}$)	2.329	69	98.19(1.83)	118.93	21	48.47(1.76)	57.42	0.000
	hippuric acid (mg/g_cr)	0.006	68	155.07(2.83)	234.25	21	283.46(2.59)	379.61	0.006
	phenylglyoxylic acid ($\mu\text{g/g_cr}$)	1.215	69	338.50(1.95)	414.53	21	292.43(1.54)	324.15	0.186
	mandelic acid ($\mu\text{g/g_cr}$)	1.264	69	318.74(1.62)	364.16	21	257.86(1.51)	279.56	0.143
	methylhippuric acid ($\mu\text{g/g_cr}$)	1.988	69	441.90(1.68)	513.35	21	347.47(1.94)	424.02	0.273
PAHs metabolite	2-naphthol ($\mu\text{g/g_cr}$)	0.045	62	3.59(3.36)	7.26	16	3.71(4.11)	16.56	0.459
	1-hydroxypyrene ($\mu\text{g/g_cr}$)	0.014	62	0.27(1.52)	0.30	17	0.33(1.59)	0.37	0.097
	2-hydroxyfluorene ($\mu\text{g/g_cr}$)	0.025	62	0.45(1.95)	0.59	17	0.31(1.99)	0.40	0.197
	1-hydroxyphenanthrene ($\mu\text{g/g_cr}$)	0.035	62	0.21(1.70)	0.24	17	0.21(2.21)	0.27	0.504
Oxidative stress marker	TBARS ($\mu\text{mol/g_creatinine}$)	0.006 ($\mu\text{mol/l}$)	64	3.28(1.41)	3.48	20	2.67(1.55)	2.92	0.088
	8-OHdG ($\mu\text{g/g_cr}$)	0.013	64	3.63(2.28)	4.92	20	4.24(2.44)	6.20	0.267

*LOD: limit of detection, G.M. : geometric mean, GSD : geometric standard deviation, A.M. : Arithmetic mean
p-value calculated using student's t-test

Table 4. Urinary concentration of VOCs and PAHs metabolites in volunteers before and after clean-up activity

			Clean-up workers		p-value
			G.M.(GSD)	(Range)	
VOCs metabolites	t,t-MA (µg/g-cr)	before	33.39(2.02)	(20.67, 349.25)	0.010
		after	127.24(1.89)	(50.33, 379.09)	
	HA (mg/g-cr)	before	277.81(2.00)	(94.98, 686.19)	0.007
		after	188.76(2.37)	(22.18, 525.02)	
	PGA (µg/g-cr)	before	249.59(1.61)	(136.57, 850.46)	0.003
		after	397.71(1.63)	(189.62, 1228.18)	
MA (µg/g-cr)	before	229.77(1.64)	(124.56, 956.60)	0.010	
	after	349.40(1.55)	(162.14, 908.32)		
MHA (µg/g-cr)	before	216.25(1.53)	(87.77, 381.25)	0.001	
	after	385.88(1.51)	(133.45, 712.60)		
PAHs Metabolites	2-NAP (µg/g-cr)	before	12.88(3.85)	(0.86, 117.33)	0.026
		after	5.68(3.20)	(0.74, 71.02)	
	1-OHP (µg/g-cr)	before	0.27(1.47)	(0.13, 0.62)	0.395
		after	0.30(1.58)	(0.15, 0.63)	
	2-HF (µg/g-cr)	before	0.26(1.41)	(0.15, 0.45)	0.001
		after	0.54(1.61)	(0.30, 1.40)	
1-HPH (µg/g-cr)	before	0.17(1.70)	(0.06, 0.40)	0.001	
	after	0.26(1.53)	(0.14, 0.49)		
Oxidative Stress Marker	TBARS (µmol/g-cr)	before	2.22(1.43)	(1.06, 3.49)	0.026
		after	3.29(1.33)	(2.15, 6.54)	
	8-OHdG (µg/g-cr)	before	4.24(2.11)	(1.38, 17.13)	0.239
		after	3.03(1.98)	(1.05, 10.07)	

※GM. : geometric mean, GSD : geometric standard deviation
p-value calculated using paired t-test

Table 5. Correlation coefficients of VOCs and PAHs metabolites concentration in urine with TBARS and 8-OHdG levels <clean-up activity>

		t,t-MA	HA	PGA	MA	MHA	2-NAP	1-OHP	2-HF	1-HPH
TBARS (µmol/g)	before	0.571**	-0.158	0.196	0.325	0.628**	-0.550**	0.124	0.345	0.173
	after	0.264	0.001	-0.131	-0.146	0.082	-0.346	-0.088	-0.020	-0.271
8-OHdG (µg/g)	before	-0.146	-0.308	-0.248	-0.344	-0.100	0.103	-0.240	-0.373*	-0.458*
	after	0.081	-0.342	-0.433	-0.536*	0.232	-0.002	-0.120	-0.304	-0.390

※*p<0.05, ** p<0.01

t,t-MA : t,t-muconic acid, HA : hippuric acid, PGA : phenylglyoxylic acid, MA : mandelic acid, MHA : methylhippuric acid, 2-NAP : 2-naphthol, 1-OHP : 1-hydroxypyrene, 2-HF : 2-hydroxyfluorene, 1-HPH : 1-hydroxyphenanthrene

6. 산화손상지표의 영향요인 분석

성별, 나이, 흡연여부, 방제박업 참여여부, VOCs 및 PAHs 대사체 농도를 독립변수로 하고 산화손상 지표인 TBARS와 8-OHdG를 종속변수로 하여 다중 회귀분석을 실시하였다. TBARS 농도는 벤젠의 대

사체인 t,t-MA 농도(β=0.183, p<0.05)에 유의한 영향을 받는 것으로 나타났다(Table 6). 8-OHdG 농도는 모든 항목에서 유의한 항목이 나타나지 않아 8-OHdG 농도에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 판단된다(Table 7).

Table 6. A multiple linear regression analysis of TBARS in urine

	β	S.E.	T	p-value
Sex	0.144	0.105	1.365	0.177
Smoking	-0.265	0.166	-1.598	0.115
Age	0.007	0.005	1.405	0.165
Clean-up activity	-0.248	0.138	-1.794	0.078
t,t-muconic acid	0.183	0.074	2.473	0.016
hippuric acid	0.073	0.038	1.903	0.062
phenylglyoxylic acid	0.056	0.086	0.649	0.519
mandelic acid	-0.012	0.118	-0.099	0.922
methylhippuric acid	-0.061	0.098	-0.627	0.533
2-naphthol	-0.082	0.037	-2.238	0.029
1-hydroxypyrene	0.054	0.134	0.401	0.690
2-hydroxyfluorene	0.030	0.090	0.337	0.737
1-hydroxyphenanthrene	0.049	0.083	0.586	0.560

* β : Regression coefficient, † S.E.(β): Standard error of regression coefficient, ‡ T: β /S.E.(β), Sex: male and female, Smoking: smoker and nonsmoker, Age: year, Cleanup activity: yes and no

Table 7. A multiple linear regression analysis of 8-OHdG in urine

	β^*	S.E.(β^{\dagger})	T ‡	p-value
Sex	0.085	0.274	0.310	0.758
Smoking	-0.504	0.431	-1.171	0.246
Age	0.006	0.013	0.456	0.650
Clean-up activity	0.262	0.359	0.729	0.469
t,t-muconic acid	0.097	0.192	0.507	0.614
hippuric acid	-0.170	0.099	-1.714	0.092
phenylglyoxylic acid	0.250	0.223	1.118	0.268
mandelic acid	-0.615	0.306	-2.010	0.049
methylhippuric acid	-0.004	0.254	-0.014	0.989
2-naphthol	-0.087	0.096	-0.911	0.366
1-hydroxypyrene	0.627	0.348	1.801	0.077
2-hydroxyfluorene	0.107	0.233	0.457	0.649
1-hydroxyphenanthrene	-0.155	0.216	-0.715	0.478

* β : Regression coefficient, † S.E.(β): Standard error of regression coefficient, ‡ T: β /S.E.(β), Sex: male and female, Smoking: smoker and nonsmoker, Age: year, Cleanup activity: yes and no

IV. 고 찰

원유에는 다양한 유해화학물질이 포함되어 있으며

이 중 가벼운 분자량을 가진 물질들은 휘발되어 바람 등을 통해 이동·확산된다. 실제 사고 당일 및 사고 1일 뒤 사고지점으로부터 9.8 km 떨어진 광화학 유해오염물질측정망에서 측정된 VOCs 농도는 사고 전보다 높게 나타났고 사고 4일 뒤(2월 4일)에는 이전과 비슷한 수준으로 나타나 사고로 인해 지역주민은 유출된 원유의 성분에 노출되었을 것으로 추정된다. 그러나 사고 7일 후 사고지점에서 2.6 km 떨어진 마을에서 대기 중 VOCs는 사고의 영향이 없는 지역과 비슷한 수준을 보여 사고 일주일 이후 생활속에서의 추가적인 노출은 없었을 것으로 생각된다. 그러나 사고가 나고 인근 지역 주민들이 해안에 유출된 유류를 제거하기 위한 작업에 참여하여 현장에서 오염물질 노출은 계속 되었다.

우리나라에서 해양원유 유출사고 중 가장 큰 규모의 사고는 2007년 12월 7일에 발생한 허베이 스피릿호에 의한 사고로 12,547 kl(약 10,900 톤)의 원유가 해양으로 유출된 사고이다. 사고 이후 2008년 7월 4일까지 방제활동에 참여한 인원은 총 2,122,296 명으로 지역주민, 자원봉사자, 군인, 경찰 등이 방제작업을 실시하였고, 초기 방제작업자들은 급박한 상황에서 보호장비를 제대로 갖추지 못한 채 작업을 진행하였다.¹⁹⁾ 방제 작업 참여자는 원유의 수많은 독성물질에 직·간접적으로 노출됨에 따라 다양한 증상이 발생할 수 있다. 국내·외에서 발생한 크고 작은 해양 유류 유출사고에 따른 건강영향 관련 연구는 대부분 주민과 방제작업 참여자들을 대상으로 설문 조사를 통한 급성건강영향에 관한 단면조사(cross-sectional study)였다.^{8,27-33)} 방제작업에 참여자들에서 나타난 주요 증상은 두통, 피부자극, 눈자극, 호흡기 문제, 구역질, 메스꺼움, 전신피로감 등으로 원유 속 독성물질의 급성노출에 의한 것으로 판단된다. 본 연구에서 방제 작업자는 모두 방제작업 이후에 두 가지 이상의 증상을 경험하였고, 주요 증상은 두통, 구역질, 눈 따가움, 목 따가움, 다리 및 허리 통증, 피부염, 어지러움 등 이었으며 국내 및 외국의 연구결과와 비슷한 경향을 보였다.

VOCs는 탄소로 이루어진 유해 화합물로 주로 호흡과 피부를 통해 인체에 노출되며 체내 대사과정을 거쳐 80% 정도가 소변으로 배출된다. 벤젠은 t,t-MA, 톨루엔은 HA, 스티렌은 PGA, MA, 자일렌은 MHA에 대해 분석하여 인체노출량을 평가하고 있다.¹⁰⁻¹³⁾

PAHs는 여러 개의 벤젠고리를 가진 탄화수소로 주로 유기물이 불완전 연소할 때 발생하며 증기압이 낮아 인체 노출시 발암 가능성이 높은 물질로 호흡, 피부, 음식섭취를 통해 인체에 노출되며 체내에서 나프탈렌은 2-NAP, 피렌은 1-OHP, 플루오렌은 2-HF, 페난스렌은 1-HPH 등으로 대사되어 소변으로 배출된다.¹⁴⁻¹⁸⁾ VOCs 중 벤젠의 반감기는 5시간,³⁴⁾ 톨루엔의 반감기는 2-3시간,³⁵⁾ 스티렌의 반감기는 13시간,³⁶⁾ 자일렌의 반감기는 58시간³⁷⁾으로 알려졌고, PAHs 중 나프탈렌의 반감기는 46시간,³⁸⁾ 피렌의 반감기는 18시간,³⁹⁾ 플루오렌의 반감기는 4시간,⁴⁰⁾ 페난스렌의 대사체⁴⁰⁾는 6시간으로 알려져 있다. 본 연구에서는 원유방제 작업자의 VOCs 및 PAHs 노출 수준을 알아보기 위해 작업 후 30분 이내에 소변을 채취하여 각 물질들의 대사체를 분석하였다. 대부분 방제 작업자의 작업이후 대사체의 농도는 대조군보다 높았다. 벤젠 대사체(*t,t*-MA 98.19 µg/g_cr), 에틸벤젠 대사체(PGA 0.34 mg/g_cr, MA 0.32 mg/g_cr), 자일렌 대사체(MHA 0.44 mg/g_cr) 농도가 대조군보다 높았으며, 벤젠 대사체는 두 군간 유의한 차이를 나타내었다($p < 0.001$). PAHs 중 플루오렌의 대사체인 2-HF 농도도 0.45 µg/g_cr으로 대조군(0.31 µg/g_cr)보다 높은 수준으로 나타났다. 이러한 결과는 이전에 허베이 스피릿 호 원유유출사고와 관련하여 Lee 등이 조사한 방제작업 자원봉사자의 요 중 HA 농도 0.14 g/g_cr, 2-NAP 농도 1.31 µg/g_cr, 1-OHP 농도 0.11 µg/g_cr에 비하여 높았으나,¹⁹⁾ 1993년 영국 브레이어호 원유유출 사고발생 8일 후 조사한 주민의 요 중 HA 농도(0.18~0.81 g/g_cr)보다는 낮았다.²⁸⁾ 그리고 허베이 스피릿호 사고에서 Lee 등이 조사한 2-NAP, 1-OHP 농도(각각 4.1 µg/g_cr, 0.7 µg/g_cr)와 비교하였을 때 2-NAP 농도는 조금 낮았으며, 1-OHP 농도는 다소 높았다.⁴¹⁾ 전반적으로 본 연구대상인 방제 작업자의 VOCs 및 PAHs 대사체의 농도는 국립환경과학원에서 조사한 우리나라 국민의 평균 농도(*t,t*-MA 49.8 µg/g_cr, PGA 0.26 mg/g_cr, MA 0.26 mg/g_cr, MHA 0.40 mg/g_cr)⁴²⁾보다 다소 높게 나타났다. HA, 2-NAP, 1-OHP 농도는 한국인 95% tile 농도(각각 0.8 g/g_cr, 21.1 µg/g_cr, 0.6 µg/g_cr)⁴²⁾ 이내의 수준이었고 대조군이 더 높게 나타났다. 실제 이들 대사체와 관련된 오염물질은 환경 노출 이외에 성별 및 연령차이, 음식·료 섭취, 흡연

등 다른 요인에 의하여 영향을 받을 수 있고, 조사 시점의 대기 중 VOCs 농도가 낮았던 점, 그리고 참여자의 연령이 고령이었다는 점 등에 비추어 방제 작업 당시의 개별 노출상황 등이 영향을 미쳤을 것으로 판단된다. Konjin 등은 HA는 낮은 농도의 톨루엔 노출의 경우 평가에 적절한 생체지표가 아니라고 기술하였고,⁴³⁾ Nise는 톨루엔 노출수준이 200 mg/m³ 미만일때 HA가 생물학적 모니터링에 부적합하다고 제시한⁴⁴⁾ 바 있어 대조지역에의 농도에 대한 해석과 향후 이러한 연구에서 다른 지표의 이용도 고려되어야 할 것으로 생각된다.

방제 작업자는 작업 후 VOCs 중 벤젠, 스티렌, 자일렌 대사체와 PAHs 중 피렌, 플루오렌, 페난스렌 대사체의 농도가 증가하였고, 이러한 차이는 피렌 대사체인 1-OHP를 제외한 조사된 모든 물질에서 유의하였다. 이는 Ha 등이 연구⁴⁵⁾한 방제작업 참여자의 작업 전·후 노출수준의 변화와 유사하여 방제작업으로 인해 원유에 함유된 많은 양의 VOCs 및 PAHs에 노출될 수 있음을 직접적으로 보여주는 것으로 판단된다.

본 연구의 조사시점이 사고 7일 뒤임을 감안할 때 연구에 참여한 지역주민은 사고 이후 계속 방제작업에 참여하여 기간 동안 계속 노출되었고, 이로 인해 건강에 영향을 받았을 것으로 생각된다. 건강과 관련하여 조사한 TBARS 농도는 방제 작업자 3.28 µmol/g_cr, 대조군 2.67 µmol/g_cr로 방제 작업자가 높았으나 8-OHdG 농도는 방제 작업자 3.63 µg/g_cr, 대조군 4.24 µg/g_cr로 대조군이 높게 나타났다. Lee 등¹⁹⁾이 조사한 이전 허베이 스피릿 호 원유유출사고 방제작업 자원봉사자의 요 중 TBARS 농도는 3.59 µmol/g_cr과 비슷하였으나 8-OHdG 농도(11.23 µg/g_cr) 보다는 다소 낮은 수준을 보였다. 본 연구에서는 방제 작업자의 *t,t*-MA와 MHA농도만이 지질 과산화 지표인 TBARS 농도와 통계적으로 유의한 상관성을 보였고($p < 0.01$), 혼란변수를 보정한 다중회귀 분석을 시행한 결과 *t,t*-MA 농도가 TBARS 농도에 유의한 영향을 미치는 것으로 나타나($p < 0.05$), 방제 작업 참여시에는 벤젠 노출에 대한 급성 건강영향 등에 대한 관심이 필요할 것으로 생각된다. DNA 손상지표인 8-OHdG는 VOCs와 PAHs 대사체 모두 관련성이 나타나지 않았으며, 다중회귀분석에서도 특이요인은 발견되지 않았다. Lee 등¹⁹⁾의 이전조사에서 2-naphthol 농도와 TBARS 농도, 1-OHP 농도와

8-OHdG 농도가 영향을 미치는 것으로 나타난 결과와는 조금 다른 결과가 나타났는데 이는 유출원유의 성분, 방제복 착용여부, 방제작업시간 등의 차이에서 비롯되었다고 판단되며, 허베이 스피릿호 원유 유출 사고 발생초기의 방제작업자의 자료와 본 연구결과는 유출사고 작업자에 대한 초기 건강영향평가 자료로 활용할 수 있을 것으로 생각된다.

본 연구는 원유 유출사고 지역과 비교지역에서 사고 후 대기 중 VOCs 농도는 측정을 통해 오염수준을 확인하였으나 PAHs는 측정하지 못하였고, 조사 참여자들이 사고이후 방제작업에 지속적으로 참여하였는지에 대한 조사 미실시와 각 오염물질의 반감기를 고려한 연속적인 시료채취와 분석이 이루어지지 않은 제한점이 있다. 그러나 전반적으로 조사자의 VOCs 중 벤젠, 스티렌, 자일렌, PAHs 중 피렌, 플루오렌, 페난스렌 대사체의 농도가 우리나라 일반 국민보다 높은 수준이었고, 작업 이후 유의하게 농도가 증가한 것으로 볼 때, 방제 작업에 의해 VOCs 및 PAHs 노출이 있었음을 확인할 수 있었다. 또한 이러한 유해물질 노출이 지질 산화손상지표 농도 증가와 양의 상관관계를 보여 노출에 따른 건강영향의 가능성도 있었을 것으로 판단된다.

V. 결 론

여수에서 발생한 유류유출사고와 관련하여 방제작업에 참여한 주민들의 VOCs 및 PAHs 대사체 농도는 방제작업 이후 톨루엔과 나프탈렌 대사체를 제외하고 모두 증가한 것으로 나타났으며 대부분 유의한 차이를 보였다. 소변 중 대사체 농도는 미국 등 국외의 권고기준 보다 낮아 건강영향이 우려되는 수준은 아니었으나 벤젠의 소변 중 대사체인 t,t-MA 농도가 산화손상지표인 TBARS 농도 증가에 유의한 영향을 미치는 것으로 나타났고, 대부분의 VOCs 및 PAHs 대사체 농도가 TBARS 농도와 양의 상관성을 보였다. 향후 환경오염사고 방제작업에 참여한 사람에게 대해서는 체계적인 노출 및 건강영향 평가가 이루어져야 할 것으로 생각된다.

References

1. Petroleum HPV Testing Group. High production

volume chemical challenge program: Test plan, crude oil category. Washington: Petroleum High Production Volume Testing Group; 2003. [cited 2008 Nov 21] Available from: www.petroleum-hpv.org/Product_Categories/Crude_Oil/Final_Test-Plan_Crude%20Oil_11-21-03.pdf.

2. World Health Organization. Air Quality Guideline for Europe (Second Edition), http://euro.who.int/_data/assets/pdf_file/0005/74732/E71922.pdf

3. International Agency for Research on Cancer. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, LIST OF CLASSIFICATIONS, VOLUMES 1-117, http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/latest_classif.php

4. Bosch X. Exposure to oil spill has detrimental effect on clean-up workers' health. *Lancet*. 2003; 361(9352): 147.

5. Carrasco JM, Pérez-Gómez B, García-Mendizábal MJ, Lope V, Aragonés N, Forjaz MJ, et al. Health-related quality of life and mental health in the medium-term aftermath of the prestige oil spill in Galiza (Spain): a cross-sectional study. *BMC Public Health*. 2007; 7: 245.

6. Janjua NZ, Kasi PM, Nawaz H, Farooqui SZ, Khuwaja UB, Najam-ul-Hassan, et al. Acute health effects of the Tasman Spirit oil spill on residents of Karachi, Pakistan. *BMC Public Health*. 2006; 6: 84.

7. Morita A, Kusaka Y, Deguchi Y, Moriuchi A, Nakanaga Y, Iki K, et al. Acute health problems among the people engaged in the cleanup of the Nakhodka oil spill. *Environ Res*. 1999; 81(3): 185-194.

8. Suárez B, Lope V, Pérez-Gómez B, Aragonés N, Rodríguez-Artalejo F, Marqués F, et al. 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): 413-424.

9. Rodríguez-Trigo G, Zock JP, Isidro Montes I. Health effects of exposure to oil spills. *Arch Bronconeumol*. 2007; 43(11): 628-635.

10. Khan HA. A concise review of chromatographic methods for the analysis of benzene and its metabolites. *Croatica Chemica Acta*. 2006; 79(2): 169-175.

11. Siqueira ME, Paiva MJ. Hippuric acid in urine: reference values. *Rev Saude Publica*. 2002; 36(6): 723-727.

12. Kivistö H, Pekari K, Aitio A. Analysis and stability of phenylglyoxylic acid and mandelic acids in the urine of styrene-exposed people. *Int Arch Occup*

- Environ Health*. 1993; 64: 399-403.
13. Langman JM. Xylene: Its toxicity, measurement of exposure levels, absorption, metabolism and clearance. *Pathology*. 1994; 26: 301-309.
 14. Campo L, Rossella F, Fustinoni S. Development of a gas chromatography/mass spectrometry method to quantify several urinary monohydroxy metabolites of polycyclic aromatic hydrocarbons in occupationally exposed subjects. *J. Chromatography B*. 2008; 875: 531-540.
 15. Jansen EHJM, Schenk E, den Englsman G, van de Verken G. Use of biomarkers in exposure assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Clin Chem*. 1995; 41(12): 1905-1906.
 16. Jongeneelen FJ, Anzion RB, Henderson PT. Determination of hydroxylated metabolites of polycyclic aromatic hydrocarbons in urine. *J Chromatogr*. 1987; 413: 227-232.
 17. Kim H, Cho SH, Kang JW, Kim YD, Nan HM, Lee CH, et al. Urinary 1-hydroxypyrene and 2-naphthol concentrations in male Koreans. *Int Arch Occup Environ Health*. 2001; 74(1): 59-62.
 18. Yan H, Yankai X, Pengfei Z, Shanlei Q, Rencheng Z, Nianzu J, et al. Reproductive hormones in relation to polycyclic aromatic hydrocarbon(PAH) metabolites among non-occupational exposure of males. *Sci Total Environ*. 2010; 408: 768-773.
 19. Lee CH, Park KH, Lee MJ, Choi WH, Kim H, Park CH, et al. Health Effect Assessment on Volunteers Involved in the Cleanup Operation Following the Hebei Spirit Oil Spill Along the Taean Coast, Korea. *Korean J Occup Environ Med*. 2010; 22(1): 11-19.
 20. Floyd RA. The role of 8-hydroxyguanine in carcinogenesis. *Carcinogenesis*. 1990; 11(9): 1447-1450.
 21. Park JY, Kim DM, Kim BW, Kim YG, Kim IJ, Kim TH, et al. Oxidative Stress, Inflammation and Diabetic Complications. *BioWave*. 2004; 6(13).
 22. National Institute of Environmental Research. Exposure assessment of subjects on the oil spill cleanup activity in Taean. 2008.
 23. National Institute of Environmental Research. Analysis manual for environmental hazards in biological samples collected by the 1st stage of the KONEHS. 2012.
 24. Khoschorur GA, Winklhofer-Roob BM, Rabl H, Auer T, Peng Z, Schaur RJ. Evaluation of a sensitive HPLC method for the determination of malondialdehyde, and application of the method to different biological materials. *Chromatographia*. 2000; 52: 181-184.
 25. Inaba Y, Koide S, Yokoyama K, Karube I. Development of urinary 8-hydroxy-2'-deoxyguanosine(8-OHdG) measurement method combined with SPE. *Journal of Chromatographic Science*. 2011; 49: 303-309.
 26. World Health Organization. Biological Monitoring of Chemical Exposure in the Workplace Vol 1. Geneva : World Health Organization. 1996.
 27. 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): 345-354.
 28. 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. *BMC Public Health*. 1993; 307(6914): 1251-1255.
 29. Lyons R, Temple J, Evans D. Acute health effects of the Sea Empress oil spill. *J Epidemiol Community Health*. 1999; 53: 306-310.
 30. Carrasco JM, Lope V, Pérez-Gómez B, Aragonés N, Suárez B, López-Abente G, et al. Association between health information, use of protective devices and occurrence of acute health problems in the Prestige oil spill clean-up in Asturias and Cantabria (Spain): a cross-sectional study. *BMC Public Health*. 2006; 6: 1.
 31. Meo S, Al-Drees A, Rasheed S, Meo I, Al-Saadi M, Ghani H, et al. Health complaints among subjects involved in oil cleanup operations during oil spillage from a Greek tanker "Tasman Spirit". *Int J Occup Med Environ Health*. 2009; 22(2): 143-148.
 32. Gwack J, Lee JH, Kang YA, Chang K-J, Lee MS, Hong JY. Acute health effects among military personnel participating in the cleanup of the Hebei Spirit oil spill, 2007, in Taean county, Korea. *Osong Public Heal Res Perspect*. 2012; 3(4): 206-212.
 33. King B, Gibbons J. Health Hazard Evaluation of Deepwater Horizon Response Workers (HETA 2010-0115 & 2010-0129-3138). Springfield, Virginia; 2011 p. 20.
 34. BoogaardVOCs PJ, van Sittert NJ. Biological monitoring of exposure to benzene: a comparison between S-phenylmercapturic acid, trans, transmuconic acid, and phenol, *Occupational and Environmental Medicine*. 1995; 52: 611-620.
 35. Yacob AR, Zinalibdin MR. High Performance Liquid Chromatography Determination of Urinary Hippuric acid and Benzoic Acid as Indices for Glue Sniffer Urine, *International Scholarly and Scientific Research & innovation.*, 2010; 4(2): 237-242.

36. WHO/Europe. Air Quality Guideline for Europe, Second Edition. 2000.
37. Jacobson GA, McLean S. Biological Monitoring of Low level Occupational Xylene Exposure and The Role of Recent Exposure, *Ann. occup. Hyg.*, 2003; 47(4): 331-336.
38. Wheeler AJ, Dobbin NA, Hèroux ME, Fisher M, Sun L, Khoury CF, et al. Urinary and breast milk biomarkers to assess exposure to naphthalene in pregnant women: an investigation of personal and indoor air sources, *Environmental Health*, 2014; 13: 30
39. Jongeneelen FJ. Benchmark Guideline for Urinary 1-Hydroxypyrene as Biomarker of Occupational Exposure to Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, *Ann. occup. Hyg.*, 2001; 45(1): 3-13.
40. Oliveria M, Slezakova K, Josè Alves M, Fernandes A, Teixeira JP, Delerue-Matos C, et al. Firefighters' exposure biomonitoring: Impact of firefighting activities on levels of urinary monohydroxyl metabolites. *International Journal of hygiene and Environmental Health*. 2016; 219: 857-866.
41. Lee SM, Ha M, Kim EJ, Jeong WC, Hur J, Park SG, et al. 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.
42. National Institute of Environmental Research. Integrated Analysis of data from the Korean National Environmental Health Survey (1st stage, 2009-2011) and establishment of national statistic calculation. 2011.
43. Konjin ZN, Azari MR, Shekoohi Y, Rahimzadeh M, Seyedi M. Efficacy of Urinary Hippuric acid as a Biomarker of Low Level Exposure to Toluene in Petroleum Depot Workers. *International journal of Occupational Hygiene*. 13; 5(3): 139-143.
44. Hippuric Acid Levels in Paint Workers at Steel Furniture Manufacturers in Thailand. *Safety and Health at Work*. 2014; 5: 227-233.
45. Ha M, Kwon HJ, Cheong HK, Lim S, Yoo SJ, Kim EJ, et al. Urinary metabolites before and after cleanup and subjective symptoms in volunteer participants in cleanup of the Hebei Spirit oil spill. *Science of the Total Environment*. 2012; 429: 167-173.