

스티렌 제조공장 대정비 작업 근로자의
에틸벤젠 노출과 요증 대사산물 배설과의 관계

연세대학교 보건대학원

산업보건학과

여진희

스티렌 제조공장 대정비 작업 근로자의
에틸벤젠 노출과 요중 대사산물 배설과의 관계

지도 노 재 훈 교수

이 논문을 보건학 석사학위 논문으로 제출함




2011년 06월

연세대학교 보건대학원

산업보건학과

여 진 희

여진희의 보건학 석사학위 논문을 인준함

심사위원 노재훈 
심사위원 하봉석 
심사위원 김치연 

연세대학교 보건대학원

2011년 6월 일

감사의 말씀

대학원 생활은 너무도 빠르게 지나가버린 시간이었습니다. 졸업을 앞두고 서야 좀 더 열심히 하지 못한 뒤늦은 후회가 남았지만 2년 6개월이라는 길고도 짧은 시간 동안 큰 은혜와 지혜를 채우게 되었습니다.

많이 부족한 제자를 항상 따뜻하게 보듬어 주시고 격려를 아끼지 않으셨던 든든한 아버지वाद 같은 존경하는 노재훈 교수님께 감사드립니다. 진심 어린 충고와 격려의 당근과 채찍으로 늘 저를 긴장하게 해주셨던 원종욱 교수님과 많은 시행착오에도 격려를 아끼지 않으신 차봉석 교수님께 감사드립니다. 마지막으로 산업 위생인으로서 저의 멘토이자 스승이신 김치년 교수님께도 깊은 감사를 드립니다.

제자리에 안주하지 않고 늘 공부하도록 저를 이끌어주신 이송권 교수님, 심상효 교수님, 조호동 선배님, 그리고 저의 사수이자 정신적인 지주이신 김지영 선배님께 감사드립니다.

뒤늦게 시작한 연구소 생활에 외롭지 않게 언제나 따뜻하게 품어주신 고옥재 선생님과 항상 조언을 아끼지 않으신 이신영 선생님께 감사의 말을 전하고 싶습니다. 이 논문의 시작부터 늘 함께 고민하고 걱정해 주며 힘이 되어준 이희명 선생님, 하루하루 지치고 힘들 때마다 활력을 불어준 이승민 선생님 고맙다는 말 전하고 싶습니다. 바쁜 일정에도 분석 장비를 내어 주시고 많은 도움주신 박형성 선생님 고맙다는 말을 전하고 싶습니다.

힘들고 외로울 때 늘 달려갈 수 있는 한결같은 나의 친구들 진경, 현아, 희정, 은미, 영진, 혜영 그리고 호연언니에게도 고맙다는 말 전하고 싶습니다.

못난 동생을 잘난 동생이라 믿어주는 든든한 지원자인 언니와 형부께 감사드리고, 큰 관심 가져주지 못 했지만 제자리에서 열심히 전진 중인 사랑하는 동생 민기와 삶의 활력소이자 비타민인 조카 연지에게 존재의 이유만으로 고맙다는 말 전하고 싶습니다. 마지막으로 항상 저를 믿고 응원해주신 말로는 다 표현하지 못할 만큼 사랑하고 또 존경하는 아버지, 어머니께 고개 숙여 감사드리고 다시 태어나도 부모님의 딸로 태어나고 싶단 말 전해드리고 싶습니다.

배움의 기쁨과 부족한 지식에 부끄러움을 동시에 맛본 시간이었습니다. 졸업은 끝이 아니라 또 다른 시작이라 생각합니다. 지식에 욕심내는 사람 보다는 지혜로운 사람이 되고자 항상 노력하겠습니다.

2011년 06월
여진희 올림

차 례

국문요약

I. 서 론	1
II. 연구대상 및 방법	4
1. 연구대상	4
2. 연구방법	4
III. 연구결과	7
1. 연구대상의 일반적 특성	7
2. 공기 중 에틸벤젠 농도	9
3. 공기 중 에틸벤젠과 요중 대사산물 농도의 상관성	11
4. 요중 대사산물 농도에 영향을 주는 요인	18
IV. 고 찰	20
V. 결 론	24
참고문헌	26
Abstract	30

표 차 례

Table 1. Operating condition of gas chromatograph	5
Table 2. General characteristics of study subjects	8
Table 3. Concentration of metabolites in urine by work type for after working	9
Table 4. Concentration of ethylbenzene in air by work type	11
Table 5. Concentration of metabolites in urine for before and after working	12
Table 6. The concentration of ethylbenzene in air and the concentration of metabolites in urine by after working	13
Table 7. Concentration of ethylbenzene in air and concentration of metabolites in urine for after working General characteristics of study subjects	16
Table 8. Affecting factors of metabolites in urine	19

그림 차례

Figure 1. Concentration of ethylbenzene in air by work type	10
Figure 2. The relationship between the concentration of ethylbenzene in air and the concentration of mandelic acid in urine	14
Figure 3. The relationship between the concentration of ethylbenzene in air and the concentration of phenylglyoxylic acid in urine	15
Figure 4. The relationship between the concentration of ethylbenzene in air and the concentration of mandelic acid and phenylglyoxylic acid in urine	17

국 문 요 약

연구목적: 본 연구는 스티렌 제조 공장 대정비 작업 참여 근로자를 대상으로 스티렌 및 에틸벤젠의 공기 중 노출을 파악하고 요중 대사산물인 만델릭산(MA)과 페닐글리옥시릭산(PGA)의 농도를 비교하여 공기 중 노출에 따른 요중 대사산물의 배설과의 관계를 파악하고자 하였다.

연구대상 및 방법: 대정비 작업 참여 근로자를 대상으로 수동식 포집기를 이용하여 공기 중 스티렌과 에틸벤젠을 측정하고, 요중 대사산물의 분석을 위해 작업 전과 작업 후 소변을 매일 2회 채취하였다. 또한 요중 대사산물의 농도에 영향을 주는 요인으로 작업요인과 생활습관에 대한 설문조사를 실시하였다.

연구결과: 조사기간 동안 모든 직종 근로자의 개인 시료에서 스티렌은 검출되지 않았다. 에틸벤젠 노출농도는 조정실 근로자의 개인 시료에서 검출되지 않았고, 생산직 근로자의 개인 시료에서 0.130 ± 0.212 ppm, 하청업체 근로자의 개인 시료에서 0.248 ± 0.344 ppm이었다. 요중 대사산물의 농도는 생산직 근로자에서 만델릭산이 0.069 ± 0.062 g/g creatinine, 페닐글리옥시릭산이 0.028 ± 0.048 g/g creatinine이었다. 작업 전과 후에 따른 요중 대사산물의 농도 분석결과 모두 통계학적으로 유의한 차이가 있었다. 공기 중 에틸벤젠의 농도와 작업 후 요중 만델릭산 농도는 유의한 상관관계가 있었다($p=0.0001$).

결론: 대정비 작업 기간 중 모든 근로자의 개인 시료에서 스티렌은 검출되지 않았고, 에틸벤젠은 노출기준 이하이었으며 요중 대사산물의 농도는 0.036 ± 0.005 g/g creatinine으로 노출 기준인 0.7 g/g creatinine 이하의 농도이었다. 대정비 작업 특성상 사용하는 수동식 포집기의 과소평가와 에틸벤젠의 피부흡수, 스티렌의 검출한계 이하의 노출 등을 고려하여 작업환경측정과 생물학적 모니터링

의 동시 평가가 필요하다. 향후 에틸벤젠에 대한 생물학적 모니터링 연구를 통한 우리나라 근로자 특성에 맞는 생물학적 노출지표(Biological exposure indices) 설정이 필요하다.

핵심어: 대정비 작업, 스티렌, 에틸벤젠, 만델릭산, 페닐글리옥시락산, 생물학적 노출지표

I. 서 론

스티렌은 납사(naphtha)로 부터 생산된 에틸렌과 벤젠이 반응하여 에틸벤젠을 생성하고, 생성된 에틸벤젠의 탈화수소 반응 공정을 거쳐 최종 생산되는데 이 과정에서 스티렌의 중간 생산물인 에틸벤젠의 노출 가능성이 잠재되어있다. 국내 7개 석유화학공장에서 스티렌이 생산되며 2006년 스티렌 생산량은 2,701천 톤에 이르고 그중 에틸벤젠의 탈화수소 반응에 의해 생산되는 스티렌은 2,330천 톤으로 약 86% 정도를 차지한다(조형열 등, 2008).

에틸벤젠은 무색 특유의 냄새를 갖는 방향족 탄화수소로서 원유에서 발견되어 화학물질 생산과 자동차 및 항공 연료 첨가제의 용매로서 사용되며 석유화학산업에서 스티렌을 중간 생산물로 주로 사용된다(ACGIH, 2010; CDC, 2010). 나프타 및 아스팔트에 소량 함유, 공업용 크실렌에 약 20%의 에틸벤젠이 포함 되어있고(ACGIH, 2010), 연료로도 사용되며 석유화학산업, 페인트, 플라스틱, 인쇄 및 접착제 산업에서 사용되는 방향족 용제 혼합물의 일반적인 구성요소(Knecht 등, 2000)로서 비직업적 노출이 발생되지 않는다(ACGIH, 2011).

에틸벤젠은 흡입에 의한 흡수가 가장 중요한 경로로서(ACGIH, 2010) 인간에 대한 제어 흡입연구에 의하면 호흡을 통한 체내 흡수력 49±5% (Gromiec와 Piotrowski, 1984)와 64%이었다(Bardodej와 Bardodejova, 1970). 흡수된 에틸벤젠의 64%는 만델릭산으로 25%는 페닐글리옥시릭산으로 대사되어 24시간 이내 소변으로 배설된다(Bardodej와 Bardodejova, 1970; Engstrom와 Bjurstrom, 1978). 흡입 독성연구에 의하면 남성을 대상으로 2,000ppm 이상의 에틸벤젠에 단기 노출 시 식도자극 및 흉통이 있었고 1,000ppm 농도에 단기 노출 시 순간적인 안구 염증과 격렬한 떨림, 끊임 없는 눈물 흘림현상이 있었다(Yant 등, 1930). 또한 2,000-5,000ppm 농도에 노출 시 인체에서 아찔감과 현기증이 수반되었고, 5000ppm 농도에서는 건

다기 어려울 정도로 눈과 코에 심하게 자극한다(Yant 등, 1930). 동물 임상 연구에 의하면 피부와 점막에 대한 심각한 급성 국소 자극성을 보이고 (Sandmeyer, 1981) 피부 접촉을 통한 흡수가 고려되어야 한다(Dutkiewicz 와 Tyras, 1967). 인간에 대한 에틸벤젠의 장기적인 모니터링이 이루어지지 않아 인체에 악성 영향 연구 결과는 없으나 동물 임상 연구 결과에 따르면 신장혈관 발암 및 폐에서 발암성이 명백하게 증명되었다(NTP, 2010).

미국산업위생전문가협회(America Conference of Governmental Industrial Hygienists, ACGIH)에서는 2011년 노출기준 개정에 의해 에틸벤젠의 시간가중평균치(8hr Time-Weighted Average, TWA)를 100ppm에서 20ppm으로 변경하였고, 단시간노출기준(Short-Term Exposure Limit, STEL)인 125ppm은 삭제하였다(ACGIH, 2011). 그러나 에틸벤젠의 생물학적 노출지표(Biological exposure indices, BEI) 0.7g/g creatinine은 변경되지 않았다(ACGIH, 2010). ACGIH 노출기준 위원회에서 에틸벤젠을 동물 발암물질이면서 인간 발암 관련성이 없는 물질로 Group A3로 지정하였다. 우리나라 산업안전보건법상 에틸벤젠의 노출기준은 100ppm이고(고용노동부, 2011) 에틸벤젠에 대한 생물학적 노출지표가 설정되어 있지 않다(노재훈 등, 2007; 한국산업안전보건연구원, 2010).

스티렌 제조공장은 석유화학공장으로서 원료가 밀폐된 수송관을 통해 제조설비로 수송되어 반응이 이루어지도록 설계된 장치산업(한국산업안전보건연구원, 1997)으로 24시간 연속가동이라는 특수성을 갖고 있기 때문에 수년에 한 번씩 정기적으로 대정비 작업(turnaround, TA)을 실시한다. 대정비 작업이라 함은 설비의 운전효율을 높이고, 돌발 사고를 방지하기 위하여 생산라인 전체를 정지(shut down)시키고 시설의 보수, 교체, 증설 등과 같은 복합적인 작업을 대대적으로 진행하는 것으로 석유화학공장의 중대작업이라 할 수 있다. 이때 공정의 모든 시스템 내 화학물질을 배출(drain)시키고, 정화(purge), 환기(ventilation)과정을 거쳐 각종 보수 대상 설비 및 장치를 개방하여 검사(inspection)한 후에 세척, 교체, 보강 등의 보수작업을 수행하게 되는데 이 과정에서 배관, 설비장치에 잔류하는 화학

물질에 노출될 가능성이 존재한다(김승현 등, 2008). 대정비 작업 시 화학 물질 노출수준에 대한 평가는 석유화학사업장의 보건관리 측면에서 중요한 사안이다(차준석 등, 2000). 산업안전보건법상 년 2회 정기적으로 작업환경 측정을 실시하고 있으나 일반적 작업 상황과 달리 대정비 작업은 수년에 한번 발생하는 특수 상황임으로 유해물질의 노출평가가 어렵고, 보수 및 정비작업에 외부 하청업체 근로자가 대거 투입 되지만 하청업체 근로자에 대한 노출 실태 파악이 이루어지지 않은 실정이다.

따라서 본 연구에서는 스티렌 제조 공장에서 대정비 작업 참여 근로자들을 대상으로 직무 특성에 따라 스티렌과 에틸벤젠의 노출정도를 파악하고 ACGIH에서 권고하는 에틸벤젠의 대사산물인 요중 만델릭산(madelic acid, MA)과 페닐글리옥시릭산(phenylglyoxylic acid, PGA)의 농도와 공기 중 에틸벤젠의 농도를 비교함으로써 공기 중 노출에 따른 요중 배설과의 관계를 파악하고자 하였다.

II. 연구대상 및 방법

1. 연구대상

국내 스티렌 제조 공장의 대정비 작업 기간 중 3일 이상 연속 근무를 수행하는 근로자를 대상으로 6일간 직무에 따라 대상 공정 본사 조정실, 생산직, 협력 하청업체를 구분하여 26명을 대상으로 실시하였다.

2. 연구방법

가. 공기 중 노출평가

공기 중 스티렌과 에틸벤젠의 측정 및 분석은 NIOSH의 공정시험법 (NIOSH method no.1501)에 준하여 실시하였다. 대정비 작업의 안전성을 고려하여 개인 시료 채취는 수동식 포집기(3M, Organic vapor monitor #3500)를 근로자의 호흡기 주변에 부착하고 총 작업시간 1일 평균 8시간 이상 포집하였다.

Table 1. Operating condition of gas chromatograph

Descriptions	Analytical conditions
Instrument	Gas chromatograph [Varian-450]
Detector	Flame-ionization detector
Column	Capillary 25mm*0.2mm*0.33um [HP-Ultra2]
Injection temperature	250°C
Detector temperature	300°C
Column temperature	225°C
Injection volume	1ul
Split ratio	20:1

나. 요중 대사산물의 채취 및 분석방법

ACGIH에서 권고하는 스티렌과 에틸벤젠의 대사산물은 요중 만델릭산과 페닐글리옥시릭산으로 대정비 작업 기간의 노출 특성을 파악하기 위하여 매일 2회 작업 전(오전)과 작업 후(오후)로 구분하여 소변을 채취하였다. 분석은 고성능액체크로마토그래피(High performance liquid chromatography, HPLC) Gilson 306 pump, 67073 autosampler, 119 uv/vis detector를 이용하여 Ogata와 Taguchi의 분석법에 준하여 수행하였다(Ogata와 Taguchi, 1987).

다. 설문조사 방법

스티렌 제조 공장의 대정비 작업 참여 근로자를 대상으로 1일차 작업 종료 후 설문조사를 실시하였다. 연구대상 근로자들의 나이, 근무경력, 직무, 당일 근무시간 등 작업특성과 흡연력, 음주력, 보호구 착용 유무에 대한 개인생활습관에 대하여 설문지를 통하여 실시하였다.

라. 통계학적 분석방법

자료의 통계학적 분석은 SPSS 18.0 version for window을 이용하였다. 설문을 통해 얻은 자료의 일반적 특성은 기술통계, 요중 대사산물 농도의 작업 전과 후의 비교를 위해 paired t-test와 각 직무에 따른 요중 대사산물의 상관관계를 알아보기 위해 multivariate analysis of variance를 실시하였다. 공기 중 노출농도와 요중 대사산물 농도의 상관관계를 알아보기 위해 pearson correlation test를 이용하여 분석하고, 요중 대사산물에 영향을 주는 요인을 알아보기 위하여 다중회귀분석을 실시하였다.

Ⅲ. 연구결과

1. 연구대상의 일반적 특성

연구 대상은 총 26명으로 모두 남성 근로자이었다. 직무 분류에 따라 조정실 근로자(control room workers)는 5명(19.2%)이었고, 현장 근무와 생산직 근로자(production workers) 12명(46.2%), 하청업체 근로자(subcontractor worker) 9명(34.6%)에 대해 조사를 실시하였다. 연구대상의 나이는 35세 이상 45세 이하 6명(23.1%), 46세 이상 55세 이하 18명(69.2%), 56세 이상 60세 이하 2명(7.7%)으로 평균 47.8 ± 4.4 세이었다. 업무경력은 1년 이상 10년 미만 5명(19.2%), 10년 이상 20년 미만 5명(19.2%), 20년 이상 16명(61.5%)으로 평균 16.1 ± 7.2 년 이었고, 20년 이상 근무자가 과반수이상, 10년 미만의 근로자는 모두 하청업체 근로자이었다. 1일 평균 근무시간은 8시간 근무자 9명(34.6%), 12시간 근무자 17명(65.4%)으로 하청업체 근로자들은 모두 8시간 근무를 실시하였다.

흡연자는 15명(57.6%), 과거 흡연자는 4명(15.3%), 비흡연자는 7명(26.9%)로 흡연자가 가장 높은 비율을 차지하였고, 대상자 26명 전원이 음주자(100%)이었다. 개인보호구로 방독마스크와 내화학적 장갑 착용을 22명(84.6%)이 착용하였고, 보호구를 착용하지 않은 4명(15.4%)은 조정실 근로자이었다(Table 2).

Table 2. General characteristics of study subjects

Variables		number	Rate(%)
Age(year)	35-45	6	23.1
	46-55	18	69.2
	56-60	2	7.7
Work duration(year)	1-10	5	19.2
	11-20	5	19.2
	21≤	16	61.5
Work type	Control room worker	5	19.2
	Production worker	12	46.2
	Subcontractor worker	9	34.6
Working hour	8hr	9	34.6
	12hr	17	65.4
Smoking status	Smoker	15	57.7
	Non smoker	11	42.3
Drinking status	Drinker	26	100.0
	Non drinker	0	0.0
Protective equipment	Wear	22	84.6
	No wear	4	15.4

2. 공기 중 에틸벤젠 농도

모든 직종의 근로자의 개인 시료에서 스티렌은 검출되지 않았다. 각 직무에 따라 공기 중 에틸벤젠의 농도를 비교한 결과 조정실 근로자의 개인 시료에서 에틸벤젠이 검출되지 않았으며 생산직 근로자의 개인 시료에서 0.130 ± 0.212 ppm이었고, 하청업체 근로자의 개인 시료에서 0.248 ± 0.344 ppm이었다(Table 3).

Table 3. Concentration of ethylbenzene in air by work type

Work type	n	Working hour	Concentration of ethylbenzene in air	
			Mean±S.D.	Range
Control room worker	18	12	ND	ND
Production worker	48	12	0.130 ± 0.212	ND-1.063
Subcontractor worker	27	8	0.248 ± 0.344	ND-1.176
Total	93	10	0.139 ± 0.235	ND-1.176

Unit, ppm ; n, number of case ; S.D., Standard Deviation ; ND, Not Detected

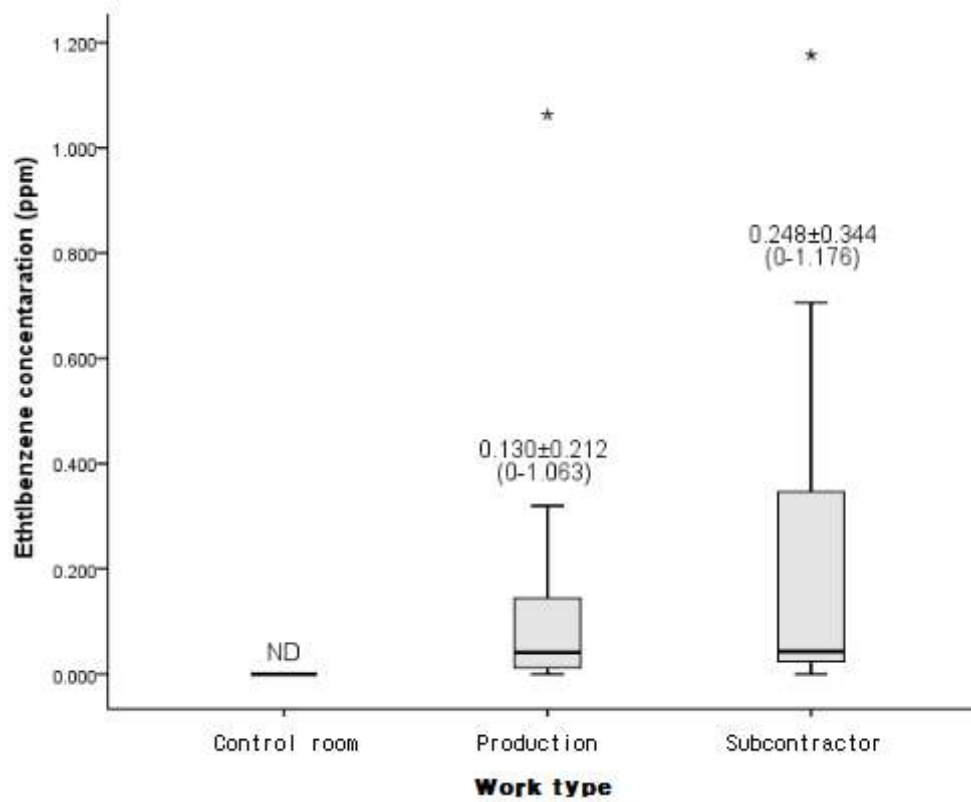


Figure 1. Concentration of ethylbenzene in air by work type
 ND, Not Detected ; * Maximum concentration

3. 공기 중 에틸벤젠과 요중 대사산물 농도의 상관성

가. 작업 전 후 요중 대사산물의 농도 비교

작업 전과 후 요중 대사산물의 분석결과 만델릭산과 페닐글리옥시릭산 그리고 총 대사산물 모두 작업 전과 후의 농도에서 통계학적으로 유의한 차이가 있었다. 요중 만델릭산에서 작업 전과 후의 농도에 차이가 페닐글리옥시릭산의 작업 전과 후의 농도 보다 더 큰 차이가 있었다(Table 4).

Table 4. Concentration of metabolites in urine for before and after working

Metabolites	Before working	After working	p-value
	Mean±S.D.	Mean±S.D.	
MA	0.008±0.017	0.023±0.043	0.001
PGA	0.010±0.012	0.013±0.016	0.005
Total	0.019±0.021	0.036±0.050	0.002

n=93 ; Unit, g/g creatinine ; S.D., Standard Deviation ; p-value by paired t-test , p<0.05 ; MA, mandelic acid ; PGA, Phenylglyoxylic acid ; Total, sum of mandelic acid and phenylglylic acid

나. 직무에 따른 요중 대사산물의 농도

직무에 따른 요중 만델릭산과 페닐글리옥시릭산의 분석결과 조정실 근로자의 요중 만델릭산의 농도는 0.052 ± 0.057 g/g creatinine으로 페닐글리옥시릭산의 농도 0.013 ± 0.034 g/g creatinine 보다 높았다. 생산직 근로자의 요중 만델릭산의 농도는 0.069 ± 0.062 g/g creatinine이었고, 페닐글리옥시릭산은 0.028 ± 0.048 g/g creatinine으로 조정실과 하청업체 보다 높았다. 각 직무에 따른 공기 중 에틸벤젠의 노출과 요중 대사산물의 농도의 상관분석결과 통계학적으로 유의한 차이가 있었다(Table 5).

Table 5. Concentration of metabolites in urine by work type for after working

Work type	n	MA in urine	p-value	PGA in urine	p-value
		Mean±S.D.		Mean±S.D.	
Control room worker	18	0.052 ± 0.057	0.016	0.013 ± 0.034	0.00004
Production worker	48	0.069 ± 0.062		0.028 ± 0.048	
Subcontractor worker	27	0.060 ± 0.041		0.016 ± 0.035	

unit, g/g creatinine ; n, number of case ; S.D., Standard Deviation ; p-value by multivariate analysis of variance, $p < 0.05$; MA, mandelic acid ; PGA , Phenylglyoxylic acid

다. 공기 중 에틸벤젠과 요중 대사산물 농도 비교

공기 중 에틸벤젠은 0.139 ± 0.253 ppm이었고, 작업 후 요중 만델릭산은 0.023 ± 0.043 g/g creatinine으로 공기 중 에틸벤젠의 농도와 상관분석결과 양의 상관관계이었다(Table 6). 선형회귀식은 $Y=2.358X+0.085$ ($r=0.406$, $p=0.0001$)이었고, 공기 중 에틸벤젠이 증가할수록 요중 만델릭산의 농도는 통계학적으로 유의하게 증가하였다(Figure 2). 또한 공기 중 에틸벤젠의 농도와 작업 후 요중 페닐글리옥시릭산은 0.013 ± 0.016 g/g creatinine의 선형회귀식은 $Y=2.008X+0.112$ ($r=0.126$, $p=0.23$)을 산출하였고, 상관분석결과 상관성은 없었다(Table 6).

Table 6. The concentration of ethylbenzene in air and the concentration of metabolites in urine by after working

Ethylbenzene in air (ppm)	Matabolites (g/g creatinine)		p-value
	Mean±S.D.		
0.139±0.253	MA	0.023±0.043	0.0001
	PGA	0.013±0.016	0.23

n=93 ; S.D., Standard Deviation ; p-value by pearson correlation test, $p < 0.01$; MA, mandelic acid ; PGA , Phenylglyoxylic acid

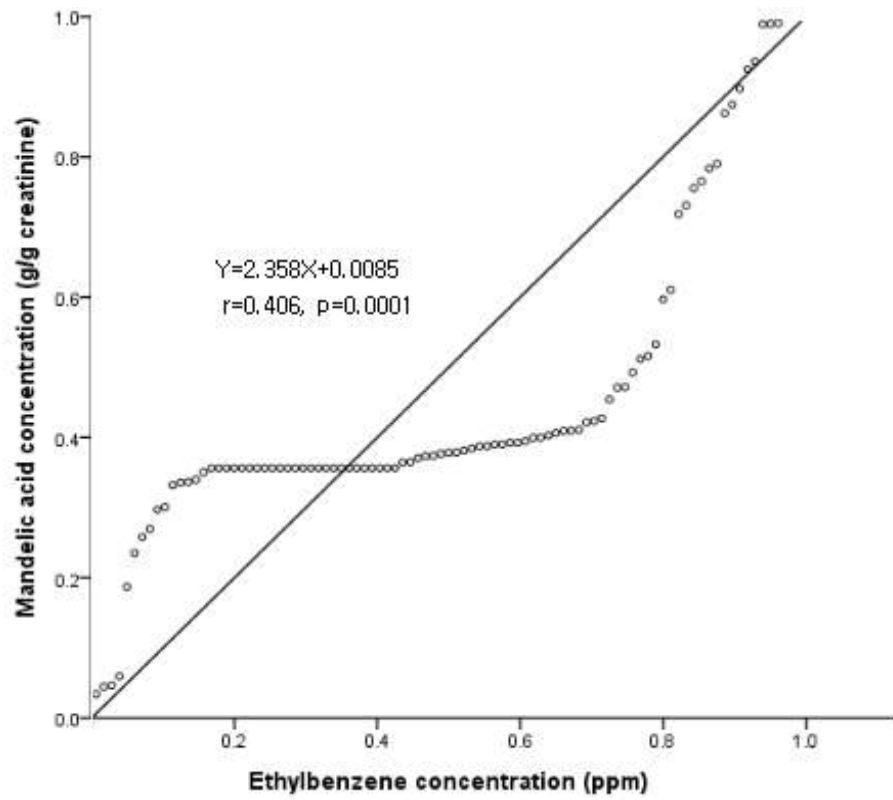


Figure 2. The relationship between the concentration of ethylbenzene in air and the concentration of mandelic acid in urine

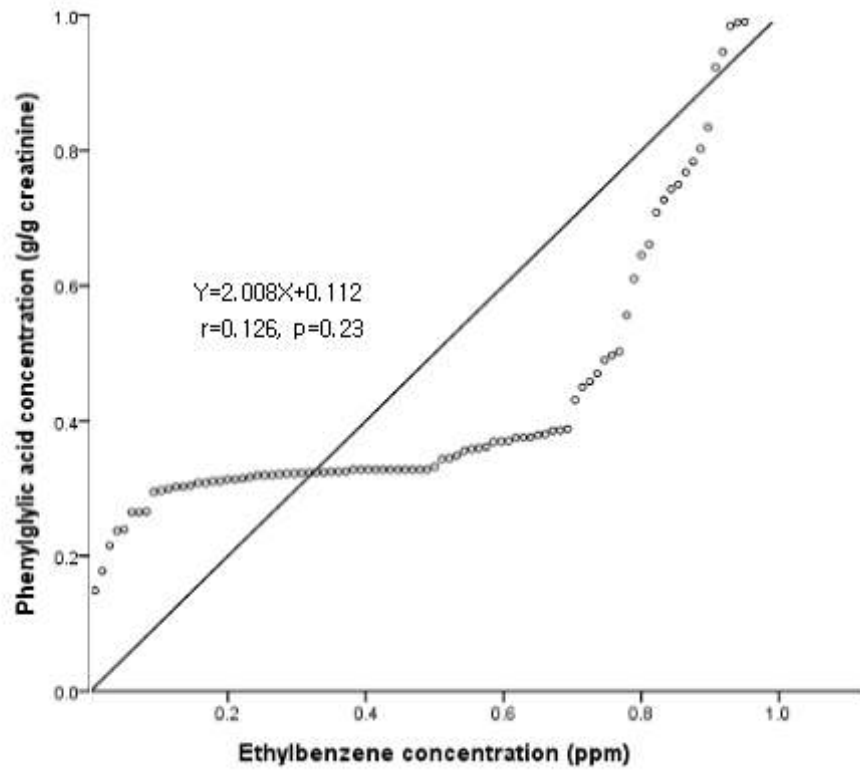


Figure 3. The relationship between the concentration of ethylbenzene in air and the concentration of phenylglyoxylic acid in urine

라. 공기 중 에틸벤젠과 요중 총 대사산물의 농도 비교

공기 중 에틸벤젠은 0.139 ± 0.253 ppm이었고, ACGIH에서 권고하는 요중 총 대사산물(MA+PGA)은 0.036 ± 0.050 g/g creatinine으로 상관분석결과 양의 상관관계가 있었다(Table 7). 선형회귀식은 $Y=2.019X+0.066$ ($r=0.396$, $p=0.0001$)이었고, 공기 중 에틸벤젠이 증가할수록 요중 총 대사산물의 농도 또한 통계학적으로 유의하게 증가하였다(Figure 4).

Table 7. Concentration of ethylbenzene in air and concentration of metabolites in urine for after working

Ethylbenzene in air (ppm)	MA+PGA in urine (g/g creatinine)	p-value
Mean±S.D.	Mean±S.D.	
0.139 ± 0.253	0.036 ± 0.050	0.0001

n=93 ; S.D., Standard Deviation ; p-value by pearson correlation, $p < 0.01$ MA, mandelic acid ; PGA , Phenylglyoxylic acid

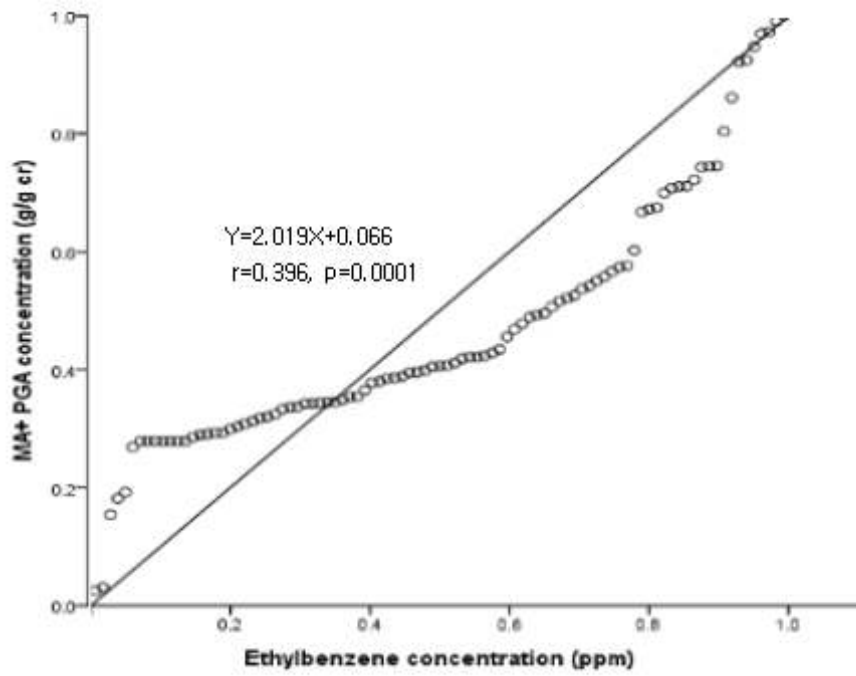


Figure 4. The relationship between the concentration of ethylbenzene in air and the concentration of mandelic acid and phenylglyoxylic acid in urine

4. 요중 대사산물 농도에 영향을 주는 요인

에틸벤젠의 요중 대사산물에 영향을 주는 요인에 대해서 공기 중 에틸벤젠의 농도와 작업에 의한 요인으로 근로자의 연령, 업무경력, 작업시간, 직무분류, 개인 생활습관에 의한 요인으로 흡연력, 음주력, 보호구 착용 여부에 대한 작업 후 요중 대사산물의 농도에 대해 다중회귀분석을 실시하였다.

Model I는 독립변수로 대상 근로자의 개인 시료의 에틸벤젠과 요중 총 대사산물의 회귀분석을 실시한 결과 에틸벤젠의 노출이 증가할수록 요중 대사산물의 농도는 통계학적으로 유의하게 증가하였다($P=0.0001$). Model II는 대상 근로자의 개인 개인 시료의 에틸벤젠 노출과 작업요인으로 근로자 연령, 업무경력, 작업시간, 직무에 대한 요중 총 대사산물의 농도 다중회귀분석결과 에틸벤젠 외에 연령, 업무경력, 작업시간, 직무에 따른 요중 총 대사산물의 통계학적으로 유의하지 않았다. Model III는 model II에 개인생활습관 흡연, 음주, 보호구 착용에 따른 요중 총대사산물의 농도 분석결과 공기 중 에틸벤젠을 제외하고 모든 요인에서 통계학적으로 유의성이 없었다(Table 8).

Table 8. Affecting factors of total metabolites in urine

Variables	Model I		Model II		Model III	
	r	p-value	r	p-value	r	p-value
Ethylbenzene in air	0.40	0.0001	0.50	0.0001	0.56	0.0001
Age			0.09	0.33	0.09	0.47
Working duration (year)			0.08	0.86	0.08	0.99
Worktype			-0.11	0.53	-0.11	0.15
Working hour			0.15	0.45	0.15	0.62
Smoking					0.09	0.35
Drinking					-0.16	0.58
Protective equipment					-0.18	0.20
r ²	0.16		0.25		0.31	
F-value	16.95		5.73		4.70	

n=93 ; unit , g/g creatinine ; S.D., Standard Deviation ; p-value by Multiple regression analysis, p<0.05

Model I, concentration of ethylbenzene

Model II, model I + work factors

Model III, model II + individual custom

IV. 고 찰

스티렌 제조 공장 대정비 작업에 참여하는 근로자를 대상으로 스티렌과 에틸벤젠의 노출수준을 파악하고 ACGIH에서 에틸벤젠의 요중 대사산물로 권고하는 만델릭산과 페닐글리옥시릭산의 농도와 공기 중 노출농도를 비교함으로써 공기 중 노출에 따른 요중 배설과의 상관관계를 파악하고자 본 연구를 수행하였다.

대정비 작업에 참여 근로자들은 작업과정에서 배관, 설비장치에 잔류하는 화학물질에 노출될 가능성이 존재하며(김승현 등, 2008), 모든 공정을 정지하고 작업을 실시하기 때문에 신속하고 안전하게 진행된다. 대정비 작업 기간 근로자의 편이와 작업 안전성을 위하여 수동식 포집기(passive sampler)를 이용하였다. 수동식 포집기는 능동식 포집기인 활성탄관에 비해 부피가 작고, 휴대가 편이하며 근로자들이 착용에 대한 거부감이 적고 펌프가 사용되지 않기 때문에 펌프의 이상으로 인한 오류를 줄인다는 장점으로 최근 수동식 포집기를 많이 사용되고 있다. 능동식 포집기에 비해 포집 효율이 낮아 다양한 성능 평가가 필요하다(Nothstein 등, 2000; 한진구 등, 1995). 스티렌 제조공장의 특성상 비현장 작업(board)과 현장(field)작업으로 구분되고 현장 작업자는 옥내·외를 왕복하여 작업하므로(한국산업안전보건연구원, 1997) 기류의 영향에 의한 측정결과가 과소평가 될 수 있음을 감안하여 수동식 포집법의 신뢰성을 비교하고자 동일 지점에 지역시료로 수동식 포집기와 능동식 포집기를 동시에 측정하였다. 능동식 포집기로 측정한 스티렌의 농도는 0.099 ± 0.206 ppm, 에틸벤젠의 농도는 0.363 ± 0.480 ppm이었고, 수동식 포집기의 스티렌은 불검출 되었고, 에틸벤젠의 농도는 0.046 ± 0.074 ppm으로 수동식 포집기에서 과소평가 가능성이 있다. 또한 최종 생산물인 스티렌의 공기 중 노출은 없었으나 지역시료 분석결과 능동식 포집기에서 스티렌의 노출을 확인하였으므로 대정비 작업 특성상 사용되는 수동식 포집기의 저농도 노출의 제한점이 있었다.

우리나라는 신나 및 페인트 등 유기용제 취급 사업장에서 에틸벤젠의 노

출빈도가 높았고(노영만 등, 1993), 석유화학 공정의 휘발성 유기화합물질 배출 특성에 관한 연구로 에틸벤젠 노출을 확인하였다(차준석 등, 2000). 연구 대상 근로자 전원의 개인 시료에서 스티렌은 검출되지 않았고, 직무에 따른 에틸벤젠 농도를 비교한 결과 조정실 근로자에서 검출되지 않았으며 생산직 근로자의 농도 0.130 ± 0.212 ppm이었고, 하청업체 근로자의 농도 0.186 ± 0.316 ppm으로 대정비 작업 과정에서 설비 내에 잔류하는 에틸벤젠의 노출이 있었다. 생산직은 대정비 작업 1-4일 drain/purge 기간 중 작업을 수행하였고, 하청업체는 대정비 작업 4-6일 purge 후 inspection 기간 중 작업을 수행하였기 때문에 두 직종간의 노출을 비교하는데 제한점이 있었다.

에틸벤젠의 체내대사 연구결과 요중 대사산물인 만델릭산과 페닐글리옥시릭산이 우세하게 배설되며(Knecht 등, 2000; Korn 등, 1992), 체내에 흡수된 에틸벤젠의 64%는 만델릭산으로 25%는 페닐글리옥시릭산으로 대사과정을 통해 대부분 24시간 이내 소변으로 배설된다(Bardodej와 Bardodejova, 1970 ; Engstrom와 Bjurstrom, 1978). 소변으로 최종 배설되는 대사산물이 만델릭산과 페닐글리옥시릭산에 특정되지 않고 미량의 기타 대사산물을 갖고(Engstrom 등, 1984), 만델릭산과 페닐글리옥시릭산의 배설 사이의 관계에서 지속적으로 수많은 요인 노출 수준, 노출시간, 채취시점에 각별한 영향을 받을 수 있다(Perbellini 등, 2002). 조정실 근로자에서 요중 페닐글리옥시릭산이 검출된 것으로 보아 평상시 현장(생산)과 비현장(조정)에서 교대근무를 실시하기 때문에 직·간접적으로 노출에 의해 체내에 축적되었음을 짐작할 수 있다. 또한 대사산물의 배설 속도는 만델릭산에 중요한 영향을 미치지 않지만 페닐글리옥시릭산의 축적에 영향을 미친다(Jang 등, 2001). 요중 만델릭산은 에틸벤젠의 대사산물로서 다양한 장점을 가지고 있으며 노출 종료 시점에서 가장 높은 노출양과 유의한 상관관계를 갖는다(Inoue 등, 1995). Knecht의 연구 결과 페닐글리옥시릭산의 반감기는 만델릭산 보다 길고 작업 주간에 축적된다. 따라서 대정비 작업 이전 직·간접적인 노출과 대정비 작업의 특성상 근로자의 작업 편의에 따라 개인보호구의 미착용으로 인하여 피부 노출에 의한 체내 흡수에 대한 연구가 필요하겠다.

Inoue 등의 페인트, 플라스틱 제조 공장 360명의 근로자를 대상으로 유기용제 노출을 연구한 결과에 의하면 에틸벤젠의 노출 범위 0-44 ppm (GM=1.8 ppm)으로 작업 후 교대 시점에서 채취한 요중 페닐글리옥시릭산의 농도는 공기 중 에틸벤젠의 노출과 상관관계($r=0.63$)가 있었고, 요중 만델릭산의 농도는 더 낮은 상관관계($r=0.240$)였다. 연구 결과 공기 중 에틸벤젠의 노출 범위는 0-1.176 ppm으로 저농도 노출되었으며 요중 페닐글리옥시릭산의 농도는 공기 중 에틸벤젠의 노출과 상관관계($r=0.34$)가 있었고, 요중 만델릭산의 농도는 더 높은 상관관계($r=0.41$)로 선행연구와 차이가 있었다.

2001년 Jang 등의 연구에 의하면 에틸벤젠의 공기 중 노출 농도와 요중 만델릭산의 상관분석결과 MA [g/g creatinine]=0.0067 TWA ppm+0.017, correlation $r^2=0.356$ 으로 회귀방정식에 적용하여 요중 만델릭산의 농도를 추정한 결과 저농도의 공기 중 노출 임에도 불구하고 요중 만델릭산의 농도는 0.018 g/g creatinine 으로 실제 측정한 결과 0.023 g/g creatinine으로 선행연구보다 높았다. 따라서 대정비 작업에 사용되는 수동식포집법의 과소평가와 공기 중 에틸벤젠 및 스티렌의 동시 노출, 그리고 피부를 통한 체내 흡수 등의 다양한 제한점을 가지므로 반드시 노출평가와 함께 생물학적모니터링이 반드시 필요하다.

연구 결과 근로자의 연령, 작업경력, 당일 작업시간, 직무, 흡연력, 음주력, 보호구 착용여부가 요중 대사산물에 통계학적 유의성이 없었다. 이는 연구 대상자 전원이 음주를 하였고, 에틸벤젠에 노출된 모든 현장 근로자들은 일반적으로 개인보호구 보안경, 방독마스크와 화학적장갑을 착용하였지만 대정비 작업의 원활한 수행에 따라 섬세함을 요하는 작업 시 장갑을 벗는 경향 등으로 피부 흡수에 대한 연구 평가가 이루어지지 않은 제한점이 있다.

위와 같은 연구결과에 따라 스티렌 제조 공정 대정비 작업 기간 중 저농도의 에틸벤젠에 노출을 확인하였고, 작업 노출이 없는 조정실 근로자의 요중 대사산물의 배출은 직·간접적으로 에틸벤젠에 노출될 가능성을 시사해주고 있다. 따라서 스티렌 제조 공정에서의 에틸벤젠 노출을 확인하고, 대정비 작업 기간 중 에틸벤젠의 노출 가능성이라는 가설의 부응하는 결과를 얻었으나 ACGIH TWA

20ppm의 노출기준 이상에 해당하는 고농도의 노출은 이루어지지 않았고, ACGIH BEIs 0.7g/g creatinine에 미치지 못한 수준으로 추정된다. 에틸벤젠의 소변 중 대사산물로 만델릭산과 페닐글로옥시릭산이 적합하지만 두 대사산물이 에틸벤젠의 특정한 대사산물이 아니고, 스티렌과 페닐글리콜 또한 같은 대사산물을 가지고 있으므로 스티렌과 같은 동일 대사산물을 가진 물질과 동시 노출에 대한 제한점이 따른다(Schaller 등, 2000; ACGIH 2011). 또한 톨루엔과 크실렌 이성질체가 포함된 혼합 노출 시 에틸벤젠의 소변 중 대사산물은 단독적인 혼합물에 노출되는 것 보다 농도가 쉽게 감소한다(노재훈 등, 2007). 따라서 본 연구에서는 동일한 대사산물을 갖는 스티렌과 에틸벤젠 동시 노출에 대한 혼합 노출에 대한 연구가 부족하였다는 제한점이 따른다. 또한 모든 근로자가 개인보호구를 착용하였으나 대정비 작업의 특성상 보호구의 착용이 어렵거나 반팔 작업복 착용 등에 의해 피부 노출의 우려가 있었으나 이에 대한 면밀한 연구가 부족하였다.

현재 스티렌 제조 공장의 대정비 작업 근로자에 대한 노출평가 자료가 부족한 실정으로 지속적인 작업환경측정을 통한 노출평가와 함께 생물학적 모니터링을 동시에 실시하여 대정비 작업 근로자들의 보건관리가 이루어져야 한다. 또한 향후 에틸벤젠에 대한 생물학적 모니터링 연구를 통하여 우리나라 근로자의 특성에 맞는 생물학적 노출 지표의 설정이 필요하다.

V. 결 론

2011년 4월 국내 석유화학산업단지에 위치한 스티렌 제조 공장의 대정비 작업 참여 근로자를 대상으로 스티렌과 에틸벤젠 노출 농도와 작업 전·후 요중 대사산물의 농도를 비교하여 대정비 작업 중 노출 수준과 요중 대사산물의 배설에 대한 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 대정비 작업 참여 근로자 중 연구 대상자들 개인 시료에서 수동식 포집기에서 스티렌은 검출되지 않았고, 조정실 근로자의 개인 시료에서 에틸벤젠은 검출되지 않았고, 생산직 근로자에서 0.130 ± 0.212 ppm이었고, 하청업체 근로자에서 0.248 ± 0.344 ppm이었다.

2. 요중 대사산물의 분석결과 생산직 근로자의 요중 만델릭산 0.069 ± 0.062 g/g creatinine, 페닐글리옥시릭산 0.028 ± 0.048 g/g creatinine로 다른 두 직종 근로자에 비해 높았다. 작업 후의 요중 만델릭산과 페닐글리옥시릭산 그리고 총 대사산물의 농도 가 작업 전의 농도 보다 높았다.

3. 공기 중 에틸벤젠과 작업 후 요중 만델릭산 농도와 양의 상관관계 ($p=0.0001$)가 있었다. 공기 중 에틸벤젠이 증가 할수록 요중 만델릭산의 농도는 통계학적으로 유의하게 증가하였다.

4. 에틸벤젠의 요중 대사산물에 영향을 주는 요인은 공기 중 에틸벤젠 노출 농도였으며, 작업요인과 개인생활습관 요인은 요중 총 대사산물의 농도와 통계학적으로 유의하지 않았다.

본 연구를 통해 스티렌 제조공장 대정비 작업에 참여 근로자들의 개인 시료에서 스티렌은 검출되지 않았고, 노출기준 이하 저농도의 에틸벤젠에 노출이 확인 되었다. 공기 중 에틸벤젠의 노출과 요중 대사산물의 분석결과 만틸릭산과 총 대사산물의 농도에서 통계학적으로 유의한 상관관계가 있었다. 따라서 대정비 작업 중 공기 중 노출 평가를 위한 작업환경 측정과 함께 요중 대사산물에 대한 생물학적 모니터링을 동시에 실시하여 에틸벤젠 노출과 체내대사의 상관성을 비교 검토하여 근로자의 특성에 맞는 생물학적 노출지표의 설정이 필요할 것으로 사료된다. 대정비 작업의 특성상 편이성과 안전상의 이유로 많이 사용하는 수동식 포집기는 능동식 포집기에 비해 포집효율이 낮아 과소평가 될 수 있으므로 사용 전 이에 대한 검토가 필요하다.

참 고 문 헌

고용노동부. 화학물질 및 물리적인자의 노출기준. 2011

김승현, 박지웅, 문재동. 일부 석유화학사업장에서 정기보수작업 전후의 요소 중 미콘산의 변화. 대한산업의학회지 2008; 20(4): 335-342

노영만, 이세훈, 김현욱. 유기용제의 성분분석과 건강연구에 관한 연구. 대한산업의학회지 1993; 5(1): 88-103

노재훈, 원종욱, 김치년, 최호춘, 조기홍, 이신영. 화학물질의 생물학적 노출 기준 국내 적용방안연구. 한국산업안전보건공단 산업안전보건연구원. 2007; 116-119

조형열, 조성현, 이현우. 화학물질 유통·사용 실태조사 결과보고서. 한국산업안전보건공단. 2008

차준석, 김진영, 정일록, 박일수, 홍지형, 석광설, 김대곤. 석유화학공장에서의 휘발성유기화합물질 배출특성. 한국대기환경학회 추계학술대회논문집 2000; 149-150

한국산업안전보건연구원. 여천공단 근로자 건강관리 및 작업환경 실태 조사 결과. 1997

한국산업안전보건연구원. 근로자 건강진단 실무지침. 2010

한진구. 확산포집기로 공기 중 혼합유기용제포집시 온도와 상대습도가 포집효율에 미치는 영향. 한국산업위생학회지. 1995; 5(2): 200-211

American Conference of Governmental Industrial Hygienists(ACGIH).
Documentation of the Threshold Limit Values and Biological Exposure
Indices. 2010

American Conference of Governmental Industrial Hygienists(ACGIH).
Guide to occupational exposure values. 2011

Bardodej Z, Bardodejova E. Biotransformation of ethyl benzene, styrene,
and alpha-methylstyrene in man. *Am Ind Hyg Assoc J* 1970;
31(2):206-209

Bardodej Z, Cirek A. Long-term study on workers occupationally
exposed to ethyl benzene. *J Hyg Epidemiol Microbiol Immunol* 1988;
32(1): 1-5

Centers for Disease Control and Prevention(CDC). National report on
human exposure to environmental chemicals. Ethylbenzene. 2010

Dutkiewicz T, Tyras H. A study of the skin absorption of ethyl benzene
in man. *Br J Ind Med* 1967; 24: 330-332

Engstrom K, Riihimaki V, Lane A. Urinary disposition of ethyl benzene
and m-xylene in man following separate and combined exposure. *Int
Arch Occup Environ Health* 1984; 54(4): 355-363

Engstrom J, Bjurstrom R. Exposure to xylene and ethyl benzene.
Concentration in subcutaneous adipose tissue. *Scand J Work Environ
Health* 1978; 4(3): 195-203

Gromiec JP, Piotrowski JK. Urinary mandelic-acid as an exposure test

- for ethyl benzene. Arch Occup Environ Health 1984; 55(!): 61-72
- Inoue O, Seiji K, Kudo S, Jin C, Cai SX, Liu SJ, Watanabe T, Nakatsuka H, Ikeda M. Urinary phenylglyoxylic acid excretion after exposure to ethyl benzene among solvent-exposed Chinese workers. J Occup Environ Health 1995; 1(1): 1-8
- Jang JY, Droz PO, Kim S. Biological monitoring of workers exposed to ethyl benzene and co-exposed to xylene. Arch Occup Environ Health 2001; 74(1): 31-37
- Knecht U, Reske A, Weitowitz HJ. Biological monitoring of standardized exposure to ethyl benzene: Evaluation of a biological tolerance (BAT) value. Arch Toxicol 2000; 73(12): 632-640
- Korn M, Gfrörer W, Herz R, Wodarz I, Wodarz R. Stereometabolism of ethyl benzene in man: Gas chromatographic determination of urinary excreted mandelic acid. Arch Occup Environ Health 1992; 64(2): 75-78
- National Institute for Occupational Safety and Health(NIOSH). Manual of analytical methods. 2003
- National Toxicology Program(NTP). Toxicology and carcinogenesis studies of ethyl benzene in F344/N rats and B6C3F1 mice. Inhalation studies. NTP, Research Triangle Park, NC 27709. 2010
- Nothstein GL, Hahne RM, Spence MW. Evaluation of the cost-effectiveness of various passive monitors and active monitors for industrial hygiene sampling. American Industrial Hygiene Association J 2000; 61(1): 64-68

Ogata M, Taguchi T. Quantitation of urinary metabolites of toluene, xylene, styrene, ethylbenzene, benzene and phenol by automated high performance liquid chromatography. *Int Arch Occup Environ Health* 1987; 59(3): 263-272

Perbellini L, Pasini F, Romani S, Princivalle A, Brugnone F. Analysis of benzene, toluene, ethyl benzene and m-xylene in biological samples from the general population. *J Chromatogr B Analyt Technol Biomed Life Sci* 2002; 778(1-2): 199-210

Sandmeyer EE. Aromatic hydrocarbons. *Patty's industrial hygiene and toxicology*. John Wiley & Sons, A wiley interscience Publication 1981; 2B: 3253-3431

Schaller KH, Angerer J, Drexler H. Quality assurance of biological monitoring in occupational and environmental medicine. *J Chromatogr B Analyt Technol Biomed Life Sci* 2002; 778(1-2): 403-17

Yant WP, Schrenk HH, Waite CP. Acute response of guinea pigs to vapors of some new commercial organic compounds. II. Ethyl benzene. *Pub Health Rep* 1930; 45: 1241-1250

= ABSTRACT =

Urinary metabolites excretion of turnaround process
workers exposed to airborne ethylbenzene

Jin Hee Yeo

Graduate School of Public Health

Yonsei University

(Directed by Professor Jaehoon Roh, M.D., Ph.D.)

Study Objective: This study aims to investigate the metabolic patterns from exposure by examining the airborne exposure to ethylbenzene during a styrene manufacturing factory turnaround process and by comparing the concentration levels of mandelic acid and phenylglyoxylic acid, which are urinary metabolites.

Subject and Method of Study: A total of 26 workers who participated

in the turnaround process were selected as subjects. Airborne ethylbenzene was measured as a passive sampler and, for urinary metabolites analysis, the urine samples of subjects were collected twice, before and after work. A survey was also carried out on factors that affect urinary metabolites.

Study Results: Regarding the level of exposure to airborne ethylbenzene, none was detected in the control room, and the average concentration level was 0.130ppm for the production workers and 0.248ppm for the subcontractor workers, respectively. The average concentration level of urinary metabolites was the highest in the production workers, with the urinary MA at 0.069g/g creatinine and urinary PGA at 0.028g/g creatinine. There was a statistically significant difference between the urinary metabolites before and after work. The correlation between the concentration of airborne ethylbenzene and the concentration of urinary MA after work was statistically significant ($p=0.0001$). However, factors related to work and personal habits showed no statistical significance as factors affecting urinary metabolites.

Conclusion: There was concentration exposure to airborne ethylbenzene during the turnaround process. However, a simultaneous evaluation of work environment measurement and biological monitoring is necessary considering the particular characteristics of turnaround process that would result in skin absorption of ethylbenzene. Biological exposure indices that suit the characteristics of Korea workers need to be

established through further biological monitoring research on ethylbenzene.

Key words: Ethylbenzene, Mandelic acid, Phenylglyoxylic acid, Biological exposure indices