

고농도 수은 노출자의 혈 중 및 뇨 중 수은 농도 변화에 관한 연구

윤충식[†] · 임상혁^{*} · 하권철^{**}

대구가톨릭대학교 산업보건학과

^{*} 원진노동환경건강연구소

^{**} 서울대학교 보건대학원

Patterns of Mercury Concentrations in Blood and Urine After High Mercury Exposure

Chung Sik Yoon[†], Shang Hyuk Yim^{*} and Kwon Chul Ha^{**}

Department of Occupational Health, Catholic University of Daegu,

**Wonjin Institute for Occupational and Environmental Health*

***School of public Health, Seoul National University*

(Received 23 August 2001 ; Accepted 17 September 2001)

ABSTRACT

Blood and urine mercury level of three workers were monitored during 60~80 days after high exposure to mercury at the silver refining plant. Mercury was used to form silver-mercury amalgam from plating sludge. Workers were exposed to mercury about 70 days at the several processes, such as hand-held weaving, vibration table, and heating from the furnace. Mercury was analysed by atomic absorption spectroscopy-vapor generation technique. Recovery from the biological sample was 95.51% and pooled standard deviation was 0.033.

At the time of study, there was no work at the workplace. So, airborne mercury concentration was measured with area sampling 5 days after the work, ranged from 0.1459 to 1.2351 mg/m³(Arithmetic mean 0.4711 mg/m³, Geometric mean 0.3566 mg/m³) at the inside of the plant, that is far above the ACGIH's TLV(0.025 mg/m³) and ranged from 0.0073 to 0.0330 mg/m³ at the outdoor.

Blood mercury levels at the beginning of the monitoring were 4~14 times greater than the American Conference of Governmental Industrial Hygienists Biological Exposure Index(ACGIH BEI, 15 ug/L). Blood mercury levels were decreased logarithmically, that is, rapidly at the high level and slowly at the low level but sustained above the level of the ACGIH BEI 60~80 days after the work.

Urine mercury levels at the beginning of the monitoring were 8~16 times greater than the ACGIH BEI(35 ug/g creatinine). Urine mercury levels were decreased logarithmically, but correlation between urine level and off-days were lower than those of blood. Decreasing pattern of blood mercury levels were little affected than that of urine levels when the chelating agent, D-penicillamine, was administered.

There was correlation between blood mercury level and urine mercury level(0.81~0.83) but it didn't mean that the highest blood mercury level corresponded the highest urine mercury level. In our study, Case 1 always shows the highest level in urine but case 3 always shows the highest level in blood.

Creatinine correction represented better correlations between urine mercury levels and blood levels, and between urine levels and off-days rather than by urine volume. Spot urine sampling had a wide variation than that of whole day urine sampling. So, We recommend spot urine sampling for screening and whole day urine sampling for exact diagnosis.

Keywords : mercury, AAS-VGA, biological monitoring, urine, blood, BEI

I. 서 론

수은은 고대로부터 사용되어온 금속으로 BC 1500

[†]Corresponding author : Department of Occupational Health, Catholic University of Daegu.

Tel : 053-850-3738, Fax : 053-850-3736

E-mail : csyoon@cataegu.ac.kr

년경의 이집트 분묘에서 발견되기도 하며 중국의 진시황은 불로장생의 약품으로 간주하기도 하였다. 6세기 말에는 광석에서 금을 추출하는데 수은을 사용하기도 하였다. 연금술사에게는 수은이 액체라는 점과 여러 가지 금속을 녹여 amalgam을 만든다는 점이 매력적으로 작용하여 수은 함량을 변화시킴으로서 어떤 금속을 다른 귀금속으로 바꿀 수 있다고 생각하였다.

수은은 그 존재형태가 다양하거나 크기는 금속 수은, 무기수은 및 유기수은으로 분류할 수 있다. 무기수은으로는 감홍(염화제일수은), 승홍(염화제이수은), 질산제일수은, 황산제일 수은 및 기폭제로 사용된 뇌홍(뇌산제일수은)으로 분류할 수 있으며 유기수은은 알킬수은과 아릴수은으로 분류한다.

수은은 인체에 미치는 영향으로 인하여 심각한 환경오염물질로 인식되고 있는데 주요 발생원은 제련 공정, 수은전극을 이용한 전해공정, 수은 사용공장(온도계, 기압계, 혈압계, 정류기, 수은등, 촉매), 수은을 포함하는 천연연료의 연소, 기타 1차·2차 금속업, 시멘트업, 유리공업, 쓰레기 소각, 자동차 매연 등이 발생원이라고 보고되고 있다.

우리나라에서는 주로 형광등 제조업체에서의 수은에 의한 집단중독¹⁾, 1988년 문송면군의 수은중독으로 인한 사망²⁾이 사회문제화 되었고, 이후 형광등 제조업체, 온도계 제조업체, 수은 건전지 제조업체 작업자의 노출과 생물학적 모니터링³⁻⁸⁾에 대한 연구가 진행되었다. 이 연구들은 대부분 조사시점에서 작업장의 공기중 농도와 혈중이나 뇨중의 수은 농도 또는 수은과 관계된 몇 가지 지표치를 측정하여 상관관계를 보여주고 있다. 그러나 생체내 수은이 장기적으로 어떻게 거동하는지에 대한 연구는 미흡하다.

본 연구는 사업장에서 고농도의 수은에 노출된 후 작업을 중지하고 난 후 생체내 수은이 노출 중단후 얼마나 감소하는지를 모니터링 하였다. 이 논문의 목적은 고농도 금속수은에 노출된 근로자의 혈 중 및 뇨 중 수은의 상관관계와 노출 중단 후에 얼마나 감소하는지를 파악하는데 있다.

II. 방 법

1. 대상 근로자 및 사업장의 특성조사

대상사업장은 도금 폐 슬러지에서 은을 추출하는 사업장으로 생산 근로자 3명과 관리직 4명이 있었는데 관리직도 바쁘면 생산공정에 참여하였다. 수은 취급 작업은 2000년 7월 10일부터 9월 27일까지 약 2달 반 동안 이루어졌고 그 이후로는 수은 중독이 의심되어 작업을 중지하였다. 이들은 모두 과거에 수은 노출 경력을 가지고 있지 않았다. 본 연구이후 3명의 생산직 근로자는 모두 수은 중독으로 직업병 판정을 받았다.

이 공장의 작업공정을 설명하면 다음과 같다. 근로자가 수작업으로 ball mill 탱크안에 자연건조된 도금

폐 슬러지, 쇠구슬, 수은 및 물을 첨가한 후 탱크를 40시간정도 회전시키면 폐슬러지로부터 은이 추출되는데 추출된 은은 수은과 반응하여 아말감을 형성하게 된다. 회전이 끝나면 Ball mill 탱크의 내용물을 탱크 밑에 있는 물이 담겨있는 개방수조에 붓게 되는데 이 과정에서 다량의 증기가 발생한다. 한 배취당 건조 슬러지 300 kg, 수은 150 kg, 쇠구슬 150개(지름 5 cm)와 물이 첨가된다. 개방수조에서 고무장갑을 낀 손으로 보자기를 이용하여 수은을 걸러낸다. 이러면 은과 결합되지 않은 수은이 보자기 밑으로 빠져 회수되고 수은과 은이 결합된 아말감은 보자기안에 남게 된다. 이 아말감은 수은 분리기로 옮겨져 가열되는데 가열로 인해 아말감으로부터 수은이 증기상태로 분리되어 파이프를 통하여 냉각수로 이동하여 물속에서 응축하여 금속수은이 된다. 근로자에 의하면 수은 분리가 잘 밀봉되지 않아 가열시 증기가 누출되었다고 한다. 남겨진 은은 다른 통으로 옮겨져 질산을 넣고 가열하여 불순물을 제거하고 여기에 염산을 첨가하여 최종 생산품인 은을 회수하게 된다. ball mill 공정 후 폐슬러지에 남아 있는 수은을 분리하기 위하여 슬러지는 경사진 테이블에 올려놓고 물을 부으면서 테이블을 진동시켜 테이블의 한쪽으로 수은이 모이면 이를 물속으로 떨어뜨려 회수하는 작업공정도 있다.

수은 증기가 누출될 수 있는 작업은 위에 설명한 모든 공정이 해당된다. Ball mill 공정과 테이블 공정은 옥내에 있었고, 수은 분리작업은 옥외에 있었으며 질산첨가공정도 옥외에서 행하여졌다. 모든 근로자는 작업당시 마스크를 착용하지 않고 있었다.

2. 공기중 수은 측정

조사당시 근로자 한 명이 수은 중독이 의심되어 다른 작업자와 함께 병원에 입원한 상태였고, 사업주가 공장 가동을 중단한지 5일이 지났다. 공장이 가동되지 않고 있었으므로 개인시료를 채취하지 못하고 장소시료를 채취하였다. 따라서 시료채취는 공장 가동 중단 후 5일이 지난 10월 2일 하였으며 시료채취시 분석은 다음날 실시하였다. 시료채취시 공장의 문과 창문은 모두 닫혀있는 상태였다.

시료채취 및 분석은 미국국립직업안전보건연구소(National Institute for Occupational Safety and Health:NIOSH)의 시험법 'NIOSH 6009 방법⁹⁾'에 의거하였다. Hopcalite 흡착 튜브(SK Ca # 226-17-1A)를 저유량 공기시료채취펌프(Gillian Model LFS-113DC, Sensidyne, USA)에 연결하여 약 0.2

L/min로 세시간 정도 채취하였다. 시료는 공장건물내에서 5개를 채취하였고, 실외 수은분리기가 있는 곳에서 2개의 시료를 채취하였다. 모든 펌프는 시료채취전후에 기기보정하였다.

채취된 시료는 고순도 질산(High Purity Grade, Aldrich Chemical Company Inc., USA)과 염산(Acros, USA)을 넣어 1시간동안 추출한 후 3차 증류수(Milli-Q™, 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. 원자흡광도계(Atomic Absorption Spectrophotometer;AAS)는 Varian Spectra AA-880(Varian, Australia)이며 냉각증기발생기(Vapor Generation Apparatus)는 Varian VGA-77(Varian, Australia)였다.

3. 혈 및 뇨중의 수은 측정

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

혈액은 시료채취 당일 아침에 EDTA처리된 폴리에틸렌 바이알에 채취하여 -20℃에 냉동보관하였다. 뇨는 입원초기 일주일엔 아침뇨를 일시뇨로 폴리에틸렌병에 채취하였다. 그 이후는 24시간 뇨(07:00~익일 07:00)를 폴리에틸렌 병에 받아 일일 간 뇨 배출량을 측정하고, 일부는 크레아티닌 보정을 위해 사용되었고, 일부는 질산을 이용하여 pH<2로 하여 수은 분석시까지 4℃에서 냉장 보관하였다. 모든 시료는 시료채취에서 분석까지 일주일 넘지 않았다.

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 전처

리하는 방법(EPA Method 3051a)을 참조하고, 마이크로웨이브오븐제조회사에서 혈액전처리시 추천하는 방법(blood.pgm, CEM, USA)에 따랐다. 질산 10 ml를 태플런 vessel(XP-1500, CEM, USA)에 넣고 뇨나 혈액을 1.0 ml을 넣어 상온 방치한 다음 1200 W에서 압력제어 방식으로 25분동안 160 psi(210℃)까지 올렸으며 5분동안 이 조건을 유지시켰다. 전처리가 끝나면 냉각시킨 후 3차 증류수를 이용하여 40 ml로 희석하여 분석하고 검량선 범위를 넘으면 더 희석하였다. 검량선의 제조범위는 0~10 ppb 또는 0~5 ppb였다.

전처리 한 시료의 분석은 공기중 시료처럼 냉각증기원자흡광도법으로 분석하였다.

4. 통계처리

각 분석방법의 정확도를 보기 위하여 검량선 범위에서 농도별 회수율을 구하였다. 분석방법의 정밀도를 보기 위하여 합병상대표준편차(pooled relative standard deviation, Sr_{pooled})를 계산하였다.

회수율(Recovery, %), 상대표준편차(Sr) 및 합병상대표준편차(Sr_{pooled})를 구하는 공식은 다음과 같다.

$$Recovery, \% = \frac{\text{분석량}}{\text{첨가량}} \times 100$$

$$Sr = \frac{\text{표준편차}}{\text{평균}}$$

$$Sr_{pooled} = \sqrt{\frac{(N_1-1)Sr_1^2 + (N_2-1)Sr_2^2 + \dots + (N_n-1)(Sr_n)^2}{(N_1-1) + (N_2-1) + \dots + (N_n-1)}}$$

자료의 처리는 Sigma Plot 6.0 for Windows (Version 5.00, Jandel Corp., USA) 및 Excel 7.0 for Window 95(Microsoft Corp., USA)를 이용하여 분석하였다.

III. 결 과

1. 공기중 수은 증기 농도

작업이 중단된지 5일이 지났음에도 작업이 이루어

Table 1. Number of Samples for Each Workers and Duration of Monitoring

	Blood	Urine(spot)	Urine(24 hr)	days after exposure
Case 1	28	4	21	18~78
Case 2	24	5	16	1~54
Case 3	18	4	12	5~54
계	70	13	49	

던 장소에서 수은 농도는 Table 2 및 Fig. 1에서 보는 것처럼 매우 높게 검출되었다. Ball mill 공정과 테이블 공정이 있던 건물내의 수은 농도는 평균 0.4711 mg/m³이었고, 수은분리기가 있던 건물밖에서의 수은 농도는 0.0202 mg/m³이었다.

수은의 농도가 가장 높은 농도는 ball mill 탱크에서 측정한 시료(M-01)가 1.2351 mg/m³이었다. 이 곳은 실제로 수은이 슬러지에서 분리되는 ball mill 탱크의 문에서 측정한 것으로 탱크안의 수은 농도가 매우 높고 그 입구에서 지속적으로 증발되고 있음을 의미한다. 따라서 작업이 없는 동안 이 문은 항상 열려있었기 때문에 이곳이 주요한 수은 발생원이 되고 있음을 알 수 있다.

다음으로 농도가 높은 곳은 ball mill에서 꺼낸 수은과 은을 보자기로 찌서 작업하는 장소에서 측정한 시료로(M-02와 M-03) 이곳의 농도는 0.4271, 0.2412 mg/m³였다. 이곳의 농도가 높은 이유로는 ball mill에서 근접한 장소이므로 ball mill 탱크에서 영향을 받을 수도 있고, 또한 보자기로 찌는 작업장소였으므로 이곳에서 주위에 비산되었을 지도 모르는 수은이 지속적으로 증기형태로 발생하였을 수도 있다. 보자기는 이 장소 옆에 아무렇게나 방치되어 있었다.

진동테이블 좌측(M-04)에서는 ball mill 탱크에서 나온 슬러지에서 수은을 추가로 회수하는 작업을 하는 곳인데 이곳의 수은농도도 0.3062 mg/m³로 높게 측정되어 작업장 노출기준(0.05 mg/m³)을 초과하고

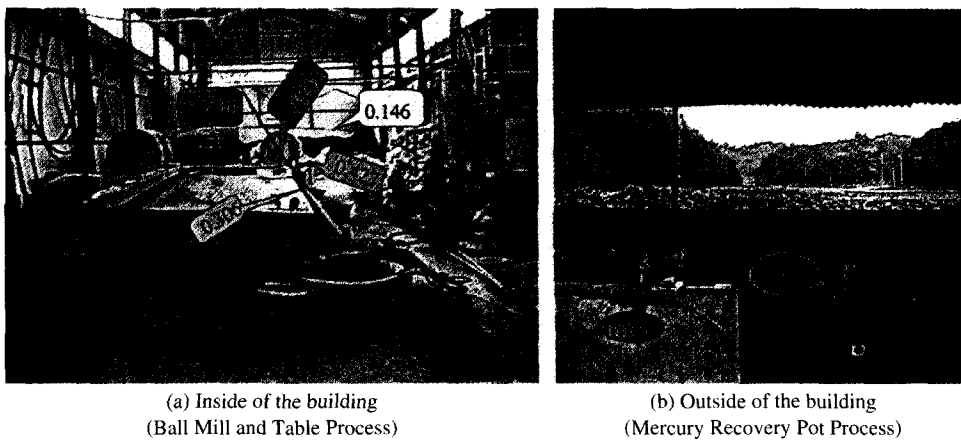


Fig. 1. Concentration of Mercury Vapor after Five Days Off-Work.

Table 2. Airborne Concentration of Mercury Vapor

Sample No.	Sampling Site	Sampling Time	Air Volume, L	Mercury Vapor Conc. mg/m ³
Inside of Building				
M-01	Opening of Ball Mill Tank	17:04~20:15	42.19	1.2351
M-02	Site Between Ball Mill and Table	17:12~20:12	40.66	0.4271
M-03	Right side of Table	17:07~20:14	38.60	0.2412
M-04	Left of Table	17:08~20:13	43.57	0.3062
M-05	Top of Sludge dump	17:03~20:13	44.38	0.1459
Arithmetic Mean 0.4711 mg/m ³ , Geometric Mean 0.3556 mg/m ³				
Inside of Building				
M-01	Opening of Ball Mill Tank	17:04~20:15	42.19	0.0330
M-02	Site Between Ball Mill and Table	17:12~20:12	40.66	0.0073
Arithmetic Mean 0.0202 mg/m ³ , Geometric Mean 0.0155 mg/m ³				
Occupational Exposure Limit of Korea				0.05
ACGIH's TLV				0.025

있다. 더구나 수은취급과 관련이 없는 공장내 우측편의 슬러지 야적장의 장소시료(M-05)에서도 공기중 수은 농도가 0.1459 mg/m³으로 다른 공간보다는 낮게 측정되었지만 작업장 노출기준을 훨씬 초과하고 있다.

이상의 결과를 종합하여 보면 공장 내부 전체가 수은으로 오염되어 있었고, 작업당시에는 측정치보다 훨씬 높았다고 판단할 수 있다. 즉, 작업 중단 5일후 측정된 작업장내 공기중 수은의 농도수준이 모두 미국정부산업위생전문가협회(American Conference of Governmental Industrial Hygienists:ACGIH)가 제시한 기준은 물론 우리나라 노출기준도 초과하고 있었다. 따라서 실제 작업동안은 훨씬 더 높은 수은농도에 노출되고 있었음을 추론할 수 있다.

실외의 수은 분리기 옆에서 측정된 시료(M-06)도 0.033 mg/m³로 측정되어 우리나라 노출기준을 초과하고 있지는 않았으나 ACGIH에서 제시한 0.025 mg/m³는 초과하고 있었다. 즉 이곳은 공장안보다 농도가 낮기는 하지만 수은증기가 지속적으로 존재한다고 판단하여야 한다. 수은 분리기와 좀 떨어져 있는 담벼락(M-7)에서의 측정치는 노출기준보다는 훨씬 낮았으나 검출이 되고 있음을 주의할 필요가 있다. 즉 수은 분리기가 있는 장소도 수은에서 자유롭지 못하다는 것을 입증하고 있다. 공시료에서는 수은이 검출되지 않았다.

2. 혈중 및 뇨중 수은 농도

(1) 시료 분석의 정확도와 정밀성

혈중 시료와 뇨중 시료를 분석하는데 정확성을 보기 위하여 검량선 농도범위(0.25, 0.5, 1.25, 2.5, 5 ppm)의 수은을 마이크로웨이브오븐에 넣어 시료와 동일한 조건에서 전처리 하여 분석하였을 때 회수율이 95.51%(Sr 0.015)였다. 단, 이때 수은의 첨가는 혈액이나 뇨대신 분석시약인 질산에 첨가하였다.

정밀성은 혈액 시료 2개 및 뇨 1개를 각각 3회 반복적으로 전처리하여 재현성을 상대표준편차(Sr)로 보았다. 혈액 시료는 평균 33.40 µg/L에서 Sr이 0.056, 211.11 µg/L에서는 0.003였으며, 뇨는 평균 1140.84 µg/g 크레아티닌 수준에서 0.012 였으며, 혈액과 뇨를 구분하지 아니한 통합상대표준편차(Sr_{pooled})는 0.033였다.

(2) 생산직 근로자와 관리직 근로자의 혈 중 및 뇨 중 수은 농도

수은 취급작업은 2000년 7월 10일부터 9월 27일까지 약 두달 반간 이루어졌으나 생산직 작업자 1명(Case 1)은 7월 14일 입사하여 9월 11일까지 작업하였으므로 두 달보다 약간 적게 노출되었고, 나머지 2명의 생산직 작업자(Case 2, Case 3)은 두 달 반 동안 고농도의 수은에 노출되었다. 관리직 직원 4명도 바쁘면 생산에 참여하였으므로 이들은 두 달 반 동안 간헐적으로 수은증기에 노출되었다고 추정된다.

해당 사업장에 근무하던 작업자의 혈액 및 뇨를 채취하게 된 것은 이들이 병원에 입원하면서부터 시작되었다. 이들이 병원에 내원한 시기가 차이가 있고, 작업 중단시기도 1명은 달라 처음 혈액과 뇨를 모니터링 한 시기는 작업중단 후 작업자별 차이(Case 1

Table 3. Concentration of Blood and Urine Mercury after Several Days Off-Work

	Concentration, µg/L	
	Blood	Spot Urine
Production Worker		
Case 1(26 Days off)	65.94	430.15
Case 2(8 Days off)	67.43	560.15
Case 3(8 Days off)	212.11	167.27
Mean(Sr)	115.16(0.73)	385.86(0.52)
Manage Worker		
Case 4(8 Days off)	19.91	47.98
Case 5(8 Days off)	12.18	74.22
Case 6(8 Days off)	10.91	94.90
Case 7(8 Days off)	4.69	2.46
Mean(Sr)	11.92(0.52)	54.89(0.73)
Control(n=14)		
Mean(Sr)	3.33(0.50)	7.34(0.26)

은 작업중단후 20일, Case 2는 1일후, Case 3은 5일 후, 관리직은 8일 후)가 있으나 관리직 근로자가 처음 내원한 날에 검사한 각각의 혈 중 및 일시뇨 중 수은 농도는 Table 3과 같다. 생산직 근로자는 혈중 및 뇨 중 수은 농도가 각각 평균 115.16, 385.86 $\mu\text{g/L}$ 으로 간헐적으로 노출된 관리직 근로자에 비해 혈중 및 뇨 중 수은 농도가 각각 평균 11.92, 54.89 $\mu\text{g/L}$ 에 비해 매우 높은 수준이었다. 대조군은 전혀 수은 작업을 하지 않는 연구소 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 퇴원하였기 때문에 생산직 작업자 3명에 대해 향후 지속적으로 모니터링하였다.

(3) 노출 중단후의 혈 중 수은 농도의 변화

생산직 근로자 3명의 노출 중단 후 혈 중 수은 농도의 변화는 Fig. 2와 같다. 3명 모두 노출이 중단된 후 수은이 지속적으로 감소하고 있음을 알 수 있으나 노출이 중단된 60일이 지나도 ACGIH BEI인 15 $\mu\text{g/L}$ 를 초과하고 있다. 세 사람 모두 혈중 농도가 모니터링 초기에는 매우 높아서 case 1은 노출중단 20일 후에 51.28 $\mu\text{g/L}$, case 2는 노출중단 1일후에 119.98 $\mu\text{g/L}$, case 3는 노출중단 5일 후에 222.22 $\mu\text{g/L}$ 였다. 이들의 수은 감소는 로그함수적으로 감소하고 있어 초기에는 많은 양이 감소하며, 점차 혈액의 수은 함량이 낮아질수록 체내 배출량도 줄어들고 있다. case 3인 경우 혈중 농도가 매우 높아서 다른 사람보다 빨리 감소하고 있다고 판단된다.

각 작업자의 수은 중독 치료를 위하여 일정기간동안(Fig. 2에서 검게 표시된 부분) 착화합물 시약인 D-penicillamine을 일정기간 동안 일일당 250 mg 투여하였다. 이때의 수은 감소량은 투여하지 않은 날

의 감소량에 비해 커다란 차이가 나지 않았다. 즉, 즉 혈 중 수은 농도는 착화합물 시약의 처리에 큰 영향을 받지 않고 있음을 알 수 있다.

(4) 노출 중단후의 뇨 중 수은 농도의 변화

생산직 근로자 3명의 노출 중단 후 뇨중 수은 농도의 변화는 Fig. 3과 같다. 3명 모두 노출이 중단된 후 수은이 지속적으로 감소하고 있음을 알 수 있으나 노출이 중단된 60일이 지나도 ACGIH BEI인 35 $\mu\text{g/g}$ 크레아티닌을 초과하고 있다. 세 사람 모두 뇨 중 농도가 모니터링 초기에는 매우 높아서 24시간 뇨를 기준으로 보아서 Case 1은 노출중단 32일에 1,357 $\mu\text{g/g}$ 크레아티닌이었고 다음날에 급격히 감소하여 절반 수준으로 떨어진 다음 서서히 감소하였다. Case 2는 노출중단 16일에 396.10 $\mu\text{g/g}$ 크레아티닌이었다가 서서히 감소하고 있고, Case 3는 노출중단 16일에 296.49 $\mu\text{g/g}$ 크레아티닌이었다가 서서히 감소하고 있다. 초기와 나중의 일일뇨는 24 시간 뇨와 다른 양상을 보이고 있어 직접 비교는 힘들다.

각 작업자의 수은 중독 치료를 위하여 일정기간동안(Fig. 2에서 검게 표시된 부분) 착화합물 시약인 D-penicillamine을 일정기간 동안 일일당 250 mg 투여하였다. 이때의 수은 감소량은 혈중 수은 농도와는 달리 특징적인 모습을 보여준다. 즉, D-penicillamine을 투여하면 2~3일간 뇨중 수은량은 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.

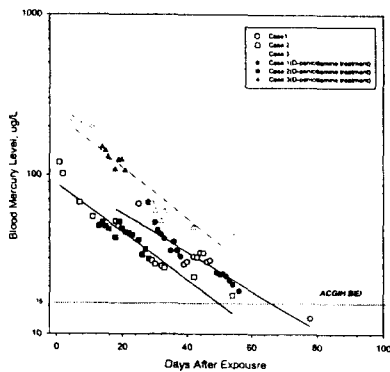


Fig. 2. Blood Mercury Level of Worker After Exposure.

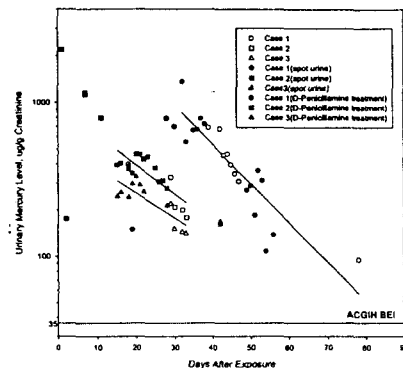


Fig. 3. Urinary Mercury Level of Worker After Exposure.

Table 4. Regression of Blood Mercury Level(Y) with Days(X) after Exposure

		Regression Equation	
Blood Mercury Level, $\mu\text{g/L/day}$		Urinary Mercury Level, $\mu\text{g/g creatinine/day}$	
Case 1	Log Y=-0.0121X+2.0188 $r^2=0.86$	Log Y=-0.0256X+3.7531 $r^2=0.79$	
Case 2	Log Y=-0.0151X+1.9484 $r^2=0.90$	Log Y=-0.0183X+2.9618 $r^2=0.75$	
Case 3	Log Y=-0.0181X+2.4175 $r^2=0.92$	Log Y=-0.0125X+2.6557 $r^2=0.62$	

Fig. 2에서 혈중 수은은 D-penicillamine의 처리에 상관없이 일정하게 감소하는데 비해 뇨중 수은은 다시 높아지는 것을 볼 때 착화합물을 형성하는 수은은 혈액에서 뇨로 운반되지 않는, 즉 수은의 주된 축적기 관인 하나인 신장에 축적된 수은이 배출되는 것이라고 추정할 수 있다. 즉, D-penicillamine의 처리로 배출 되는 수은은 주로 신장에 축적되었던 수은이라고 해석할 수 있다.

작업자들의 노출 중단 후 혈중과 뇨중 수은의 노출 감소량을 회귀식을 표현하면 다음 Table 4와 같다. 이 표에서 보듯이 각 근로자의 혈중 농도는 노출 중단 후 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.

(5) 혈중 농도와 뇨중 수은 농도의 상관성

각 개인별 혈중 수은 농도와 뇨중 수은 농도의 상관성을 Table 5에 표시하였다. Table 5에서 보듯이 수은 노출 후 경과 일수와 가장 상관계수가 높은 것은 혈중 농도로 각 작업자 모두 상관계수가 -0.90(노출 후 기간경과에 따라 수은이 감소함으로 음의 값) 이상이었다. 뇨중 수은 농도는 크레아티닌으로 보정하였을 때 노출 후 경과일수와 좋은 상관성을 보여 -0.78~-0.80정도였고 가장 좋지않은 상관관계를 보이는 것은 뇨중 수은 농도를 $\mu\text{g/L}$ 로 표시한 것이다.

본 조사기간동안 세 명은 의사로부터 충분한 수분섭취를 권유받았고 그로 인해 24시간 뇨 배출량은 일반인보다 많아서 각각 4053.1(± 1390.8), 4292.2(± 1199.5), 4038.9(± 625.4) ml이었는데 이렇게 뇨의 배출량이 많고 일일 변이가 심하여 뇨 중 수은 농도를 $\mu\text{g/L}$ 으로 표시하였을 때가 노출경과일수와 가장 상관성이 적은 것으로 추정된다. 일일 수은 배출 총량은 노출 경과일수와 -0.73~-0.78의 상관계수를 보였다.

Table 5에서 보듯이 혈중 수은 농도와 가장 좋은 상관성을 보이는 뇨중 수은 농도는 뇨의 배출량을 크레아티닌으로 보정하였을 경우로 상관계수가 0.81~0.84이었고, 다음이 일일 뇨중 수은 배출량으로 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.

Table 6은 세 근로자의 혈중 농도와 뇨중 농도를 모두 합하여 상관성을 본 결과를 표시하고 있는데 이 경우는 Table 5와는 달리 상관성이 높지 않다. 그 이유는 어느 일정시점에서 보더라도 혈중 수은 농도와 뇨중 수은 농도의 차이가 개인별 차이가 많이 나기 때문이다. 이는 Fig. 2와 Fig. 3을 비교하여 보면 더욱 극명하여지는데 Fig. 2에서 보듯이 혈중 농도인 경우 case 3인 경우가 노출기간 경과 후 항상 가장 높게 나타나고 있는데 비해 Fig. 3에서 보듯이 뇨중 농도는 case 1이 항상 가장 높게 나타나고 있다. 즉, 각 개인

Table 5. Correlation Coefficients between Blood and Urine Mercury Level

	Days of Exposure			Blood Level $\mu\text{g/L}$			Urinary Level					
	Case			Case			Case			Case		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Days of Exposure	1	1	1									
Blood Level $\mu\text{g/L}$	-0.92	-0.93	-0.97	1	1	1						
Urinary Level	$\mu\text{g/g cret.}$	-0.78	-0.80	-0.80	0.81	0.84	0.83	1	1	1		
	$\mu\text{g/L}$	-0.74	-0.21	-0.62	0.72	0.26	0.68	0.96	0.41	0.83	1	1
	$\mu\text{g/day}$	-0.78	-0.73	-0.78	0.82	0.60	0.82	0.97	0.73	0.95	0.94	0.63

note : case 1:32~78 days after exposure(n=21), case 2:15~33 days after exposure(n=16), case 3:15~33 days after exposure(n=11)

Table 6. Correlation Coefficients for the Mercury Level of Three Workers(n=48)

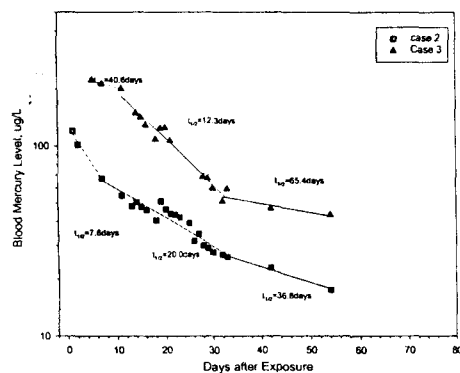
	Days of Exposure	Blood Level $\mu\text{g/L}$	Urinary Level		
			$\mu\text{g/g Creatinine}$	$\mu\text{g/L}$	$\mu\text{g/day}$
Days of Exposure	1				
Blood Level, $\mu\text{g/L}$	-0.63	1			
Urinary Level	$\mu\text{g/g creatinine}$	-0.09	1		
	$\mu\text{g/L}$	-0.09	0.93	1	
	$\mu\text{g/day}$	-0.17	0.95	0.93	1

에 있어서 혈 중 수은 농도와 뇨 중 수은 농도는 일정한 관계를 보이지만 여러 사람의 혈 중 농도와 뇨 중 농도를 모두 합하여 보았을 때는 개인차로 인하여 여러 사람의 혈 중 농도와 뇨 중 농도는 항상 일정한 상관성을 보이지 않는다는 것을 알 수 있다.

(6) 혈 중 농도 및 뇨 중 수은 농도의 반감기

Fig. 2에서 혈 중 농도의 반감기는 case 1인 경우 24.7일, case 2는 19.9일, case 3는 18.7일이었다. 뇨 중 농도의 반감기는 Fig. 3에서 보듯이 각각 11.8일, 15.8일, 18.4일이었다.

Yamamura¹⁰⁾에 의하면 수은 노출후 병원에 입원한 한 환자를 장기간 모니터링하여 적혈구 중 수은 감소는 노출 중단 후 크게 3기간으로 구분 지을 수 있으며 노출 중단 초기(약 10일까지)의 반감기는 7일, 중간 기간(노출중단후 10~50일)에는 27일이며 그 이후 70일이라고 하였다. 이와 비교하기 위하여 혈 중 수은 농도의 반감기를 노출 중단 초기부터 모니터링이 가능했던 case 2와 3에 대하여 수은의 감소기간을 크게 3기간으로 구분하였다. Fig. 3에서 보듯이 case 2인 경우 반감기는 초기 10일동안은 7.6일하였고, 35일까지는 20일, 그 이후는 36.8이었다. case 3은 각각 40.6일, 12.3일, 65.4일이었다. 이 결과를 비교해보면 혈 중 수은의 반감기는 실제로 개인차가 많은 것으로 조사되었다.

**Fig. 4.** Half Life of Mercury Level in Case 2 and Case 3.

혈 중 수은($\mu\text{g/L}$) 농도대 뇨 중 수은($\mu\text{g/g}$ 크레아티닌) 농도의 비율은 case 1인 경우는 1:15.32(범위 1:7.34~32.01, Sr 0.44), case 2는 1:9.08(범위 1:6.84~11.29, Sr 0.15), case 3은 1:2.55(범위 1.75~3.27, Sr 0.18)로 개인차가 심하였다. Roels 등(1987)¹¹⁾은 혈 중 수은 1:2.71로 보고하였는데 이와 비슷한 경우는 case 3인 경우에만 해당하였다.

IV. 고 찰

수은이 주로 배출되는 경로는 변, 뇨, 호기, 땀, 침, 모유 등이 될 수 있으나 호기로 배출되는 것은 흡입량의 26% 이하로 반감기는 연구자에 따라 매우 틀려서 1 분과 18시간이 보고되었다.¹²⁾ 뇨로 배출되는 반감기는 40일이라고 보고되었으나 본 연구에서는 세 명 모두 이보다 훨씬 짧은 11.8일, 15.8일, 18.4일이었다. 이는 체내 수은의 분포 및 배출이 개인차가 심한 것과 또한 본 연구대상자는 입원기간동안 일정기간 착화합물인 D-penicillamine을 투여받아 배출이 촉진된 것으로 설명할 수 있다.

뇨 중의 무기수은 농도는 장기간에 걸친 총 노출과 연관성이 있고, 혈 중 농도는 단기간의 노출을 반영한다는 보고¹³⁾가 있거니와 본 연구에서 세 사람 모두 매우 높은 농도에 55일~75일 정도로 노출되어서 고 농도 아급성 노출로 볼 수 있고, 혈 중 수은 농도와 뇨 중 수은농도가 개인별로는 노출 후 지속적으로 일정한 패턴으로 감소되고 있음을 알 수 있다. 그러나 혈 중 농도가 높다고 반드시 뇨 중 농도가 높은 것은 아니었다. 이는 개인에 따라 수은 산화에 관여하는 catalase, peroxidase의 차이와 표적기관이나 결합부위에 결합할 수 있는 다른 금속의 수준차에 의한 영향이 크기 때문(ACGIH, 1988)이라고 추정된다.

수은 노출에 대한 생물학적 모니터링은 본 연구와 같이 혈 중 수은 아니면 뇨 중 수은으로 실시하는 것이 통례이다. 그러나 편리성 때문에 뇨를 채취하는 것이 더 일반적이며 이 경우도 24시간뇨보다는 일시뇨를 받아 모니터링하는 경우가 많은데 이 경우 크레아티

닌을 보정할 것을 추천하는 경우¹⁴⁾와 크레아티닌도 일정하기 때문에 이로 보정하는 것도 신뢰할 수 없다는 주장¹⁵⁾이 있다.

ACGIH(1998)에서는 시료채취시간이 중요하지는 않지만 직업적 노출자의 경우 뇨 중 수은 시료채취는 작업전에 실시하는 것을 권장하는 것이 시료채취시의 오염기회를 감소시키는 것이라고 하면서도 뇨 중 수은의 배출량은 하루에 두 번 높아지는 diurnal 형태를 띠며 아침노가 점심이나 밤의 뇨를 채취할 때 뇨 중 수은의 농도가 더 높다고 하고 있다. 즉, 채취시간에 따른 뇨 중 수은의 양이 변함을 암시하고 있다. 따라서 실제로 뇨 중 수은 양을 정확히 판단하려면 24시간 뇨를 모아 측정하는 것이 바람직하다. 본 연구에서도 Fig. 3에서 보는 것처럼 24시간 뇨가 매일 변하는 것이 일정한 패턴을 따르고 있지만 일시뇨는 이런 일정한 패턴을 따르지 않는 것을 알 수 있다. ACGIH(1998)에 의하면 여러 작업자에게서 아무때나 뇨를 받는 것보다 아침에만 채취하는 것이 상대표준편차(Sr)가 42%에서 26%로 감소한다고 하고 있는데 이는 이를 잘 뒷받침한다. 그러나 실제로 수은 취급 작업자에게서 24시간 뇨를 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 뇨 중 수은을 측정하는 것이 더 정확하다고 할 수 있다.

측정자료의 해석과 더불어 주의해야 할 점(ACGIH, 1998)은 분석방법과 시료채취, 비직업적 노출, 그리고 대상인구집단의 특성을 들 수 있다. 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 뇨 중 시료의 시료채취는 모두 작업장이 아닌 병원에서 실시되었으므로 시료채취시 주변공기나 기타인자에 의한 오염은 없었다. 대상 근로자 모두 과거 직업력을 조사해 본 결과 특별히 수은에 노출된 경험이 없으므로 비직업적 노출이 없었다. 인구집단의 특성으로 볼 때 세 사람 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 뇨 중 농도의 차이가 심한 것으로 쉽게 알 수 있다.

V. 결 론

본 연구는 도금 폐 슬러지에서 은을 추출하는 사업장에서 약 70여일만에 거쳐 고농도의 무기수은에 노출된 근로자 3명의 혈중 및 뇨 중 수은 농도를 모니터링하여 혈중 및 뇨 중 수은 농도의 상관관계, 노출 중단 후 혈 중 및 뇨 중 수은농도의 감소경향을 고찰하였다.

작업이 중단된 후 공기중 농도를 측정하였고, 노출 중단 후 약 60여일에 걸쳐 혈중 및 뇨 중 농도를 증기발생법을 이용한 원자흡광광도계로 분석하였다. 생물학적 모니터링을 하는데 있어서 회수율은 95.51%였고, 통합상대표준편차는 0.033이었다.

본 연구대상 사업장은 소규모 사업장으로 정부의 규제를 받지 않는 사업장이었고, 작업장내 공기중 수은 농도는 미국 ACGIH의 TLV(0.025 mg/m³), 및 우리나라 노동부 노출기준(0.05 mg/m³)을 훨씬 초과하는 0.1459~1.2351 mg/m³(산술평균 0.4711, 기하평균 0.3566 mg/m³)이었다. 이 공기중 농도는 작업이 중단된지 5일 후 측정된 것으로 실제 작업조건에서는 더 높은 농도라고 예상할 수 있다. 고농도에 노출된 생산직 근로자는 모니터링 초기에는 혈중 및 뇨 중 수은농도가 미국 ACGIH의 생물학적 노출지수인 BEI(Biological Exposure Index)를 크게 상회하고 있었으며 노출중단 60~80일이 지나도 BEI 이상이었다. 또한 우리나라 특수건강진단 노출기준으로 설정된 뇨 중 수은 100 ug/L 이하로 떨어지는데는 노출 중단 후 20~40일이 소요되었다. 관리적으로 있으면서 간헐적으로 노출된 근로자는 대조군에 비해 높았으나 생산직보다는 훨씬 낮은 혈중 및 뇨 중 수은 농도 수준이었다.

혈중 및 뇨 중 수은은 노출후 기간이 경과하면서 지속적으로 감소하였으며 혈중 농도가 뇨 중 농도보다 노출 중단후 경과기관과 더 좋은 상관관계를 가졌다. 배출을 촉진하기 위하여 일정기간동안 D-penicillamine을 투여하였을 때 혈중농도는 큰 변화가 없었으나 뇨 중 농도는 일시적으로 높은 농도를 보여 주로 신장에 있는 수은이 배출되는 것으로 추정된다.

뇨 중 수은의 농도를 표시하는 방법은 크게 크레아티닌으로 보정하는 방법(ug/g creatinine)과 단위부피당으로 표시하는 방법(ug/L)이 있으나 본 연구에서는 크레아티닌으로 보정하는 것이 뇨 단위부피로 표시하는 것보다 경과기간 및 혈중농도에 좋은 상관관계를 보이고 있다. 각 개인별로 보면 혈중 농도가 높다고 해서 반드시 뇨 중 농도가 높은 것은 아니다.

본 연구에서 case 1이 뇨중 농도가 항상 높는데 비해 혈중 농도는 case 3이 항상 높게 나타나고 있었다. 이는 각 개인의 대사과정 및 관여 효소등의 차이에 의한 것이다.

실제로 근로자의 수은 노출 모니터링시 편리성 때문에 혈액 보다는 뇨를 많이 채취하는데 본 연구와 다른 연구에서 보여지듯이 일시뇨보다는 24시간 뇨가 정확하다. 따라서 건강진단시 초기 스크리닝은 일시뇨를 검사하더라도 일시뇨의 수은 농도가 일정수준 이상이거나 증독이 의심되면 24시간뇨를 채취하는 것이 바람직하다.

참고문헌

- 1) 장미영, 김광중, 염용태 : An intervention study on the outbreak of occupational mercury poisoning. 고대의대 논문집 26-67, 1989.
- 2) 박동욱, 백남원 : 산업위생학. 제 1판. 30-31. 한국방송대학교출판부. 서울, 2001.
- 3) 이창주, 김광중, 차철환 : 전국형광등 제조 사업장의 수은 오염원에 대한 조사연구. 대한산업의학회지 2(1) 58-63, 1990.
- 4) 정무수, 황규운, 안규동, 이병국 : 수은 취급사업장 작업환경 실태에 관한 조사연구. 한국산업위생학회지 2(1) 128-135, 1991.
- 5) 오도석, 오세민 : 냉각증기 원자흡수분광법에 의한 뇨 및 공기중의 무기수은 정량에 관한 연구. 2(1) 136-143.
- 6) 차철환, 김광중, 염용태 : 우리나라 수은 취급업체의 작업공정 및 수은 증독 위험도에 관한 조사연구. 대한산업의학회지 4(1) 92-104, 1992.
- 7) 김종연, 김광중, 홍두루미 : 수은 폭로 근로자의 혈중 Zinc-protoporphyrin 및 혈청 Cholinesterase Activity에 관한 조사연구. 한국산업위생학회지 3(1) 62-67, 1993.
- 8) 오연희, 김광중, 천병철, 박종태 : 수은 폭로 근로자의 조기 신기능 장애 지표로서의 요중 β - Galactosidase 활성도에 관한 연구. 대한산업의학회지 7(1) 128-138, 1995.
- 9) National Institute for Occupational Safety and Health(NIOSH) : "Mercury(Method 6009)" in NIOSH Manual of Analytical Methods(DHHS) 4th edition, Cincinnati, OH : U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Centers for Disease Control and Prevention, NIOSH, 1994.
- 10) Yamamura Y., Mercury concentration in blood and urine as indicators of exposure to mercury vapor. in Biological Monitoring of exposure to industrial chemicals. edited by Fiserova-Bergerova V., Ogata, M., ISBN 0-936712-88-0. ACGIH. USA. pp. 113-117, 1990.
- 11) Roels, H., Abdeladim, S., Ceulemans, E., Lauwerys, R. : Relationships between the concentrations of mercury in air and in blood or urine in workers exposed to mercury vapor. Ann. Occup. Hyg. 31 : 135-145, 1987.
- 12) American Conference Governmental Industrial Hygienists : Documentation of Recommended BEI-Mercury, Elemental and Inorganic., CD-ROM, ACGIH, 1998.
- 13) Gompertz, D. : Biological monitoring of workers exposed to mercury vapour. J. Soc. Occup. Med. 32 : 141-145, 1982.
- 14) Barber, T. E., Wallis, G. : Correction of urinary mercury concentration by specific gravity, Osmolality and Creatinine. J. Occup. Med. 28 : 355, 1986.
- 15) Greenberg, G. N., Levine, R. J. : Urinary Creatinine excretion is not stable : A new method assessing urinary toxic substance concentrations. J. Occup. Med. 31 : 832-838, 1989.