

스타이렌 폭로 근로자의 환경중 폭로농도와 생물학적 모니터링에 관한 연구

지산전문대학 산업위생과, 경북대학교 의과대학 예방의학교실*, 동아대학교 의과대학 예방의학교실**

백종민 · 이종영* · 김정만**

—Abstract—

Relationship between Environmental Exposure and Biological Monitoring Values in Workers Exposed to Styrene

Jong-Min Paik, Jong-Yung Lee*, Jung-Man Kim**

*Dep. of Industrial Hygiene, Jisan Junior College,
Department of Preventive Medicine, Kyungpook National University*,
Department of Preventive Medecine, Dong-A University***

This is an effort to confirm changes biological monitoring according to changes in levels of exposure to styrene for industrial workers. This study was conducted on 108 workers, including male of 64 and female 44 who were working at factories of FRP, dipping, and coating. An improved passive monitor method(organic vapor monitor; OVM) was employed to determine levels of exposure. The biological monitoring include blood styrene concentration, urinary mandelic acid(MA), and urinary phenylglyoxylic acid(PGA). Biological monitoring were made through the collection of blood and urine.

The mean value of exposure to styrene was 21.0ppm, which is measured by organic vapor monitor, one of improved passive monitors. The highest exposure level was observed among workers in boat factories, laminating procedure workers, processing workers, respectively($p<0.01$). For exposure level, 11% of subjects under study showed over 50ppm which is time weighted average(TWA).

The correlation coefficient between biological specimens and the exposure level was 0.62 for blood styrene concentration, 0.58 for MA corrected by creatinine, and 0.70 for PGA corrected by creatinine, respectively($p<0.01$). The regression analyses found exposure level relative importance in explaining variance in biological monitoring. In additional to that, gender was a significant factor in explaining variance of MA and MA+PGA. Almost half of variance(49%) in blood styrene concentration was explained by predictors, including exposure level, age, gender, duration, and drinking volume during the last week($p<0.01$).

The very high correlations(higher than 0.9) was found when a comparison was made among three types of corrected methods, including uncorrected specific gravity and creatinine.

In conclusion, these findings suggest OVM to represent levels of exposure to styrene for industrial workers. A discussion was made on possible use of specific gravity sample for biological monitoring. Exposure level may be predicted on MA, PGA in urine, which could be applied to represent biological monitoring.

Key Words : Styrene, Biological monitoring, Fiber glass reinforced plastics(FRP),
Organic vapor monitor(OVM), Mandelic acid

I. 서 론

스타이렌은 무색의 밝은 액체로 vinylbenzene 또는 phenylethylene이라고도 하며 증기압은 15°C에서 4.3mmHg, 30.8°C에서 10mmHg이며 휘발성이 있고 방향족 냄새가 나고 물에 잘 녹지 않는 환색 또는 황색을 띠는 물질이다(ILO, 1983).

스타이렌은 butadiene이나 acrylnitrate 등과 같은 단량체(monomer)들과 쉽게 결합 혹은 중합하는 성질 때문에 1925년에 처음 상업적으로 사용된 후 합성 고무의 원료로 포장물, 건축물, 수송기관, 가구, 장난감, 보트, 기계 및 전기기구 등을 만드는데 사용되어 왔고 1950년대에서는 유리강화섬유수지(fiber glass reinforced plastics; FRP)를 생산하게 됨(Tossavainen, 1978)에 따라 최근 20여년간 그 수요가 급증하여 1980년 후반에는 약 천만톤을 생산하고 있으며(Pfaffli와 Saamanen, 1993) 폭로근로자도 약 30만명 이상이 되는 것으로 보고되고 있다(Pierce와 Tozer, 1992). 근래에 와서 우리나라로 각종 합성화합물질 제조 특히 유리강화섬유수지(FRP)를 이용한 용품(욕조, 정화조, 자동차 범퍼 등)의 생산이 늘어남에 따라 스타이렌의 사용량이 증가하고 있는 추세이고(이세훈, 1986), 스타이렌작업은 아직까지 자동화보다는 수작업의 의존도가 더 높은 편이며, 대체물질로 적절한 화학물질이 없으므로 직업적으로 스타이렌에 폭로되는 근로자들이 더욱 늘어날 수 밖에 없어 문제의 심각성은 가중되고 있는 실정이다.

스타이렌은 방향족 탄화수소 중에서 지방용해도가 가장 높은 화학물질이므로 고지질(hight lipid)로 된 장기나 뇌에 일시 저장되었다가 대사되는 유기용제이다((Korpela와 Thahti, 1986).

스타이렌의 인체내로의 흡수는 주로 호흡기를 통해 이루어지고 소량이 피부로 흡수된다(Dutkie-wicz와

Tyras, 1968). 폭로된 후 변화되지 않은 채로 약 3%가 호흡으로 배설되고 약 90%가 mandelic acid(MA)와 phenylglyoxylic acid(PGA) 형태로 배설되는데(Bardodej와 Bardodejova, 1970), 이중 MA로 대사되는 양은 약 56.9%, PGA는 약 33% 정도이다(Guillemain과 Bauer, 1979).

스타이렌과 같은 유기용제에 폭로된 후 대사과정에서 나타나는 물질을 이용하여 참고치로서 개발한 것이 생물학적 폭로지표(biological exposure indices; BEIs)이다(ACGIH, 1986). 스타이렌의 생물학적 폭로지표로서 보건관리를 위해 사용되는 시료는 호기증 및 혈중 스타이렌농도, 요증 MA 및 PGA농도가 이용되고 있다.

스타이렌을 이용하는 제품은 늘어나고, 이에 따라 생산에 관여하는 근로자 수도 상대적으로 증가하고 있지만 그 동안 우리나라의 스타이렌 취급근로자에 폭로농도와 생물학적 모니터링에 대한 연구가 거의 없어 폭로근로자의 대책이 어려웠다.

본 연구는 스타이렌을 취급하는 근로자들의 폭로정도를 정확하게 파악하기 위해 개인 환경폭로수준, 혈중 스타이렌농도, 요증 MA 및 PGA농도를 분석하고 이들간의 상관성을 파악하였으며, 폭로근로자의 대사산물에 영향을 주는 것으로 보고 된 성별, 연령, 폭로기간, BMI, 흡연, 음주습관 등이 폭로근로자의 대사산물에 얼마나 영향을 주는지를 파악하고자 시도하였다.

II. 대상 및 방법

1. 연구대상

부산, 경남지역에 소재하고 스타이렌을 취급하는 10개의 FRP제조업체, 5개의 전자부품업체, 1개의 합판코팅업체 및 1개의 텐트풀 제조업체의 현장 근로자중 스타이렌에 폭로되고 있는 근로자들 중 자료

가 불충분한 13명을 제외한 남성근로자 64명과 여성 근로자 44명을 조사대상으로 하여 목요일 또는 금요일에 조사하였다. 연령, 성별, 근무경력, 흡연량, 음주량 등은 설문지를 이용하였으며, 신장, 체중은 건강진단기록을 이용하였다. 조사 및 시료분석기간은 1995년 6월 15일부터 9월 30일까지였다.

2. 시료채취 및 분석방법

공기중 시료채취는 미국 3M사의 확산형 포집기(Organic Vapor Monitor (#3500))를 사용하였으며 SKC사의 활성탄관을 보조로 활용하여 작업시작부터 근로자의 좌측가슴에 달아 오후 작업종료 즈음인 오후 4시~5시 사이에 회수하였다. 회수 즉시 ice box에 넣어 실험실로 옮겨 -10°C의 냉동실에 보관한 후 gas chromatography(Hewlett Packard 5890)로 분석하였다.

혈액시료는 공기시료 회수시간에 Heparinized Vacutainer(Becton Dickinson)에 채혈해서 냉장보관하여 실험실로 옮긴 후 혈중 스타이렌은 Headspace법을 이용한 gas chromatography (GC; Hewlett Packard 2293A)로 즉시 분석하였다.

요시료 또한 공기시료 회수시간에 채뇨하여 보정용(creatinine 및 비중 보정용)과 요대사산물(mandelic acid(MA) 및 phenylglyoxylic acid(PGA)) 분석용으로 각각 나누어 -10°C 냉동상태로 보존한 후 요중 creatinine 보정은 Jaffe법으로, 비중 보정은 AO사의 Refractometer로 분석하였으며, MA 및 PGA는 high performance liquid chromatography(HPLC; Waters)로 분석하였다.

3. 통계적 분석 방법

측정결과 및 변수는 스타이렌폭로정도를 나타내는 생물학적 대사산물(혈중 스타이렌, 요중 MA 및 PGA)에 따라서 분류하였으며 분산분석, 상관관계 및 대사산물에 영향을 미치는 변수를 확인하기 위하여 중회귀분석을 하였는데 폭로농도 대사산물은 대수 값을 취하여 분석하였다. 통계처리는 SPSS/pc(ver 5.02)를 이용하였다.

III. 성 적

스타이렌 취급근로자의 일반적 특성은 표 1과 같

다. 전체 대상자 108명 중 남자가 64명(59.3%), 여자가 44명(40.7%)으로 남자가 많았다. 평균 연령은 41.6세였으며 스타이렌 취급사업장에 근무한 경력은 평균 3.7년이었으며 대상자의 평균 BMI는 22.1이며 25이상의 비만인 대상자는 여자가 15.9%로 남자의 6.3%보다 많았다. 조사대상자중 흡연자는 46.3%였는데 39.1%가 하루에 1갑 이상의 담배를 피운 것으로 나타났다. 대상자 중 50.9%가 음주자였으며 남자의 53.3%가 일주일에 평균 소주 1병이상을 마시는 것으로 나타났다.

확산형 포집기를 이용하여 대상자들의 스타이렌

Table 1. General characteristics of subjects

unit : No. (%)

Parameter	Male	Female	Total
Age (years)			
< 29	26 (40.6)	1 (2.3)	27 (25.0)
30 - 39	13 (20.3)	6 (13.6)	19 (17.6)
40 - 49	11 (17.2)	14 (31.8)	25 (23.1)
50 -	14 (21.9)	23 (52.3)	37 (34.3)
Mean±SD	36.7±13.5	48.9±8.5	41.6±13.1
Work duration (years)			
< 1	17 (26.7)	10 (22.7)	27 (25.0)
1 - 2	8 (12.5)	3 (6.8)	11 (10.2)
2 - 3	5 (7.8)	7 (15.9)	12 (11.1)
3 - 5	15 (23.4)	12 (27.3)	27 (25.0)
≥ 5	19 (29.7)	12 (27.3)	31 (28.7)
Mean±SD	3.4±3.1	4.0±4.3	3.7±3.6
BMI (kg/m^2)			
< 25	60 (93.7)	37 (84.1)	97 (89.8)
≥ 25	4 (6.3)	7 (15.9)	11 (10.2)
Mean±SD	21.7±2.2	22.7±2.5	22.1±2.4
Smoking (cigarettes/day)			
No	17 (26.6)	41 (93.2)	58 (53.7)
Yes < 10	3 (4.7)	1 (2.3)	4 (3.7)
10 - 19	19 (29.6)	2 (4.5)	21 (19.4)
≥ 20	25 (39.1)	0 (0.0)	25 (23.1)
Drinking alcohol (Soju bottles(370cc, 25%) / week)			
No	16 (25.0)	37 (84.1)	53 (49.1)
Yes < 1	14 (21.9)	3 (6.8)	17 (15.7)
1 - 2	15 (25.4)	0 (0.0)	15 (13.9)
≥ 2	19 (29.7)	4 (9.1)	23 (21.3)
Total	64 (59.3)	44 (40.7)	108 (100.0)

폭로농도를 측정한 결과 평균 폭로농도는 21.0 ppm (0.2-165.9 ppm)이었다. 스타이렌을 취급하는 사업장별 폭로농도는 선박관련업체 근로자가 36.1 ppm으로 가장 높게 폭로되었고, 육조 등을 제조하는 사업장 근로자가 26.0 ppm, 합판에 피막을 입히는 근로자들이 1.4 ppm으로 가장 적게 폭로되었으며 유의한 차이가 있었다($p<0.01$). 작업방법별 평균폭로농도는 적층작업이 26.6 ppm, 합침작업 6.6 ppm, 피막작업 1.4 ppm의 순으로 유의한 차이가 있었다 ($p<0.01$). 스타이렌만을 취급하는 근로자를 주작업으로 하고, 주작업 주변에서 고유의 업무를 하는 작업을 주변작업으로 분류하였으며, 고유업무없이 주작업과 주변작업을 도와주는 업무를 보조작업으로 분류하여 분석한 결과 주작업 23.4 ppm, 주변작업 18.5 ppm, 보조작업 12.1 ppm의 순으로 유의한 차이가 있었다($p<0.01$) (표 2).

ACGIH의 스타이렌 허용기준 50 ppm이상의 농도

로 폭로된 근로자는 11.1%였으며 허용기준의 1/2인 25 ppm부터 50 ppm 미만에 폭로된 근로자는 14.8%였으며 25 ppm 미만에 폭로된 근로자는 74.2%로 대부분이 50 ppm 미만의 저농도에 폭로된 근로자였다(표 2).

대상근로자의 스타이렌폭로에 따른 혈중 및 요중 대사산물 배출량을 보면 혈중 스타이렌 평균농도는 513.3 $\mu\text{g}/\text{l}$, 범위는 20.8-3262.8 $\mu\text{g}/\text{l}$ 였다. 요를 creatinine으로 보정한 대사산물의 평균농도는 mandelic acid(MA)와 phenylglyoxylic acid(PGA) 각각 544.3 mg/g cre과 220.1 mg/g cre였다(표 3).

공기중 스타이렌 폭로농도와 요대사산물들의 상관관계는 MA가 0.579, PGA가 0.703, MA+PGA가 0.653이었으며 MA와 PGA간의 상관관계는 0.691로 통계적으로 유의하였다($p<0.01$) (표 4).

요중 대사산물들을 비보정 분석치와 보정치들 간

Table 2. Means of environmental styrene concentration

(ppm)

	No.	Geometric mean(GM)	SD of GM	Arithmetic mean	Range
Types of manufacture ^{**}					
Boat	36	20.4	3.1	36.1	2.3 - 165.9
Septic tank	19	11.0	2.1	13.5	2.8 - 24.0
Bathtub	13	20.7	2.2	26.0	4.4 - 59.4
Bumper of vehicles	11	10.3	3.4	17.8	1.6 - 35.8
Tent pole	18	5.8	2.1	7.9	2.4 - 36.1
Dipping of transformer	7	2.3	3.2	3.3	0.2 - 6.6
Coating of veneer	4	1.2	1.9	1.4	0.7 - 2.8
Main production methods ^{**}					
Lamination	79	16.0	2.8	26.6	1.6 - 165.9
Dipping	25	4.4	2.6	6.6	0.2 - 36.2
Coating	4	1.2	1.9	1.4	0.7 - 2.8
Work categories ^{**}					
Process workers	72	12.6	3.4	23.4	0.2 - 149.7
Nonprocess workers	22	8.1	3.5	18.5	0.7 - 165.9
Nonspecified workers	14	7.1	2.8	12.1	1.1 - 59.4
Total	108	10.8	3.7	21.0	0.2 - 165.9
Environmental concentration by TLV (ppm)					
< 25				Total (%)	
25 - 50				80 (74.2)	
≥ 50				16 (14.8)	
				12 (11.1)	

++ : $p<0.01$ by ANOVA

의 상관계수는 모두 0.950이상을 보였으며 보정하지 않은 대사산물과 비중으로 보정한 대사산물이 0.975로 가장 높았으며 통계적으로 유의하였다($p<0.01$) (표 5).

혈중 스타이렌과 요증 대사산물(요증 MAcre, PGAcne 및 (MA+ PGA)cre)을 종속변수로 하고 폭로농도와 일반적 특성에서 보았던 변수들인 연령, 성별, BMI, 흡연, 음주 등을 독립변수로 하여 각각의 선형회귀식을 구하였는데(표 6), 성별은 여자 0. 남자 1로 하였고 나머지 변수는 실수를 사용하였다. 스타이렌 폭로농도에 대한 혈중 스타이렌 농도 및 요증 대사산물 농도는 log를 취하였다.

혈중 스타이렌의 변화를 설명하는데 유의한 변수로는 폭로농도였으며(회귀계수 0.490($p<0.01$)) 독립변수의 설명력은 49.1%이였다. 또한 요증 대사산물에서 MAcre의 유의한 변수는 폭로농도와 성별이

었으며 회귀계수는 각각 0.437($p<0.01$), 0.820($p<0.05$) 였고 설명력은 0.310이었다. PGAcne의 변화를 설명하는데 유의한 변수 또한 폭로농도로 나타났으며(회귀계수 0.529($p<0.01$)) 설명력은 0.361이었다. (MA+PGA)cre의 변화를 설명하는데 유의한 변수로는 폭로농도(회귀계수 0.44($p<0.01$))와 성별(회귀계수 -0.603($p<0.05$)) 이었으며 설명력은 0.339였다(표 6).

IV. 고 찰

스타이렌은 높은 증기압을 가지므로 취급근로자에게 증기상태로 흡입될 수 있으며 또한 지용성이므로 일부는 피부로도 흡수될 수 있는 물질이다(Dutkiewicz와 Tyras, 1968). 그러므로 상업적으로 사용되기 시작된 이후 주로 FRP산업 (Guillemin과

Table 3. Means of concentration by biological specimens (N=108)

biological specimens	Geometric mean(GM)	SD of GM	Arithmetic mean	Range
Blood styrene (ug/l)	295.9	2.9	513.3	20.8 - 3262.8
Urinary MA (mg/g _{cre})	257.2	4.2	544.3	9.9 - 3197.3
Urinary PGA (mg/g _{cre})	117.9	3.6	220.1	3.2 - 1331.7
Urinary MA+PGA (mg/g _{cre})	419.9	3.5	764.4	14.0 - 4522.9

Table 4. Correlation coefficients of urinary metabolites

	Environmental styrene	MA	PGA	MA+PGA
MA	0.579**			
PGA	0.703**	0.691**		
MA+PGA	0.653**	0.978**	0.862**	
Bloodstyrene	0.620**	0.454**	0.469**	0.489**

correlation coefficients of logarithmic parameters

** : $p<0.01$

Table 5. Correlation coefficients of urinary metabolites among corrected method

	MA	PGA	MA+PGA
Creatinine - Gravity	0.962**	0.947**	0.955**
Uncorrected - Creatinine	0.975**	0.965**	0.970**
Uncorrected - Gravity	0.975**	0.970**	0.968**

correlation coefficients of logarithmic parameters

** : $p<0.01$

Table 6. Multiple regression analysis on biological specimens

	BS	MA	PGA	MA+PGA
Environmental styrene (log; ppm)	B 0.490** (0.556)	0.437** (0.372)	0.529** (0.498)	0.444** (0.436)
Age(years)	B 0.011 (0.130)	6.4×10^{-3} (0.006)	0.007 (0.069)	9.8×10^{-4} (0.010)
Gender (female; 0, male; 1)	B 0.354 (-0.162)	-0.820* (-0.281)	-0.329 (-0.125)	0.037 (0.069)
BMI (kg/m ²)	B -0.007 (-0.015)	0.004 (0.054)	0.037 (0.067)	0.037 (0.069)
Smoking (cigarettes/day)	B -0.003 (-0.041)	0.004 (0.054)	0.002 (0.017)	0.006 (0.060)
Drinking (total volume/week(Soju jans))	B 0.007 (0.132)	0.004 (0.054)	0.004 (0.058)	0.003 (0.054)
Constant	B 4.398	3.571	2.550	4.409
R ²	0.491	0.310	0.361	0.339

*: p<0.05, **: p<0.01

BS : blood styrene, MA : mandelic acid, PGA : phenylglyoxylic acid,

MA+PGA : mandelic acid plus phenylglyoxylic acid

B : regression coefficient

() : standardized regression coefficient

Berode, 1988)과 스타이렌-부타디엔(styrene-butadiene) 고무산업장에 직업적 폭로가 많았다 (WHO, 1983).

공기중 개인폭로농도에 관한 환경감시연구는 작업방법과 작업시간의 변동, 작업환경 등에 따라 달라질 수 있고, 또한 지용성이 큰 유기용제의 경우 피부로 흡수됨에 따라 달라질 수 있으므로 개개인의 폭로량을 정확하게 파악하는 데는 무리가 있어 대사산물에 관한 관련성을 규명하는 생물학적 모니터링(biological monitoring), 건강감시(health surveillance) 등의 생체영향감시 방법으로 발전하게 되었다. 그러나 생물학적 감시와 건강감시 사이에 유해 무해한 생물학적 영향을 규명하기가 쉽지 않아 ACGIH(1993-1994)에서는 공기중 스타이렌농도를 50ppm으로, 생물학적 지표는 작업후 요증 MA 800mg/g creatinine, PGA 240mg/g creatinine, 작업전 요증 MA 300mg/g creatinine, PGA 100mg/g creatinine으로 기준을 설정하였으며, 우리나라에는 공기중 스타이렌농도를 ACGIH와 같은 50ppm으로 정하고 있으나 대사산물에 관한 기준은 없이 2차 건강진단에서 MA만을 검사하도록 하고 있어(노동부, 1989) 이에 대한 기준설정의 중요성과

그 필요성이 절실히 요구되고 있는 실정이다.

스타이렌이 체내에 흡수되면 styrene-7,8-oxide로 산화된 후, phenyl ethylene glycol, phenyl ethylene glycolaldehyde로 변화되어 최종적으로 mandelic acid(MA)와 phenylglyoxylic acid(PGA)가 소변으로 배설되는데, 반감기는 폭로농도와 폭로기간에 큰 영향을 받지만(Guillemain과 Berode, 1988) MA는 4시간, PGA는 7시간 정도이며(특수건강진단협의회와 작업환경측정기술협의회, 1995) 이를 근거로 근로자 건강관리에 활용하여야 할 것이다. 즉 스타이렌에 폭로된 근로자의 전체적인 노출 및 흡수정도를 정확하게 파악하기 위해서는 이러한 대사물질의 생물학적 감시가 더욱 유용한 자료가 될 수 있다(백남원, 1995).

유해물질은 반감기에 따라 포집시기가 달라 반감기가 짧은 스타이렌은 다음 작업전(prior to next shift; 폭로없이 16시간이 경과되었을 때)과 작업종료시(end of shift; 작업이 끝나기 2시간)에 채취하도록 하고 있어(ACGIH, 1993-1994) 본 연구도 작업종료 즈음에 화산형 포집기와 보조로 활성탄관법을 이용하여 공기중 농도를 포집하였으며 같은 시점에 혈액과 소변을 수집하였다.

산업장에서 유기용제의 공기중 폭로농도를 측정하는 방법으로 검지관법, 펌프를 이용한 활성탄관법 (active charcoal tube), 확산포집기를 이용한 방법 (passive monitor; organic vapor monitor) 등 다양하나 본 연구에서는 확산포집기를 이용하였다. 확산포집기는 활성탄관법의 결점을 보완하기 위해 최근 여러 가지 검증을 거쳐 개발되고 있으며, 확산 (diffusion)과 삼투 (permeation)에 의해 흡착관에 흡착시켜 활성탄관과 같은 방법으로 분석하여 정량하는 방법이다. 높은 단가와 시료채취의 정확도와 정밀도에 대한 확인된 자료가 부족하여 국내에서는 일부기관에서만 제한적으로 사용하고 있으며 (안규동 등, 1994) 노동부(1991)의 작업환경 측정에서도 이 방법이 포함되어 있지 않고 있으나 연구된 자료들은 모두 활성탄관법과 상관성이 큰 것으로 보고되고 있다 (박미진 등, 1994; 안규동 등, 1994). 미국산업안전보건청(OSHA, 1990)에서는 작업장의 작업환경측정에 공식적으로 사용하고 구미선진국에서도 오래 전부터 사용하고 있는 방법이다.

Ong et al. (1994)은 중국인 39명을 대상으로 2-40ppm의 폭로농도를 보고했는데 그중 적층작업이 40ppm으로 가장 높게 폭로되는 작업이었으며, 그 외 polishing, coating 작업에서는 각각 2ppm, 10ppm으로 본 연구와 비슷한 폭로농도였다. Ikeda et al. (1982)은 FRP공장에서 8명을 대상으로 11ppm을 보고하였다. 본 연구에서는 선박관련제조업체에서 평균 36.1ppm으로 가장 높았으며 작업방법으로는 적층작업장에서 26.6ppm, 주작업이 23.4ppm으로 가장 높아 선박관련 사업장에서 적층작업을 주작업으로 하는 근로자에서 특히 높은 폭로를 보였다. 이와 같이 연구자간의 폭로농도 차이는 작업량, 작업형태, 생산품목 (FRP공장의 경우 적층의 두께), 환기장치, 작업장 환경, 기계화 정도 등에 기인한다고 생각된다.

호기중 스타이렌농도는 적은 양이 배출되고, 포집이 어려우며, 포집 즉시 분석해야 하는 등의 문제점이 있으며, 요즘 스타이렌농도 또한 분석방법, 분석기술 등의 어려움이 있고 연구자들 간에 다양한 견해를 보이고 있지만 폭로농도와 상관성이 낮은 것으로 보고되어 일반화되지 못하고 있어 본 연구에서는 분석하지 않았다.

Karbowski와 Braun (1978), Apostoli (1983),

Ong et al. (1994)은 스타이렌의 생물학적 감시물질 중 혈중 스타이렌이 환경폭로농도와 0.9 이상의 높은 상관을 보이는 것으로 보고하였으나 많은 연구에서는 분석하지 않는 대사산물이었다. 그 이유로는 까다로운 분석, 고가의 분석장비, 낮은 분석수가, 채혈의 저항감 때문에 널리 활용되지 못하고 있는 실정이다. L f et al. (1986)은 1시간 폭로후 혈중 스타이렌농도와 환경폭로농도의 상관성을 $r=0.71$ 로 보고하고, Apostoli et al. (1983)은 작업 마지막 2시간 폭로후와 고농도인 120-684mg/1의 폭로에서 모두 $r=0.92$ 로 높은 상관을 보고하였다. Gobba et al. (1993)은 10개 FRP공장에서 214명을 대상으로 평균 $731 \mu\text{mol}/1$ 폭로에 혈중 평균스타이렌농도 $5.3 \mu\text{mol}/1$ 로 분석하였고 상관계수는 0.88로 보고하였다. 본 연구에서는 혈중 평균 폭로농도는 $510.0 \text{ g}/1$ 였으며, 폭로농도와의 상관성은 $0.62 (p<0.001)$ 로 높았으나 선행연구에 비해서는 다소 낮았다. 이는 혈중 스타이렌농도가 환경폭로농도에 따라 급격하게 변하여 최근 폭로에 크게 영향을 주어 (Wolff, 1976; Bartolucci et al., 1987) 채혈시간 적절 폭로농도에 좌우되기 때문으로 생각된다. 회귀식을 이용한 혈중 스타이렌 농도의 예측치를 보면 Bartolucci et al. (1987)은 작업 후 50ppm 폭로 시 $981 \mu\text{g}/1$, Apostoli et al. (1983)은 $811 \mu\text{g}/1$, Ong et al. (1994)은 $1370 \mu\text{g}/1$ 를 보여 본 연구의 독립변수를 환경폭로농도로 한 $714.5 \mu\text{g}/1$ 보다 다소 높았는데 이는 폭로농도의 차이에 기인한 것으로 생각된다. 혈중 스타이렌농도를 종속변수로 한 중회귀분석에서 폭로농도가 혈중 스타이렌을 설명하는 유의한 변수였으며 (회귀계수 0.490) ($p<0.01$) 독립변수들의 설명력은 49.1% ($p<0.01$)였다.

공기중 폭로농도와 높은 상관을 보이면서 폭로농도에 대하여 가장 신뢰할 만한 biological monitor이며 기존의 장비로도 분석이 가능한 대사산물로 많은 연구에서 요즘 MA와 PGA를 이용하고 있다. 본 연구에서도 MA와 PGA를 분석하여 취급사업장에 따라 폭로 근로자의 성별, 음주습관, 흡연습관, BMI 등 개인적인 특성을 중심으로 대사산물이 폭로농도에 어떠한 영향을 주는지 파악하여 우리나라 근로자에게 적용할 수 있는 대사산물과 그의 농도를 제시하고자 하였다.

인체내로 흡수된 스타이렌이 대사되어 요로 배설

될 때 가장 많은 양으로 대사되는 mandelic acid (MA)는 100ppm의 고농도 폭로시 약 57%가 대사된다(Guillemain과 Bauer, 1979). TLV 50ppm에 직업적으로 폭로된 근로자에서는 MA가 580-900mg/g cre정도로 배설된다고 보고하고 있다(Ikeda et al., 1982; Ong et al., 1994). 본 연구결과는 629mg/g cre로 ACGIH의 허용기준인 800mg/g cre보다 낮았다. 이는 인종, 기후, 작업량, 음주습관 등의 차이에 기인한 것으로 생각된다.

스타이렌의 반감기는 인종에 따른 체지방, 기후, 폭로농도, 음주습관 등의 차이에 크게 영향을 받으므로(Chen et al., 1994) 앞으로의 연구에서 체지방과 작업장내의 온열조건에 관한 고려가 있어야 할 것으로 생각된다.

환경폭로농도와 작업후 MAcre농도와의 상관관계는 Ikeda et al. (1982)은 0.86, Elia et al. (1980)은 0.74, Ong et al. (1994)은 0.83으로 대부분 연구에서 매우 높았으며, 본 연구에서도 0.579로 비교적 높은 상관을 보였다.

여러 연구(Ikeda et al., (1982); Bartolucci et al., (1987); De Rosa et al., (1993); Ong et al., (1994))에서 폭로농도와의 상관성은 MA가 PGA보다 높거나 비슷하였다. 본 연구에서는 PGA가 MA에 비하여 상관성이 다소 높게 나타났는데 그 이유는 PGA가 MA보다 반감기가 길기 때문에 최고농도가 되는 시점이 MA와는 다른 양상으로 나타남을 알 수 있으며, 동서양인 간에서도 최고농도의 시점 또한 다르게 나타난다는 것을 알 수 있다. 그러므로 작업시작 시각, 교대제, 폭로농도, 조사대상자의 성별, 음주패턴, 작업강도 등의 차이로 추측되므로 앞으로 연구가 더욱 필요하다고 하겠다.

PGAcne를 종속변수로 하고 환경폭로농도를 독립변수로 한 회귀분석에서 나타난 폭로농도의 예측치는 Ikeda et al. (1982)이 100ppm에 폭로 후 채뇨한 시료에서 435mg/l, Imbriani et al. (1985)은 510mg/l를 예측하였다. 또한 Ong et al. (1994)은 50ppm 폭로시 작업후 272mg/l를 예측하여 ACGIH에서 정한 250mg/g cre보다 약간 높았다. 본 연구에서는 50ppm 폭로시 302mg/g cre로 다른 연구와 ACGIH(1993-1994)에 비하여 다소 높은 농도를 보였다.

스타이렌에 폭로된 후 요의 대사산물의 약 90%는

MA와 PGA로 배출되므로 이 둘의 합은 폭로농도를 예측하는 데 매우 유용한 자료로 활용될 수 있으며 (Droz와 Guillemain, 1983; Franchini 등, 1983; Ong 등, 1994) 폭로농도와의 상관성도 0.8이상으로 보고하였다(Ong et al., 1994; Ikeda et al., 1982; Gobba et al., 1993). 한편 Chen et al. (1994)은 작업 후의 MA와 PGA 각각은 MA+PGA보다 폭로농도에 대한 상관성이 더 높은 것으로 보고하였다. 본 연구에서도 상관계수가 PGA 0.703으로 MA+PGA 0.653보다 다소 높은 상관성을 보였다. 또한 Bartolucci et al. (1986)은 MA+PGA는 개인간의 대사율이 클 때, 또 작업장 내의 환경농도의 변화가 심할 때 상관성이 높다고 보고하고 있다.

PGA가 MA보다 반감기가 길기 때문에 다음날 아침의 MA/PGA는 작업 후의 비와 아주 달라 폭로양상을 아는데 도움이 되며(Guillemain과 Berode, 1988) 높은 농도의 폭로에서 이 비가 증가하는 것으로 보고하였다(Ohtsuji와 Ikeda, 1970; Elia et al., 1980; L f et al., 1986). Ikeda et al. (1982)은 이 비가 5ppm 폭로시 2.51, 50ppm 폭로시 3.80, 무한대 폭로시 3.37로 보고하여 본 연구와 비슷하였다.

ACGIH에서는 요중 대사산물의 보정을 creatinine으로 하는 것을 기준으로 정하고 있지만 본 연구에서는 보정방법간의 상관성을 규명하였다. 이는 어떤 보정방법을 사용하느냐 하는 문제에서 가장 중요하게 고려해야 할 사항이 폭로의 대표성이지만 경제성, 분석시간의 단축 등도 염두에 두어야 하므로 이들을 비교 분석하였다. 그 결과 creatinine으로 보정한 대사산물과 보정하지 않은 대사산물, creatinine과 비중으로 보정한 것이 모두 $r=0.95$ 이상의 높은 상관을 보이고 있어 보정하지 않은 경우와 비중으로 보정한 경우에도 creatinine으로 보정한 것의 대안으로 사용할 수 있음을 보여주고 있다.

스타이렌폭로시 유전적 요인, 인종, 기후 등에 의해 생물학적 폭로지표의 농도에 차이가 있다고 보고(Chen et al., 1994) 한 바 외국인 비폭로자의 reference value를 그대로 적용하는데는 무리가 있어 우리나라 사람을 대상으로 한 reference value에 대한 연구가 이루어져 폭로근로자의 생물학적 감시에 참고가 되어야 할 것으로 생각되며, 뿐만 아니라 영세한 스타이렌취급 사업장에 환기장치의 설비 등

폭로를 줄일 수 있는 시설에 대한 재정지원이 시급히 요청되며 또한 이러한 작업장 근로자에 대한 폭로농도 뿐만 아니라 지속적인 biological monitoring이 이루어져야 할 것으로 생각된다.

V. 요 약

본 연구는 사업장 근로자의 스타이렌 폭로수준과 이에 따른 biological monitoring 농도의 변화를 알기 위하여 시도되었다.

조사대상자는 FRP공장, 합침작업공장, 피막도포 작업공장에 종사하는 남자근로자 64명과 여자근로자 44명이며 포집 및 분석기간은 1995년 6월 15일부터 9월 30일까지 였다.

일반적 특성중 연령, 성별, 근무경력, 음주량, 흡연량은 설문지를 이용하였고 신장과 체중은 개인건강기록표를, 스타이렌 환경폭로농도를 알기 위하여는 확산형 포집기를 사용하였으며, 생물학적 감시물질의 폭로수준을 알기 위하여 혈액과 소변을 채취하여 혈중 스타이렌, 요증 mandelic acid(MA)와 phenylglyoxylic acid(PGA)을 분석하였다.

평균폭로농도는 21.0ppm으로 저농도였으며 사업장별로는 선박관련업체가, 작업방법으로는 적층작업이, 작업형태는 주작업에서 가장 높은 폭로를 보였으며 대상자 중 11%가 허용기준 이상으로 폭로되었다.

환경폭로수준과 혈중 스타이렌의 상관성은 0.620이었고 creatinine으로 보정한 phenylglyoxylic acid와는 0.702로 가장 높은 상관성을 보였다. 혈중 스타이렌과 요증 대사산물의 상관관계는 MA+PGA에서 가장 높은 상관성을 보였다.

생물학적 대사산물의 변화를 설명하는 독립변수들 중 환경폭로농도가 가장 중요하였으며 특히 MA와 MA+PGA에서는 성별 역시 중요한 변수였다. 생물학적 대사산물에 대한 독립변수의 설명력은 모두 31% 이상이었으며 그중 혈중 스타이렌은 49.1%로 가장 높았다.

요증 대사산물을 보정여부에 따른 상관성을 본 결과 모두 0.95이상을 보였다.

이상을 종합한 바 스타이렌 취급작업장의 공기중 농도를 측정할 때 확산포집기로도 사용할 수 있으며, 요의 생물학적 지표에서는 비중으로 보정한 경우가 creatinine으로 보정한 것의 대안으로 사용할

수 있고 또한 요증 MA 및 PGA를 이용하여 폭로 근로자의 폭로농도를 예측할 수 있으므로 이를 스타이렌 취급근로자에 적극적인 활용이 필요한 것으로 제시할 수 있다.

REFERENCES

- 노동부: 근로자 특수건강진단방법 및 직업병 관리기준, 노동부, 1989.
- 노동부: 작업환경 측정방법: 노동부고시 제 91-21 유해 물질의 허용농도, 노동부, 1991.
- 박미진, 윤충식, 백남원: 확산포집기를 이용한 공기중 유기용제 포집에 관한 연구. 한국산업위생학회지 1994; 4(2): 208-223.
- 백남원: 산업위생학개론. 신광출판사, 1995; 58.
- 안규동, 연유용, 이병국: 확산형 포집기와 활성탄관을 이용한 공기혼합 유기용제 측정에 관한 연구. 한국산업위생학회지 1994; 4(2): 127-136.
- 이세훈: 스타이렌 투여시 생물학적 폭로지표로서의 요증 대사산물과 간기능평가. 카톨릭대학의학부 논문집 1986; 39(2): 539-549.
- 특수건강진단기술협의회, 작업환경측정기술협의회: 유기용제 건강진단의 길잡이, 작업환경측정기술협의회, 1995; 158.
- American Conference of Governmental Industrial Hygienists(ACGIH): Threshold Limit Values for Chemical Substances and Physical Agent and Biological Exposure Indices. Cincinnati, Ohio, 1993-1994.
- American Conference of Governmental Industrial Hygienists(ACGIH): Documentation of Threshold Limit Values and Biological Exposure Indices. 5th Ed., 1986.
- Apostoli P, Brugnone F, Perbellini L, Cocheo V, Bellomo ML, Silvestri R. Occupational styrene exposure environmental and biological monitoring. Am J Ind Med 1983; 4: 741-754.
- Bardodej Z, Bardodejova E. Biotransformation of ethyl benzene, and alpha-methyl styrene in man. Am Ind Hyg Assoc J 1970; 31: 206-209.
- Bartolucci GB, De Rose E, Gori GP, Corona PC, Perbellini L, Brugnone F. Occupational exposure to low styrene levels. Appl Ind Hyg 1986; 1: 125-131.
- Chen YS, Chua SC, Lee BL, Ong HY, Jeyaratnam J, Ong CN. Kinetics of styrene urinary metabolites: a study in a low-level occupational exposure setting in Singapore. Int Arch Occup Environ Health 1994; 65: 319-323.
- De Rosa E, Cellini M, Sessa G, Saletti C, Rausa G, Marcuzzo G, Bartolucci GB. Biological monitoring of

- workers exposed to styrene and acetone. *Int Arch Occup Environ Health* 1993; 65: 107-110.
- Droz PO, Guillemin MP. Human styrene exposure. V. Development of a model for biological monitoring. *Int Arch Occup Health* 1983; 53: 19-36.
- Dutkiewicz T, Tyras H. Skin absorption of toluene, styrene and xylene by man. *Bri J Med* 1968; 25: 243.
- Elia VJ, Anderson LA, MacDonald TJ, Carson A, Buncher CR, Brooks SM. Determination of urinary mandelic and phenylglyoxylic acid in styrene exposed workers and a control population. *Am Ind Hyg Assoc J* 1980; 41: 922.
- Franchini I, Angiolini A, Arcari C, Falzoi M, Ferrai C, Ferri F, Lucertini S, Mutti A. Mandelic acid and phenylglyoxylic acid excretion in workers exposed to styrene under model condition. *Dev Sci Pract Toxicol* 1983; 11: 567-570.
- Gobba F, Galassi C, Ghittori S, Imbriani M, Pugliese F, Cavalleri A. Urinary styrene in the biological monitoring of styrene exposure. *Scand J Work Environ Health* 1993; 19: 175-182.
- Guillemin MP, Bauer D. Human exposure to styrene; Elimination kinetics of urinary mandelic and phenylglyoxylic acid after single experimental exposure. *Int Arch Occup Environ Health* 1979; 44: 249-263.
- Guillemin MP, Berode M. Biological monitoring of styrene; A review. *Am Ind Hyg Assoc J* 1988; 49(10): 497-505.
- Ikeda M, Koizumi A, Miyasaka M, Watanabe T. Styrene exposure and biologic monitoring in FRP boat production plants. *Int Arch Occup Environ Health* 1982; 49: 325-330.
- Imbriani M, Ghittori M, Pezagno P, Capodaglio E. Toluene and styrene in urine as biological exposure indices. *Ann Con Ind Hyg* 1985; 12: 351-355.
- International Labour Office Geneva: Encyclopaedia of occupational health and safety. 3th Ed.. International Labour Office, Geneva, 1983: 2113-2114.
- Karbowski RJ, Braun WH. Quantitative determina-
tion of styrene in biological samples and expired air by gas chromatography-mass spectrometer. *J Chromatog* 1978; 160: 140-145.
- Korpela M, Thahti H. The effect of selected organic solvents on intact human red cell membrane acetylcholinesterase in vivo. *Toxicol Appl Pharmacol* 1986; 85: 257-262.
- L f A, Lundgren E, Nydahl EM, Nordqvist MB. Biological monitoring of styrene metabolites in blood. *Scand J Work Environ Health* 1986; 12: 70-74.
- Ohtsuji H, Ikeda M. A rapid calorimetric method for the determination of phenylglyoxylic and mandelic acid; Its application to the urinalysis of workers exposed to styrene vapor. *Br J Ind Med* 1970; 27: 150-154.
- Ong CN, Shi CY, Chia SE, Chua SC, Ong HY, Lee BL, Ng TP, Teramoto K. Biological monitoring of exposure to low concentrations of styrene. *Am J Ind Med* 1994; 25: 719-730.
- Occupational Safety and Health Administration (OSHA). Occupational Safety and Health Administration Subscription Service Volume VI-OSHA Technical Manual. 1990.
- Pfaffli P, Saamanen A. The occupational scene of styrene. In Sorsa M, Pelonen K, Vainio H, Hemminki K(ed.), *Health Hazard of Butadiene and Styrene*. International Agency for Research on Cancer(IARC). IARC Scientific Publications, Lyon, 1993; 127: 15-26.
- Pierce CH, Tozer TN. Styrene in adipose tissue of nonoccupationally exposed person. *Environ Res* 1992; 58: 230-235.
- Tossavainen A. Styrene use and occupational exposure in the plastics industry. *Scand J Work Environ Health* 1978; 4(Suppl 2): 7-13.
- Wolff MS. Evidence for existence in human tissue of monomers for plastics and rubber manufacture. *Environ Health Perspect* 1976; 17: 183-187.
- World Health Organization. Environmental health criteria 26: Styrene. Geneva, World Health Organization, 1983.