

제 목	국 문	고농도 수은 노출자의 환경 및 생물학적 모니터링			
	영 문	Environmental and Biological Monitoring of Highly Mercury Exposed Worker			
저 자 및 소 속	국 문	윤충식 · 최인자* · 강태선* · 임상혁* 대구가톨릭대학교 산업보건학과, 원진노동환경건강연구소*			
	영 문	ChungSik Yoon · InJa Choi* · TaeSun Kang* · ShangHyuk Yim* Catholic University of Taegu, Institute for Occupational Health and Environmental Health*			
분 야	산업 및 환경위생	발 표 자	윤충식	발표 형식	포스트
진행 상황	연구완료(○), 연구중( ) → 완료 예정 시기 :    년    월				
<p><b>1. 연구목적</b></p> <p>수은은 주로 증기 상태로 흡입하여 체내로 들어오며 수은을 마셨을 때 일부가 장관으로 흡수되기도 하며 피부를 통해 들어올수도 있다. 무기 수은의 흡입으로 인한 급성독성은 주로 고농도의 수은증기를 흡입하였을 때 일어나며 주 증상은 화학성 폐렴의 증상이나 설사, 신장의 기능 장애 등이 올 수 있다. 무기수은에 의한 급성 및 아급성 증상은 치은염, 구내염, 구토, 복통, 설사, 신경장애 등이 있다. 무기수은의 만성중독 초기에는 흥분, 기분의 변화와 같은 과민증상이 나타나고, 이어서 손가락의 떨림이 나타난다. 손가락의 떨림은 만성중독 특유의 증상이다. 다음으로 나타나는 것은 글씨를 쓰거나 음식을 먹거나 걸어다니는 것과 같은 협동운동에 심한 장애가 나타난다.</p> <p>이 논문의 목적은 고농도 금속수은에 노출된 근로자의 공기중 농도와 이들의 혈중 및 뇨중 수은이 노출 중단 후에 시간의 경과와 착화합물 시약 처리후 어떻게 감소되는가를 파악하는 데 있다.</p> <p><b>2. 연구방법</b></p> <p>폐슬러지로부터 수은을 회수하기 위한 작업장에서 일하는 근로자들이 급성 수은중독이 의심되었다. 따라서 이들이 일한 작업장의 실내 및 실외에서 시료를 채취하였다.</p>					

공기중 시료채취 및 분석은 미국국립직업안전보건연구소(National Institute for Occupational Safety and Health; NIOSH)의 시험법 'NIOSH 6009 방법'에 의거하였다. Hopcalite 흡착 튜브(SK C Ca # 226-17-1A)를 저유량 공기시료채취펌프(Gillian Model LFS-113DC, Sensidyne, USA)에 연결하여 약 0.2 L/min로 세시간 정도 채취하였다. 모든 펌프는 시료채취전후에 기기보정하였다. 채취된 시료는 재증류 질산(High Purity Grade, Aldrich Chemical Company Inc., USA)과 염산(Acros, USA)을 넣어 1시간동안 추출한 후 3차 증류수(Milli-Q<sup>TM</sup>, Millipore Corp., USA)로 희석하였으며 냉각증기원자흡광도법(Cold Vapor Atomic Absorption Spectroscopy; CVAAS)로 염화주석(Aldrich Chemical Company Inc., USA)을 환원제로 하여 253.7 nm에서 분석하였다.

근로자의 혈액 및 뇨는 근로자가 병원에 입원하면서 모니터링하기 시작하였다. 표 1에 각 작업자의 혈중 시료와 뇨중 시료수를 표시하였다. 각 작업자의 병원내원시기와 작업중단시기의 차이로 인하여 노출 후 중단기간은 작업자간 차이가 있었다. 일시뇨는 내원초기 4-5일간 수집한 것이고 그 이후는 24시간 뇨를 받았다.

뇨 및 혈액의 전처리는 마이크로웨이브오븐(Mars-5, CEM, USA)으로 전처리하였다. 전처리 방법은 미국환경보호청(EPA)에서 침전물, 슬러지, 토양, 기름중 수은등 여러 금속을 분석하기 위해 전처리하는 방법(EPA Method 3051a)을 참조하고, 마이크로웨이브오븐제조회사에서 혈액전처리시 추천하는 방법(blood.pgm, CEM, USA)에 따랐다. 질산 10 ml을 테플론 vessel(XP-1500, CEM, USA)에 넣고 뇨나 혈액을 1.0 ml을 넣어 상온 방치한 다음 1200 W에서 압력제어 방식으로 25분동안 160 psi(210°C)까지 올렸으며 5분동안 이 조건을 유지시켰다. 전처리한 시료의 분석은 공기중 시료처럼 냉각증기원자흡광도법으로 분석하였다.

### 3. 연구결과

#### (1) 공기중 수은농도

수은 취급 근로자의 건강상태 악화로 작업이 중단된지 5일이 지났음에도 작업이 이루어졌던 장소에서 수은 농도는 주된 작업공정이었던 Ball Mill 공정과 테이블 공정이 있던 건물내의 수은 농도는 평균 0.4711 mg/m<sup>3</sup>(0.14~1.23 mg/m<sup>3</sup>)로 우리나라 노출기준인 0.05 mg/m<sup>3</sup> 훨씬 초과하고 있었고, 옥외작업이었던 수은분리기가 있던 건물밖에서의 수은 농도는 평균 0.0202 mg/m<sup>3</sup>(0.0073~0.033 mg/m<sup>3</sup>)으로 우리나라 노출기준 이하였으나 일부 시료는 미국정부산업위생전문가 협의회(American Conference of Governmental Industrial Hygienists)의 기준인 0.025 mg/m<sup>3</sup>을 초과하고 있었다. 즉, 실외라 하더라도 공장안보다 농도가 낮기는 하지만 수은증기가 지속적으로 존재한다고 판단할 수 있다. 공시료에서는 하나도 검출되지 않았다.

(2) 혈중 및 뇨중 수은 농도

생산직 근로자는 혈중 및 뇨중 수은 농도가 평균 115.16, 385.86  $\mu\text{g/L}$ 으로 간헐적으로 노출된 관리직 근로자의 혈중 및 뇨중 수은 농도인 11.92, 54.89  $\mu\text{g/L}$ 에 비해 매우 높은 수준이었다. 대조군은 전혀 수은 작업을 하지 않는 실험실 직원으로 혈중 평균 수은농도가 3.33  $\mu\text{g/L}$ 이었고, 뇨중에서는 7.34  $\mu\text{g/L}$ 이었다. 관리직은 대조군보다는 혈중 및 뇨중의 수은 농도가 높았으나 특별한 임상적 증상이 없어 지속적인 모니터링을 하지 않고 생산직 작업자 3명에 대해 향후 지속적으로 모니터링하였다.

생산직 3명 모두 노출이 중단된 후 수은이 지속적으로 감소하고 있으나 노출이 중단된 60일이 지나도 ACGIH 생물학적 노출지수 BEI(Biological Exposure Indices)인 15  $\mu\text{g/L}$ 를 초과하고 있다. 세 사람 모두 혈중 농도가 모니터링 초기에는 매우 높아서 Case 1은 노출중단 20일에 51.28  $\mu\text{g/L}$ , Case 2는 노출중단 1일만에 119.98  $\mu\text{g/L}$ , Case 3는 노출중단 5일만에 222.22  $\mu\text{g/L}$ 였다. Case 1의 혈중 수은은 일일 평균 2.72  $\mu\text{g/L}$ 씩 감소하고 있었고, Case 2는 일일 평균 2.91  $\mu\text{g/L}$ 씩 감소하였으며 Case 3인 경우 이보다 훨씬 큰 감소량을 보여 8.27  $\mu\text{g/L}$ 씩 감소하고 있다. Case 3인 경우 혈중 농도가 매우 높아서 다른 사람보다 빨리 감소하고 있다고 판단된다. 각 근로자의 혈중 농도는 노출 중단 후 경과일수와 상관성이 높아서 각각 상관계수는 -0.93, -0.95, -0.95였다.

노출이 중단된 60일이 지나도 ACGIH BEI인 35  $\mu\text{g/g}$  creatinine를 초과하고 있다. 세사람 모두 뇨 중 농도가 모니터링 초기에는 매우 높아서 24시간 뇨를 기준으로 보아서 Case 1은 노출중단 32일에 1,357  $\mu\text{g/g}$  creatinine였고 다음날에 급격히 감소하여 절반 수준으로 떨어진 다음 서서히 감소하였다. Case 2는 노출중단 16일에 396.10  $\mu\text{g/g}$  creatinine이었다가 서서히 감소하고 있고, Case 3는 노출중단 16일에 296.49  $\mu\text{g/g}$  creatinine이었다가 서서히 감소하고 있다. 즉, D-penicillamine을 투여하면 2~3일간 뇨중 수은양은 투여하지 않았을 때와 비슷하게 감소하나 그 이후부터는 뇨중 수은 농도가 높아졌다가 다시 감소한다. 즉, 뇨가 수은의 배출경로의 하나임을 고려하여 볼 때 착화합물이 체내에 들어간 후 수은과 결합하여 뇨로 배출되려면 2~3일의 시간이 걸림을 알 수 있다. 따라서 2~3일 후부터 착화합물과 결합된 수은의 배출이 촉진되어 뇨중 수은농도가 증가되는 것으로 해석할 수 있다. 각 근로자의 혈중 농도는 노출 중단후 경과일수와 상관성이 높아서 각각 상관계수는 0.86, 0.90, 0.92였다. 뇨중에서의 수은 농도는 노출 중단 후 경과일수와 상관성이 다소 떨어져 0.79, 0.75, 0.62인데 이는 D-penicillamine의 투여로 인해 뇨중 수은의 농도의 변화가 심한 것이 한 원인이 될 수 있다.

각 근로자의 혈 중 수은 농도와 뇨중 수은 농도의 노출 후 경과 일수와 상관계수를 보았을 때 상관계수가 가장 높은 것은 혈중 농도로 각 모두 상관계수가 -0.90(노출 후 기간경과에 따라 수은이 감소함으로 음의 값)이상이었다. 혈중 수은 농도와 가장 좋은 상관성을 보이는 뇨중 수은 농도는 뇨의 배출량을 크레아티닌으로 보정하였을 경우로 상관계수가 0.81~0.84이었고, 다음이 일일 뇨중 수은 배출량

으로 상관계수가 0.60~0.80이었다. 혈중 농도와 뇨중 농도의 상관성이 가장 좋지 않은 것은 뇨의 수은 배출량을 뇨 단위 부피당으로 표시하는 것이었는데 이 경우 상관계수는 0.26~0.72였다. 뇨중 수은 농도가 노출 후 경과기간과 가장 좋은 상관성을 보이는 것은 뇨중 수은농도를 크레아티닌으로 보정한 것으로 -0.78~-0.80정도였고 가장 나쁜 상관관계를 보이는 것은 뇨중 수은 농도를  $\mu\text{g/L}$ 로 표시한 것이다

#### 4. 고찰

수은이 주로 배출되는 경로는 변, 뇨, 호기, 땀, 침, 모유등이 될수 있으나 호기로 배출되는 것은 흡입량의 26 %이하로 반감기는 연구자에 따라 매우 틀려서 1 분과 18시간 이 보고되었다. 뇨로 배출되는 반감기는 40일이라고 보고되었으나 본 연구에서는 세명 모두 이보다 훨씬 짧은 11.8일, 15.8일, 18.4일이었다. 이는 체내 수은의 분포 및 배출이 개인차가 심한것과 또한 본 연구대상자는 입원기간동안 일정기간 착화합물인 D-penicillamine을 투여받아 배출이 촉진된 것으로 설명할 수 있다.

뇨중의 무기수은 농도는 장기간에 걸친 총 노출과 연관성이 있고, 혈중 농도는 단기간의 노출을 반영한다는 보고(ACGIH)가 있거니와 본 연구에서 세사람의 노출농도는 알 수 없으나 이들의 노출기간은 55일~75일정도로 매우 높은 농도에 노출되어서 아급성노출로 볼 수 있고, 혈중 수은 농도와 뇨중 수은농도가 개인별로는 노출 후 지속적으로 일정한 패턴으로 감소되고 있음을 알 수 있다. 그러나 혈중 농도와 높다고 반드시 뇨중 농도가 높은 것은 아니었다. 이는 개인에 따라 수은 산화에 관여하는 catalase, peroxidase의 차이와 표적기관이나 결합부위에 결합할 수 있는 다른 금속의 수준차에 의한 영향이 크기때문이다

ACGIH에서는 뇨중 수은의 배출양은 하루에 두 번 높아지는 diurnal 형태를 띠며 아침뇨가 점심이나 밤의 뇨를 채취할 때 뇨중 수은의 농도가 더 높다고 하고 있다. 따라서 실제로 뇨중 수은 양을 정확히 판단하려면 24시간뇨를 모아 측정하는 것이 바람직하다. 본 연구에서도 24시간뇨가 매일 변하는 것이 일정한 패턴을 따르고 있지만 일시뇨는 이런 일정한 패턴을 따르지 않는 것을 알 수 있다. 수은 취급 작업자에게서 24시간뇨를 받는 것은 제약이 따라 어렵다면 적어도 근로자의 뇨를 아침 시간대에 받는 것이 타당하다. 그러나 이렇게 해서 일단 고농도의 수은 노출 작업자를 스크린하여 정확히 판정하려면 24시간 뇨중 수은을 측정하는 것이 더 정확하다고 할 수 있다.

본 연구에서 사용한 분석방법은 수은 분석시 가장 보편적으로 받아들여지고 있는 환원증기법을 사용하였으며 정확도를 본 회수율 실험에서 95 %이상이 되었고 정밀도를 시험한 결과 통합상대표준편차가 0.033으로 매우 작아서 분석시의 오차가 매우 작음을 알 수 있다. 혈중 및 뇨중 시료의 시료채취는 모두 작업장이 아닌 병원에서 실시되었으므로 시료 채취시 주변공기나 기타인자에 의한 오염은 없었다. 대상 근로자 모두 과거 직업력을 조사해본 결과 특별히 수은에 노출된 경험이 없으므로 비직업적 노출이 없었다. 인구집단의 특성으로 볼 때 생산직 근로자 모두 같은 지역에 거주하는 사람이었으므로 개인차이는 있으나 일반적으로 같은 인구집단으로 분류할 수 있어 집단간 차이도 없다고 보여진다. 그러나 같은 수은에 노출되더라도 개인간의 동력학(kinetics)차이가 심한 것은 혈중 농도와 뇨중 농도의 차이가 심한 것으로 쉽게 알 수 있다. 추후에 이들 생산직 근로자 모두 수은 중독으로 인한 직업병인정을 받았다.