

연구자료

센터93-2-20

스티렌 폭로근로자들의 기중 및 혈중 스티렌과 요중 만델릭산의 관계 분석

1993



한국산업안전공단
산업보건연구원

제 출 문

한국산업안전공단 이사장 귀하

본 연구 결과를 1993년도 산업보건연구원의 연구사업 중
“스티렌 폭로 근로자들의 기중 및 혈중 스티렌과 요중 만델
릭산의 관계 분석”에 대한 최종 결과 보고서로 제출합니다.

1993년 12월 31일

제출자 : 산업보건연구원장 정 호 근

연구책임자 : 수석연구원 강 성 규

공동연구자 : 원 장 정 호 근

책임연구원 양 정 선

선임연구원 김 기 응

기술직 5급 이 종 성

기술직 5급 조 영 숙

목 차

Abstract	1
I. 서론	3
1. 연구배경	3
2. 연구목적	5
II. 연구방법	6
1. 조사대상	6
2. 조사방법	6
3. 분석 및 실험 방법	7
4. 자료 처리 방법	9
III. 결과	10
1. 일반적 특성	10
2. 작업장 기증 스티렌 농도 분포	12
3. 기증 스티렌과 요중 만델산 및 혈중 스티렌과의 관계	14
4. 요중 만델산 대사율과 비만도, 음주량 및 근무기간과의 관계	16
IV. 고찰	18
V. 결론	23
VI. 참고문헌	24

Styrene in Air and Blood and Mandelic acid in Urine in the Workers exposed to Styrene

Seong-Kyu Kang, Jeog-Sun Yang, Ki-Woong Kim,
Jong-Seung Lee, Young-Sook Cho, Ho-Keun Chung

Occupational Diseases Diagnosis Center

Industrial Health Research Institute

Korea Industrial Safety Corporation

34-4, Koosan-Dong, Buk-ku,
Incheon 403-120, Korea

-Abstract-

Styrene in air and blood and mandelic acid in urine were checked for the 60 workers with normal liver function, exposed to styrene. Styrene in air were sampled with personal air sampler at least 4 hours and analyzed by gas chromatography. Blood and spot urine were collected at the end of shift with a vacuum tube and a polyethylene bottle and analyzed by gas chromatography and high performance liquid chromatography. Means of air and blood styrene and urine mandelic acid were 8.16 ppm (geometric mean), 0.199 mg/L, and 0.519 g/g creatinine, respectively. Styrene in air and

mandelic acid in urine were high in the FRP factories and low in polymerization factory. Styrene in blood showed large difference by the working process. Styrene in air showed a good correlation with mandelic acid in urine($r=0.6369$) and styrene in blood($r=0.6371$). The mandelic acid in urine and styrene in blood corresponded to exposure of 50 ppm styrene were 0.963 g/g creatinine and 0.434 mg/L. However, hippuric acid in urine didn't show any correlation with styrene in air. Urine mandelic acid expected ratio showed a tendency to decrease according to obesity index and to increase with alcohol consumption.

스티렌 폭로 근로자들의 기증 및 혈중 스티렌과 요중 만델릭산의 관계 분석

강성규, 양정선, 김기웅, 이종성, 조영숙, 정호근

한국산업안전공단 산업보건연구원

직업병진단센터

I. 서론

1. 연구배경

스티렌은 플라스틱, 코팅제, 폴리머 레진, 폴리에스테르, 인공 고무 제조 등에 광범위하게 쓰이는 유기용제로 사업장에서 직업성 중독을 일으킬 가능성이 매우 높은 물질 중 하나로 분류되고 있다.

스티렌은 열을 가하면 높은 절연성을 보이는 투명한 플라스틱인 폴리스티렌으로 합성된다. 스티렌은 ABS(acrylonitrile-butadiene styrene)삼중체, SAN(styrene-acrylonitrile) copolymer, styrene-butadiene copolymer, SBR(styrene-butadiene rubber)와 불포화폴리에스테르 레진 등 여러 종류의 수지를 합성하는 데 사용된다. 스티렌 생산량은 미국에서는 1989년 현재 화학물질 중 21번째를 차지하고 있다(Rom, 1992).

스티렌의 폭로는 강화폴리에스테르 수지를 만드는 작업에서 많이 폭로되고 있다(Ikeda 등, 1982). 유리섬유에 액상의 수지를 한층 한층 도포하는 과정에서 많은 폭로가 이루어지고 있다. 우리나라에서도 유리강화플라스틱은 물론 각종 합성화학물질 제조에 스티렌이 널리 쓰이고 있으나 우리나라 근로자들이 어떤 정도의 스티렌에 폭로되고 있는지 아직 밝혀지지 않고 있다. 특히 스티렌은 급성 자극증상 이외에 중추신경계에 영향을 주는 것으로 보고 되고 있다(Rosengren & Haglid, 1989; Cherry & Gautrin, 1990; White et al., 1990).

작업 중 근로자에게 영향을 미치는 스티렌의 폭로량에 대한 평가는 개인용시료포집기를 이용하여 흡입 가능한 기중 스티렌 농도를 평가하는 방법이 있고 혈중의 스티렌이나 요중 대사물질을 측정하는 방법이 있다. 이중 쉽게 이용할 수 있는 방법은 기중 환경농도를 측정하는 것이나 작업강도에 따른 개인별 호흡량의 차이, 개인적인 특성 등 여러 요인에 따라 실제 흡입량이나 대사량은 차이가 있을 수 있을 수 있다.

스티렌의 흡수는 주로 호흡기로 이루어지는데(Astrand, 1975) 소량이 피부로 흡수되는데(Dutkiewicz & Tyras, 1968; Berode et al., 1985), 피부를 통한 흡수는 상대적으로 적어 스티렌 흡수를 억제하기 위해서는 피부 보호구보다는 호흡보호구 착용이 효과적이다(Brooks, 1980). 배설은 일부가 호흡을 통해 배설되고 대부분은 뇨를 통해 85%가 mandelic acid로, 15%가 phenylglyoxylic acid로 배설된다(Bardodej & Bardodejova, 1970). 스티렌의 흡수, 저장 및 배설은 작업강도, 피하지방 두께, 계속적인 폭로정도 및 음주(Wilson et al., 1983)에 영향을 받는다고 한다(Cherry & Gautrin, 1990). 이들은 스티렌의 대사가 늦을수록 신경계 증상이 많이 발생한다고 하였다.

따라서, 외국에서는 스티렌 폭로 근로자들의 보건관리 방법으로 혈중 스티렌, 요중 만델릭산, 그리고 요중 mandelic acid와 Penylglyoxilic acid 를 이용

한 생물학적 모니터링이 널리 이용되고 있다(ACGIH, 1992). 우리나라에서도 여러가지 산업에 스티렌을 많이 사용하고 있는데 아직도 혈중 스티렌과 요중 페닐 글리옥실릭산에 대한 기준은 없으며, 기중 환경농도와 요중 만델릭산에 대한 기준(노동부, 1993)만 마련되어 있으나 그나마 이에 대한 연구는 아직 전혀 없다.

2. 연구목적

저자 등은 스티렌을 취급하는 업종 중 폴리머 합성공정, 유리강화플라스틱 제조공정, 정류자 제조공정, 육조제조 공정 등의 조사를 통해 첫째, 스티렌 폭로 정도와 그에 따른 생물학적 폭로지표를 파악하고 둘째 기중 스티렌과 요중 만델산 및 혈중 스티렌과의 상관관계를 분석하며 세째 요중 만델산의 배설에 미치는 요인을 파악하여 우리나라 근로자들에 대한 생물학적 폭로기준 설정 작업의 기초 자료를 마련하기 위하여 시도되었다.

II. 연구 방법

1. 조사 대상

스티렌을 사용하는 업체로는 불포화폴리에스테르 수지를 이용하여 욕조를 제조하는 1 개사(A사)와 유리강화플라스틱을 제조하는 사업장 2 개소(B사와 C사), 불포화폴리에스테르 수지를 구리선에 코팅하여 소형변압기를 제조하는 사업장 2 곳(D사와 E사)과 스티렌모노머를 폴리스티렌으로 중합하는 사업장 1 개소(F사)를 선정하였다. 이들 사업장에서 스티렌에 직접 폭로되는 근로자 중 간질환을 앓고 있지 않은 60 명을 대상으로 하였다.

2. 조사방법

조사방법은 1993년도 5-7 월 중 주중을 택하여 사업장에 방문하여 사업주와 근로자에게 조사목적을 설명하고 조사를 실시하였다.

작업장의 기중농도는 조사대상자 모두에게 개인용시료포집기(미국 MSA사 제품)를 착용시켜 근로자의 호흡구 위치에서 채취하였다. 기중 스티렌 흡착을 위한 활성탄관은 유리관 내 150 mg의 활성탄(Gilian사 제품)을 사용하였다. 시료 채취는 약 60-70 분 간격으로 최소 4회 이상 포집하였다. 유량은 0.2 l/min로 하였고 조사직전과 직후 3회의 유량을 측정하여 그 평균치로 유량을 계산하여 보정하였다.

혈액 시료는 하루 8 시간 작업시간이 되는 오후 5-6 시 경에 작업현장에 가

까운 사무실에서 헤파린 처리된 진공튜브(Becton Dickinson사의 Vacutainer)를 이용하여 근로자의 주정맥에서 채혈하였다. 요시료는 작업이 끝나는 시점에 미리 준비된 플라스틱 용기에 받도록 하여 혈청분리관으로 일정량을 취하였다. 모든 시료는 냉장보관하여 실험실로 이송하였고 48 시간 이내에 분석을 완료하였다.

3. 분석 및 실험 방법

가. 시약 및 기기
실험에 사용한 스티렌 및 mandelic acid의 표준품, 내부 표준 물질로 사용한 isobutanol, 그리고 추출에 사용된 이황화탄소는 Sigma사 제품을 사용하였다. buffer조제에 사용된 sodium citrate, dextrose, citric acid등은 Bunseki사의 특급 시약을 사용했다. 활성탄으로부터 스티렌 탈착을 위한 sample agitator는 Supelco사 제품을 사용하였다. 가스크로마토그래피는 HP7673A automatic sampler가 장착된 Hewlett Packard사의 HP5890 seriesII를 사용했다. 혈중 톨루엔 측정을 위한 headspace sampler는 Hewlett Packard사의 HP19395A model을 사용했다. 뇨중 스티렌 대사산물의 분석은 Waters사 HPLC 600E solvent delivery system, 검출기는 UV detector Waters model 484을 사용했다. 원심분리기는 한일 MF550 탁상형 다목적 원심분리기를 사용했다.

나. 기중 스티렌의 분석
기중 스티렌이 포집된 활성탄관은 가스크로마토그래피용 바이알에 옮겨 이황화 탄소 1 ml를 가하고 agitator에서 1시간 동안 탈착 하였다. 탈착한 용액 1 μ l를 가스크로마토그래피에 주입하였다. 탈착 효율 실험을 위하여 기지량의 스티

렌을 활성탄 튜브에 직접 주입하여 시료와 같은 방법으로 분석하였다. 가스크로마토그래피의 분석조건은 다음과 같다. 컬럼은 Hewlett Packard 사의 HP-1 (100% dimethylpolysiloxane gum, length 25m x i.d. 0.32 mm x film thickness 0.3 μ m)을 사용하였으며 검출기는 불꽃이온화 검출기 (Flame Ionization Detector)를 사용하였다. 컬럼 온도는 70 도 항온, 시료주입부와 검출기의 온도는 각각 180 도, 200 도로 하였다.

다. 혈중 스티렌의 분석

실험실로 옮겨진 혈액은 곧바로 headspace 바이알에 일정량을 취하고 acidium citricum dextrose용액을 가하여 희석시킨 뒤 내부 표준물질로 isobutanol용액을 가한 다음 gas-tighed septum과 aluminium cap으로 마개를 하였다. 상온에서 5 분동안 rotator에서 잘 섞어준 뒤 thermostatic bath에 넣고 70 도에서 20 분 동안 가온했다. Headspace기체 1 ml를 가스크로마토그래프에 주입하였다. 가스크로마토그래프 oven temperature는 75°C, 컬럼은 10% Carbowax-20M(6ft length), 검출기는 불꽃이온화검출기(FID)를 사용했다. 이동상으로 질소가스를 사용했으며 유속은 30 ml/min로 하였다.

라. 뇨중 mandelic acid 및 creatinine의 분석

채취된 요시료 일정량에 탈이온수를 가하여 20 배 희석한 후 3000 rpm에서 10 분간 원심 분리하여 일부 존재하는 침전 물질을 제거하였다. 상등액을 mandelic acid 측정을 위한 HPLC 및 creatinine측정을 위한 자동 생화학분석기의 검체로 하였다. mandelic acid 분석을 위한 HPLC 조건은 다음과 같다. 컬럼은 Supelco사의 C-18 Supelcosil 25 cm x 4.6 mm x 5 μ m 및 동종의 pre-column을 사용하였으며 컬럼 온도는 35 °C로 하였다. 검출기는 UV detector로 225 nm에서 측

정하였으며 이동상은 water:methanol: acetic acid = 90:10:0.25 (v/v)용액으로 유속은 1 ml/min로 하였다. 뇨중 creatinine은 Roche사의 자동생화학분석기를 사용하여 측정하였다.

4. 자료처리 방법

분석은 SPSS /PC* 프로그램을 이용하였으며 기중, 혈중 스티렌 농도와 요중 만델산 농도는 Kolmogorov-Smirnov 적합도 검정을 하여 정규분포를 확인하고 기중 스티렌 농도는 그 결과에 따라 대수변환하여 분석하였다. 혈중 농도 및 요중 농도는 기중농도와 상관관계를 분석하였고, 요중 만델산 배설 예측비를 구하여 비만도, 근무기간, 음주량에 따라 분산분석을 하였다.

III. 결 과

1. 일반적 특성

조사 대상자는 작업중 스티렌에 폭로되는 6 개 사업장의 근로자 60 명을 대상으로 하였다. B와 C 사업장은 유리섬유와 불포화폴리에스테르 수지를 이용하여 자동차 범퍼와 정화조 등의 FRP(유리강화플라스틱) 제품을 제조하는 사업장이었고 A사업장은 불포화폴리에스테르 수지와 돌가루를 혼합하여 마블욕조를 제작하는 사업장이었다. D와 E사업장은 가전제품용 소형 변압기를 제조하기 위해 구리코일을 감은 트랜스를 불포화폴리에스테르 수지를 넣은 합침조에 담그는 작업을 하는 사업장이었다. F 사업장은 스티렌모노머를 폴리스티렌으로 합성하는 작업이었다(Table 1).

Table 1. The process and type of using styrene.

Factory	Process	workers	type of using styrene
A	Bathtub making	10	Unsaturated polyester resin
B	FRP(Bumper)	16	Unsaturated polyester resin
C	FRP(Septic tank)	13	Unsaturated polyester resin
D	Transformer	9	Unsaturated polyester resin
E	Transformer	3	Unsaturated polyester resin
F	Polymerization	9	Styrene monomer
		60	

조사 대상자의 일반적 특성을 보면 남자가 29 명, 여자가 31 명이었고 연령별로는 20 대 이하가 21 명, 30 대가 13 명, 50 대가 17명이었다. 평균 근무기간은 1 년 이내가 22 명, 2 년 이내가 10 명 2-5 년이 14 명 5 년 이상이 14 명이었다. 22 명의 근로자는 흡연을 하고 있었고 14 명의 근로자는 월 소주 10 병 이내로 7 명은 월 10 명 이상 음주를 하고 있었다. Broca법을 이용한 비만도는 -10% 이하가 7 명, -10%에서 0%가 18 명, 0%에서 10%가 19 명, 그리고 10% 이상이 16 명이였다(Table 2).

Table 2. General characteristics

Sex	male	29
	female	31
Age	- 29	21
	30 - 39	13
	40 - 49	9
	50 -	17
Working duration	- 12	22
	13 - 24	10
	25 - 60	14
	61 -	14
Smoking	Smoker	22
	Non-smoker	38
Alcohol	None	39
	less than 10 bts	14
	more than 10 bts	7
Obesity index	- 10%	7
	-10 ~ 0%	18
	0 ~ 10%	19
	10%	16
Total		60

2. 작업장 기증 스티렌농도 분포

작업장 기증 스티렌은 대수정규분포(K-S $Z=0.720$, $p=0.678$)를 하고 있었으며, 기하평균 농도는 8.16 ppm이었는데 A사가 29.38 ppm, B가 13.28 ppm, C사가 6.67 ppm, D사가 4.80 ppm, E사가 5.83 ppm, F사가 2.10 ppm으로 유리강화플라스틱을 제조하는 A와 B사에서 높은 농도를 보였고, 폴리스티렌을 합성하는 작업장은 아주 낮은 농도를 보였다(Table 3).

검출한계 이하로 나온 근로자 19명을 제외한 4 대수정규1명 근로자들의 요중 만델산은 정규분포(K-S $Z=0.176$, $p=0.126$)를 하고 있었으며, 평균농도는 0.519 g/g creatinine이었는데 A사 근로자가 0.910, B사근로자가 0.619, C사가 0.180, D사가 0.895, E사가 0.053, F사가 0.040으로 유리강화플라스틱을 제조하는 A와 B사 그리고 정류자를 제조하는 D사 근로자에서 높은 농도를 보였고, 폴리스티렌을 합성하는 작업장의 근로자는 아주 낮은 농도를 보였다(Table 3).

혈액을 채취 못한 A사 근로자와 검출한계 이하로 나온 15명을 제외한 35명의 혈중 스티렌은 정규분포(K-S $Z=0.979$, $p=0.293$)를 하고 있었으며, 평균농도는 0.199 mg/L이었는데, B사 근로자가 0.278, C사가 0.108, D사가 0.165, E사가 0.335, F사가 0.133으로 유리강화플라스틱을 제조하는 B사 근로자와 정류자를 제조하는 E사 근로자에서 높은 농도를 보였다(Table 3).

33	none	Alcohol
11	less than 10 pts	
7	more than 10 pts	
7	< 10%	Obesity
18	< 10%	Alcohol
19	< 10%	
18	< 10%	
69	Total	

Table 3. Results of Styrene in air and blood and Mandelic acid by factory

		Workers			Mean±S.D. (Range)	
		Examined	B.D.L. *	Analyzed		
Styrene in air	A	10	0	10	29.38±2.14 (8.89-77.81)	F=8.9331
	B	16	0	16	13.28±2.53 (3.03-46.60)	p=0.0000
	C	13	0	13	6.67±3.21 (1.05-30.76)	
	D	9	0	9	4.80±3.16 (1.97-38.52)	
	E	3	0	3	5.83±1.37 (4.11- 7.58)	
	F	9	0	9	2.00±1.90 (1.08- 6.48)	
		60	0	60	8.16±3.41 (1.05-77.81)**	
Styrene in blood	A	not examined				F=3.9826
	B	16	3	13	0.278±0.184(0.050-0.640)	p=0.0104
	C	13	3	10	0.108±0.030(0.067-0.158)	
	D	9	7	2	0.165±0.035(0.140-0.190)	
	E	3	0	3	0.335±0.116(0.209-0.437)	
	F	9	2	7	0.133±0.073(0.040-0.260)	
		50	15	35	0.199±0.146(0.040-0.640) *	
Mandelic acid in urine	A	10	0	10	0.910±0.499(0.227-1.600)	F=6.2325
	B	16	3	13	0.619±0.401(0.110-1.220)	p=0.0003
	C	13	1	12	0.180±0.200(0.016-0.690)	
	D	9	7	2	0.895±0.318(0.670-1.120)	
	E	3	0	3	0.053±0.012(0.040-0.600)	
	F	9	8	1	0.040	
		60	19	41	0.519±0.472(0.016-1.600) *	

+ B.D.L.(Below detect limit)

* Arithmetic mean and standard deviation

** G.M.±G.S.D.(Geometric mean and Geometric standard deviation)

3. 기중 스티렌과 요중 만델산 및 혈중 스티렌과의 관계

기중 스티렌 농도와 요중 만델릭산의 농도와는 높은 상관관계($r=0.6369$, $F=39.587$, $p=0.000$)를 보이고 있었으며 기중 스티렌 농도 50ppm에 해당하는 요중 만델릭산의 농도는 0.890 g/g creatinine)이었다(Figure 1). 기중 스티렌 농도와 혈중 스티렌의 농도와는 높은 상관관계($r=0.6371$, $F=33.483$, $p=0.000$)를 보이고 있었으며 기중 스티렌 농도 50ppm에 해당하는 혈중 스티렌의 농도는 0.434 mg/L이었다(Figure 2). 기중 스티렌 농도와 요중 마요산의 농도는 상관성이 없었다(Figure 3).

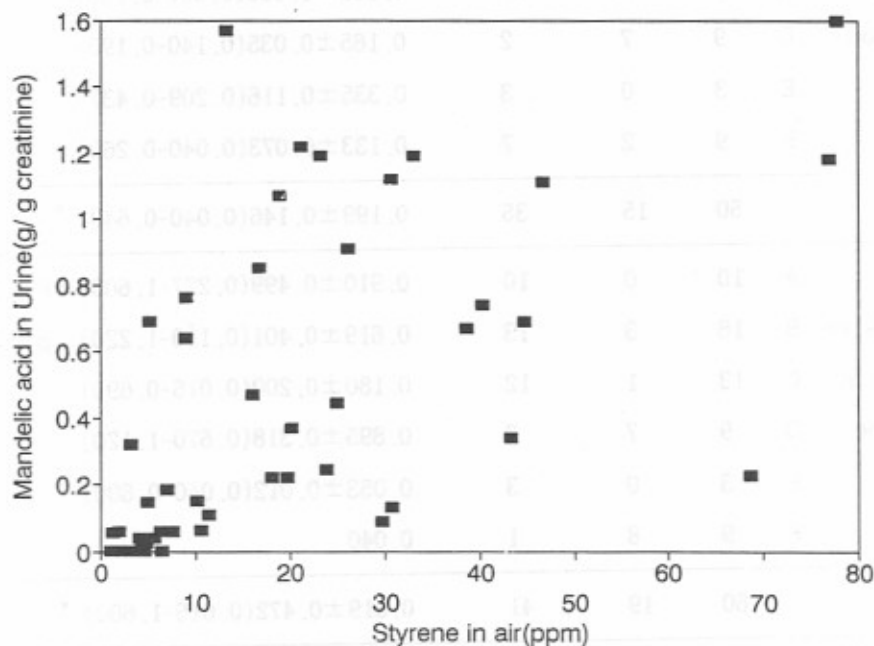


Figure 1. Relation between air styrene and urine mandelic acid

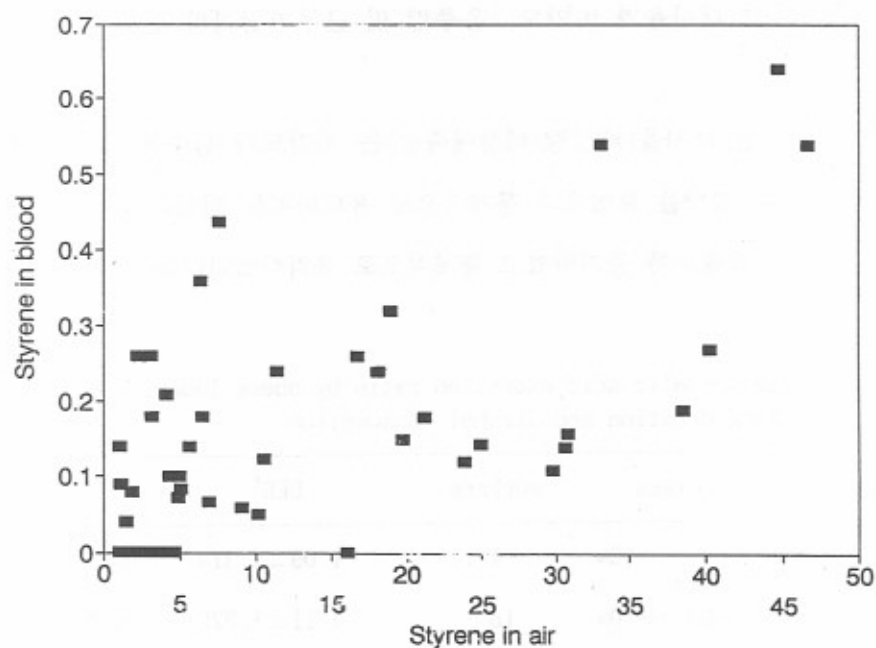


Figure 2. Relation between styrene in air and blood

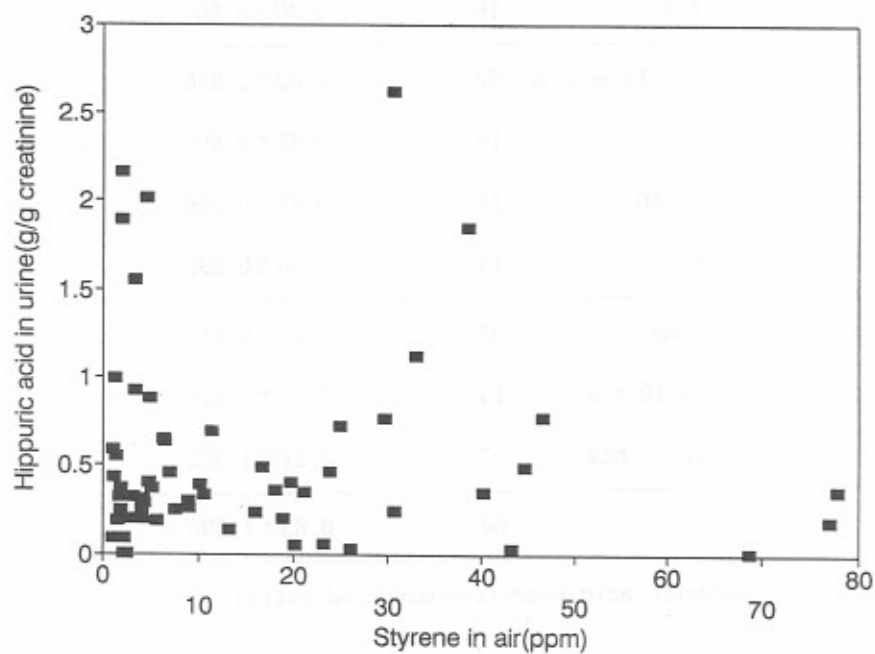


Figure 3. Relation between air styrene and urine hippuric acid

4. 요증 만델산 대사와 비만도, 음주량 및 근무기간과의 관계

요증 만델산 대사율(배설량/배설예측량)은 비만도가 클수록, 근무기간이 길수록 감소하는 경향을 보였으나 통계적으로 유의하지는 않았다(Table 4). 대사율은 음주량이 많을수록 증가하였고 통계적으로 유의하였다(Table 4, Figure 4).

Table 4. Urine mandelic acid excretion ratio by obese index, working duration and alcohol consumption.

Item	class	workers	UER*	
Obese index	~-10%	7	1.09 ± 1.314	F=1.435
	-10 ~ 0%	18	1.11 ± 1.379	p>0.05
	0 ~ 10%	19	0.83 ± 1.016	
	10%~	16	0.39 ± 0.506	
Working duration	0 -12 months	22	1.03 ± 1.346	F=0.672
	12-24	10	0.85 ± 0.895	p>0.05
	24-60	14	0.82 ± 0.966	
	60-	14	0.50 ± 0.892	
Alcohol consumption	None	39	0.63 ± 0.813	F=8.710
	0-10 bts	14	0.65 ± 0.816	p<0.01
	10- bts	7	2.27 ± 1.822	
		60	0.83 ± 1.090	

* UER(urine mandelic acid excretion expected ratio)

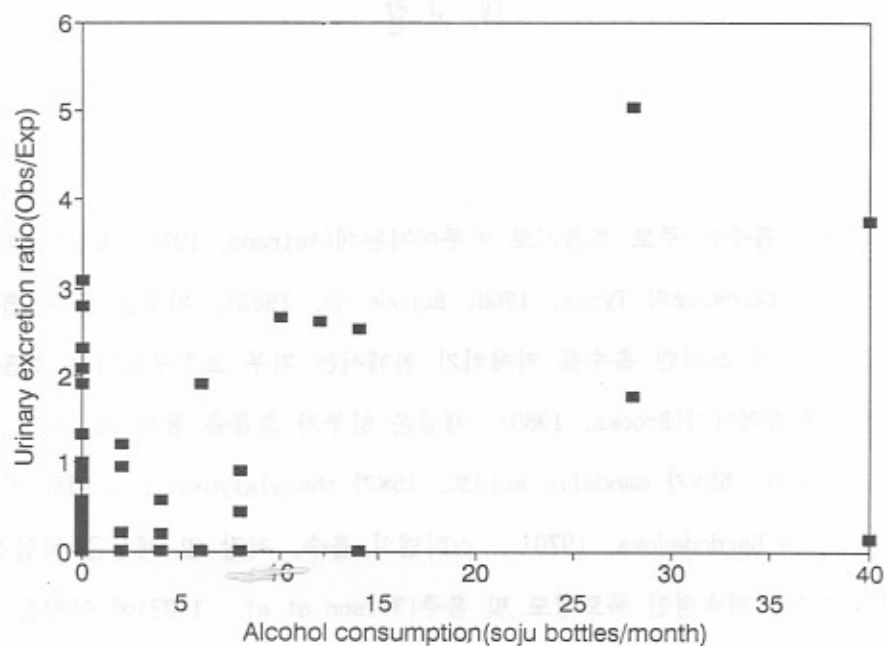


Figure 4. Relation between alcohol and urinary excretion ratio

IV. 고 찰

스티렌의 흡수는 주로 호흡기로 이루어지는데(Astrand, 1975) 소량이 피부로 흡수되는데(Dutkiewicz와 Tyras, 1968; Berode 등, 1985), 피부를 통한 흡수는 상대적으로 적어 스티렌 흡수를 억제하기 위해서는 피부 보호구보다는 호흡보호구 착용이 효과적이다(Brooks, 1980). 배설은 일부가 호흡을 통해 배설되고 대부분은 노를 통해 85%가 mandelic acid로, 15%가 phenylglyoxylic acid로 배설된다(Bardodej & Bardodejova, 1970). 스티렌의 흡수, 저장 및 배설은 작업강도, 피하지방 두께, 지속적인 폭로정도 및 음주(Wilson et al., 1983)에 영향을 받는다고 한다(Cherry & Gautrin, 1990). 이들은 스티렌의 대사가 늦을수록 신경계 증상이 많이 발생한다고 하였다.

스티렌에 폭로에 의해 나타나는 신경계 증상은 고농도의 스티렌을 흡입했을 때 일시적으로 중추신경계의 억제 증상이 나타나고, 만성적으로 폭로되었을 때는 행동장애, 말초신경 전도장애 등의 증상이 나타난다. Lorimer et al.(1978)에 의하면 스티렌 폭로 근로자에서 폭로 농도가 증가하면 1) 두통, 어지러움 2) 점막 자극증상 3) 하기도 증상(기침, 천명, 흉부압박감) 4) 반복적인 하기도 감염 증상(한달에 1회이상) 5) 반복적인 안 자극증상 6) GGT의 이상 등이 나타난다고 한다. 근무기간에 따라서는 1) 임파구 증가 2) GGT 증가 3) 신경전도속도의 감소 등의 차이가 있었다고 하였다.

스티렌에 의한 중추신경계의 영향은 확실히 인정되고 있는데, Seppalainen과 Hakonene은 요중 만델릭 산이 0.7 gm/L를 초과하는 근로자에서 그 이하의 근로자보다 높은 EEG의 이상을 보고하고 있다. 이때 만델릭 산에 일치하는 기증농도는

30 ppm으로 보고하고 있다(1976). Edling & Ekberg(1985)는 현재의 스웨덴의 허용농도인 110 mg/m³ 이하에서는 급성 신경행동학적 이상은 없다고 하였다. 따라서 스웨덴 등 스칸디나비아 국가와 독일에서는 기중 허용농도를 20ppm으로 하고 있다. 그러나, Triebig et al.(1989)은 100 ppm의 농도까지는 스티렌 폭로에 의해 중추신경계에 어떤 급만성 영향을 주지 않는다고 하고 있다.

Husain et al.(1980)은 동물실험에서 뇌에서 MAO의 현저한 감소를 관찰하였고 Arfini et al.은 스티렌(1987)에 폭로된 여성 근로자를 조사한 결과 스티렌 폭로가 뇌하수체 호르몬 분비를 억제한다고 보고하였다. Checkoway(1992)는 말초 혈소판 중의 monoamine oxidase type B(MAO-B)의 활성도를 스티렌에 의한 신경독성을 평가하는 유효한 지표로 사용할 수 있다고 보고하고 있다.

말초신경계의 증상인 신경전도 속도에 대해서는 이견이 있는데 Lorimer et al.(1978)이 말초신경전도 속도의 감소가 있다고 한 반면, Rosen et al.(1978)은 스티렌 폭로되는 근로자들을 폭로정도에 따라 구분하여 신경전도속도를 측정한 결과 특별한 차이를 발견하지는 못하였다고 하였다. 그러나, 최근에 Cherry & Gautrin (1990)은 스티렌 폭로 정도에 따라 신경전도속도의 변화가 있음을 보고하고 있는데 70 명의 남자 근로자들의 말초신경전도속도를 조사한 결과 50 ppm이하에서는 23%, 100 ppm 이상에서는 71%에서 감각신경전도 속도의 장애가 있다고 보고하고 있고 반응속도 감소 등 중추신경계의 영향도 확실하다고 하였다. 그들은 중추신경계의 영향은 반복적인 폭로보다는 최근의 고폭로에 영향을 받고 말초신경계는 최소 4 주 이상의 반복적인 고폭로에 영향을 받는다고 하였다.

스티렌의 중간 대사산물인 styrene-7,8-oxide는 실험용 쥐에서 발암성이 있다는 보고도 있으며, 염색체변이를 증가시킬 수도 있다는 보고도 있다(Rome, 1992).

본 연구에서는 작업중 스티렌에 폭로되는 6개 사업장의 근로자 60 명을 대상

으로 하였다. B와 C 사업장은 유리섬유와 불포화폴리에스테르 수지를 이용하여 FRP(유리강화플라스틱)를 제조하는 사업장이었고 A사업장은 불포화폴리에스테르 수지와 돌가루를 혼합하여 마블욕조를 제작하는 사업장이었다. D와 E사업장은 가전제품용 소형변압기를 제조하기 위해 구리코일을 감은 변압기를 불포화폴리에스테르 수지를 넣은 합침조에 담그는 작업을 하는 사업장이었다. F 사업장은 스티렌모노머를 폴리스티렌으로 합성하는 사업장이었다.

스티렌은 폭로는 유리강화폴리에스테르 수지를 만드는 작업에서 많이 폭로되고 있다. 유리섬유에 액상의 수지를 한층 한층 도포하는 과정에서 많은 폭로가 이루어지고 있다. 이러한 유리강화플라스틱 제조의 수작업 과정에서 약 20-300 ppm 정도에 폭로되고 있다고 하는 보고도 있다(Rossavainen, 1978). 왜냐하면 불포화폴리에스테르 수지는 중량기준으로 약 40%의 스티렌 모노머를 포함하고 있고 10% 이상이 공기 중으로 증발하기 때문이다. 본 연구에서도 유리강화플라스틱을 제조하는 사업장 근로자들이 높은 농도에 폭로되고 있었다. 반면, 스티렌 생산이나 중합과정(PS, ABS, SBR)에서는 1-20 ppm 정도의 스티렌에 폭로된다고 하는데(Rom, 1992) 본 연구에서 조사된 사업장에서는 원료를 지하탱크로 이송하여 밀폐 자동공정 과정에서 스티렌모노머를 중합하는 과정으로 기중농도가 10 ppm을 넘지 않아 이러한 공정에서 스티렌 폭로는 미미한 것으로 나타났다.

검출한계 이하로 나온 근로자 19 명을 제외한 41 명 근로자들의 요중 만델산은 정규분포를 하고 있었으며, 평균농도는 0.519 g/g creatinine이었는데 A사 근로자가 0.910, B사근로자가 0.619, C사가 0.180, D사가 0.895, E사가 0.053, F사가 0.040으로 유리강화플라스틱을 제조하는 A와 B사 그리고 소형변압기를 제조하는 D사 근로자에서 높은 농도를 보였고, 폴리스티렌을 합성하는 작업장의 근로자는 아주 낮은 농도를 보였다. 기중농도가 높게 나오고 작업강도가 높은 마블 욕조 사업장의 근로자에서 요중 스티렌 농도가 높게 나오고 작업강도는 높지 않지

만 기중 농도가 높은 유리강화플라스틱 제조 사업장에서도 높은 농도를 보이고 있다. 그러나, 기중 농도가 아주 낮게 나온 폴리스티렌 합성 사업장은 낮은 농도를 보이고 있었다. 스티렌에 폭로되는 근로자에서 요중 마노산의 배설량도 증가한다는 보고가 있으나 본 연구에서 기중 스티렌 농도와 요중 마노산과는 상관성이 없었다.

혈액을 채취 못한 A사 근로자와 검출한계 이하로 나온 15명을 제외한 35명의 혈중 스티렌은 정규분포를 하고 있었으며, 평균농도는 0.199 mg/L이었는데, B사 근로자가 0.278, C사가 0.108, D사가 0.165, E사가 0.335, F사가 0.133으로 유리강화플라스틱을 제조하는 B사 근로자와 소형변압기를 제조하는 E사 근로자에서 높은 농도를 보였다. E사 근로자들의 혈중 스티렌 농도가 상대적으로 높게 나온 것은 작업특성에 따른 시간적인 차이로 인한 것으로 생각된다. D사나 E사는 하루 수차례의 함침작업이 이루어지어 함침작업시에 높은 농도의 스티렌에 폭로되고 함침작업 사이에는 함침조 밖에서 작업을 하므로 스티렌 폭로가 거의 이루어지지 않는다. 따라서 이러한 차이는 E사는 함침작업 직후에, D사는 함침작업이 끝나고 옥외 작업이 이루어지는 중간에 혈액을 채취한 영향으로 생각된다. 이는 혈중 스티렌은 폭로직후에 급격히 혈중 농도가 감소되는 대사기전에 영향을 받은 것으로 생각된다(Ramsey et al., 1980).

기중 스티렌 농도와 요중 만델릭산의 농도와는 높은 상관관계($r=0.6369$)를 보이고 있었으며 기중 스티렌 농도 50 ppm에 해당하는 요중 만델릭산의 농도는 0.890 g/g creatinine이었다($y=0.01572x+0.10413$). 기중 스티렌 농도와 혈중 스티렌의 농도와는 높은 상관관계($r=0.6371$)를 보이고 있었으며 기중 스티렌 농도 50 ppm에 해당하는 혈중 스티렌의 농도는 0.434 mg/L이었다($y=0.0076x + 0.05327$). 요중 만델릭산은 ACGIH의 BEI나 Guillemin과 Berode(1988)의 0.85 mg MA/g creatinine와 유사한 결과를 보였으나 혈중 스티렌은 ACGIH는 BEI보다 약간

낮은 결과를 보였다. 혈중 스티렌인 낮은 결과를 보이는 것은 작업형태에 따른 혈액 채취시간과 관련이 있는 것으로 생각된다.

스티렌의 대사에는 피하지방의 두께 등 비만도와 관련이 있는 것으로 알려져 있다. 즉 비만한 근로자가 마른 근로자보다 스티렌이 체내 지방질에 축적되어 배설이 늦다고 보고되고 있는데(Cherry & Gautrin, 1990), 본 연구에서는 비만한 근로자에서 요중 대사물질의 배설이 예상보다 낮게 배설되는 경향을 보여주고 있으나 통계적으로 유의하지 않아 이 부분에 대한 계속적인 연구가 필요할 것이다. 만델산의 배설량비는 음주량이 많을 수록 증가하는 경향을 보여 술을 잘 마시는 근로자가 스티렌을 더 빨리 대사하는 것으로 생각된다. 이는 Cherry & Gautrin(1990)이 보고한 음주가 스티렌 대사를 촉진한다는 보고와도 일치한다. 이들의 보고에 의하면 음주량이 많은 근로자에서 말초신경전도속도의 감소가 적고 다음날 아침 요중 만델산의 농도가 적은 것을 보고하고 있다.

V. 결론

1993년 5월부터 7월까지 작업중 스티렌에 폭로되는 6 개 사업장의 근로자 60 명을 대상으로 스티렌 폭로정도와 신진대사물질에 대한 조사를 통해 다음과 같은 결과를 얻었다.

작업장 기중 스티렌의 기하평균농도는 8.16 ppm이었는데 유리강화플라스틱 제품을 제조하는 사업장에서는 29.38, 13.28 ppm으로 높은 농도를 보였고, 폴리스티렌을 합성하는 작업장은 2.10 ppm으로 아주 낮은 농도를 보였다. 근로자들의 요중 만델산의 평균농도는 0.519 g/g creatinine이었는데 유리강화플라스틱 제조 사업장이 0.910, 0.619 그리고 소형변압기 제조사업장에서 0.895 로 높은 농도를 보였고 폴리스티렌을 합성하는 작업장의 근로자는 0.040 g/g creatinine 으로 아주 낮은 농도를 보였다. 혈중 스티렌의 평균농도는 0.199 mg/L이었는데, 간헐적인 폭로가 있는 업종은 기중농도와 일치율이 떨어졌다.

기중 스티렌 농도와 요중 만델산의 농도와는 높은 상관관계($r=0.6369$)를 보이고 있었으며 기중 스티렌 농도 50 ppm에 해당하는 요중 만델산의 농도는 0.890 g/g creatinine)이었다. 기중 스티렌 농도와 혈중 스티렌의 농도와는 높은 상관관계($r=0.6371$)를 보이고 있었으며 기중 스티렌 농도 50 ppm에 해당하는 혈중 스티렌의 농도는 0.434 mg/L이었다.

요중 만델산의 배설량비(배설량/배설예측량)는 비만도가 클수록, 근무기간이 길수록 감소하는 경향을 보였으나 통계적으로 유의하지는 않았다. 배설량비는 음주량이 많을수록 증가하고 통계적으로 유의하여 술을 잘 마시는 사람이 스티렌의 대사가 잘 되는 것을 보여주고 있다.

VI. 참고 문헌

- 노동부 고시 제. 1992-9호. 근로자 건강진단 실시기준. 1993
- ACGIH. Threshold limit values and biological exposure indices. 1992
- NIOSH. NIOSH manual of analytical methods. 1984
- Rom WN. Environmental and occupational medicine. Boston, Little, Brown and Company, 1992
- Arfini G, Mutti A, Vescovi P, Ferroni C, Ferrari M, Giaroli C, Passeri M, Franchini I. Impaired dopoaminergic modulation of pituitary secretion in workers occupationally exposed to styrene: further evidence from PRL response to TRH stimulation. J Occup Med 1987;29:826-830
- Astrand I. Uptake of solvents in blood and tissues to styrene. Scand J Work Environ Health 1975;1:199-218
- Bardodij Z, Bardodejova E. Biotransformation of ethylbenzene styrene and alpha-methylstyrene in man. Am Ind Hyg Assoc J 1970;31:206-209
- Berode M, Droz PO, Guillemin M. Human exposure to styrene. VI. Percutaneous absorption in human volunteers. Intern Arch Occup Environ Health 1985;55:331-336
- Brooks SM, Anderson L, Emmett E, Carson A, Tsay J-Y, Elia V, Buncher R, Karbowsky R. The effects of protective equipment on styrene exposure in workers in the reinforced plastics industry. Arch Environ Health 1980;35(5):287-294

- Checkoway H, Costa LG, Camp J, Coccini T, Daniell WE, Dills RL. Peripheral markers of neurochemical function among workers exposed to styrene. Br J Ind Med 1992;49:560-565
- Cherry N, Gautrin D. Neurotoxic effects of styrene: Further evidence. Br J Ind Med 1990;47:29-37
- Dutkiewicz T, Tyras H. Skin absorption of toluene, styrene and xylene by man. Br J Ind Med 1968;25:243
- Edling C, Ekberg K. No acute behavioural effects of exposure to styrene: A safe level of exposure? Br J Ind Med 1985;42:301-304
- Guillemin MP, Berode M. Biological monitoring of styrene: a review. Am Ind Hyg Assoc J 1988;49:497-505.
- Husain R, srivastava SP, Mushtag M, Seth PK Effect of styrene on levels of serotonin, noradrenaline, dopamine, and activity of acetyl cholinestrase and monoamine oxidase in rat brain. Toxicol Lett 1980;7:47-50
- Ikeda M, Koizumi A, Miyasaka M, Watanabe T. Styrene exposure and biologic monitoring in FRP boat production plants. Intern Arch Occup Environ Health 1982;49:325-339
- Ramsey JC, Young JD, Karbowski RJ, Chenoweth MB, McCarty LP, Braun WH. Pharmacokinetics of inhaled styrene in human volunteers. Toxic Applied Pharm 1980;53:54-63
- Rossavainen A. Styrene use and occupational exposure in the plastics industry. Scand J Work Eniviron Health 1978;4(supple 2):7-13
- Rosengren LE, Haglid KG. Long-term neurotoxicity of styrene: a quantitative

- study of glial fibrillary acidic protein(GFA) and S-100. Br J Ind Med 1989;46:316-320
- Seppalainen AM, Harkonen H. Neurophysiological findings among workers occupationally exposed to styrene. Scand J Work Environ Health 1976;3:140-146
- Triebig G, Lehl S, Welte D, Schaller KH, Valentin H. Clinical and neurobehavioural study of the acute and chronic neurotoxicity of styrene. Br J Ind Med 1989;46:799-804
- White DM, Daniell WE, Maxwell JK, Townes BD. Psychosis following styrene exposure: a case report of neuropsychological sequelae. J Clin Exp Neuropsychol 1990;12:798-806
- Wilson HK, Robertson SM, Waldron HA, Gompertz D. Effect of alcohol on the kinetics of mandelic acid excretion in volunteers exposed to styrene vapour. Br J Ind Med 1983;40:75-80

스티렌 폭로 근로자들의 기증 및 혈중
스티렌과 요중 만델릭산의 관계 분석
(93-2-20)

발 행 일 : 1993.12

발 행 인 : 정 호 근

발 행 처 : 한국산업안전공단 산업보건연구원

인천직할시 북구 구산동 34 - 3

전 화 : (032) 518-0861

인 쇄 인 : 김 재 국

인 쇄 처 : 문 원 사

<비매품>