

일부 섬유호제 공장 근로자의 아크릴로니트릴에 대한 생물학적 모니터링에 관한 연구

양정선^{1,3)} · 변상훈^{2)†} · 강성규¹⁾ · 박인정¹⁾

한국산업안전공단 산업안전보건연구원¹⁾, 고려대학교 병설 보건대학²⁾, 미국국립산업안전보건연구소³⁾

Biological monitoring for acrylonitrile workers in fiber sizing agent workplaces

Jeong Sun Yang^{1,3)} · Sang Hoon Byeon^{2)†} · Seong-Kyu Kang¹⁾ · In Jeong Park¹⁾

Korea Occupational Safety and Health Agency¹⁾, Dept. of Environmental Sanitation,
College of Health Sciences, Korea University, Seoul, Korea²⁾
National Institute for Occupational Safety and Health³⁾

The purpose of this study was to investigate the level of acrylonitrile(AN) exposure in workplace air and body burden of AN as a form of hemoglobin adduct.

The mean of AN concentration of 10 workplaces was 0.24ppm(GSD 4.80) which was under TLV(2ppm). But 7% of 140 measurements and 5 of 10 workplace was over TLV.

The GM of hemoglobin adduct detected with cyanoethyl-baline(CE) in 110 biological monitoring was 1.51nmol/g globin(GSD 3.43).

The correlation coefficient between AN concentration in the workplace air and the amount of hemoglobin adduct measured by CE concentration was 0.56. And the equation showed $y = 2069.1x + 1861.2$. If 2ppm of airborne AN TLV insert to that equation, the concentration of hemoglobin

adduct detected with cyanoethylvaline is 6.0nmol/g globin and this value means biological exposure indices(BEIs) of ACGIH. 8% of workers showed over 6.0nmol/g globin.

For most of workers were exposed to AN intermittently according to their special assignment of that day, ambient monitoring for a day could not effectively represent their body burden. And it was very good compensation for ambient monitoring to evaluate each worker's cumulative exposure by biological monitoring of hemoglobin adduct detected with cyanoethylbaline.

Key Words: Biological monitoring, Acrylonitrile, Hemoglobin adduct, Cyanoethylbaline, Workplace atmosphere

I. 서 론

아크릴로니트릴은 발암성 의심물질로 분류되어 있으며, 고농도로 노출될 경우 신경독성과 간기능 이상을 나타낼 수 있다(정규철, 1995). 아크릴로니트릴 단량체는 플라스틱, 화섬사, 섬유용호제 등의 고

분자 물질을 합성하는 원료로 사용된다. 대부분 밀폐된 반응조내에서 반응이 일어나지만 작업개시 전 원료를 계량하는 작업, 반응액 체크, 포장등의 공정에서 간헐적인 노출이 일어날 수 있다. 또한 아크릴로니트릴은 피부흡수가 일어나므로 이와 같은 노출특성상 정확한 노출량 평가를

위해서는 생물학적 모니터링이 필수적이다(Tavares 등, 1996).

제조업체 작업환경 실태조사 자료 및 광공업통계조사보고서(통계청, 1999), 한국정밀화학총람(Cheical Information Service, 1998)을 통하여 국내에서 생산 및 사용되고 있는 아크릴로니트릴에 대한 자료 조사를 실시한 바 국내의 아크릴로니트릴 생산량은 연 약 30만톤으로 두 군데의 제조사에서 국내 사용처의 대부분을 공급하고 일부분은 외국으로 수출하고 있다. 아

접수일 : 2002년 3월 29일, 채택일 : 2002년 8월 25일

† 교신저자 : 변상훈(서울 성북구 정릉동 산 1번지 고려대병설보건대학 환경위생과

Tel : 02-940-2866, Fax : 02-943-5304, E-mail : bsh@korhealth.ac.kr)

크릴로니트릴의 국내사용현황을 살펴보면 접착제 제조로서 사업장수는 8개고 종사근로자수는 75명, 화섬사는 2개업체이고 근로자수는 53명, 그리고 플라스틱 (ABS, SAN, 라텍스, 폴리올)은 사업장수가 7개업체이고 종사근로자수는 375명으로 나타나고 있다. 국내의 아크릴로니트릴은 대부분 플라스틱, 화섬사 제조업체에서 소비되며 일부는 섬유용호제등 접착제 제조업체에서 소비된다. 그러나 플라스틱 생산 공장은 대부분 옥외 대형반응조와 배합조 설비로 운영되며 작업자는 실내 컨트롤 룸에서 스크린을 보며 작업이 이루어지기 때문에 사용량에 비하여 작업자가 반응 원물질에 노출되는 경우는 거의 없다. 오히려 접착제 제조공장의 경우처럼 소형 반응조에 반개방형 작업형태로 작업하는 경우 사용량은 적지만 근로자의 노출가능성은 높아진다.

아크릴로니트릴과 같은 알킬레이팅 화합물은 몸 안에 들어가면 대부분은 다른 유기용제들처럼 곧바로 배설되지만 그중 일부는 혈액속의 적혈구에 결합하여 3~6개월 동안 몸안에 남아있게 된다. 그 이유는 아크릴로니트릴이 화학적으로 우리몸의 헤모글로빈을 구성하고 있는 단백질 성분에 잘 들어 붙는 구조를 가지고 있기 때문이다. 따라서 혈액에 붙어있는 아크릴로니트릴 부가물을 정량함으로서 아크릴로니트릴 작업에 오랜기간 종사한 작업자의 누적된 노출량에 대한 정보를 알수 있다(Perez 등, 1999).

그러나 헤모글로빈의 정제, 분석방법은 매우 복잡하고 표준분석법이 확립되어 있지 않아 우리나라에서는 아직 아크릴로니트릴에 대한 생물학적 모니터링이 실시되고 있지 않다. 세계적으로도 이에 대한 자료가 많지 않아 1999년 미국 산업위생전문가협회에서는 아크릴로니트릴의 생물학적 노출기준치 설정을 위하여 아크릴로니트릴을 중점 연구과제물질로 선정하여 공표하고 학자들에게 이에 대한 연구에 집중해 줄 것을 촉구한 바 있다(Angerer 등, 1997).

따라서 이 연구의 목적은 1) 우리나라 아크릴로니트릴에 노출된 근로자의 작업

환경을 평가하고 2) 헤모글로빈 부가물 분석법을 이용하여 생물학적모니터링을 행한다음 3) 기중 아크릴로니트릴과의 상관성을 검토하여 생물학적 노출기준치 설정에 필요한 자료를 제공하며 4) 아크릴로니트릴의 노출량과 잠재적 건강영향 평가방법을 구축하는데 있다.

II. 연구대상 및 방법

1. 작업환경측정

본조사 대상 사업장에 대한 작업환경측정은 당일 아크릴로니트릴을 사용하는 공정에서 근무하는 작업자 전원을 대상으로 개인시료와 지역시료를 포집하였다.

(1) 측정방법

본조사의 시료채취와 분석은 미국국립 산업안전보건연구소(National Institute for Occupational Safety and Health, NIOSH)에서 추천하는 공정시험법 1604(1994)에 의하여 실시하였다. 즉, 앞층 100mg, 뒤층 50mg의 활성탄관이 충전된 흡착제를 개인용 펌프에 부착시켜 작업자의 호흡기 주변의 작업복 깃에 부착시켜 작업시간동안 착용하게 하였다. 개인용펌프는 미리 유속 약 0.2 LPM 정도로 조정하였고 측정후 유속을 보정하였다. 점심시간을 제외한 전 작업시간 동안 측정하였다. 오전과 오후로 나누어 시료를 포집하였고 개인당 일일 평균 노출농도는 오전, 오후의 측정 평균치를 총 측정시간으로 나누어 시간가중 평균치로 표시하였다.

(2) 시료의 분석

현장에서 이송해온 흡착튜브를 깨뜨려서 유리섬유를 제거한후 앞층 100mg과 뒤층 50mg을 각각 가스크로마토그래프 자동시료 주입용 바이알에 옮겼다. 이황화탄소에 녹인 아세톤 2% 용액을 사용하여 탈착한 후 일정량을 가스크로마토그래프에 주입하였다. 농도를 알고있는 표준용액의 피크 면적과 비교하여 시료의 농도를 산출하였다. 현장에서 가져온 공시

료와 뒤층에서 검출된 양, 탈착효율을 참고하여 분석값을 보정하였다.

시료분석에 사용한 가스크로마토그래피의 기기조건은 다음과 같다.

컬럼의 종류 : HP INNOWAX

(60m×0.32mm id×0.15 μ m film thickness)

컬럼의 온도 : 70℃

이동상 가스의 유속 : 1.3ml/min

검출기의 종류 : TSD(Thermionic

Specific Detector)

자동시료주입기 모델명 : Combi PAL

(CTC Analytics)

가스크로마토그래피 모델명 : Varian

CP3800

2. 생물학적 모니터링

아크릴로니트릴 작업자 중 본 조사의 목적을 설명하고 검진에 동의한 사람에 대하여 문진과 혈액채취를 하였다. 전체 146명의 작업자중 110명에 대하여 생물학적 모니터링을 실시하였다.

(1) 시료채취

헤모글로빈 부가물 분석을 위한 시료채취는 특별히 시료채취시간에 분석결과가 좌우되지 않으므로 작업중 또는 작업종료 후 편리한 시간에 채취하였다. 본 조사에서는 작업종료 직후 건강검진 시에 혈액과 소변을 채취하였다. 채취된 시료는 냉장보관하여 실험실로 이송하였고 실험실에 이송된 혈액은 즉시 전처리하여 안정된 형태로 보관하였다.

(2) 시료의 분석

아크릴로니트릴 노출군 약 110명의 혈액을 정밀 분석하였으며 그 결과를 남녀 흡연 및 비흡연 대조군과 비교하였다. 헤모글로빈 정제방법 및 GC/MS 분석을 위한 전처리과정은 양정선 등(2000)의 방법을 따랐다. 헤모글로빈 부가물 분석을 위한 가스크로마토그래피 조건은 다음과 같았다.

컬럼의 종류 : HP 5MS

(30m×0.25mm id×0.25 μ m film thickness)

컬럼의 온도 : 100℃ (1분), 30℃/분으로

295℃까지 승온
질량분석기 모델명 : HP 5973
가스크로마토그래피 모델명 : HP 6890
분석모드 : SIM(m/e=308, 350, 367, 396)

III. 연구결과

1. 작업환경측정결과

10개 아크릴로니트릴 사업장 작업자 146명의 작업환경측정 결과 기하평균 0.24ppm(기하표준편차 4.80)으로 노출기준치 2ppm에는 미달하였다. 그러나 조사 대상 사업장 10개소 중 5개 사업장에서 배합 및 일부 반응공정에서 기준치를 초과하는 수치가 검출되었다. 표1에 본조사 대상 10개 사업장의 작업장별 작업환경측정결과를 나타내었다. 1~8번 사업장은 8개 접착제 제조사업장에 대한 결과이고 9번은 화섬사 제조사업장, 10번은 섬유사업장에 대한 결과이다.

표2는 작업공정별 작업환경측정 결과이다. 배합작업에서 0.88ppm(기하표준편차

3.21)으로 가장 높은 평균 농도를 나타냈고, 반응공정에서도 비교적 높은 0.39ppm(기하표준편차 3.79)으로 나타냈다. 포장 공정 및 실험실에서는 각각 0.14ppm(기하표준편차 4.18), 0.09ppm(기하표준편차 5.72) 비교적 낮은 농도가 검출되었으며, 섬유업체의 사이징공정에서는 아주 낮은 농도가 검출되었다.

2. 생물학적모니터링 결과

10개 아크릴로니트릴 사업장 작업자 중 생물학적모니터링에 참가한 110명에 대한 생물학적모니터링 결과 시아노에틸발린 형태로 검출한 헤모글로빈 부가물의 양은 기하평균 1.51nmol/g globin(기하표준편차 3.43)이었다. 아직 헤모글로빈 부가물로 검출한 아크릴로니트릴에 대한 생물학적 노출기준치는 설정되어 있지 않다(ACHIH, 1999; MAK and BAT, 1996). 그러나 이 수치는 아크릴로니트릴에 직업적으로 노출되지 않은 남자 흡연대조군의 평균치 0.28nmol/g globin(기하표준편차 1.45), 비흡연 남자 대조군의 평균치

0.04nmol/g globin(기하표준편차 1.43)에 비하여 5배이상 높은 수치이다. 표3에 본조사 대상 10개 사업장의 작업장별 생물학적모니터링 결과를 나타내었다. 1~8번 사업장은 8개 접착제 제조 사업장에 대한 결과이고 9번은 화섬사 제조 사업장, 10번은 섬유사업장에 대한 결과이다. C1은 남자흡연 대조군, C2는 남자 비흡연 대조군, C3는 여자 대조군이다.

표4는 작업공정별 생물학적모니터링 결과이다. 작업환경측정 결과와 마찬가지로 배합작업에서 10.48nmol/g globin(기하표준편차 1.54)으로 가장 높은 평균농도를 나타냈고, 반응공정에서도 비교적 높은 2.65nmol/g globin(기하표준편차 2.38)으로 나타났다. 포장공정 및 공무, 실험실 근무자의 경우 각각 1.59nmol/g globin(기하표준편차 2.31), 1.07nmol/g globin(기하표준편차 2.08), 0.74nmol/g globin(기하표준편차 4.67)로 다른 공정에 비하여 비교적 낮은 농도를 보였으며, 섬유업체의 사이징 공정은 0.21nmol/g globin(기하표준편차 2.32)로 흡연남자 대조군의 평균농도인 0.28nmol/g globin 보다 낮았다.

Table 1. Acrylonitrile concentrations for several workplaces

Classification	Company	GM(ppm)	GSD	No.	Exceeded No. to TLV	Exceeded % to TLV
Adhesive	1	0.10	3.15	14	-	
	2	0.09	5.91	9	-	
	3	0.13	2.8	10	-	
	4	0.06	5.17	9	-	
	5	0.47	4.54	9	2.	22
	6	0.18	2.72	19	1	5
	7	0.53	4.39	25	3	12
	8	0.50	4.95	20	3	15
Fiber manuf.	9	0.42	3.26	28	2	7
Fiber processing	10	0.01	1.89	3	-	
Total		0.24	4.80	146	11	7

Table 2. Acrylonitrile concentrations for processing

Working process	GM(ppm)	GSD	No.	Exceeded No. to TLV	Exceeded % to TLV
Reaction	0.39	3.76	69	5	7
Mixing	0.88	3.21	14	4	29
Packaging	0.14	4.18	37	1	3
Lab	0.09	5.72	14	1	7
Factory	0.10	2.73	9	-	
Sizing	0.01	1.88	3	-	
Total	0.24	4.80	146	11	7

Table 3. Biological monitoring for acrylonitrile in several workplaces

Clasification	Workplaces	GM(nmol/g globin)	GSD	No.
Adhesive	1	0.95	1.80	9
	2	1.81	1.41	5
	3	0.34	3.18	5
	4	1.30	1.79	3
	5	2.38	1.73	5
	6	1.82	1.76	13
	7	2.53	14.05	10
	8	2.88	4.03	9
Fiber manuf.	9	1.99	1.84	22
Fiber processing	10	0.21	2.32	10
Total		1.51	3.43	110
Contrast group	Smoking men(C1)	0.28	1.45	38
	Non-smoking men(C2)	0.04	1.23	28
	Women(C3)	0.05	1.43	25

Table 4. Biological monitoring for acrylonitrile on processing

Clasification	Processing	GM(nmol/g globin)	GSD	No.
Exposure group	Reaction	2.65	2.38	47
	Mixing	10.48	1.54	3
	Packaging	1.59	2.31	26
	Lab	0.74	4.67	13
	Factory	1.07	2.08	11
	Sizing	0.21	2.32	10
	Total	1.51	3.43	110
Control group	Smoking men(C1)	0.28	1.45	38
	Non-Smoking men(C2)	0.04	1.23	28
	Women(C3)	0.05	1.43	25

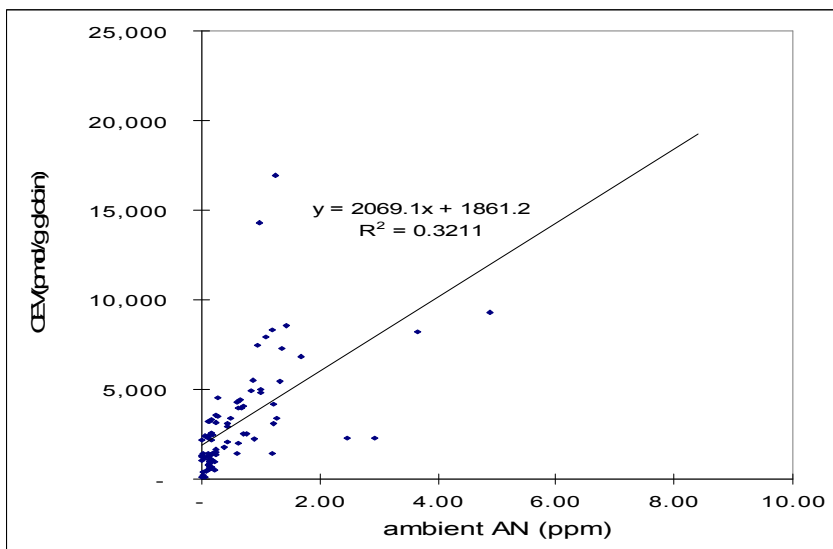


Fig. 1. Correlation for acrylonitrile in air and hemoglobin adduct cyanoethylevaline concentration

IV. 고 찰

아크릴로니트릴 모노머는 일반적으로 원료배합-중합-포장 공정을 거쳐 아크릴로니트릴 폴리머 형태로 생산된다. 이 과정에서 대부분의 아크릴로니트릴은 스틸렌, 아크릴산 등 다른 모노머와 용제등과 함께 반응조에 투입된다. 반응조에 투입되기전 모노머 등 원료들은 배합조에 일차 일정비율로 저장된 후 투입되거나 저장고에서 바로 반응조로 투입되기도 한다. 플라스틱, 화섬사 등 대부분의 대규모 사업장에서는 이들 공정이 대부분 밀폐된 라인을 통해서 콘트롤룸의 통제에 의해 이루어지나 일부 소형작업장에서는 드럼통에 호스를 연결해 펌프로 반응조까지 퍼 올리는 경우도 있다. 이러한 작업은 대개 아침 일찍 반응준비를 위하여 원재료를 배합하는 과정에서 이루어지는데 이때 순간적으로 과폭로가 일어나게된다.

10개 아크릴로니트릴 사업장 작업자 146명의 작업환경측정결과 기하평균 0.24 ppm(기하평균 4.80)으로 노출기준치 2 ppm에는 미달하였다. 그러나 조사대상 사업장 10개소 중 5개 사업장에서 배합 및 일부 반응공정에서 기준치를 초과하는 수치가 검출되었다. 대부분의 반응조에서의 반응공정은 밀폐, 고압반응으로 반응 공정에서 원료물질에 고농도로 노출되는 경우는 드물다. 또한 반응이 종료된 후의 완제품(폴리머)을 포장하는 공정에서도 미반응 모노머가 잔류하는 경우는 드물므로 포장공정에서 고농도로 노출될 가능성은 거의 없었다.

혈액중 헤모글로빈 부가물 검사에 대하여는 아직까지 기준치가 설정되어 있지 않으며, 부가물의 수치가 높은 것은 아크릴로니트릴에 그만큼 많이 노출되었다는 것을 의미한다. 그러나 부가물 수치가 높다고 해서 곧바로 건강장해를 유발할 수 있다는 뜻은 아니다. 아크릴로니트릴 부가물은 일반인(대조군)에게서도 소량 검출되며 담배를 오래 동안 많이 피운 사람에게서는 비교적 많은 양이 검출된다(Thier 등, 2000).

본 조사에서는 대조군으로 한국산업안

전공단에 근무하고있는 회사원 91명의 혈액시료를 분석하여 그 결과를 비교하였다. 91명 중 흡연남자가 38명, 비흡연남자가 28명, 여자가 25명 이었다. 대조군의 평균치는 흡연남자의 경우 0.28nmol/g globin(기하표준편차 1.45), 비흡연남자의 경우 0.04nmol/g globin(기하표준편차 1.23), 여자대조군의 경우 0.05nmol/g globin(기하표준편차 1.43)이었다.

배합부서 작업자들의 경우 작업환경측정 결과뿐만 아니라 생물학적모니터링 결과에서도 다른 부서에 비하여 높은 수치를 보이고 있다. 따라서 배합작업에 근무하는 작업자들은 작업도중 유기용제용 보호구 착용을 철저히 하여 아크릴로니트릴을 비롯한 유기용제를 흡입하지 않도록 해야한다.

아크릴로니트릴의 작업환경 중 농도와 생물학적모니터링 결과 시아노에틸발린의 형태로 검출한 헤모글로빈 부가물의 농도와는 상관계수 0.56의 상관성이 있었다. 그림 1에 환경농도와 생물학적모니터링 결과와의 상관성을 표시하였다.

이 상관식에 기중 아크릴로니트릴 기준치인 2ppm을 대입하면 시아노에틸발린으로 산출한 헤모글로빈 부가물 농도는 6.0nmol/g globin이 된다. 이것은 곧 미국산업위생학회(ACGIH)가 산출하는 방식의 생물학적노출기준치가 된다.

이와 같이 산출한 생물학적 노출기준치를 본 조사대상자에게 적용해 보면 전체 110명의 생물학적모니터링 대상자중 6.0nmol/g globin을 초과하는 수치를 나타낸 경우는 9명으로 전체 대상자중 8%에 해당된다. 이들은 대부분 배합작업에 종사하는 작업자들로 작업환경측정결과와 마찬가지로 배합부서의 작업자들이 비교적 높은 농도의 아크릴로니트릴에 노출되고 있는 것으로 나타났다.

아크릴로니트릴의 노출 형태는 대부분 간헐적, 단기간의 노출 형태로 나타나므로 작업환경중의 농도는 조사당일에 이루어진 특정 작업의 횟수에 따라 크게 변화된다. 그러므로 간헐적 노출에 의해 일정기간 체내에 축적된 헤모글로빈 부가물의 농도를 측정함으로써 보다 직접적인 아크

릴로니트릴의 노출 지표로서 사용될 수 있을것으로 생각된다.

단 본 연구의 제한점은 아크릴로니트릴 헤모글로빈 부가물의 농도와 건강장애의 지표들과의 상관관계에 관한 연구가 추가적으로 필요하며, 헤모글로빈 부가물 분석방법이 매우 정교하고 복잡한 과정을 거치나 표준시료가 부재로 정도관리가 매우 어렵다는 점이다.

V. 결 론

일부 섬유용 호제 공장 근로자에 대한 아크릴로니트릴 노출평가 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 10개 작업장의 기중 아크릴로니트릴 평균치는 0.24ppm(기하표준편차 4.80)으로 기준치인 2ppm에는 크게 미달하였다. 그러나 전체 측정수 140 개 중 7%인 11개 측정수에서 노출기준치가 초과되어 검출된 사례가 있었고 조사대상 10개 사업장 중 5개 사업장에서 기준치에 초과되어 검출되는 경우가 있었다.

2. 생물학적모니터링에 참가한 110명에 대한 생물학적모니터링 결과 시아노에틸발린 형태로 검출한 헤모글로빈 부가물의 양은 기하평균 1.51nmol/g globin(기하표준편차 3.43)이었다.

3. 아크릴로니트릴의 작업환경중 농도와 생물학적모니터링 결과 시아노에틸발린의 형태로 검출한 헤모글로빈 부가물의 농도와는 상관성이 있었다($y = 2069.1x + 1861.2$, 상관계수 0.56). 이 상관식에 기중 아크릴로니트릴 기준치인 2ppm을 대입하면 시아노에틸발린으로 산출한 헤모글로빈 부가물 농도는 6.0nmol/g globin이며, 이 수치는 미국산업위생전문가협회(ACGIH)가 산출하는 방식의 생물학적노출기준치가 된다.

본 연구 결과 기중 아크릴로니트릴 평균치는 기준치에 미달하였지만 전체 측정시료의 7%는 노출기준을 초과하였고 조사대상 사업장의 반 이상이 기준치에 초과되는 시료가 검출되어 앞으로 지속적인 관리가 필요한 것으로 생각된다.

REFERENCES

- 광공업통계조사 보고서. 통계청 1999.
- 양정선, 강성규, 박인정. 유해물질 노출 근로자의 생물학적 모니터링에 관한 연구(I) 2000
- 정규철. 산업중독편람. 신광출판사 1995.
- 한국정밀화학총람. Chemical Information Service 1998.
- Angerer J, Schaller KH. Analysis of Hazardous Substances in Biological Materials. VCH 1997.
- NIOSH Manual of Analytical Methods. 4th ed. 1994.
- List of MAK and BAT Values. Commission for the Investigation of Health Hazards of Chemical Compounds in the Work Area. DFG 1996.
- Perez HL, Cheong HK, Yang JS, Osterman-Golkar O. Simultaneous analysis of hemoglobin adducts of acrylamide and glycidamide by gas chromatography-mass spectrometry, Analytical Biochemistry 1999;59:68
- Tavares R, Borba H, Monteiro M, Proenca MJ, Lynce N et al.. Monitoring of exposure to acrylonitrile by determination of N-(2-cyanoethyl) valine at the N-terminal position of hamoglobin, Carcinogenesis 1996;17(12):2655-2660
- Thier R, Lewalter J, Bolt HM.. Species differences in acrylonitrile metabolism and toxicity between experimental animals and humans based on observations in human accidental poisonings, Arch Toxicol 2000;74(4-5): 184-189
- Threshold Limit Values for chemical substances and physical agents, Biological Exposure Indices, ACGIH, 1999.