

# 職業病 시리즈 —化學및 金屬類 V 砒素—

大韓生命保險株式會社 醫務部

朴 英 一

## Series of occupational Disease —Poisoning of chemical products in Industrial V Arsenic—

Medical Dept Korea Life Insurance Co., Ltd

Park Young il M. D

### 서 론

砒素 원소에 의한 급성, 만성중독으로 되는 사례는 거의 없고 일반적으로 비소화합물 특히 삼산화비소(三酸化砒素)에 의한 것이 많다.

사람에 있어서의 금속비소는 경구섭취에 의하여 구강, 비강의 타는 듯한 건조감, 연하곤란, 복통, 돌발적구토, 혈뇨, 쇼크, 마비등을 볼 수 있는 것외에 일반적으로 원형질독으로 효소활성 특히 SH기계 효소활성의 조해작용이 있고 산화작용과 조직호흡감퇴가 있다. 또한 평활근마비 및 혈관계, 신경계, 특히 말초신경계에의 독작용을 갖는다. 이런 것이 출혈과 연관된다.

또한 비화수소(砒化水素)는 가장 위험한 가스성비소화합물로서 일반적인 비소화합물과는 구별하여 검토되어야 한다.

따라서 여기서는 삼산화비소와 비화수소로 나누어 기술하고자 한다.

비소의 종류에는

1) 灰色砒素(Grey arsenic) 또는 金屬砒素(Metallie arsenic)

회색금속광택의 斜方六面體의 결정, 건조한 공기중, 상온에서는 안정하며 매우무르다.

2) 黄色砒素(Yellowish arsenic)

황색투명, 마늘냄새의 초와 같은 연한소결정 수증기와 같이 휘발하며 강한 환원성을 갖는다. 상온에서는 불안정하며 약하게 熱하거나 광선을 쬐이면 회색비소로 변형하기 쉽다.

3) 黑色砒素(Black arsenic)

흑색유리와 같은 딱딱한 무정형의 덩어리 대단히 연하며 회색비소와 황색비소의 중간적성

질을 갖고 있다.

대 사

1. 三酸化砒素 Arsenic trioxide  
(一名, 無水亞砒酸, 三酸化二砒素)

용 도

농약, 살서제, 의약, 염료, 안료, 금속비소등 비소화합물의 원료, 유리의 탈색제, 도시가스의 촉매, 탈황제, 아연용 선광제, 어망, 피혁의 방부제로 사용.

성 상

삼화비소에는 非晶系, 等軸晶系, 單斜晶系의 결정 또는 무색분말의 3종류가 있고 환원하기 쉽고 또한 산화하기 쉽다.

화학식  $As_2O_3$

치사량-경구  $LD_{50} - 1.43mg/kg$

중독량-흡입  $TcLo - 0.11mg(AS)/m^3$

\*  $LD = Lethal\ dose\ 50 = 50\%$

$TcLo = Toxic\ dose\ Lowest$

1) 비정계(砒石유리 Vitreous arsenic)

무색, 무정형, 유리양물질 불안정에서 서서히 등축정계로 변형한다.

용해성은 결정계보다 물에 잘 녹는다.

2) 砒草(Arsenolite)

백색, 等軸 八面體의 小結晶(粉末)

상온에 있어서도 안정하며  $135^{\circ}C$ 에 승화하고  $221^{\circ}C$ 에서 單斜晶系로 이전한다.

용해성은 물( $2.0g/100g\ 水, 20^{\circ}C$ )에 가용 염산, 알카리, 에타놀에도 가용(양성산화물).

3) 單斜砒素(Claudetite)

무색, 단사정계에 속하는 針狀결정  $221^{\circ}C$ 이상의 온도에 있어서 안정하다. 용해성, 물, 산, 알카리, 에타놀에 가용

직장환경에있어서의 비소화합물이 포함된 분진에의 폭로는 주로 삼산화비소에 의한 것이 많고 침입경로로서는 호흡기계로부터의 흡입 및 피부접촉이 추가된다.

이와 대조적으로 알인, 자살따위의 독약, 또는 식중독이든가 환경으로부터의 물오염등으로 인한 중독은 경구적인것이 많다.

삼산화비소를 포함한 무기비소화합물은 피부, 점막으로도 흡수되고 그 접촉부위에서는 피부염(접촉성피부염 및 알레르기성 피부염)을 일으켜 궤사, 궤양을 볼 때가 있다. 호흡기계로부터의 폭로시는 폐로 체내에 흡수되나 호흡기계의 Cleaning function에 의해 연하여 소화관으로 흡수되는 것도 생각할 수 있다.

소화관부터의 흡수는 비소화합물의 용해성에 의하나 미세한 분체가 조대한 물질보다 흡수가 좋다. 용해성의 비소화합물은 소화관, 모든점막, 폐로 흡수된다.

산업폭로 이외의 비소의 생체흡수는 주로 식사성이 된다. 새우종류에 포함된 5가의 비소화합물의 경우 동물실험에 의하면 1회경구투여량의 약 0.7%가 조직에 체류된다. 삼산화비소(3가의 비소)의 경우는 18%가 조직에 체류된다고 한다.

주로 폐및 소화기로부터 흡수된 무기비소화합물은 95~99%가 적혈구에 존재하며 혈청중의 비소는 단백질과 결합하여 운반된다. 그리고 24시간 이내에 혈액으로부터 비소는 떨어져 간장, 신장, 폐장, 소화기벽, 비장, 피부에 분포되고 타장기에는 비교적 소량분포한다.

방사성비소의 경구및 비경구투여실험에서 투여후 24~48시간내에 투여한 대부분의 비소는 배설되고 그후 7~10일까지 완만하게 소변으로 배설된다 하였다. 그리고 대변중에는 투여량의 10%이하가 배설된다.

또한 1회 투여된 비소는 수일 후 피부의 비소량이 증가하나 간장, 신장의 비소량은 반대로 감소한다.

소량은 뇌, 심장, 자궁에도 분포하고 뼈, 근육에도 농도는 얇으나 분포총량에서는 크고 피부와 더불어 신체에 있어서의 비소의 주축적 조직으로 생각된다.

미국 사람은 일상식사에 의한 생체부하는 14~21mg이라고 되어있다.

체내에 흡수된 비소는 주로 소변에서 배설되거나 대변에서도 소량배설되고 비소가 축적되기 쉬운 모발, 피부의 탈락, 비듬에 의해서도 배설된다. 체외에 배설되는 것은 5가의 비소가 대부분이지만 3가의 비소는 체내에서 Methyl화가 일어난다. 소변에도 이런 유기비소가 배설된다는 것이 확인되었다. 뇨중비소량의 정상치는 12~260 $\mu\text{g}/\ell$ , 평균치 130 $\mu\text{g}/\ell$ , 중앙치 100 $\mu\text{g}/\ell$ , 공업도시주민은 평균115.2+2.2 $\mu\text{g}/\ell$ , 일반도시주민은 87.0+2.6 $\mu\text{g}/\ell$ 였다.

그리고 대개 비소폭로의 생체자료로 이용되는 모발중의 비소량은 Smith.H에 의할 것 같으면 1,000인중 80%이상이 1ppm이하이고 평균치가 0.8ppm이었다. 만약 3ppm이상의 모발중비소량을 함유한자는 이상폭로로 간주하여야 한다.

## 증 상

삼산화비소 및 비화수소를 제외한 무기비소 화합물에 의한 산업중독증, 전신작용을 일으키는 것은 대개 드물다. 자살, 타살, 식중독 등으로 인한 경구섭취의 비소중독과는 다르다.

일반적으로 산업중독으로서는 금속정련, 아비산제조, 농약, 살충제제조등의 삼산화비소를 포함한 분진 및 Fume 폭로로 인한 경기도적흡입 또는 피부에 접촉함으로써 해서 급성, 아급성의 국소작용을 중심으로 한 중독이 많다.

급성, 아급성중독으로부터 지연된 만성중독증 및 후유증이 산업중독중에서도 문제가 되고 있

다. 특히 폐암 및 피부암이 장기간의 잠복기후에 다발하는 것을 역학적으로 증명되어가고 있다. 또한 Fowler's Solution과 같은 의원성의 간암 또는 간혈관육종을 생각해 한다.

---

(주) Fowler's solution(아비산 칼륨액이라고도 한다)은 비산을 메타아비산칼륨으로서 가용화한 무색투명의 수용액으로 아비산 1% 함유 변질장 장애로서 빈혈, 백혈병, 무도병, 피부병, 악성 임파종, 만성류마티즘, 말라리아등에 사용된다.

급성 및 아급성중독의 증상으로는 자극작용 및 부식작용이 있고 호흡기 증상으로서 해소, 호흡곤란, 흉통, 현기증, 두통, 사지탈력감, 이후는 구기, 구토, 복부선통, 설사, 전신동통, 마비등이 있다. 이 때 삼산화비소 및 무기비소 화합물을 포함한 분진, Fume에 폭로함으로써 가끔 피부 및 점막에 자극증상이 동반하는 접촉성 및 Allergy성 피부염, 비염, 후인두염, 기관지염, 결막염등을 볼 수 있다.

경구섭취에 의한 급성중독은 산업중독에서 거의 볼 수 없으나 대개 성인에서 70~180mg의  $\text{As}_2\text{O}_3$ 가 지사량이라 생각되고 있다.

경기도성의 무기비소화합물의 만성중독증상으로서 전신작용을 나타낼 때가 있다. 피부, 점막의 이상및 소화관, 신경계 특히 말초신경계의 이상이 인정된다. 또 근소하나마 심장순환기계 및 간장의 이상이 인정되고 피부는 무기비소혼합물에 의한 만성중독 때에 습진양피부변화로부터 심한 증상까지 나타난다.

국소성의 자극증상은 만성전신증상은 아니지만 손바닥, 발바닥, 구순주위, 비익등 습기가 많은 피부면에 증상이 나타난다.

만성중독성의 피부변화는 급성피부변화와는 꼭 같은 장소에서 나타나지 않는다. 각화증, 우취(疣贅), 피부흑화(黑化)증등이 안검, 관자놀이, 목, 유치, 겨드랑이에 볼 수 있다. 심하면

복부, 흉부, 등(배부), 음낭, 하지등에 볼 수 있으며, 각화증 및 우취를 동반한다. 또한 상기국소에는 색소탈색증(백반)이 인정되어 그것이 흑화증 즉 색소침착증과 혼재하여 특징있는 상을 보인다. 이것이 진행하면 전암상태인 다발성 Bowen's disease 및 피부암이 인정하게 되었다.

(주) Bowen's disease는 피부의 전암성 변화라고 볼 수 있는 것으로 만성경과를 나타내며 암으로 이행하는 수가 많다. 그 증상은 여러가지인데 구진선설형, 구진결가형, 위축형, 연침형 등이 있다.

또한 수지에 있어서의 황단백선이 Mees(1919)에 의하여 보고되고 있다. 이것이 만성비소중독의 특증적이라 할 수 있고 비소로 인한 다발성 신경염일때에 비교적 많이 볼 수 있다. 그리고 그것이 진단의 한가지 방편이 되고 있다.

점막의 증상으로서 발적, 종양, 동통을 특증으로 하는 결막염이 있고, 심하면 각막궤양을 일으키나 회귀하다.

이런 증상은 비화칼슘을 사용하는 살충제 공장에서 볼 수 있다.

그리고 급성, 만성비염 및 기관염, 기관지염도 있고 이로 인하여 비중격천공이 보이나 근로자는 대개 이를 알지 못하는 것이 보통이다.

위장증상으로서 경구섭취에 의한 만성비소중독 때에 볼 수 있으나 경기도 흡입이 많은 산업중독 때는 회귀하다. 증상으로서 탈력감, 식욕부진, 구기, 등을 동반하는 위장증상임. 계속해서 말초신경염, 간염, 피부각화증, 색소침착 등이 있다.

말초신경장애는 만성비소중독의 증상의 하나로서 특히 하지, 상지의 다발성신경염이다. 심할 때에는 감각이상, 온몸이 울리는 감각, 동통, 몸체의 작열감, 피부의 민감증 등이 있다. 보행장애를 동반하나 운동신경의 장애는 적다.

증상은 양측성으로 볼 수 있고 동통을 비교적 심한 것이 연중독 등의 신경염과는 다르다.

경구섭취의 만성비소중독증상으로서 빈혈을 볼 수 있고 이때 피부증상이 명확하며 백혈구 감소증도 동반한다. 그러나 이것은 비화수소로 인한 용혈성 빈혈과는 다르며 악성빈혈과 같은 골수성의 장애라고 생각된다.

간장애는 대개 경기도성 폭로에서는 거의 볼 수 없으나 서독의 포도원근로자에 있어서 간장애, 간경변증 및 간암이 보인다고 하였다. 그 원인은 농약으로써 사용한 비소가 포도주에 혼입되어 이것을 음주함으로써 야기되었다고 생각된다.

심장혈관계의 장애로서는 경기도성의 만성비소중독으로 생각하기보다 경구적 비소중독으로 인해 야기된다고 생각하는 것이 타당하다. 증상으로서 심전도 이상 심근증이 있고 또한 말초혈관계의 혈관내막염 및 괴조를 볼 수 있다. 이것은 미국 서독의 포도원근로자에게서 보인다.

비소의 발암성에 대해서는 역학적으로 동정련공장, 농약제조공장 등에서 비소를 포함한 분진의 노동환경에서의 고농도 폭로는 폐암의 원인이 되는 것이 인정되었다.

또한 비소를 포함한 의약품 특히 Fowler's Solution의 장기섭취 및 비소를 포함한 음료수의 섭취로 인하여 Bowen's disease 및 피부암의 발생이 인정되고 있다. 또한 간암 및 간의 혈관육종에 관해서는 서독의 포도원근로자에 많이 보여 비소의 발암성이 의심되고 있다. Fowler's Solution의 장기섭취자에게도 간의혈관육종이 인정되었다는 보고도 있었다함. 그 비소 및 비소화합물에 의한 대량장기폭로로써 폐암 및 피부암이 발생하는 것은 역학적으로 의심할 여지는 없으나 아직 동물실험에서의 성공례는 없었다. 또한 간암 및 간의혈관육종에 관해서는 비소로 인한 산업폭로와의 관계에서 아직 충분한 통계적 결

과는 없으나 의심할 점에서 대단한 주위가 필요하다.

## II. 砒化水素 Hydrogen arsenic (一名 아루산, 水素化砒素)

### 생 성

산업현장에서 웨로시리콘중의 비산칼슘  $Ca_3(AsO_4)_2$ 과 증기가 작용할 때 Aluminium phosphorus의 광착(鑛攪)시 주수(注水)할때와, Zinc, Cadmium, Lead, Tin, Gold등의 정련, 정제시에 발생한다. 또한 비소살충제의 부주의한 취급에서도 발생한다. 이비화수소의 중독은 옛부터 Copper 정련소, Cadmium정련소에서 발생한다.

### 성 분

무색, 약간의 마늘냄새나는 기체 환원성이 강하고 빛에 의하여 급속히 분해한다.

화학식  $AsH_3$

물에 미용, 알칼리, 에타놀에 미용  
치사량 및 중독량

흡입TDL<sub>0</sub> :  $230g/m^3$ (Toxic Dose Lowest)

TcLo : 3ppm(Toxic Concentration Lowest)

TCLo : 25ppm30분(Lowest, Lethal Concentration)

### 대 사

비화수소가스를 경기도적으로 흡입함으로써 폐로부터 확산흡수되는 것이 체내에의 주침입 경로가 된다. 비화수소는 용혈성이 강하고 타 무기, 유기화합물의 독성과는 매우 다른 양상을 보인다.

비화수소는 적혈구의 Hemoglobin과의 친화성은 강하고 이와 결합 후 서서히 산화비소로 된다고 생각된다. 그리고 용혈은 적혈구중의

Catalase를 Block함으로서 발생하는 과산화수소에 의한다고 생각되고 있다.

급성중독의 증상은 적혈구의 용혈결과로서 나타나며 적혈구 붕괴에 의하여 유리, 배설된다. 뇨중Hemoglobin, metohemoglobin, Hematin 또한 적혈구 그대로 콩팥을 통과하여 배설된다. 그 결과 빈혈을 초래한다.

또한 적혈구막을 갖는 노원주때문에 소변량이 억제되는 수가 있다. 그리고 황달이 담즙색소의 과잉형성에 의하여 생긴다.

폐수종이 생기나 이것은 1차적 비화수소의 자극작용에 의한 것인지 혈액순환부전에 의한 2차적 현상인지 확실치 않다.

일반적으로 3~10ppm의 비화수소에 수시간의 폭로로서 중독증상이 나타나고 250ppm에서 30분간의 폭로에는 사망된다고 한다.

평균 0.5ppm의 농도에서는 급성중독은 생기나 죽지는 않으며 5ppm의 농도에서는 acetylene냄새를 갖는 중독환자가 있었다.

### 증 상

급성중독의 초기증상으로서 전신권태감 두통, 복부선통, 토기, 구토, 결막의 충혈이 보이고 폭로후 24시간 이내에 발증한다 또한 중독자는 발의 엉킴과 한기, 어지러움등을 호소 특히 호기의 마늘냄새가 특증적이다. 2~3일후 황달이 나타나고 동시에 농적색의 혈색소뇨의 배설, 또한 무뇨가 인지되고 발열이 있고 심한 빈혈 증상이 나타난다. 아주 심한 증상시는 적혈구수가  $100만/mm^3$ 로 저하되고 혈액산소결핍증상을 보인다. 즉 호흡촉진, Cyanose 빈맥(연약함), 혈압하강등이며 이런때 폐부종, 폐과조의 증상이 보일때가 있다. 또한 심근장해가 사인이 된다.

사인으로서 폐화농증, 폐농양이 있고 심전도의 특징적 소견이 있을 때도 있다. 사인의 본태는 심근변성에서 온다고 보는 쪽도 있다. 병리학

적으로 신장의 출혈총창, 뇨세관에 적혈구원주가 있고 상피의 심한 변성확장 및 공포화가 보인다. 또한 조혈기관에서의 적혈구의 용혈상도 인지된다.

간에 있어서도 지방간 실질세포의 파괴가 보인다. 폐에는 폐수종과 폐화농증의 소견이 보인다.

허 용 농 도

	TWA	STEL
비소 및 화합물	0.5mg/m <sup>3</sup>	0.5mg/m <sup>3</sup>
비화수소	0.05ppm, or 0.2mg/m <sup>3</sup>	0.05ppm or 0.2mg/m <sup>3</sup>