

노출기준 설정에 관한 연구

- 나무 분진, 염료분진, 염화비닐,
2, 6-톨루엔다이소시아네이트, C₁₀-C₁₅ 탄화수소물질 -

1998

한국산업안전공단
산업안전보건연구원

제 출 문

한국산업안전공단 이사장 귀하

본 보고서를 산업재해예방 기술연구 개발 및 보급사업의 일환으로 수행한 “노출기준 설정에 관한 연구” 사업의 최종보고서로 제출합니다.

1998. 12

주관연구부서 :	산업안전보건연구원	산업화학물질연구센터
연구책임자 :	연세대 의대 산업보건연구소장	노 재 훈
공동연구자 :	연세대 의대 산업보건연구소	원 중 옥
	연세대 의대 산업보건연구소	김 치 년
	연세대 의대 산업보건연구소	송 재 석
	연세대 의대 산업보건연구소	김 승 기
	연세대 의대 산업보건연구소	임 남 구
	연세대 의대 산업보건연구소	황 철
	연세대 의대 산업보건연구소	정 재 훈
	연세대 의대 산업보건연구소	장 정 환
	산업안전보건연구원	유 일 재

요 약 문

본 연구는 나무 분진, 염료 분진, 염화 비닐, 2,6-톨루엔디이소시아네이트에 대한 노출 기준을 제정하거나 검토하는데 필요한 기초 자료를 제공하고자 실시되었다. 우선적으로 4가지의 물질에 대한 국내·외의 노출 기준을 조사하고 국내 취급 사업장을 대상으로 노출 실태를 조사하였다.

나무 분진의 경우, 작업장내에서도 단단한 나무와 부드러운 나무를 같이 사용하는 경우가 많았다. 그러므로 나무 종류별로 정확한 작업환경측정을 하기 위해서 나무의 분류에 대한 기준의 개정이 필요하다. 또한 작업환경측정의 예비조사 시 사업장에서 사용하는 나무 종류에 대한 철저한 조사가 필요하며 단단한 나무 분진과 부드러운 나무 분진을 동시에 많은 사업장에서 사용하므로 나무 분진에 대한 기준을 ACGIH에서 개정하고자 하는 기준으로 채택하기 위한 전국적인 규모의 사업장 실태를 파악하는 것이 필요하다. 마지막으로 MDF, PB분진의 노출 기준설정 및 독성에 관한 연구가 필요하다.

염료 분진의 경우, 커플링 반응으로 합성된 Direct Black 38을 비롯한 벤지딘계 염료 분진의 노출로 인해 건조, 분쇄, 포장 작업을 하는 근로자들도 벤지딘에 노출되고 있다는 것을 이 연구 결과는 간접적으로 시사하고 있다. 따라서 벤지딘계 염료 분진에 대한 기초 자료가 부족하기 때문에 현재는 노출 기준을 제정할 수는 없다. 하지만 철저한 작업 환경 관리를 위해 총 분진 방법으로 포집하여 중량 분석하는 기존의 방법을 사용하는 것보다는 13mm glass fiber filter로 포집한 후 염료 분진을 환원시켜 벤지딘을 분석하는 NIOSH 공정시험법 No. 5013을 사용하여 근로자의 염료 분진의 노출을 평가하는 것이 타당하다. 또한 근로자의 직업병 예방을 위해 보건 관리 기준과 작업 환경 관리 기준을 제정해야 한다.

염화 비닐의 경우, 우리 나라의 염화비닐에 대한 노출기준은 외국의 기준과 비교해 볼 때 상대적으로 낮으며 염화비닐 노출이 가능한 제조 공장 및 성형가공공장을 대상으로 한 작업환경 측정평가 결과 노출기준에 근접하거나 초과하고 있었다. 지금까지 고농도 염화비닐에 대한 여러 가지 독성자료는 보고되었으나 저농도에서의 독성 및 산업장 역학조사자료는 부족한 실정이다. 이러한 자료의 확보는 노출기준 개정에서 필수적 요소이며 이에 대한 많은 연구와 노력이 요구된다. 따라서 저농도 염화비닐에 대한 독성자료 및 산업장 역학조사자료의 근거를 마련하고 우리 나라의 염화비닐 제조 및 취급사업장의 작업환경특성과 실태를

파악하여 근로자 건강관리 측면 및 기타 산업과의 비교우위를 고려한 경제활동을 지향할 수 있도록 우리의 실정에 맞는 노출기준설정이 필요하다.

2,6-톨루엔디이소시아네이트의 경우, TDI 취급 근로자 대부분이 2,4-TDI와 2,6-TDI에 동시 노출되고 있을 뿐만 아니라 노출되는 양이 2,4-TDI보다 2,6-TDI가 더 많다는 것을 알 수 있었다. 동물실험 결과에서도 2,6-TDI의 발암성이 의심되고 있으며 미국 NIOSH와 독일 DFG에서는 2,4-TDI와 같은 노출 기준으로 2,6-TDI를 관리하고 있다. 그러므로 TDI에 의한 직업적 노출을 최소화하고 이 물질로 인한 직업성 질환을 예방하기 위해 2,6-TDI의 노출 기준을 제정하는 것이 매우 필요하다. 이를 위해서는 TDI류의 노출 수준을 전국 규모로 파악하고 작업 공정 및 사용 물질별로 정확하게 평가하는 것이 필요하다. 또한 TDI 노출 근로자들을 대상으로 생리학적 특성, 면역학적 기전 등을 고려한 생물학적 모니터링과 장기간의 역학연구의 수행도 필요하다.

목 차

요약문	I
-----------	---

나무 분진의 노출 기준

I. 서론	3
1. 연구 배경	3
2. 연구 목적	4
II. 연구 방법	5
III. 연구 결과	9
IV. 고찰	14
V. 결론	16
참고문헌	17

염료 분진의 노출 기준

I. 서론	21
1. 연구 배경	21
2. 연구 목적	22
II. 연구 방법	23
III. 연구 결과	26
IV. 고찰	34
V. 결론	36
참고문헌	37

염화비닐의 노출 기준

I. 서론	43
1. 연구 배경	43
2. 연구 목적	45
II. 연구 방법	46
III. 연구 결과	49
IV. 고찰	52
V. 결론	55
참고문헌	57

2,6-톨루엔다이소시아네이트의 노출 기준

I. 서론	61
1. 연구 배경	61
2. 연구 목적	62
II. 연구 방법	63
III. 연구 결과	65
IV. 고찰	68
V. 결론	70
참고문헌	71

C₁₀-C₁₅ 탄화수소물질의 노출기준

I. 서론	75
1. 연구 배경	75
2. 연구 목적	75
II. 연구 결과	76
III. 결론 및 고찰	81
참고문헌	82

나무분진의 노출 기준

1944

I. 서 론

1. 연구 배경

다양한 목재는 주로 가구제조업체, 종이제조업체, 제재소 등 실생활의 여러 곳에서 사용되고 있고, 이를 재료로 하는 많은 목재 사업장에서는 절단, 사상, 대패 작업을 병행하는 일을 하고 있어 많은 양의 분진이 모든 공정에서 발생되고 있다.

나무는 일차적으로 셀룰로즈(cellulose), 반셀룰로즈(hemicellulose) 및 리그닌(lignin)으로 구성된 생물학적 또는 화학적으로 복합된 물질이며 글루코시드류(glycosides), 퀴논류(quinones), 탄닌류(tannins), 테르펜류(terpenes), 알데히드류(aldehydes), 쿠마린류(coumarins) 등 여러 유기화합물이 함유되어 있다. 나무 분진에는 단단한 나무(hardwoods)와 부드러운 나무(softwoods)로 분류할 수 있으며, 각기 그 조성과 구조가 다르며 건강 유해성 정도가 다르다. 단단한 나무는 일반적으로 활엽수(broad leaves)이며 너도밤나무(beech), 참나무(oak), 마호가니(mahogany), 단풍나무(maple), 호두나무(walnut), 서양측백나무(western red cedar) 등이 포함된다. 부드러운 나무는 일반적으로 침엽수(needle like leaves)로서 전나무(fir), 소나무(pine)등이다.

나무 분진에 노출되어 발생할 수 있는 건강장애는 일반적으로 만성기관지염 및 천식, 피부염 등이며, 이차 목재 가공을 하는 가구 제조업 근로자들에게서 많이 나타난다(Bea과 Lawrence, 1991). 또한 나무 분진의 직업적 노출은 비강암과 호흡기계 암과 관련이 있다(Liou 등, 1996). 프랑스, 호주, 핀란드, 이태리 등 여러 나라에서는 정상인 보다 나무 분진에 오랜기간 동안 노출된 사람들에서 비점막 세포가 손상되어 비강암이 발생되었으며 나무 분진의 노출정도와 관련이 깊은 것으로 보고되었다(Imbus와 Dyson, 1987). 비강암은 특히, 너도밤나무, 참나무, 서양물푸레나무, 마호가니와 같은 단단한 나무를 사용하는 근로자에서 주로 발견되며, 단단한 나무만을 사용하거나 부드러운 나무와 함께 사용하는 경우 구분 없이 비강암에 상당한 관련이 있다. 특히, 비강선암(nasal adenocarcinoma)과도 관련이 있으며, 특이적으로 비강선암을 일으키는 유발요인은 아직 밝혀지지 않았다(Nylander와 Dement, 1993). 나무 분진에 노출되는 근로자에게서 비강암 외에도 임파

선과 조혈계의 암, 위장암, 피부암 등 많은 건강장해의 위험이 증가하고 있다 (Nylander와 Dement, 1993).

이와 같이 단단한 나무 분진의 독성이 밝혀짐에 따라 외국의 경우 단단한 나무 분진을 발암성물질(A1)로 규정하고 있으며 부드러운 나무 분진도 발암가능성 물질로서 구분하고 있다. 그러나 우리 나라는 아직까지 단단한 나무분진과 부드러운 나무분진에 대한 명확한 분류가 이루어지지 않고 있으며 나무 분진 측정에 대한 법적 근거가 미비하여 이에 대한 연구가 필요하다.

2. 연구 목적

우리 나라의 나무 분진에 대한 노출 기준은 미국 산업위생 전문가 협의회 (American Conference of Governmental Industrial Hygienist, ACGIH)와 같이 단단한 나무 분진은 너도밤나무, 참나무로서 1.0 mg/m³, 부드러운 나무 분진은 5.0 mg/m³으로 권고하고 있으나 단단한 나무 분진에 대한 발암성 규정은 없다(노동부, 1998). 나무 분진이 건강에 미치는 영향이 높음에도 불구하고 산업보건기준에 관한 규칙 제 33조 2에서 규정하고 있는 '분진 작업의 종류' 항목에 명시되어 있지 않아(노동부, 1994) 법적인 측정 근거의 타당성에 많은 어려움이 있다. 나무 분진에 대한 작업환경 평가시에도 단단한 나무 분진인지 부드러운 나무 분진인지 구분없이 일괄적으로 부드러운 나무 분진에 대한 노출기준인 5.0 mg/m³을 적용하여 평가하고 있다. 따라서 본 연구의 목적은 우리 나라와 외국의 노출기준을 비교하고 국내 사업장에서 사용하는 나무의 종류와 사용량을 조사하고 근로자의 노출실태를 파악함으로써 나무 분진에 대한 법적인 기준을 제정하는데 기초자료를 제공하는 데 있다.

II. 연구 방법

1. 국내와 외국의 나무 분진의 노출기준

외국의 나무 분진에 대한 분류 방법과 노출기준 및 권고기준을 비교하기 위하여 문헌조사하였다.

2. 국내 작업장 사용하는 나무 종류 및 사용량

나무 분진 노출수준 조사시 사용하는 나무 종류와 사용량을 직접 사업장을 방문하여 면담방식으로 조사하였다.

3. 국내 근로자들의 나무 분진 노출수준의 평가

1) 연구 대상

나무 종류에 따른 분진의 발생량을 공정별로 측정하기 위하여 인천 지역에서 7개 가구 공장과 5개 악기 공장, 5개의 제재소에서 53명의 근로자들을 대상으로 나무 분진의 개인 노출량을 측정하였다. 공정 구분은 원목을 일정한 크기로 가공하는 제재소를 일차 가공으로, 가구와 악기 공장 내에서 필요한 크기로 목재를 가공하는 공정을 이차 가공으로, 가공된 목재를 연마하는 연마 공정으로 하였다.

2) 시료포집 및 분석방법

목재 가공 기계에서 작업하는 작업자의 호흡 영역권에 개인 시료 채취기를 부착하여 실질적으로 작업자가 노출되는 나무 분진을 채취하였다. 일반적으로 목재 가공은 같은 공간에서 이루어지고 있었으며 지역 시료 채취는 일차, 이차 가공 공정에서 그 지역을 대표할 수 있는 장소의 바닥으로부터 1 - 1.5 m 위에 설치하였다. 일차 가공에서 20개 지점, 이차 가공에서 40개 지점과 연마 공정 8개 지점에서 각각 나무 분진을 채취하였으며 측정 시간은 약 200 - 300분이었다. 본

조사에서의 시료 채취 방법은 개인 노출 농도를 측정하기 위한 개인용 입경 분리 포집기(personal cascade impactor, model No. 296, Andersen, USA)와 지역 시료 채취를 위하여 입경 분리 포집기(Andersen sampler, model AN-200, Sibata)를 사용하였다. 이들 입경 분리 포집기의 구조와 성능은 각 입경 분리 포집기에 커다란 나무 조각이나 다른 부스러기가 유입되는 것을 방지하기 위한 차단판이 있다. 입경 분리 포집기에 적절한 유속을 통과시키면 각 단계별로 유효 채취 직경 범위에 있는 입자를 포집할 수 있다. 각 충돌기는 유입구가 약간 경사진 형태의 노즐(nozzle)로 되어 있다. 충돌기에 있는 노즐의 형태와 수는 1단계에서 6단계까지는 노즐이 6개인 슬롯(slot) 형태이고 7, 8단계는 12개의 원형 노즐이다. 각 단계별로 입자의 크기가 채취되는 범위와 유효 채취 직경(cut-point diameter, μm)은 Table 1과 같다.

Table 1. Design parameter and cut-point diameters of the personal cascade impactor

Stage	Nozzle			Slot length (cm)	Cut-point diameter(μm)
	Shape	No.	Width(cm) Diameter(cm)		
1	slot	6	0.264	0.953	21.3
2	slot	6	0.145	0.953	14.8
3	slot	6	0.0813	0.953	9.8
4	slot	6	0.0432	0.953	6.0
5	slot	6	0.0254	0.953	3.5
6	slot	6	0.0173	0.480	1.55
7	round	12	0.0457		0.93
8	round	12	0.0318		0.52
Back-up filter					0

본 조사에서는 3단계부터 마지막 단계(back-up filter)까지 포집되는 것을 사용하였으며, 포집 필터는 분진 포집시 입자가 되튀는 것(particle bounce)을 방지하

기 위하여 코팅된 34 mm Mylar 필터(Sierra Model C-290-MY)로 데시케이터에 24시간 건조 후, 0.01 mg까지 측정할 수 있는 천평(Mettler AE 240, Switzerland)으로 3회 측정하여 평균값을 사용하였다. 8단계에서 포집되지 않은 미세한 입자는 마지막 단계인 34 mm, 5 μ m pore 크기의 polyvinyl-chloride(PVC) 필터를 사용하였으며, 시료 포집기는 개인용 펌프(personal air sampler, Gilian, USA)로 전자식 비누 거품 유량 보정계(primary flow-calibrator, Gilian, USA)를 사용하여 시료 포집 전에 2.0 l/min으로 보정하였으며 시료 포집 후에도 보정을 하였다. 지역 시료 채취를 위한 입경 분리 포집기는 7단계로 되어 있고, 포집판은 알루미늄 재질의($\varnothing$ 80mm) 필터를 사용하였으며, 마지막 단계에는 유리 섬유 여과지로 포집하였다. 각 단계는 아래로 내려갈 수록 노즐의 지름은 작아져서 공기의 흐름은 더욱 빨라진다. 시료 채취 전 알루미늄 필터를 초음파 세척을 하고 건조시켜 3회 측정한 후 평균값을 사용하였다. 각 단계에서 포집되는 범위는 Table 2와 같다.

Table 2. Design parameter and cut-point diameters of the area cascade sampler

Stage	Orifice diameter (cm)	Number of orifice	Cut-point diameter(μ m)
0	0.1587	400	11 or more
1	0.1181	400	7.00 - 11
2	0.0914	400	4.70 - 7.0
3	0.0711	400	3.30 - 4.7
4	0.0533	400	2.10 - 3.3
5	0.0342	400	1.10 - 2.1
6	0.0254	400	0.65 - 1.1
7	0.0254	210	0.43 - 0.65
Back-up filter			0.43 or less

대부분의 제조 공장에서는 단단한 나무와 부드러운 나무를 일반적으로 같이 사용하고 있었으나 본 연구에서는 1일 작업시간동안 한 종류의 나무를 사용하는

작업일을 선택해서 나무 종류별로 측정하였다.

3) 통계 분석

나무 종류별, 공정에 따른 나무 분진의 발생량을 조사, 비교하기 위하여 비모수(非母數) 통계검정인 윌콕슨(Wilcoxon) 순위합(順位合) 검정과 크루스칼-왈리스(Kruskal-Wallis) 검정을 이용하였다.

III. 연구 결과

1. 국내와 외국의 나무 분진의 노출기준

우리 나라는 나무 분진에 대하여 단단한 나무 분진(너도밤나무, 참나무)을 1.0 mg/m³으로, 부드러운 나무 분진은 5.0 mg/m³으로 노출기준을 권고하고 있으나 단단한 나무 분진에 대하여 발암성물질로 규정하고 있지는 않다. 미국 산업위생협회의에서는 단단한 나무 분진(너도밤나무, 참나무)을 1.0 mg/m³, 부드러운 나무 분진은 5.0 mg/m³으로 노출기준(threshold limits value-time weighted average, TLV-TWA)을 권고하였고, 단단한 나무 분진에 대하여는 발암성물질인 A1으로 분류하였다(ACGIH, 1998). 미국 국립산업안전보건연구원(National Institute for Occupational Safety and Health, NIOSH)에서는 단단한 나무 분진과 부드러운 나무 분진 모두 발암 가능성 물질로 규정하였다. 독일에서도 너도밤나무와 참나무를 발암성물질로 간주하였고 다른 나무 분진은 발암 가능성 물질로 규정하였다. 네델란드는 나무 분진의 최고 노출기준을 5.0 mg/m³으로 규정하였으나 최근 네델란드 산업보건기준 전문가 위원회(Dutch Expert Committee for Occupational Standards)는 0.2 mg/m³를 권고하고 있다(Scheeper 등, 1995). 이러한 보건기준의 채택은 눈의 자극, 호흡기계 자극, 섬모 정화 작용의 손실, 직업성 천식, 비강 알러지 또한 종양 발생의 예방을 기대하고 있다.

2. 국내 작업장에서 사용하는 나무 종류 및 사용량

공정은 원목을 일정한 크기로 가공하는 제재소를 일차 가공으로, 가구와 악기 공장내에서 필요한 크기로 목재를 가공하는 공정을 이차 가공으로, 가공된 목재를 연마하는 연마 공정으로 구분하였다. 가구 제조 공장에서 사용되는 나무는 주로 침엽수인 소나무나 전나무로 만든 중밀도 섬유판(medium density fiberboard, MDF)과 잡목으로 재생한 합판(particle board, PB)이며 단단한 나무종인 철도목(wenge), 흑단(ebony), 너도밤나무, 참나무, 단풍나무 등을 소량 사용하고 있었다. 악기 제조 공장에서는 악기 특성상 단단한 나무종을 주로 사용하며 제재 공장은 부드러운 나무종인 나왕(meranti)과 소나무를 주로 가공하고 있었다(Table

3, 4, 5).

Table 3. kinds and annual usage of woods which is used in the furniture making factories located in inchoon

Factory		Number of employees	Type of wood	Quantity(m ³ /year)	
				Hardwood	Softwood
Furniture making	A	778	MDF*, PB	441	5,195
	B	138	Oak [☆] , Meranti*, Maple [☆] , Beech [☆] , Bubinga*, Cherry [☆] , MDF*	4,800	7,440
	C	200	Meranti*, PB, MDF	4,000	8,500
	D	650	MDF, PB	350	5,100
	E	236	Ebony [☆] , Wenge [☆] , Parosa [☆] , Madica*, Taun*, MDF	80	2,130
	F	76	MDF*, PB		1,150
	G	75	MDF, PB		1,850

☆, hardwood; *, softwood; MDF, medium density fiberboard; PB, particle board.

Table 4. kinds and annual usage of woods which is used in the Musical instrument (guitar) factories located in Incheon

Factory		Number of employees	Type of wood	Quantity(m ³ /year)	
				Hardwood	Softwood
Musical instrument (guitar)	A	2193	Ash [☆] , Rosewood [☆] , Walnut [☆] , Cherry [☆] , Spruce [☆] , Beech [☆] , Oak [☆] , Maple [☆] , Basswood [☆] , Alder [☆] , Meranti [*] , Nyatoh [*] , Teak [*] ,	14,400	21,600
	B	56	Elder [*] , Basswood [☆] , Maple [☆] , MDF		
	C	50	Maple ^{☆*} , Elder [*] , Rosewood [☆] , Basswood [*] , MDF	76	608
	D	257	Maple ^{☆*} , Basswood [*] , Wenge [☆] , MDF	702	19,278
	E	46	Maple [☆] , Rosewood [☆]	800	

☆, hardwood; *, softwood; MDF, medium density fiberboard; PB, particle board.

Table 5. kinds and annual usage of woods which is used in the sawmill factories located in Incheon

Factory		Number of employees	Type of wood	Quantity(m ³ /year)	
				Hardwood	Softwood
Sawmill	A	86	Meranti [*] , Pine [*]		8,000
	B	13	Pine [*]		2,100
	C	146	Spruce [☆] , MDF, PB, Poplar [☆] , Cherry [☆] , Maple [☆] , Meranti [*]		
	D	24	Capas [☆] , Malas [☆] , Bukilar [☆] , Pine [*]	3,600	2,400
	E	19	Pine [*] , Wenge [☆] , Meranti [*]	4,500	10,500

☆, hardwood; *, softwood; MDF, medium density fiberboard; PB, particle board.

3. 국내 작업장 근로자의 나무 분진의 노출수준

개인용 입경 분리 포집기 각 단계의 무게를 합하여 단단한 나무와 부드러운 나무 분진의 전체 발생량을 구하였다. 미국 산업위생전문가 협회의 분진 입경에 대한 규정에서 흡광성 분진의 평균 입경이 $10\ \mu\text{m}$ 이고 호흡성 분진은 $4.0\ \mu\text{m}$ 이므로 본 연구에서 사용한 개인용 입경 분리 포집기의 3단계, 4단계 포집 범위가 $6.0\text{--}14.7\ \mu\text{m}$ 로 흡광성 분진에 해당되며 5단계에서 마지막 단계까지의 포집 범위가 $5.9\ \mu\text{m}$ 이하로 호흡성 분진에 해당된다. 공정별로 단단한 나무 분진과 부드러운 나무 분진의 발생량을 비교하였다(Table 6).

단단한 나무의 경우 흡광성 분진은 일차 가공에서는 $1.55\pm 1.07\ \text{mg}/\text{m}^3$, 이차 가공에서는 $1.42\pm 1.57\ \text{mg}/\text{m}^3$ 이었다. 연마 공정에서는 $2.11\pm 1.23\ \text{mg}/\text{m}^3$ 으로 일차 가공, 이차 가공보다 약간 높게 나타났으나 통계학적으로 유의한 차이는 없었다($P>0.05$). 호흡성 분진 발생량을 비교한 결과 일차 가공에서는 $3.19\pm 1.14\ \text{mg}/\text{m}^3$, 이차 가공은 $2.14\pm 2.20\ \text{mg}/\text{m}^3$ 그리고 연마 공정에서는 $3.80\pm 1.40\ \text{mg}/\text{m}^3$ 으로 흡광성 분진과 마찬가지로 연마에서 높게 나타났으나 통계학적으로는 유의한 차이가 없었다($P>0.05$). 일차 가공의 경우 본 연구 기간동안 단단한 나무와 부드러운 나무를 혼합해서 사용하는 경우가 없어서 혼합분진(mixed wood dusts) 시료를 채취하지 못하였다.

부드러운 나무의 경우 흡광성 분진이 일차 가공에서 $0.50\pm 3.65\ \text{mg}/\text{m}^3$ 이고, 이차 가공에서는 $1.54\pm 2.45\ \text{mg}/\text{m}^3$ 이었으며, 호흡성 분진은 일차 가공에서 $1.04\pm 2.10\ \text{mg}/\text{m}^3$ 이고, 이차 가공에서는 $2.20\pm 2.01\ \text{mg}/\text{m}^3$ 으로 흡광성 분진, 호흡성 분진 모두 이차 가공에서 높게 나타났으며 통계학적으로 유의한 차이를 보였다($P<0.05$). 연마 공정에서는 대부분 단단한 나무와 부드러운 나무를 혼합해서 작업이 이루어지고 있으며 부드러운 나무만을 연마하는 경우가 없어서 시료를 채취하지 못하였다.

단단한 나무와 부드러운 나무를 동시에 사용하는 경우 흡광성 분진이 이차 가공에서 $0.96\pm 2.20\ \text{mg}/\text{m}^3$ 이고 연마공정에서 $1.25\pm 3.41\ \text{mg}/\text{m}^3$ 로 나타났으나 통계학적으로 유의한 차이가 없었다. 또한 호흡성 분진은 이차 가공에서 $1.76\pm 2.82\ \text{mg}/\text{m}^3$ 이고, 연마 공정에서 $3.25\pm 1.82\ \text{mg}/\text{m}^3$ 로 나타났으나 통계학적으로 유의한 차이는 없었다.

Table 6. Concentration of hardwoods and softwoods dust by process
(personal sampling)

Process	Number of sample	Type	Inhalable	Thoracic	Respirable
Primary manufacture	3	Hardwoods	$4.74 \pm 1.10^{\circ}$	1.55 ± 1.07	3.19 ± 1.14
	12	Softwoods	1.54 ± 2.87	$0.50 \pm 3.65^*$	1.04 ± 2.10
	.	Mixed woods	.	.	.
Secondary manufacture	6	Hardwoods	3.56 ± 1.88	1.42 ± 1.57	2.14 ± 2.20
	12	Softwoods	3.76 ± 2.23	1.54 ± 2.45	2.20 ± 2.01
	12	Mixed woods	2.72 ± 2.51	0.96 ± 2.20	1.76 ± 2.82
Sanding	2	Hardwoods	5.91 ± 1.31	2.11 ± 1.23	3.80 ± 1.40
	.	Softwoods	.	.	.
	6	Mixed woods	4.50 ± 2.61	1.25 ± 3.41	3.25 ± 1.82

$^{\circ}$, geometric mean $\pm$ standard deviation; unit, mg/m³; *, P<0.05.

공정별 부드러운 나무 분진의 지역 시료를 비교한 결과 유의한 차이는 없었다 (P>0.05) (Table 7). 단단한 나무와 부드러운 나무를 동시에 사용하는 경우 이차 가공에서 흡광성 분진이 2.09 ± 2.57 mg/m³, 호흡성 분진이 2.87 ± 1.94 mg/m³이었다.

일차 가공 공정인 원목 제재에서는 단단한 나무 분진과 부드러운 나무 분진을 동시에 가공하는 경우가 없어서 시료를 채취하지 못하였다.

Table 7. Concentration of hardwoods and softwoods dust by process
(area sampling)

Process	Number of sample	Type	Inhalable	Thoracic	Respirable
Primary manufacture	1	Hardwoods	8.72	2.50	3.78
	4	Softwoods	$5.24 \pm 1.62^*$	1.13 ± 1.44	1.23 ± 1.31
	.	Mixed woods	.	.	.
Secodary manufacture	1	Hardwoods	6.19	1.92	3.14
	3	Softwoods	9.37 ± 1.51	2.17 ± 1.31	2.17 ± 1.41
	6	Mixed woods	8.84 ± 2.29	2.09 ± 2.57	2.87 ± 1.94

*, geometric mean $\pm$ standard deviation; unit, mg/m³.

IV. 고 찰

외국의 경우 많은 나라에서 단단한 나무 분진을 발암물질로 규정하고 있으나 우리 나라에서는 이에 대한 발암성 규정이 없다. 또한 나무 분진의 종류 등에 관한 연구가 미비하여 단단한 나무 분진과 부드러운 나무 분진에 대한 명확한 분류가 되어 있지 않다. 또한 나무 분진 측정에 대한 법적 근거가 미비하다. 그러므로 외국의 노출기준을 조사하고 나무 취급 사업장을 대상으로하여 사용하는 나무 종류 및 사용량 그리고 취급 근로자의 노출수준 등을 조사하였다.

우리 나라는 나무 분진에 대하여 단단한 나무 분진(너도밤나무, 참나무)은 1.0 mg/m^3 으로 부드러운 나무 분진은 5.0 mg/m^3 으로 노출기준을 권고하고 있으나 단단한 나무 분진에 대하여 발암성 물질로 규정하고 있지 않다. 그러나 미국 산업위생전문가 협의회(American Conference of Governmental Industrial Hygienist, ACGIH)와 독일은 단단한 나무 분진을 발암성 물질로 규정하고 있었으며 미국 국립 산업안전보건 연구원(National Institute for Occupational Safety and Health, NIOSH)는 단단한 나무 분진과 부드러운 나무 분진을 모두 발암 물질로 규정하였다.

연구 대상 15개소 사업장중 가구 제조업에서는 부드러운 나무를 80-90% 정도 사용하고 10-20% 정도는 단단한 나무를 사용하고 있었다. 악기 제조업은 제품 특성상 단단한 나무를 80-90% 정도 사용하고 있었으며 제재소는 90% 이상 부드러운 나무를 사용하고 있었다. MDF와 PB를 제외한 단단한 나무와 부드러운 나무를 동시에 사용하는 사업장은 12개소, 단단한 나무만을 사용하는 사업장은 1개소, 부드러운 나무만을 사용하는 사업장은 2개소, 재생 나무인 MDF, PB만을 사용하는 사업장은 2개소였다. 이 결과만을 가지고 전체 나무 취급 사업장에서 사용하는 나무의 종류를 단편적으로 언급하지는 어렵지만 작업의 전환 및 변경, 그리고 생산품의 변경으로 인해 근로자들이 단단한 나무 분진과 부드러운 나무 분진에 동시 노출 될 수 있다는 것을 알 수 있었다. 또한 재생나무로 만들어진 MDF와 PB 분진은 노출기준 적용이 어려웠으며 두 종류를 동시에 사용하는 사업장은 11개소(70.3%)였다. 이런 결과로 미국 ACGIH(1998)의 'Notice of intended changes'에서 단단한 나무 분진과 부드러운 나무 분진(nonallergenic)은 5 mg/m^3 , 일부 단단한 나무 분진은 5 mg/m^3 , 단단한 나무 분진과 부드러운 나무 분진(mixture)은 5 mg/m^3 , Western red ceda의 분진은 0.5 mg/m^3 라고 언급하고 있어 단단한 나무와 부

드러운 나무의 동시 노출에 대한 기준을 권고하려는 계획을 두고 있다.

제재소는 원목을 절단하기 위하여 테이블(table band saw), 대차(table band mill), 절단기를 주로 사용하며, 단단한 나무를 가공할 때는 부드러운 나무를 가공할 때와 다르게 톱날의 각도가 더 작은 톱을 사용한다. 가구 제조 공장은 다양한 기계(double saw, boring, double-end tenoner, moulder, router 등)로 목재를 가공하며, 나무 분진의 발생 입경이 각 가공기마다 다르게 나타났다. 공정 구분은 원목을 절단하는 제재소를 일차 가공, 가구나 악기를 제조하는 공정을 이차 가공, 마지막으로 가공하는 연마 공정으로 구분하였다. 연마 공정은 매우 세밀한 작업으로 삼각 벨트 연마나 수평 벨트 연마 및 수연마(hand sander)로 이루어져 있는데 연마 공정에서 작업하는 근로자들이 나무 분진에 대한 노출이 가장 많은 것을 알 수 있었다.

Pisaniello 등(1991)은 나무 분진의 발생량이 나무 종류 구분없이 목재 가공 기계, 캐비닛 그리고 의자 가공에서 각각 2.5 mg/m^3 , 3.9 mg/m^3 와 3.2 mg/m^3 이었고, Scheeper 등(1995)은 가구 제조업에서 $1.32\text{--}4.14 \text{ mg/m}^3$ 로 보고하였다. 본 연구에서는 일차 가공 공정에서 발생하는 단단한 나무 분진은 4.74 mg/m^3 , 부드러운 나무 분진은 1.54 mg/m^3 로 차이가 많이 나타났다. 이는 단단한 나무의 밀도가 부드러운 나무보다 세밀한 셀(cells)이고, 탄력성이 없어서 가공 중 흩어지며 질량 중위 직경이 작고 제재소에서 사용하는 톱날이 다르기 때문인 것으로 보인다. 이차 가공은 단단한 나무 분진이 3.56 mg/m^3 , 부드러운 나무 분진이 3.76 mg/m^3 으로 비슷하게 나타났다. 연마에서는 단단한 나무 분진이 일차, 이차 가공에서보다 조금 높은 5.91 mg/m^3 로 나타났다. Pisaniello 등(1991)은 개인 시료에서 단단한 나무 분진의 78%가 노출기준인 1.0 mg/m^3 를 초과하였고, 부드러운 나무 분진은 16%가 노출기준인 5.0 mg/m^3 을 초과하였다. 본 연구는 개인 시료에서 단단한 나무 분진의 경우 채취된 시료 전체가 노출기준을 초과하였고 부드러운 나무 분진은 20.8%가 초과하였다.

위의 결과로 보아 같은 작업장 내에서 단단한 나무와 부드러운 나무를 같이 사용하는 경우가 많아 나무 종류별로 정확한 작업환경측정을 하기 위해서 나무의 분류에 대한 기준의 개정이 필요하다. 또한 작업환경측정의 예비조사시 사업장에서 사용하는 나무 종류에 대한 철저한 조사가 필요하다. 또한 많은 사업장에서 단단한 나무 분진과 부드러운 나무 분진에 동시 노출되는 경우가 있으므로 나무 분진에 대한 기준을 ACGIH에서 개정하고자 하는 기준과 같은 계획으로 전국적인 규모로 사업장 실태를 파악하는 것이 필요하다. 또한 재생나무인 MDF, PB 분진에 대한 노출기준설정 및 독성에 관한 연구가 필요하다.

V. 결 론

외국의 노출기준을 조사하고 나무 취급 사업장을 대상으로 하여 사용하는 나무 종류 및 사용량 그리고 취급 근로자의 노출수준 등을 조사함으로써 나무 분진에 대한 법적 기준을 제정하는데 필요한 기초 자료를 제공하고자 하였다.

1. 우리 나라는 나무 분진에 대하여 단단한 나무 분진(너도밤나무, 참나무)을 1.0 mg/m^3 , 부드러운 나무 분진은 5.0 mg/m^3 으로 노출기준을 권고하고 있으나 단단한 나무 분진에 대하여 발암성물질로 규정하고 있지는 않다. 이에 반해 미국 ACGIH와 독일은 단단한 나무 분진을 발암성물질로 규정하고 있었으며 NIOSH는 단단한 나무 분진과 부드러운 나무 분진을 모두 발암물질로 규정하였다.

2. 연구 대상 사업장 15개소중 MDF와 PB를 제외한 단단한 나무와 부드러운 나무를 동시에 사용하는 사업장은 12개소, 단단한 나무만을 사용하는 사업장은 1개소, 부드러운 나무만을 사용하는 사업장은 2개소, 재생나무인 MDF, PB만을 사용하는 사업장은 2개소였다. 재생나무로 노출기준 적용이 어려운 MDF, PB도 동시에 사용하는 사업장이 11개소(70.3%)였다.

결론적으로 작업장내에서도 단단한 나무와 부드러운 나무를 같이 사용하는 경우가 많았다. 그러므로 나무 종류별로 정확한 작업환경측정을 하기 위해서 나무의 분류에 대한 기준의 개정이 필요하다. 또한 작업환경측정의 예비조사시 사업장에서 사용하는 나무 종류에 대한 철저한 조사가 필요하며 단단한 나무 분진과 부드러운 나무 분진을 동시에 많은 사업장에서 사용하므로 나무 분진에 대한 기준을 ACGIH에서 개정하고자 하는 기준으로 채택하기 위한 전국적인 규모의 사업장 실태를 파악하는 것이 필요하다. 마지막으로 MDF, PB분진의 노출기준설정 및 독성에 관한 연구가 필요하다.

참고 문헌

- 노동부. 화학물질 및 물리적 인자의 노출기준(고시 제97-65호). 노동부, 1998
- 노동부. 산업 위생 업무 편람. 문원사, 1994
- ACGIH. Threshold limit values for chemical substances and physical agents, biological exposure indices. ACGIH, Cincinnati, Ohio, 1998
- Bean TL, Lawrence T. OSHA's wood dust exposure standard. The Ohio State University, 1991
- Imbus HR, Dyson WL. A review of nasal cancer in furniture manufacturing and woodworking in North Carolina, the United States, and other countries. J Occup Med 1987; 29(9): 734-739
- Liou SH, Cheng SY, Lai FM, Yang JL. Respiratory symptoms and pulmonary function in mill workers exposed to wood dust. Am J Ind Med 1996; 30: 293-299
- Nylander LA, Dement JM. Carcinogenic effects of wood dust; Review and discussion. Am J Ind Med 1993; 24: 619-647
- Pisaniello DL, Connell KE, Muriale L. Wood dust exposure during furniture manufacture; Results from an Australian survey and considerations for threshold limit value development. Am Ind Hyg Assoc J 1991; 52: 485-492
- Scheeper B, Kromhout H, Boleij SM. Wood-dust exposure during wood-working processes. Ann Occup Hyg 1995; 39(2): 141-154

염료분진의 노출 기준

全 國 統 一 考 試

I. 서 론

1. 연구 배경

벤지딘계 염료는 현재 200여종 이상이 상품화되어 산업장에서 널리 사용되고 있으며 미국 국립 산업안전보건 연구원(National Institute for Occupational Safety and Health, NIOSH)에서는 대표적인 염료로 Direct Black 38, Direct Blue 6 그리고 Direct Brown 95를 제시하고 있다. 이들 염료들은 다양한 명칭으로 상품화되어 있으며 직접 아조 염료(direct azo dyes)의 구조를 가지고 있다. Direct Black 38은 직물, 가죽, 면화, 셀룰로스성 천연섬유와 재생섬유, 종이, 물, 비단, 플라스틱, 아세테이트와 나일론, 인조견사 등의 염색물로 사용되며, 목재 염색이나 생물학적 물질의 염색에도 이용된다. 또한 수성 잉크를 생산하는데 이용되고, 모발의 염색약 제조에 사용되고, 미술가들도 사용하고 있다(Keith와 Walters, 1992).

벤지딘계 아조 염료의 경우는 이 염료를 제조하거나 사용하는 근로자들의 소변에서 벤지딘의 대사물질이 검출되는데, 이것은 벤지딘계 아조염료가 체내에 흡수되면 아조 결합이 끊어져, 벤지딘과 같은 대사과정을 거쳐 벤지딘 대사물질로 배출되는 것으로 많은 보고가 있었다(Dewan 등, 1988; Meal 등, 1981). 최근에는 국내에서도 벤지딘계 염료공장 근로자들을 대상으로 생물학적 모니터링을 실시한 결과 소변에서 벤지딘 대사물질이 발견되어 염료 제조 및 취급 근로자들이 벤지딘계 염료에 노출되고 있고 흡입된 벤지딘계 아조염료는 체내에서 아조결합이 끊어져 벤지딘이 된다는 것이 간접적으로 증명되었다(노재훈 등, 1995; 노재훈 등, 1996; 염혜경 등, 1998). 또한 흰쥐의 간을 적출하여 Direct Black 38을 관류한 결과에서도 아조결합이 환원되어 벤지딘이 되는 것을 확인하였다(원종욱 등, 1996).

벤지딘계 염료인 Direct Black 38, Direct Blue 6, Direct Brown 95는 발암물질로 알려져 있고 제조 및 취급과정에서 오랜 기간 노출되기 때문에 미국 국립 암 연구소(National Cancer Institute, NCI)의 발암성 검사 프로그램(Carcinogenesis Testing Program)에 선택되어 있으며(Robens 등, 1980), Direct Blue 6과 Direct Black 38은 동물실험에서 피부로 흡수되어 요중 벤지딘으로 배출됨이 밝혀졌다(Van Duuren, 1980). Direct Black 38은 장내 세균에 의하여 아조 결합이 환원되

면서 벤지딘, 모노아세틸 벤지딘(monoacetyl benzidine), 디아세틸벤지딘(diacetyl benzidine), 4-아미노비페닐(4-aminobiphenyl) 등으로 대사되는 것으로 알려져 있다(Chung 등, 1992; Manning 등, 1985).

NCI에서 생쥐와 흰쥐를 대상으로 Direct Black 38, Direct Blue 6, Direct Brown 95에 대하여 연구한 결과 암 유발 물질로 평가하였다(NCI, 1978). 일본에서도 방광암 환자 200명을 대상으로 연구한 결과 벤지딘계 염료와 상관성이 매우 높은 것으로 평가하였다(Yoshida 등, 1971). 이러한 역학연구의 내용을 종합하여 보면 벤지딘계 아조염료와 방광암의 상관성이 매우 높은 것으로 평가되었다.

2. 연구 목적

많은 동물실험 및 근로자들을 대상으로 실시한 생물학적 모니터링에서 벤지딘계 염료에 노출되어 소변에서 벤지딘계 대사물질이 검출되는 것은 벤지딘계 아조염료가 체내에 흡수되면 아조결합이 환원되어 벤지딘이 된다는 것을 증명한다. 또한 많은 역학연구에서도 벤지딘계 아조염료와 방광암의 상관성이 매우 높다는 것으로 평가되었다. 그러나 현재 우리 나라에서는 벤지딘은 제조 등의 금지 유해물질, 벤지딘 염산염은 허가대상 유해물질로 규정하고 있다. 또한 벤지딘 염산염 또는 동 물질을 1%이상 함유한 물질들을 특정화학물질 제 1류로 취급하여 특수건강진단 및 작업환경측정을 실시하도록 하는 법적인 사항을 갖추고 있다. 그러나 벤지딘계 염료분진의 경우 발암성이 있다고 알려져 있는 분진임에도 불구하고 법적인 기준이 없다. 그러므로 단순히 분진으로만 취급하고 있어 작업환경측정 및 특수검진을 시행함에 법적 근거 사항이 미비하다.

또한 벤지딘에 의한 암발생 잠복기간이 30여년 정도로 추정되어 현재 우리 나라에서의 벤지딘계 염료의 제조 및 사용기간이 암발생 시기와 비슷하므로 이 분야에 종사하는 근로자들의 암발생 가능성을 배제할 수 없다.

따라서 벤지딘계 염료분진에 대한 작업환경관리의 법적 기준이 매우 필요한 실정이며 이를 위하여 본 연구에서는 법적 기준 설정에 필요한 기초 자료를 제공하는데 목적을 두고 있다.

II. 연구 방법

1. 국내와 외국의 벤지딘계 염료의 관리

국내와 외국의 염료분진에 대한 관리 방안을 비교하기 위해 문헌 조사를 하였다.

2. 국내 작업장의 Direct Black 38의 노출 조사

1) 연구 대상

이 연구는 인천지역에서 벤지딘 염산염을 이용하여 염료를 생산하는 2개 작업장을 대상으로 국내에서 생산 및 취급량이 많은 Direct Black 38을 건조, 분쇄, 포장하는 근로자 38명을 대상으로 실시하였다.

2) 기중 Direct Black 38 분진의 포집 및 분석

개인 시료 포집기를 이용하여 작업 환경중 근로자의 호흡기 부위에서 Direct Black 38 분진의 노출 농도를 측정하였다. 시료 포집 및 분석은 미국 국립산업안전보건연구소(National Institute for Occupational Safety and Health, NIOSH)의 공정시험법 No. 5013에 준하여 실시하였다(NIOSH, 1994). 벤지딘계 염료 분진의 시료 채취는 테프론 재질의 필터(37 mm PTFE, 5 μ m, Gelman Sciences)를 카세트(3-section, polystyrene, SKC)에 연결하여 1.5 ℓ /min으로 건조, 분쇄, 포장 공정의 근로자들의 호흡기 위치에서 6시간 이상 포집하였다. 시료 채취 후 즉시 밀봉하고 차광, 냉장 보관하여 실험실로 운반하였다. Direct Black 38 분진을 채취한 필터를 증류수로 탈착한 후 환원제를 가하여 Direct Black 38의 아조결합을 환원시킨후 방치하고 여과하여 HPLC(High Performance Liquid Chromatography)로 분석하였다. HPLC의 분석조건은 표 1과 같다.

표 1. 기중 Direct Black 38 분진의 분석을 위한 HPLC의 조건

Description	Condition
Column	Polymer C18(4.6 mm×25 cm, 10 μ m)
Mobile phase	Methanol : Phosphate Buffer (75:25)
Flow rate	1.0 ml/min
Detector	UV, 280 nm (0.02 AUFS)
Injection volume	20 μ l

3) Direct Black 38 분진에 노출된 근로자의 생물학적 모니터링

(1) 요중 총 벤지딘 분석

작업 종료후 채취한 소변을 KOH를 가하여 pH 12로 만들고 80 ℃로 2시간 중탕 후 실온에서 원심분리하여 상층액을 활성화된 C18 Sep-Pak을 이용하여 전처리한 후 HPLC/ECD(Electro-chemical detector)로 표 2의 조건하에 분석하였다.

(2) 혈중 벤지딘 분석

작업 종료후 채취한 헤파린 처리된 혈액을 원심분리(1000 g, 2900 rpm, 5분)하여 혈구를 분리하고 0.9% NaCl로 3번 세척한 후 EDTA(pH7.5, 10⁻⁴)를 첨가하였다. 최종적으로 헤모글로빈을 분리하고 건조하여 무게를 칭량한 후 0.05% SDS (sodium dodecylsulfate)와 1N NaOH를 가하여 1시간동안 흔들어주고 1N HCl로 pH 8로 조정하여 C18 Sep-Pak 처리 후 HPLC/ECD로 표 3의 조건하에 분석하였다.

표 2. 혈중 벤지딘의 분석을 위한 HPLC의 조건

Description	Condition
Column	Polymer C18 (4.6 mm×25 cm, 10 μ m)
Mobile phase	Methanol : 0.01M ammonium acetate (75:25)
Flow rate	1.0 mL/min
Detector	ECD, Range (5 nA/V), Potential (0.6 V)
Injection volume	20 μ l
Chart speed	0.5 cm/min

4) 자료 분석

Direct Black 38 분진내의 벤지딘, 헤모글로빈과 결합하고 있는 벤지딘, 그리고 요중 총 벤지딘 농도를 나타내기 위해 기하평균을 사용하였다.

III. 연구 결과

1. 벤지딘계 염료의 종류

1) 벤지딘이 포함된 직접 아조 염료의 종류

벤지딘을 포함하고 있는 직접 아조 염료의 종류는 표 3과 같다.

표 3. 벤지딘계 직접 아조 염료의 종류

Chemical Structure	Colour Index No	Chemical Abstracts Service No.
C.I. Acid Orange 45 (Reddish orange)	22195	2429-80-3
C.I. Acid Red 85 (Yellowish red)	22245	3567-65-5
C.I. Direct Black 4 (Black)	30245	2429-83-6
C.I. Direct Black 38 (Black)	30235	1937-37-7
		RTECS No.
		JM170000
C.I. Direct Blue 2 (Dull Blue)	22590	2429-73-4
C.I. Direct Blue 6 (Blue)	22610	2602-46-2
		RTECS No.
		QJ6400000
C.I. Direct Brown 1 (Brown)	30045	2586-58-5
C.I. Direct Brown 2 (Reddish brown)	22311	2429-82-5
C.I. Direct Brown 6 (Brown)	30140	NA
C.I. Direct Brown 31 (Reddish brown)	35660	2429-81-4
C.I. Direct Brown 59 (Blackish brown)	22345	NA
C.I. Direct Brown 74 (Brown)	36300	NA
C.I. Direct Brown 95 (Reddish brown)	30145	16071-86-6
		RTECS No.
		JM78780000
C.I. Direct Brown 111 (Reddish brown)	No C.I. No.	NA
Structure Unknown		

표 3. 벤지딘계 직접 아조 염료의 종류(계속)

Chemical Structure	Colour Index No	Chemical Abstracts Service No.
C.I. Direct Brown 154 (Brown)	30120	6360-54-9
C.I. Direct Green 1 (Dull green)	30280	3626-28-6
C.I. Direct Green 6 (Dull green)	30295	4335-09-5
C.I. Direct Green 8 (Cull green)	30315	5422-17-3
C.I. Direct Orange 1 (Yellowish orange)	22370	6459-87-6
C.I. Direct Orange 8 (Reddish orange)	22130	2429-79-0
C.I. Direct Red 1 (Bluish red)	22310	2429-84-7
C.I. Direct Red 10 (Bordeaux)	22145	2429-70-1
C.I. Direct Red 13 (Bordeaux)	22155	1937-35-5
C.I. Direct Red 28 (Yellowish red)	22120	573058-0
		RTECS No.
		QK1400000
C.I. Direct Red 37 (Red)	22240	3530-19-6
C.I. Direct Violet 1 (Violet)	22570	2586-60-9
C.I. Direct Violet 22 (Bluish violet)	22480	6426-67-1
C.I. Direct Yellow 20 (Yellow)	22410	6426-62-6
Resin Fast Black WP	No C.I.	NA

2) Direct Black 38의 일반적인 상품명

Direct Black 38의 상품명은 표 4와 같다.

표 4. Direct Black 38의 일반적인 상품명

Ahco Direct Black GX	Benzo Leather Black E	Chrome Leather Black G
Airedale Black ED	Benzoform Black BCN-CF	Chlorazol Leather Black ENP
Aizen Direct Deep Black EH	Black 2EMBL	Chlorazol Silk Black G
Aizen Direct Deep Black GH	Black 4EMBL	Chrome Leather Black E
Aizen Direct Deep Black RH	Brasilamina Black GN	Chrome Leather Black EC
Amanil Black GL	Brilliant Chrome Leather Black H	Chrome Leather Black EM
Amanil Black WD	C.I. 30235	Chrome Leather Brilliant Black
Apomine Black GX	C.I. Direct Black 38	ER
Atlantic Black BD	Calcomine Black	Coir Deep Black C
Atlantic Black C	Calcomine Black EXL	Columbia Black EP
Atlantic Black E	Carbide Black E	Diacotton Deep Black
Atlantic Black EA	Chloramine Black C	Diacotton Deep Black RX
Atlantic Black GAC	Chloramine Black EC	Diamine Deep Black EC
Atlantic Black GG	Chloramine Black ERT	Diamine Direct Black E
Atlantic Black GXCW	Chloramine Black EX	Diaphthamine Black V
Atlantic Black GXOO	Chloramine Black EXR	Diazine Black E
Atlantic Black SD	Chloramine Black XO	Diazine Direct Black E
Atul Direct Black E	Chloramine Carbon Black S	Diazine Direct Black G
Azine Deep Black EW	Chloramine Carbon Black SJ	Diazol Black 2V
Azocard Black EW	Chloramine Carbon Black SN	Diphenyl Deep Black G
Azomine Black EWO	Chlorazol Black E	Direct Black Methyl
Belamine Black GX	Chlorazol Black E (Biological	Direct Black A
Bencidal Black E	Stain)	Direct Black BRN
Benzanil Black E	Chlorazol Black EA	Direct Black CX
Benzo Deep Black E	Chlorazol Black EN	Direct Black CXR
	Chlorazol Burl Black E	Direct Black E
		Direct Black EW

표 4. Direct Black 38의 일반적인 상품명(계속)

Direct Black EX	Erie Black JET	Mitsui Direct Black EX
Direct Black FR	Erie Black NUG	Mitsui Direct Black GX
Direct Black GAC	Erie Black RXOO	Nippon Deep Black
Direct Black GW	Erie Brilliant Black S	Nippon Deep Black GX
Direct Black GX	Erie Fibre Black VP	Paper Black BA
Direct Black GXR	Fenamin Black E	Paper Black T
Direct Black JET	Fibre Black VF	Paper Deep Black C
Direct Black Met	Fixanol Black E	Paramine Black B
Direct Black N	Formaline Black C	Paramine Black E
Direct Black RX	Formic Black C	Peeramine Black E
Direct Black SD	Formic Black CW	Peeramine Black GXOO
Direct Black WS	Formic Black EA	Phenamine Black BCN-CF
Direct Black Z	Formic Black MTG	Phenamine Black CL
Direct Black 3	Formic Black TG	Phenamine Black E
Direct Black 38	Hispamin Black EF	Phenamine Black E 200
Direct Deep Black E	Interchem Direct Black Z	Pheno Black EP
Direct Deep Black E Extra	Kayaku Direct Deep Black EX	Pheno Black SGN
Direct Deep Black EA-CF	Kayaku Direct Deep Black GX	Pontamine Black E
Direct Deep Black EAC	Kayaku Direct Deep Black S	Pontamine Black EBN
Direct Deep Black EW	Kayaku Direct Leather Black EX	Sandopel Black EX
Direct Deep Black EX	Kayaku Direct Special Black AAX	Seristan Black B
Enianil Black CN	Lurazol Black BA	Tolon Fast Black E
Erie Black B	Meta Black	Tetrazo Deep Black G
Erie Black BF	Union Black EM	Tetrodirect Black EFD
Erie Black GAC	Vondacel Black N	
Erie Black GXOO		

3) Direct Black 6의 일반적인 상품명

Direct Black 6의 상품명은 표 5와 같다.

표 5. Direct Black 6의 일반적인 상품명

Airedale Blue 2BD	CI 22610	Enianil Blue 2BN
Aixen Direct Blue 2BH	C.I. 22610	Fenamin Blue 2B
Amanil Blue 2BX	C.I. Direct Blue 6	Fixanol Blue 2B
Atlantic Blue 2B	C.I. Direct Blue 6,	Hispamin Blue 2B
Atul Direct Blue 2B	Tetrasodium Salt	Indigo Blue 2B
Axocard Blue 2B	Cresotine Blue 2B	Kayaku Direct
Azomine Blue 2B	Diacotton Blue BB	Kayaku Direct Blue BB
Belamine Blue 2B	Diamine Blue 2B	Mitsui Direct Blue 2BN
Bencidal Blue 2B	Diamine Blue BB	Naphtamine Blue 2B
Benzanil Blue 2B	Diaphtamine Blue BB	Niagara Blue 2B
Benzo Blue BBA-CF	Diazine Blue 2B	Nippon Blue BB
Benzo Blue BBN-CF	Diazol Blue 2B	Paramine Blue 2B
Benzo Blue GS	Diphenyl Blue 2B	Phenamine Blue BB
Blue 2B	Diphenyl Blue KF	Pheno Blue 2B
Blue 2B Salt	Diphenyl Blue M2B	Pontamine Blue BB
Brasilamina Blue 2B	Direct Blue A	Sodium
Calcomine Blue 2B	direct Blue 2B	Diphenyl-4,4'-Bis-Azo-2"-8"
Chloramine Blue 2B	Direct Blue 6	-Amino-1"-Naphthol-d",6"
Chlorazol Blue B	Direct Blue BB	-Disulphonate
Chlorazol Blue BP	Direct Blue GS	Tertrodirect Blue 2B
Chrome Leather Blue 2B	Direct Blue K	Vondacel Blue 2B
	Direct Blue M2B	

4) Direct Black 96의 일반적인 상품명

Direct Black 96의 상품명은 표 6과 같다.

표 6. Direct Black 96의 일반적인 상품명

Aizen Primula Brown BRLH	Diazol Light Brown BRN	Pontamine Fast Brown NP
Aizen Primula Brown PLH	Dicorel Brown LMR	Pyrazol Fast Brown BRL
Amanil Fast Brown BRL	Diphenyl Fast Brown BRL	Pyrazoline Brown BRL
Amanil Supra Brown LBL	Direct Brown 95	Saturn Brown LBR
Atlantic Fast Brown BRL	Direct Brown BRL	Sirius Supra Brown BRL
Atlantic Resin Fast Brown BRL	Direct Fast Brown BRL	Sirius Supra Brown BRS
Belamine Fast Brown BRLL	Direct Fast Brown LMR	Solantine Brown BRL
Benzanil Supra Brown BRLL	Direct Light Brown BRS	Solar Brown PL
Benzanil Supra Brown BRLN	Direct Supra Light Brown ML	Solex Brown R
Brown 4EMBL	Durazol Brown BR	Solius Light Brown BRLL
C.I. 30145	Durofast Brown BRL	Solius Light Brown BRS
C.I. Direct Brown	Eliamina Light Brown BRL	Sumilight Supra Brown BRS
Calcodur Brown BRL	Enianil Light Brown BRL	Supraso Brown BRL
Chloramine Fast Brown BRL	Fastolite Brown BRL	Suprexcel Brown BRL
Chloramine Fast Cutch Brown PL	Fastusol Brown LBRSA	Tertrodirect Fast Brown BR
Chlorantine Fast Brown BRLL	Fastusol Brown LBRSN	Tatramine Fast Brown BRDN
Chrome Leather Brown BRLL	Fenaluz Brown BRL	Extra
Chrome Leather Brown BRSL	Helion Brown BRSL	Tetramine Fast Brown BRP
Cuprofix Brown GL	Hispaluz Brown BRL	Tetramine Fast Brown BRS
Derma Fast Brown W-GL	KCA Light Fast Brown BR	Triantine Brown BRS
Dermafix Brown PL	Kayarus Supra Brown BRS	Triantine Fast Brown OG
Dialuminous Brown BRS	Paranol Fast Brown BRL	Triantine Fast Brown OR
Diaphtamine Light Brown BRLL	Peeramine Fast Brown BRL	Triantine Light Brown BRS
Diazine Fast Brown RSL	Pontamine Fast Brown BRL	Trintine Light Brown OG

2. 국내와 외국의 벤지딘계 염료의 관리

우리 나라의 경우 벤지딘은 제조 등의 금지 유해물질, 벤지딘 염산염은 허가대상 유해물질로 규정하고 있다. 또한 벤지딘 염산염 또는 동 물질을 1%이상 함유한 물질들을 특정화학물질 제 1류로 취급하여 특수건강진단 및 작업환경측정을 실시하도록 하는 법적인 사항을 갖추고 있다. 그러나 벤지딘계 염료 분진의 경우 발암성이 있다고 알려져 있는 분진임에도 불구하고 법적인 기준이 없다. 또한 노출 평가시 염료 분진을 기타 분진으로 취급하고 있다(노동부, 1994).

미국의 NIOSH(1978)는 벤지딘계 염료의 노출량을 최소화하기 위해 물질의 대체, 근로자의 격리, 개인 위생 보호구의 착용, 환기 대책 등을 구체적으로 권고하였다. 또한 NIOSH(1980)는 벤지딘 뿐만 아니라 벤지딘계 염료도 발암물질로 권고하고 있다.

3. 국내 작업장의 Direct Black 38의 노출 조사

1) 공기중 벤지딘 농도

개인 시료 포집 펌프를 이용하여 측정한 Direct Black 38 분진을 HPLC로 분석한 결과, 기하평균은 $52.175 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었으며 범위는 불검출(N.D)~ $3519.000 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었다(표 4).

2) 혈중 및 요중 벤지딘 농도

작업 종료후 채취한 혈액중 헤모글로빈과 결합되어 있는 벤지딘의 농도의 기하평균은 $0.0062 \text{ ng}/\text{mg Hb}$ 이었으며 범위는 불검출(N.D)~ $0.1820 \text{ ng}/\text{mg Hb}$ 이었다. 또한 요중 총 벤지딘 농도의 기하평균은 $0.0121 \text{ mg}/\text{g creatinine}$ 이었으며 범위는 불검출(N.D)~ $0.3120 \text{ mg}/\text{g creatinine}$ 이었다(표 4).

표 4. Direct Black 38 분진 노출로 인한 공기중, 혈중, 요중 벤지딘 농도

공기중 벤지딘 농도 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	혈중 벤지딘 농도 ($\text{ng}/\text{mg Hb}$)	요중 총 벤지딘 농도 ($\text{mg}/\text{g creatinine}$)
$52.175 \pm 14.411^*$ (N.D [¶] ~ 3519.000)**	0.0062 ± 0.0274 (N.D ~ 0.1820)	0.0121 ± 0.0439 (N.D ~ 0.3120)

*, $\text{GM} \pm \text{GSD}$; **, min ~ max; ¶, not-detected

VI. 고 찰

염료는 용해성 착색 분말을 나타내는 용어이다. 이중 벤지딘계 염료는 주성분으로 벤지딘을 사용하는데 이 물질의 색상은 화려하나 독성이 매우 높아 이미 오래전 부터 발암 물질로 평가되어(Rehn, 1985) 엄격한 규제를 받아 왔다.

NIOSH(1978)는 벤지딘계 염료의 노출량을 최소화하기 위해 물질의 대체, 근로자의 격리, 개인 위생 보호구의 착용, 환기 대책 등을 권고하였으며 벤지딘 뿐만 아니라 벤지딘계 염료도 발암물질로 권고하고 있었다. 이에 반해 우리 나라는 벤지딘을 제조 등의 금지 유해물질, 벤지딘 염산염은 허가대상 유해물질로 규정하고 있다. 또한 벤지딘 염산염 또는 동 물질을 1%이상 함유한 물질들을 특정화학물질 제 1류로 규정하고 있을 뿐 벤지딘계 염료 분진에 대한 규정이 없다. 또한 작업환경 측정시 염료 분진을 기타 분진으로 취급하여 노출 평가를 하고 있었다.

근로자의 호흡기 영역에서 채취한 Direct Black 38을 HPLC로 분석한 결과, 기하평균 $52.175 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 최고 $3519 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 Direct Black 38 분진에 의한 벤지딘의 노출 가능성을 확인할 수 있었다. 이 결과는 염혜경 등(1998), Baselt(1980), Meal(1981)의 결과와 일치하였다. 또한 실제 체내로의 노출을 평가하기 위해 생체 시료중 벤지딘을 분석한 결과, 요중 총 벤지딘의 농도는 기하평균 $0.0121 \text{ mg/g creatinine}$, 최고 $0.3120 \text{ mg/g creatinine}$ 으로 염혜경 등(1998)의 결과와 유사하였다. 또한 이 결과는 벤지딘계 염료를 쥐에게 경구투여한 동물실험에서 벤지딘과 그 대사물질이 검출되었다고 보고한 노재훈 등(1996)의 결과로도 해석 가능하다. 이와 같이 벤지딘을 합성, 투여 공정의 근로자가 아닌 벤지딘계 염료를 건조, 분쇄, 포장 공정 근로자의 공기, 혈, 요에서 벤지딘이 검출된 것은 벤지딘계 염료는 생체내에서 아조환원효소, 열 또는 E. coli에 의해 아조결합이 환원되어 벤지딘으로 전환된다는 연구 결과(원종욱 등, 1996; Dewan 등, 1988; Joachim 등, 1985)로 보아 타당하다고 판단된다.

커플링 반응으로 합성된 Direct Black 38을 비롯한 벤지딘계 염료 분진의 노출로 인해 건조, 분쇄, 포장 작업을 하는 근로자들도 벤지딘에 노출되고 있다는 것을 이 연구 결과는 간접적으로 시사하고 있다. 따라서 벤지딘계 염료 분진에 대한 기초 자료가 부족하기 때문에 현재는 노출 기준을 제정할 수는 없다. 하지만 철저한 작업 환경 관리를 위해 총 분진 방법으로 포집하여 중량 분석하는 기존의

방법을 사용하는 것보다는 13mm glass fiber filter로 포집한 후 염료 분진을 환원시켜 벤지딘을 분석하는 NIOSH 공정시험법 No. 5013을 사용하여 근로자의 염료 분진의 노출을 평가하는 것이 타당하다. 또한 근로자의 직업병 예방을 위해 보건 관리 기준과 작업 환경 관리 기준을 제정해야 한다.

V. 결 론

본 연구는 염료 분진에 대한 법적 기준을 제정하는데 필요한 기초자료를 제공하기 위해서 국외의 염료 분진 관리 방안을 문헌을 통해 조사하고 국내에서 가장 많이 생산되는 벤지딘계 염료인 Direct Black 38을 건조, 분쇄, 포장 공정에서 일하는 근로자 38명을 대상으로 노출 수준을 조사하였다. 본 연구의 결과는 다음과 같다.

1. NIOSH는 벤지딘계 염료의 노출량을 최소화하기 위해 물질의 대체, 근로자의 격리, 개인 위생 보호구의 착용, 환기 대책 등을 권고하였으며 벤지딘 뿐만 아니라 벤지딘계 염료도 발암물질로 권고하고 있었다. 이에 반해 우리 나라의 경우 벤지딘은 제조 등의 금지 유해물질, 벤지딘 염산염은 허가대상 유해물질로 규정하고 있을 뿐 벤지딘계 염료 분진에 대한 법적 규정이 없었다.

2. Direct Black 38 분진을 HPLC로 분석한 결과, 기하평균은 $52.175 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었으며 범위는 불검출(N.D)~ $3519.000 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었다.

3. 혈액중 헤모글로빈과 결합되어 있는 벤지딘 농도의 기하평균은 $0.0062 \text{ ng}/\text{mg Hb}$ 이었으며 범위는 불검출(N.D)~ $0.1820 \text{ ng}/\text{mg Hb}$ 이었다. 또한 요중 총 벤지딘 농도의 기하평균은 $0.0121 \text{ mg}/\text{g creatinine}$ 이었으며 범위는 불검출(N.D)~ $0.3120 \text{ mg}/\text{g creatinine}$ 이었다.

결론적으로 커플링 반응으로 합성된 Direct Black 38을 비롯한 벤지딘계 염료 분진의 노출로 인해 건조, 분쇄, 포장 작업을 하는 근로자들도 벤지딘에 노출되고 있다는 것을 이 연구 결과는 간접적으로 시사하고 있다. 따라서 벤지딘계 염료 분진에 대한 기초 자료가 부족하기 때문에 현재는 노출 기준을 제정할 수는 없다. 하지만 철저한 작업 환경 관리를 위해 총 분진 방법으로 포집하여 중량 분석하는 기존의 방법을 사용하는 것보다는 13mm glass fiber filter로 포집한 후 염료 분진을 환원시켜 벤지딘을 분석하는 NIOSH 공정시험법 No. 5013을 사용하여 근로자의 염료 분진의 노출을 평가하는 것이 타당하다. 또한 근로자의 직업병 예방을 위해 보건 관리 기준과 작업 환경 관리 기준을 제정해야 한다.

참고 문헌

- 노동부. 산업위생 업무편람. 노동부, 1994
- 노재훈, 안연순, 김규상, 김치년, 김현수. 벤지딘계 염료제조 사업장 근로자의 벤지딘 폭로. 대한산업의학회지 1995; 7(2): 103-109
- 노재훈, 원종욱, 김치년, 김현수, 전미령. 벤지딘 및 벤지딘계(Direct Black 38)의 요중 대사물질에 관한 연구. 한국산업위생학회지 1996; 6(1): 156-164
- 염혜경, 송재석, 김치년, 원종욱, 노재훈. 벤지딘 염산염 및 염료 제조 근로자들의 피부 노출 평가. 대한산업의학회지 1998; 10(1): 83-93
- 원종욱, 노재훈, 김춘성, 박윤정, 김치년. 흰쥐 적출간 관류법을 이용한 벤지딘계 염료 Direct Black 38의 대사. 대한산업의학회지 1996; 8(1): 59-65
- Baselt RC. Biological monitoring methods for industrial chemicals. California, Biomedical publications, 1980, pp.43-46
- Chung KT, Stevens SE Jr, Cerniglia CE. The reduction of azo dyes by the intestinal microflora. Critical Review in Microbiology 1992; 18(3): 175-190
- Dewan A, Jani JP, Patel JS, Gandhi DN, Variya MR, Ghodasara NB. Benzidine and its acetylated metabolites in the urine of workers exposed to Direct Black 38. Arch Environ Health 1988; 43(4): 269-271
- Joachim F, Burrell A, Anderson J. Mutagenicity of azo dyes in the salmonella/microsome assay using in vitro and in vivo activation. Mutation Research 1985; 156: 131-138

- Keith, LH, Walters DB. The national toxicology program's chemical data compendium. London, Lewis publishers, 1992, Vol VII. pp. 590-591
- Manning BW, Cerniglia CE, Federle TW. Metabolism of the benzidine-based azo dye Direct Black 38 by human intestinal microbiota. Appl Environ Microb 1985; 1: 10-15
- Meal PF, Cocker J, Wilson HK, Gilmour JM. Search for benzidine and its metabolites in urine of workers weighing benzidine-derived dyes. Brit J Ind Med 1981; 38: 191-193
- National Cancer Institute(NCI). 13-week subchronic toxicity studies of Direct Blue 6, Direct Black 38, and Direct Brown 95 dyes. DHEW Publication, 1978, pp.78-1358
- National Institute for Occupational Safety and Health(NIOSH). Benzidine derived dyes. Current Intelligence Bulletin 24. Cincinnati, Ohio, NIOSH, 1978
- National Institute for Occupational Safety and Health(NIOSH). NIOSH Manual of Analytical Methods, 4th ed., Method No 5013, DHHS(NIOSH) publication, Washington D.C., 1994
- National Institute for Occupational Safety and Health(NIOSH). Special occupational hazard review for benzidine-based dyes. Cincinnati, Ohio, NIOSH, 1980
- Rehn L. Blasengeschwüste beim fecht in azbeitem. Arch Klin Chr 1985; 50: 588-600
- Robens JF, Dill GS, Ward JM, Joiner JR, Griensemer RA, Douglas JF. Thirteen-week subchronic toxicity studies of Direct Black 38, and

Direct Brown 95 dyes. Toxicol Appl Pharmacol 1980; 54: 431-442

Van Duuren BL. Carcinogenicity of hair dye components. J Environ Pathol
Toxicol 1980; 3(4): 237-251

Yoshida O, Harada T, Miyagawa M, Kato T. Bladder cancer in workers the
dyeing industry. Igaku No Ayumi 1971; 79: 421-422

염화비닐의 노출 기준

1914 年 1 月 1 日

I. 서 론

1. 연구 배경

폴리염화비닐(polyvinyl chloride, PVC)의 주원료인 염화비닐은 끓는 점이 -13.37°C 이고 증기 밀도가 2.15인 무색의 가연성 기체로서 에테르와 비슷한 냄새가 나며 상온에서 기체 상태로 존재하기 때문에 고압의 액화 상태로 저장하거나 운반한다. 연소할 때는 염화수소 및 일산화탄소 같은 유독 가스와 증기를 발생하기도 한다. 또한 공기 중의 산소 및 강한 산화제와 반응하여 산화물을 형성하고 쉽게 중합반응을 이루는 특성이 있어 폴리염화비닐 합성공장에서 염화비닐 수지류의 제조 과정인 중합 반응의 주원료로 사용하고 있다. 폴리염화비닐 수지 제조의 중합 공정에서 염화비닐을 분산제, 반응 개시제 등과 함께 일정한 비율로 반응기에 물과 함께 투입한 후 일정한 온도, 압력 하에서 반응시켜 폴리염화비닐을 생산하게 되는데 이 공정에서 근로자들이 염화비닐에 노출될 가능성이 높고, 증류와 건조 공정에서도 열을 공급하여 염화비닐을 회수하거나 분말 상태의 폴리염화비닐을 만드는 공정이므로 염화비닐에 노출될 수 있다. 또한 염화비닐 제조공정 중에서 옥시하이드로클로리네이션 공정은 에틸렌디클로라이드를 생성하고 열 분해하여 염화비닐을 생산하는데 열분해시 염화비닐에 노출될 수 있다.

염화비닐, 폴리염화비닐 제조 공장들의 일반적인 작업장 환경에 대해서 살펴보면 이들 생산 공정은 장치 산업으로 대부분이 옥외에 설치되어 있어 근로자들은 생산 현장에서 근무하기보다는 생산 설비의 관리가 주된 업무이다. 따라서 염화비닐에 대한 노출은 일정 농도에의 연속적인 노출이 아니라 다양한 범위의 농도에 노출되며 옥외 설비의 결함으로 누출되는 염화비닐의 대기중 확산은 옥내에서 일반적으로 발생하는 것보다 빠르게 진행된다(노재훈 등, 1997).

또한 폴리염화비닐 수지를 원료로 하여 성형 가공하는 공장에서의 염화비닐 노출을 고려할 수 있다. 대표적인 생산품은 폴리염화비닐 파이프, 비닐 장판, 벽지, 경질 및 연질 비닐이다. 폴리염화비닐 가공 공장에서는 염화비닐을 직접 취급하는 일이 없으므로 염화비닐 및 폴리염화비닐 제조 공장에 비하여 염화비닐 노출 농도는 상대적으로 낮다. 노출이 가능한 공정은 원료의 배합 및 투입 과정과 폴리염화비닐 수지를 사출 또는 압출하는 과정에서 열을 가하게 되는데 이때에 염

화비닐 노출이 가능하다.

염화비닐은 인체에 매우 유해한 물질로서 급성증상으로는 현기증, 구역질, 시력 감퇴, 청력 감퇴, 졸음이나 의식 불명이 있으며 피부 및 눈을 자극한다 (Danziger, 1960). 직업적으로 염화비닐에 노출되면 간의 혈관육종과 그 밖의 악성종양의 발생이 높고 지단골연화증(acroosteolysis), 레이노드씨 증후군, 경피증(scleroderma), 혈소판 감소증, 순환장애 및 간기능장애의 발생이 많아지고 고농도에서는 호흡기 자극 및 신경계 위축을 일으킬 수 있다(Doll, 1988).

1974년에 염화비닐을 다루는 근로자에게서 간혈관육종이 발생하면서 염화비닐의 발암성이 큰 문제로 부각되었고 그 이후로 계속해서 낮은 농도의 작업환경에서 염화비닐의 발암성 여부에 관한 연구를 진행해 왔다(Falk 등, 1974). 발암에 대한 여러 증거를 통하여 폴리염화비닐을 취급하는 근로자에게서 암 발생률이 높다는 사실을 알 수 있었으며 이는 폴리염화비닐 생산 공장을 대상으로 한 여러 역학 연구에서 밝혀진 바 있다. 이러한 역학적 연구에 바탕을 두고 그 이후 염화비닐의 체내 독성 기전을 확인하고 그 노출정도를 평가할 수 있는 방법을 마련하고자 동물이나 인간을 대상으로 실험연구를 시도해 왔다.

현재 외국의 염화비닐 노출설정기준을 살펴보면, 많은 국가에서 발암성물질로 정하고 있고 8시간작업 노출기준(Threshold limit value-time weighted average, TLV-TWA)을 미국의 경우 ACGIH(American Conference of Governmental Industrial Hygienists)는 5 ppm을 권고하고 OSHA(Occupational Safety and Health Administration)에서는 1 ppm으로 정하고 있다. 또한 영국의 경우, 7 ppm으로 정하고 있고 벨기에, 오스트레일리아, 핀란드 등은 5 ppm, 덴마크, 프랑스, 스웨덴, 대만 등은 1 ppm으로 정하고 있다(ACIGH, 1997; OSHA, 1990). 기타 여러 국가의 경우 다양한 기준을 설정하고 있으며 또한 STEL(Short term exposure limit)값을 함께 적용하는 국가들도 있다. 우리 나라의 경우에는 미국의 OSHA에서 설정한 값을 그대로 적용하여 염화비닐을 발암성물질(A1)로 정하고 8시간작업 노출기준을 1 ppm으로 엄격하게 제한하고 있다(노동부, 1991).

1998년 현재 우리 나라 노동부에서는 1997년 산업안전보건법 개정을 통하여 작업환경측정대상 작업장을 종전에는 유해화학물질을 취급하는 옥내작업장으로 한정하였으나 앞으로는 인체에 해로운 작업을 행하는 작업장에 대해서는 옥내외 구분없이 작업환경측정을 실시할 수 있도록 하여 석유화학공업의 대표적인 유해화학물질이며 발암성물질인 염화비닐에 대한 작업환경측정 및 평가를 가능케 하였

다. 그러나 이에 대한 기존의 염화비닐 노출기준을 적용하는데 있어서 몇 가지 제한점이 따른다.

우선 염화비닐 노출기준설정에 있어 고농도에서의 독성실험을 통한 발암성은 확인하였으나 아직까지 저농도 염화비닐의 독성실험자료와 역학자료는 미흡한 실정이다. 따라서 각국의 노출기준에 차이가 있으며(1-50 ppm범위) 일부 국가들은 5 ppm으로 우리 나라보다 높게 기준을 설정하고 있다. 또한 우리 나라의 노출기준은 옥내작업장에 대하여서만 적용토록 한 기준치인 반면에 미국을 비롯한 대부분의 국가는 작업장내 근로자들의 노출평가를 목적으로 작업환경평가를 실시하므로 옥내 및 옥외를 구분하지 않는다. 실제로 염화비닐 제조 및 폴리염화비닐 수지 제조 공정에 종사하는 근로자들의 대부분 작업활동은 옥외에서 이루어지고 있으며 대부분의 작업환경평가 결과 염화비닐 노출정도는 기준치 1 ppm 이하이다. 또한 옥외설비를 중심으로 한 작업형태이어서 누출되는 염화비닐은 옥내외 기류에 의해 빠르게 대기중으로 확산되어 실제 근로자들의 노출정도는 감소될 수 있다.

우리 나라의 염화비닐 노출기준은 1 ppm으로 1년마다 노출기준을 새로이 권고하는 미국의 ACGIH 또는 기타 국가들의 기준치보다 낮게 설정되어 있다. 선진국과 비교해 볼 때 폴리염화비닐 수지의 세계적인 생산국가로 급부상한 지금 국내의 플라스틱 산업 및 기타 연계 산업의 발전을 이룩하였으나 노출기준으로 인하여 국내 산업의 염화비닐 및 폴리염화비닐 생산활동을 위축시킬 가능성이 높아 경쟁력이 약해질 우려가 있으므로 현재 염화비닐에 대한 외국의 설정기준과 우리 나라의 기준을 고려하고 작업환경 및 경제적 특성을 바탕으로 한 노출기준의 개정이 요구된다.

따라서 저농도 염화비닐에 대한 독성자료의 근거를 마련하고 우리 나라의 염화비닐 제조 및 취급사업장의 작업환경특성과 실태를 파악하여 근로자 건강관리 측면 및 기타 산업과의 비교우위를 고려한 경제활동을 지향할 수 있도록 실정에 맞는 노출기준설정이 필요하다.

2. 연구 목적

본 연구의 목적은 염화비닐을 제조 및 취급하고 있는 염화비닐, 폴리염화비닐 제조 및 가공공장을 대상으로 염화비닐 노출정도 및 현황을 조사하고 우리 나라의 작업환경 특성을 고려하여 외국의 노출기준과 비교, 검토함으로써 노출기준의 개정을 위한 기초적인 정보를 제공하고자 한다.

II. 연구 방법

1. 우리 나라와 외국의 염화비닐 노출기준 비교

우리 나라와 외국의 염화비닐 노출기준을 문헌고찰을 통하여 비교 검토하였다.

2. 염화비닐 단량체 및 수지 제조 공장과 가공공장의 염화비닐 노출조사

1) 연구 대상

일부 석유화학 공단지역에 있는 염화비닐 생산 공장의 제조 공정 근로자 13명, 폴리염화비닐 생산 공장의 제조 공정 근로자 23명과 경인 지역의 폴리염화비닐 수지를 원료로 하여 플라스틱 성형가공제품을 만드는 염화비닐 성형가공공장 10개 사업장을 성형가공방법에 따라 카렌다 가공, 압출 성형, 사출 성형으로 구분하고 카렌다 가공에서 25명, 압출 성형 33명, 사출 성형 24명의 근로자를 대상으로 하였다.

2) 염화비닐 포집 및 분석

개인 시료 포집기를 이용하여 작업환경중 근로자의 염화비닐 노출농도를 측정하였다. 폴리염화비닐 성형가공공장의 경우는 개인 시료 포집이 곤란한 3명을 대상으로 지역 모니터링하였다. 시료 포집 및 분석은 미국 국립산업안전보건연구소(National Institute for Occupational Safety and Health, NIOSH)에서 추천하는 공정시험법의 Method No.1007에 준하여 실시하였다(NIOSH, 1994).

작업환경중 염화비닐 시료 채취는 시료 흡착관(sorbent sample tube)으로 외경 6 mm, 내경 4 mm, 길이 70 mm, 20/40 mesh의 50/100 mg activated coconut shell charcoal을 이용하여 유량 0.05 l/min으로 포집 공기량을 최소 0.7 l에서 최대 5 l 까지 포집하였고 1회 포집 시간을 90-100분으로 하여 4회 포집하였다. 시료 채취 후 즉시 밀봉, 차광하여 실험실로 운반하고 분석전까지 냉동 보관하였다.

염화비닐을 분석하기 위하여 가스 크로마토그래피(gas chromatography, GC)를 이용하고 분리관은 ultra-2 capillary column을 이용하였다. 검출기는 불꽃 이온화 검출기 (flame ionization detector, FID)를 이용하여 분석하였다(Table 1).

각 활성탄관은 NIOSH에서 제시한 탈착용매를 사용하여 탈착한 후 분석하였다. 염화비닐을 탈착하기 위하여 활성탄관의 앞층과 뒤층을 2 ml 유리병에 각각 담고 이황화탄소 1 ml를 첨가하여 실온에서 30분간 방치한 후 GC-FID로 즉시 분석하였다.

표준 염화비닐 가스(순도>99.5 % Fluka, USA)를 가스 타이트 주사기로 1 ml를 채취한 후 이황화탄소 10 ml에 녹여 표준용액을 제조하였다. 표준 용액은 표준 원액을 이황화탄소를 사용하여 5개 농도(2.556, 5.112, 25.56, 51.12, 255.6 $\mu\text{g/ml}$)로 희석하고 분석 당일마다 제조 후 사용하였다. 또한 검출된 염화비닐을 확인하기 위하여 GC, 질량분석기(mass selective detector, MSD)를 이용하여 분석하였다 (Table 2).

Table 1. GC-FID conditions for vinyl chloride determination

Descriptions	Conditions
Instrument	HP 5890 series II
Detector	Flame ionization detector
Column	Ultra-2 capillary column (25 m $\times$ 0.2 mm $\times$ 0.33 μm)
Temperature	Injection port 220 $^{\circ}\text{C}$
	Detector 200 $^{\circ}\text{C}$
	Column oven 60 $^{\circ}\text{C}$
Carrier gas	N ₂ , 1.1 ml/min
Make-up gas flow rate	25 ml/min
Injection volume	2 μl
Split ratio	11.54:1

Table 2. GC-MSD conditions for vinyl chloride determination

Descriptions	Conditions
Instrument	HP 5890 series II -HP 5972
Detector	HP 5972 mass selective detector
Column	Ultra-2 capillary column (25 m×0.2 mm×0.33 μm)
Temperature	Injection port 200 °C
	Detector 300 °C
	Column oven 40 °C
Carrier gas	He , 1.1 ml/min
Ionization	Electron impact ionization
Injection volume	2 μl
Split ratio	8.9:1

3) 통계 검정

염화비닐 및 폴리염화비닐 제조 공장 근로자군과 폴리염화비닐 수지 성형 가공 공장 근로자군들 간의 염화비닐 개인 노출 정도에 차이가 있는지 분산분석을 실시하였다.

III. 연구 결과

1. 우리 나라와 외국의 염화비닐 노출기준 비교

외국의 염화비닐의 노출설정기준을 살펴보면, 현재 많은 국가에서 발암성물질로 정하고 있으며 8시간작업 노출기준(TLV-TWA)을 미국의 경우 ACGIH는 5 ppm, OSHA에서는 천정치(5 ppm)와 더불어 1 ppm으로 정하고 있다. NIOSH에서는 염화비닐의 노출기준에 대한 적용 값이 없었다. 일본은 8시간작업 노출기준을 정하지 않고 STEL 2.5 ppm만을 적용하고 있었다. 또한 영국의 경우, 7 ppm으로 정하고 있고 벨기에, 오스트레일리아, 핀란드 등은 5 ppm, 덴마크, 프랑스, 스웨덴, 대만 등은 1 ppm으로 정하고 있다. 기타 여러 국가의 경우 다양한 기준을 설정하고 있으며 또한 핀란드, 헝가리, 러시아, 스웨덴 등과 같이 STEL값을 함께 적용하는 국가들도 있다. 한편 네덜란드, 필리핀의 노출기준은 50 ppm, 터키는 500 ppm으로 다른 여러 국가들에 비해 높은 노출기준을 적용하고 있었다. 우리 나라의 경우에는 1970년대 미국의 OSHA에서 설정한 값을 그대로 적용하여 염화비닐을 발암성물질(A1)로 정하고 8시간작업 노출기준을 1 ppm으로 제한하고 있다(Table 3).

Table 3. TLV of vinyl chloride in each nations

Nations	TWA		STEL	
	ppm	mg/m ³	ppm	mg/m ³
한국 (노동부)	1 (A1)			
미국 ACIGH	5 (A1)	13 (A1)		
OSHA	1 (A1)		C5	
NIOSH*	-		-	
Germany (DFG)*	-		-	
ARAB Republic of Egypt		2.5		
Australia	5	10		
Belgium	5	13		
Czechoslovakia		10		30
Denmark	1	3		
Finland	5	15	10	30
France	1	3		
Hungary				10
Japan			2.5	
Netherlands, Philippines	50	100		
Poland		30		
Russia		1	2.5	5
Sweden	1	2.5	5	13
Switzerland	2	5.2		
Thailand	1	2.8		
Turkey	500	1300		
United Kingdom		7		

*, carcinogen without applied value

2. 염화비닐 단량체 및 수지 제조 공장과 가공공장의 염화비닐 노출조사

개인시료 포집기를 이용하여 작업 환경 중 근로자들의 염화비닐 노출농도를 측정한 결과 염화비닐 및 수지 제조 공장 근로자군이 각각 0.696 ± 0.634 ppm, 1.331 ± 0.811 ppm이었다. 염화비닐을 직접 생산하는 공장보다 염화비닐을 이용하여 폴리염화비닐 수지를 생산하는 폴리염화비닐 제조 공장에서 노출수준이 높았다. 두 군간의 염화비닐의 노출수준에는 통계학적으로 유의한 차이가 있었다($p < 0.05$).

성형가공법에 따른 전체 염화비닐 노출농도는 카렌다 가공이 0.360 ± 0.411 ppm, 사출 성형 0.195 ± 0.288 ppm, 압출 성형 0.012 ± 0.035 ppm으로 이들 중 카렌다 가공이 높았으며 세 가지 성형가공방법간의 염화비닐 노출농도는 통계학적으로 유의한 차이가 없었다.

전체 염화비닐 노출농도에 대해서 폴리염화비닐 수지 제조 공장 근로자군의 평균농도가 가장 높았으며 사출과 압출 성형가공공장을 제외한 3개 공장에서 노출기준을 초과하지 않았다(Table 4).

Table 4. Vinyl chloride exposure levels

Factory	N	Mean	SD	Range
A	13	0.696	0.634	N.D. - 1.802
B	23	1.332	0.811	0.314 - 3.996
C	25	0.360	0.411	N.D. - 1.461
D	24	0.195	0.288	N.D. - 0.937
E	33	0.012	0.035	N.D. - 0.185

A, VCM manufacturing workers group; B, PVC resin manufacturing workers group; C, PVC processing factory workers group (calender); D, PVC processing factory workers group (injection molding); E, PVC processing factory workers group (extrusion)

IV. 고 찰

우리 나라는 1970년대를 기점으로 석유화학공업 발전을 위한 육성정책을 펼치기 시작하여 오늘날 세계적인 염화비닐(vinyl chloride, 염화비닐) 및 폴리염화비닐 수지(polyvinyl chloride resin) 생산국으로 발전하였다. 또한 폴리염화비닐 수지를 원료로 한 폴리염화비닐 가공공장은 우리 나라 플라스틱 산업을 활성화시켰다. 이들 제조공장의 가장 중요한 유해화학물질은 염화비닐이고 노동부에서는 염화비닐을 발암성물질(A1)로 정하고 8시간작업 노출기준을 1 ppm으로 제한하고 있는 실정이다. 폴리염화비닐 수지 성형가공공장에서는 염화비닐을 직접 다루는 일이 거의 없으므로 노출되는 염화비닐의 농도가 폴리염화비닐과 염화비닐을 직접 제조하는 공장보다는 낮다. 성형가공공장에서는 폴리염화비닐 수지를 성형가공하는 과정에서 열을 가하게 되는데 이 과정에서의 염화비닐이 발생되며 이는 폴리염화비닐 수지의 제조시 미반응 및 회수되지 않은 채로 수지의 공극부위에 끼워져 있거나 잔류된 상태로 존재하다 일정한 성형온도에 따라 탈기되기 때문이다.

우리 나라의 염화비닐 노출기준은 외국의 그것과 비교하여 많은 차이를 보이고 있다. 여러 선진국가 및 미국의 ACGIH에서는 노출기준을 5 ppm으로 정하고 있어 상대적으로 너무 엄격한 노출기준이 설정되어 있다. 염화비닐이 인체 발암성 물질인 것은 분명하지만 아직까지 저농도 염화비닐의 독성작용과 발암성에 대한 구체적인 자료가 불충분하다. 뿐만 아니라 발암성 물질의 노출기준을 설정하는데 있어서는 다양한 농도의 독성실험자료, 작업환경 측정자료를 이용한 역학자료, 인종간의 차이 등을 고려한 다양한 접근이 요구된다. 우리 나라의 경우 현실과 특성을 고려하지 않은 채 1974년에 제정된 미국의 OSHA의 노출기준 1 ppm을 그대로 적용하고 있으므로 생산성과 경제성이 위축되는 문제점이 발생하고 있다.

본 연구결과 작업환경중 근로자들의 염화비닐 노출수준은 염화비닐 및 폴리염화비닐 제조 공장에서 각각 0.696 ± 0.634 ppm, 1.331 ± 0.811 ppm이었고 박동욱 등(1994)이 3개소 폴리염화비닐 수지 제조업체의 염화비닐에 대한 근로자 노출농도는 각각 0.12 ppm, 0.86 ppm, 1.23 ppm이었다. 본 연구대상 근로자들은 옥내와 옥외 작업을 병행하고 있었으므로 옥외기류에 의한 영향 등이 있었고 측정 당시 작업내용 및 불충분한 측정건수 등으로 인하여 전체 근로자 노출농도를 대표하기

에는 무리가 있다.

또한 3개 성형가공공장의 염화비닐 노출농도는 카렌다 가공이 0.360 ± 0.411 ppm, 사출 성형 0.195 ± 0.288 ppm, 압출 성형 0.012 ± 0.035 ppm이었다. 이외에 김승택 (1992)이 파이프, 벽지, 원단, 카렌다, 비닐장판, 창틀제조의 폴리염화비닐 가공공장을 대상으로 조사한 염화비닐의 농도 0.076-0.243 ppm이었으며 박동욱 (1993)이 비닐 튜브를 특별로 압출하는 압출기 근로자의 염화비닐 노출농도는 0.72-5.49 ppm이었다.

본 연구결과 전체 염화비닐 평균 노출농도는 폴리염화비닐 제조 공장 근로자군이 가장 높았으며 잔류 염화비닐이 발생하는 폴리염화비닐 성형가공공장들은 노출기준 미만이었다. 그러나 사출과 압출 성형가공공장을 제외한 3개 공장에서 노출기준을 초과하는 노출이 발생하고 있었으며 옥내 작업과 옥외 작업간의 노출농도에 차이가 있었다.

현재 아직까지 우리 나라의 노출기준은 옥내작업장에 대하여서만 적용토록 한 기준치이므로 대부분의 작업을 옥외에서 행하고 있는 염화비닐 제조 공장, 폴리염화비닐 제조 공장의 작업환경평가 및 개선대책 마련에 어려움이 있다. 반면에 미국을 비롯한 대부분의 국가는 작업장내 근로자들의 노출평가를 목적으로 작업환경평가를 실시하므로 옥내 및 옥외를 구분하지 않는다. 개인 노출평가가 목적이기 때문에 노출기준은 한정된 작업장소의 노출보다는 근로자 개인의 작업내용 및 작업수행범위, 작업장소 등을 고려하기에 적당할 수 있다. 또한 일부 몇몇 국가에서는 이러한 이유로 8시간작업 노출기준과 단시간 고농도 노출을 방지할 수 있는 STEL을 병행하여 적용하고 있다. 실제로 우리 나라 염화비닐, 폴리염화비닐 수지 제조 공장에서의 염화비닐 노출은 설비의 결함이나 점검작업, 중합탱크의 입조 및 청소작업으로 인한 단시간 노출이 대부분이며 따라서 시간대별 노출농도에 차이가 생기게 된다.

미국 ACGIH에서는 사람을 대상으로 한 사례보고들과 역학연구들을 토대로 염화비닐을 발암물질로 확정하였으며 8시간작업 노출기준을 5 ppm으로 권고하고 있다. 이 권고값은 공기중 염화비닐 노출수준이 5 ppm을 초과하지 않는다면 간혈관육종과 같은 직업성 암 발생률에 있어서 유의한 증가를 볼 수 없다는 TLV 위원회의 평가결과에 의해 산출된 것이다. 또한 5 ppm보다 훨씬 높은 염화비닐 수준에 노출되었을 때 암이 발생된다고 보고하고 있다(ACGIH, 1997).

우리 나라의 염화비닐 노출기준은 1 ppm으로 미국 또는 기타 국가들의 기준치

보다 낮게 설정되어 있어 작업환경 개선에 많은 경제적 어려움을 안고 있다. 염화비닐, 폴리염화비닐 수지 제조 공장은 장치설비로 구성되어 있고 이런 설비상의 결함으로 인한 노출기준 초과시 설비의 보수 및 교환 또는 재설치 등의 개선책은 막대한 경비의 지출이 필요하며 개선 기간동안의 생산손실은 기업경영에 큰 악영향을 미칠 수 있어 공장의 폐업까지도 생각할 수 있다. 또한 선진국과 비교해 볼 때 상대적으로 강력한 노출기준으로 인하여 국내 산업의 염화비닐 및 폴리염화비닐 생산활동과 수출산업을 위축시킬 가능성이 높으므로 우리 나라의 현실에 부응하며 작업환경특성 및 사회경제적 손익을 고려할 수 있는 노출기준의 개정이 요구된다.

V. 결 론

본 연구는 염화비닐 노출이 가능한 염화비닐 및 폴리염화비닐 제조 공장, 폴리염화비닐 수지 성형가공공장을 대상으로 염화비닐 노출정도 및 현황을 조사하고 외국의 노출기준과 비교, 검토함으로써 노출기준의 개정을 위한 기초적인 정보를 제공하고자 하였다.

1. 염화비닐의 8시간작업 노출기준(TLV-TWA)은 미국의 경우 ACGIH는 5 ppm, OSHA에서는 1 ppm으로 정하고 있다. 일본은 8시간작업 노출기준을 정하지 않고 STEL 2.5 ppm만을 적용하고 있었다. 영국의 경우, 7 ppm으로 정하고 있고 벨기에, 오스트레일리아, 핀란드 등은 5 ppm, 덴마크, 프랑스, 스웨덴, 대만 등은 1 ppm으로 정하고 있다. 이외에 네덜란드와 필리핀은 50 ppm, 터키는 500 ppm이었다.

2. 작업환경중 근로자들의 염화비닐 노출농도를 측정한 결과 염화비닐 및 폴리염화비닐 제조 공장 근로자군은 각각 0.696 ± 0.634 ppm, 1.331 ± 0.811 ppm이었다. 성형가공법에 따른 염화비닐 노출농도는 카렌다 가공이 0.360 ± 0.411 ppm, 사출 성형 0.195 ± 0.288 ppm, 압출 성형 0.012 ± 0.035 ppm으로 이들 중 카렌다 가공이 높았다.

전체 염화비닐 노출농도에 대해서 폴리염화비닐 제조 공장 근로자군의 평균농도가 가장 높았다.

본 연구결과 우리 나라의 염화비닐에 대한 노출기준은 외국의 기준과 비교해 볼 때 상대적으로 낮으며 염화비닐 노출이 가능한 제조 공장 및 성형가공공장을 대상으로 한 작업환경 측정평가 결과 노출기준에 근접하거나 초과하고 있었다.

지금까지 고농도 염화비닐에 대한 여러 가지 독성자료는 보고되었으나 저농도에서의 독성 및 산업장 역학조사자료는 부족한 실정이다. 노출기준 개정에서 필수적 요소인 노출기준에 상응하는 농도범위에서의 다른 노출형태를 통한 독성연구가 요구되며 근로자의 전체적인 유해물질 및 흡수정도를 평가하는 생물학적 모니터링의 개발이 필요하다.

따라서 저농도 염화비닐에 대한 독성자료 및 산업장 역학조사자료의 근거를 마련하고 우리 나라의 염화비닐 제조 및 취급사업장의 작업환경특성과 실태를 파악하여 근로자 건강관리 측면 및 기타 산업과의 비교우위를 고려한 경제활동을 지향할 수 있도록 우리의 실정에 맞는 노출기준설정이 필요하다.

참고 문헌

- 김승택. PVC제조공장 근로자의 VCM 폭로수준 측정과 추정방법 및 건강진단 시행방법 개발에 관한 연구. 1992년도 직업병 예방을 위한 연구용역 보고서. 1992
- 노동부. 유해물질의 허용농도. 노동부고시 제91-21호, 1991
- 노재훈, 원종욱, 김치년, 송재석, 전미령, 박윤정, 황철, 왕승준, 이상희, 김용래. 공단지역의 작업환경 평가에 관한 연구. 한국산업안전공단, 1997
- 박동욱. PVC압출공정의 염화비닐 발생특성과 작업환경개선에 관한 사례연구. 1993; 3(1); 91-98
- 박동욱, 신용철, 이나루, 이광용, 오세민, 정호근. 일부 PVC수지 제조 및 가공 근로자의 염화비닐 폭로 평가와 대책에 관한 조사 연구. 한국산업위생학회지 1994; 4(1); 33-42
- American Conference of Governmental Industrial Hygienists(ACGIH). Threshold limit values and biological exposure indices. ACGIH, Cincinnati, Ohio, 1997
- Danziger H. Accidental poisoning by vinyl chloride: Report of two cases. Can Med Asso J 1960; 82: 828-830
- Doll R. Effect of exposure to vinyl chloride: An assessment of the evidence. Scand J Work Environ Health 1988; 14: 61
- Falk H, Creech L, Heath CW. Hepatic disease among workers at a vinyl chloride polymerization plant. JAMA 1974; 230: 59-63

National Institute for Occupational Safety and Health(NIOSH). NIOSH manual of analytical methods. 3rd ed, Method No 1007, DHHS(NIOSH) publication, Wasington D.C., 1994

Occupational Safety and Health Administration(OSHA). Code of federal regulations, Salt Lake City, Utah, U.S. Department of Labor, 1990; part 1910, 1017

2,6-톨루엔디이소시아네이트의 노출 기준

1945年10月1日

今日

I. 서 론

1. 연구 배경

톨루엔 디이소시아네이트 (toluene diisocyanates, TDI)는 달콤한 과일향의 자극성을 가지고 있는 무색 또는 옅은 노란색의 액체로 2,4-TDI와 2,6-TDI의 두 개의 이성체가 존재한다. 일반적으로 사용하는 상업용 TDI는 2,4-TDI가 99.5% 이상, 80%, 65% 함유된 종류가 있으며 이중 사용되는 양의 약 95%이상인 것은 2,4-TDI가 80% 함유된 것이다(WHO, 1987). 이소시아네이트는 $-N=C=O$ 기의 반응성이 매우 커서 폴리우레탄 제조시에 중요한 중간체 역할을 하기 때문에 차량시트, 쿠션, 쇼파, 침대, 보냉자료, 접착제, 폴리우레탄 도료 등 다방면에 사용된다(Bernstein, 1982).

TDI는 직업성 기관지 천식을 일으키는 대표적인 원인물질로서 보고된 바에 의하면 TDI에 노출된 근로자 중에서 TDI에 의한 직업성천식 유병율은 약 5%로 추산되고 있어 제과업자 (10-20%), 동물 취급자 (6%) 다음으로 높다고 알려져 있다. TDI에 의한 천식의 발생기전은 완전히 밝혀지지 않는지만 면역학적 기전과 약리학적 기전으로 추측되고 있다(Avery 등, 1969; Butcher 등, 1979; Karol 등, 1983).

TDI의 대사과정은 아직까지 뚜렷하게 밝혀지지 않는 않지만 TDI의 대사 산물인 디아미노 톨루엔 (toluene diamine, TDA)은 몇몇 동물 실험에서 TDA 이성체가 강한 발암성을 갖고 있다고 밝혀짐에 따라 TDA에 관한 관심이 높아지고 있다(NTP, 1986). 2,4-TDA는 동물 실험에서 발암성이 입증되었으며 Ames test에서 양성 결과를 보이고 쥐의 생식기에 독성을 일으켰다(NTP, 1986). 2,6-TDA는 한 동물 실험에서 발암성이 의심되었으나, 다른 연구에서는 대조군과 뚜렷한 차이가 없었다(Loeser, 1983). 또한 스웨덴의 폴리우레탄 제조공장 근로자들을 대상으로 한 연구에서 비호지킨임파종 및 직장암의 위험이 증가하였다(Hagmar 등, 1993).

한국산업안전공단(1991)에서 폴리우레탄수지 및 경화제, 자동차부품공장, 단열재 공장 등을 대상으로 작업환경실태를 조사한 결과, 노출기준을 상회하는 경우가 50%를 초과하였으며 특히 폴리우레탄 경화제 포장공정과 단열재 패널 발포공정에서는 TLV-STEL를 초과하는 경우가 많았다

일반적으로 기중에서 TDI는 처음엔 주로 2,4-TDI로 구성되어 있거나 처음 혼합물질과 동일한 비율의 2,4-TDI 및 2,6-TDI로 구성되어있다. 그러나 메틸기에 대한 이소시아네이트기의 위치와 입체적 요인에 의하여 상온에서 2,6-TDI보다 2,4-TDI의 반응성이 더욱 크기 때문에 2,4-TDI에 비하여 2,6-TDI의 양이 기중에서 더 많이 검출되었다(Saunders 등, 1962).

국내의 악기 생산공장에서 폴리우레탄 도료를 사용하는 근로자에 대한 기중 2,4-TDI와 2,6-TDI를 조사한 결과, 2,4-TDI는 기하평균 $4.38 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 2,6-TDI는 $25.43 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었으며 두 물질의 분포의 전체 평균비는 18.7% : 81.3%로 기중에서 2,4-TDI보다 2,6-TDI가 더욱 많이 존재하였다(안연순 등, 1995).

2. 연구 목적

동물실험에서 2,6-TDI의 발암성이 있으며 외국 연구(Maitre 등, 1993; Persson 등, 1993; Rando 등, 1984)나 국내 연구(안연순 등, 1995)에서도 2,4-TDI보다 2,6-TDI에 근로자들이 실제로 더 많이 노출되고 있다. 그러나 현재 우리나라에서는 2,4-TDI만 기준이 설정되어있어 2,6-TDI에 대한 노출 평가가 전혀 이루어지고 있지 않다. 그러므로 국외의 노출기준과 국내 작업장에서의 2,6-TDI 발생 현황에 대한 자료를 평가하여 2,6-TDI 노출 기준 설정에 활용할 수 있는 기초 자료를 제공하는 것이 본 연구의 목적이다.

II. 연구 방법

1. 국내와 외국의 2,4- 및 2,6-TDI의 노출 기준

외국의 2,4-TDI와 2,6-TDI에 대한 노출 기준 및 권고 기준을 보기 위해 외국의 법규를 조사하였다.

2. 국내 작업장의 2,4- 및 2,6-TDI의 노출 조사

1) 연구 대상

인천지역에 위치하며 TDI 취급 업체인 목재품 생산공장 28개소, 화학제품 생산공장 11개소, 자동차 수리업 1개소, 그리고 페인트 제조공장 1개소를 대상으로 1997년 상반기부터 1998년 상반기까지 152개의 시료를 측정 및 분석하였다. 또한 152개 결과중 2,4- 및 2,6-TDI의 공기중 농도비를 구하기 위하여 2개의 이성질체가 모두 검출된 37개의 자료를 이용하여 평가하였다.

2) 시료 포집 및 분석 방법

Occupational Safety and Health Administration(OSHA, 1990) 공정시험법 42에 따라 1-(2-pyridyl)piperazine이 코팅된 glass fiber filter를 개인 시료 포집기에 연결하여 유속 1 l/min으로 6시간 이상동안 포집하였다. 근로자의 호흡기영역 또는 근로자의 작업 영역에서 포집하였다. 또한 유량 변동을 고려하기 위해 포집 전·후로 유량을 각 세 번 반복 측정하였다.

포집후 필터를 cassette에서 제거하지 않은채로 드라이아이스에 보관하여 운반하고 분석전까지 냉동보관하였다.

OSHA 공정시험법 42에 따라 acetonitrile과 dimethyl sulfoxide를 90:10으로 혼합한 탈착용매를 2 ml가하고 약 1시간동안 방치한 후 여과하였다.

TDI의 분석은 231XL autosampler, 306 및 307 펌프 2대, 805 Manometric module, 811C Dynamic Mixer, 401C Diluter, 231 20 μ l sampling injector로 구

성된 High performance liquid chromatography(HPLC)를 이용하였다. 검출기는 Gilson사 제품인 119 UV/VIS Detector를 이용하였으며 칼럼은 4.6×250 mm polymer C18를 이용하였다. 분석 조건은 표 1과 같다.

표 1. 공기중 2,4- 및 2,6-TDI 분석을 위한 HPLC/UVD의 조건

구분	분석 조건
Column	4.6×250 mm polymer C ₁₈ , 6 μ m
Mobile phase	0.01 M ammonium acetate:acetonitrile (55:45)
Flow rate	1 ml/min
Wave length	248 nm & 254 nm
Injection volume	20 μ l
AUFS	0.05

3) 통계 분석

1997년 상반기부터 1998년 상반기까지의 2,4- 및 2,6-TDI의 농도를 나타내기 위해 산술평균과 표준편차를 이용하였다. 또한 2,4-TDI와 2,6-TDI 농도간의 차이가 있는 가를 보기 위해 비모수 통계방법인 부호순위검정을 실시하였다. 근로자가 노출되고 있는 2,4-TDI와 2,6-TDI의 농도를 비교하기 위해 각 시료에서 검출된 총량(total amounts)중 2,4-TDI와 2,6-TDI의 비율을 계산한 후 월콕슨 부호순위검정(Wilcoxon signed rank test)을 실시하였다.

III. 연구 결과

1. 국내외 TDI의 노출 기준 비교

우리 나라 노동부와 미국 산업위생전문가 협의회(American Conference of Governmental Industrial Hygienist, ACGIH)는 2,4-TDI에 대해서만 TWA 0.005 ppm으로 설정하고 있으며 미국의 산업안전보건청(Occupational Safety and Health Administration, OSHA)도 2,4-TDI에 대한 노출 기준(C 0.02 ppm)만을 설정하고 있다. 하지만 미국 국립 산업안전보건 연구원(National Institute for Occupational Safety and Health, NIOSH)은 2,4-TDI와 2,6-TDI에 대해 '가능한한 노출을 최대한 줄일 것(reduce exposure to lowest feasible)' 설정하고 있었으며 독일의 DFG는 2,4-TDI와 2,6-TDI에 대해 모두 TWA 0.01 ppm으로 설정하고 있었다(표 2).

표 2. 국내 및 외국의 2,4-TDI와 2,6-TDI의 노출 기준 비교

기관명	2,4-TDI	2,6-TDI
노동부 (한국)	TWA 0.005 ppm, STEL 0.04 ppm	-
ACGIH(미국)	TWA 0.005 ppm STEL 0.02 ppm	-
NIOSH(미국)	lowest feasible*	lowest feasible
OSHA(미국)	Ceiling 0.02 ppm	-
DFG (독일)	TWA 0.01 ppm	0.01 ppm

*, reduce exposure to lowest feasible

2. 2,4-TDI와 2,6-TDI의 노출 조사

1) 2,4-TDI와 2,6-TDI의 노출 현황

152개의 시료를 분석한 결과, 2,4-TDI의 노출 기준인 TWA 0.005 ppm을 초과한 경우는 1건(0.7%)이었으며 그 외 노출 수준은 모두 노출 기준미만이었다. 불

검출(non detection, ND)을 0.00으로 처리하여 자료처리를 한 결과 2,4-TDI의 검출된 농도의 전체 평균은 0.20 ppb, 범위는 ND ~ 6.00 ppb이었으며 2,6-TDI의 경우는 전체 평균은 2.09 ppb, 범위는 0.10 ppb ~ 103.70 ppb 이었다. 또한 측정 분기별 뿐만 아니라 합계에서도 2,4-TDI보다는 2,6-TDI의 노출 농도가 높았다 ($p<0.001$)(표 3).

표 3. 분기별 2,4-TDI와 2,6-TDI의 노출 수준

	n	2,4-TDI (ppb)	2,6-TDI (ppb)
1997년 상반기**	55	$0.37 \pm 0.13^{\text{¶}}$ (ND [§] ~ 0.70) [†]	0.77 ± 0.76 (0.10 ~ 3.60)
1997년 하반기**	47	5.45 ± 1.13 (ND ~ 6.00)	4.59 ± 15.30 (0.10 ~ 103.70)
1998년 상반기**	50	0.04 ± 1.11 (ND ~ 0.60)	1.20 ± 1.11 (0.10 ~ 4.70)
합계**	152	0.20 ± 0.67 (ND ~ 6.00)	2.09 ± 8.64 (0.10 ~ 103.70)

** , $p<0.01$; [¶] , mean $\pm$ SD; [†] , min ~ max.; [§] , Not Detected

2) 2,4-TDI와 2,6-TDI의 노출 수준의 비율

2,4-TDI와 2,6-TDI가 모두 검출된 37개의 자료를 이용하여 노출 수준의 비율을 분석한 결과는 다음과 같다. 2,4-TDI의 경우 전체 평균은 34.9%, 범위는 4.3% ~ 96.8%, 2,6-TDI의 경우는 각각 65.1%, 3.2 ~ 95.7%이었다. 1998년 상반기와 합계에서 2,6-TDI의 비율이 2,4-TDI보다 통계학적으로 유의하게 높았다($p<0.01$). 그러나 1997년 상, 하반기에서도 2,6-TDI가 2,4-TDI보다 노출 수준이 높았으나 통계학적으로 유의한 차이는 없었다(표 4).

표 4. 분기별 2,4-TDI와 2,6-TDI의 노출 수준의 비율

	n	2,4-TDI (%)	2,6-TDI (%)
1997년 상반기	7	40.9 ± 34.5 [¶] (4.8~83.3) [†]	59.1 ± 34.5 (16.8~95.2)
1997년 하반기	17	45.4 ± 28.0 (11.5~96.8)	54.6 ± 28.0 (3.2~88.5)
1898년 상반기**	13	18.0 ± 15.6 (4.3~50.0)	82.0 ± 15.6 (50.0~95.7)
합계**	37	34.9 ± 28.1 (4.3~96.8)	65.1 ± 28.1 (3.2~95.7)

**, p<0.01, ; [¶], mean±SD; [†], min~max

IV. 고 찰

2,6-TDI 노출 기준 설정에 활용할 수 있는 기초 자료를 제공하기 위해 국외의 노출 기준을 조사하고 인천 지역에 위치한 TDI 취급 사업장 41개소를 대상으로 1997년 상반기부터 1998년 상반기까지 2,4-TDI와 2,6-TDI의 발생 현황을 조사하였다.

국내외 기준을 비교한 결과, 2,4-TDI에 대한 노출 기준은 5기관 모두 있었으며 2,6-TDI에 대한 노출 기준은 NIOSH는 'lowest feasible'로, 독일은 TWA 0.01 ppm으로 2,4-TDI와 같은 노출 기준으로 권고하고 있었다. 이 결과로 보아 미국 국립 산업안전보건 연구원(National Institute for Occupational Safety and Health, NIOSH)과 독일의 DFG는 2,4-TDI 뿐만 아니라 2,6-TDI의 독성을 고려하여 노출을 최소화하기 위해 기준을 제정하였다고 해석할 수 있다.

2,4-TDI와 2,6-TDI의 노출 수준을 분석한 결과 2,4-TDI의 노출 기준을 초과한 경우는 1 건으로 0.7%이었으며 일반적으로 2,4-TDI보다 2,6-TDI에 더 높은 농도로 근로자들이 노출되고 있었다($p < 0.01$). 이 결과로 보아 TDI 취급 근로자 대부분이 2,4-TDI와 2,6-TDI에 동시 노출되고 있을 뿐만 아니라 노출되는 양이 2,4-TDI보다 2,6-TDI가 더 많다는 것을 알 수 있었다. 또한 기중 18.7%:81.3%의 농도비로 2,4-TDI와 2,6-TDI에 노출된 근로자의 소변에서 2,4-TDA와 2,6-TDA가 29.2%:70.8%로 검출되었다는 것(안연순 등, 1995)은 근로자가 2,6-TDI에 노출되어 건강 유해성이 높은 2,6-TDA가 형성된 것을 알 수 있었다.

본 연구 결과에서 2,4-TDI와 2,6-TDI의 농도비가 평균 34.9%:65.1%로 나타났다. 이 결과는 2,4-TDI와 2,6-TDI의 비율이 1:10라는 Rando 등(1984)의 연구 결과와 유사하였다. 또한 Persson 등(1993)의 연구 결과인 5%-60% (2,4-TDI), 40% -95%(2,6-TDI)와 2,4-TDI의 비가 33%라는 Maitre 등(1993)의 연구 결과 그리고 18.7%라는 안연순 등(1995)의 연구 결과와 유사하였다.

본 연구 결과처럼 TDI 취급 근로자들이 2,4-TDI보다는 2,6-TDI에 더 많이 노출되고 있으며 두 물질의 노출 수준의 비율도 2,6-TDI가 평균 65.1%로 2,4-TDI보다 더 높았다. 동물실험 결과에서도 2,6-TDI의 발암성이 의심되고 있다. 사람에서 TDI에 의해 직업성 천식이 발생되므로 2,6-TDI도 예외는 아니다. NIOSH와 독일의 DFG만이 2,4-TDI와 같은 내용으로 2,6-TDI의 노출을 최소화하고 있다.

이 물질에 의한 직업성 질환을 예방하기 위한 노출 기준을 NIOSH는 'least feasible', DFG는 TWA 0.01 ppm으로 정하고 있으나 OSHA, ACGIH, 그리고 우리나라의 노동부는 2,4-TDI의 경우만 일일 8시간 노출 기준을 $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 정하고 있다. 이로 인해 TDI를 취급하는 근로자의 노출을 평가하는데 있어 2,4-TDI만을 측정하는 것은 과소평가의 위험이 있고 또한 TDI 노출로 인한 건강장해를 간과할 수도 있다.

결국, TDI에 의한 직업성 질환을 예방하기 위해 2,6-TDI에 대한 노출 기준의 설정이 시급한 실정이다.

V. 결 론

2,6-TDI 노출 기준 설정에 활용할 수 있는 기초 자료를 제공하기 위해 국외의 노출 기준을 조사하고 국내 작업장(41개소)에서의 2,6-TDI 발생 현황을 조사한 결과는 다음과 같다.

1. 2,4-TDI에 대해 노동부, ACGIH, NIOSH, OSHA, DFG 모두 노출 기준을 제정하였다. 하지만 2,6-TDI의 경우는 미국의 NIOSH는 '가능한한 노출을 최대한 줄일 것(reduce exposure to lowest feasible)', 독일의 DFG는 TWA 0.01 ppm으로 두 기관만 2,4-TDI와 같은 기준으로 제정하고 있었다.

2. 2,4-TDI의 검출된 농도의 전체 평균은 0.20 ppb, 범위는 ND ~ 6.00 ppb 이었으며 2,6-TDI의 전체 평균은 2.09 ppb, 범위는 0.10 ppb ~ 103.70 ppb 이었다. 측정 분기별 뿐만 아니라 합계에서도 2,4-TDI보다는 2,6-TDI의 노출 농도가 높았다($p < 0.001$).

3. 1998년 상반기와 합계에서 2,6-TDI의 비율이 2,4-TDI보다 통계학적으로 유의하게 높았다($p < 0.01$). 그러나 1997년 상, 하반기에서도 2,6-TDI가 2,4-TDI보다 노출 수준이 높게 나타났으나 통계학적으로 유의한 차이는 없었다.

본 연구 결과에서 TDI 취급 근로자 대부분이 2,4-TDI와 2,6-TDI에 동시 노출되고 있을 뿐만 아니라 노출되는 양이 2,4-TDI보다 2,6-TDI가 더 많다는 것을 알 수 있었다. 동물실험 결과에서도 2,6-TDI의 발암성이 의심되고 있으며 미국 NIOSH와 독일 DFG에서는 2,4-TDI와 같은 노출 기준으로 2,6-TDI를 관리하고 있다. 그러므로 TDI에 의한 직업적 노출을 최소화하고 이 물질로 인한 직업성 질환을 예방하기 위해 2,6-TDI의 노출 기준을 제정하는 것이 매우 필요하다. 이를 위해서는 TDI류의 노출 수준을 전국 규모로 파악하고 작업 공정 및 사용 물질별로 정확하게 평가하는 것이 필요하다. 또한 TDI 노출 근로자들을 대상으로 생리학 특성, 면역학적 기전 등을 고려한 생물학적 모니터링과 장기간의 역학연구의 수행도 필요하다.

참고 문헌

- 안연순, 노재훈, 김치년, 박윤정, 정상혁. 톨루엔 디이소시아네이트 폭로 근로자들의 생물학적 모니터링. 대한산업의학회지. 1995; 7(2): 347-353
- 한국산업안전공단. TDI/MDI 사용공정실태 조사 및 개선 지침. 한국산업안전공단, 1991
- Avery SB, Stetson DM, Pan PM, Mathews KP. Immunological investigation of individuals with toluene diisocyanate asthma. Clin exp Immunol. 1969; 4: 585-596
- Bernstein I. Isocyanate-induced pulmonary disease: a current perspectives. J allergy Clin Immunol. 1982; 3: 11-17
- Butcher BT, Karr RM, O'neil CE, Wilson MR, Dharmarajan V, Salvaggio JE, Weill H. Inhalation challenge and pharmacologic studies of toluene diisocyanate(TDI)-sensitive workers. J Allergy Clin Immunol. 1979; 64(2): 146-152
- Hagmar L, Welinder H, Micoczy Z. Cancer incidence and mortality in the Swedish polyurethane foam manufacturing industry. Br J Ind Med. 1993; 50: 537-543
- Karol MH. Concentration-dependent immunologic response to toluene diisocyanate(TDI) following inhalation exposure. Toxicol Appl Pharmacol. 1983; 68: 229-241
- Loeser E. Long-term toxicity and carcinogenicity studies with 2,4/2,6-toluene-diisocyanate(80/20) in rats and mice. Toxicol Letter. 1983;

151-181

Maitre A, Berode M, Perdrix A, Romazini S, Savolainen. Biological monitoring of occupational exposure to toluene diisocyanate. *Int Arch Occup Environ Health*. 1993; 65: 97-100

National Toxicology Program(NTP). Toxicology and carcinogenesis studies of commercial grade 2,4(80%) and 2,6(20%) toluene diisocyanate(CAS No, 26471-62-5) in F344/N rats and B6C3F1 mice(gavage stuies), Research Triangle Park, North Carolina, US National Toxicology Program, 1986

Occupational Safety and Health Administration. OSHA Analytical Methods Manual 2nd ed. ; Metod No. 42. U.S. Department of Labor, 1990

Persson P, Dalene M, Scarping G, Adamson M, Hagmar L. Biological monitoring of occupational exposure to toluene diisocyanate; measurement of toluenediamine in hydrolyzed urine and plasma by gas-chromatography-mass spectrometry. *Br J Ind Med*. 1993; 50: 1111-1118

Rando RJ, Hassan M, Hammad YY. Isometric composition of airborne TDI in the polyurethane form industry. *Am Ind Hyg Assoc J*. 1984; 45(3): 199-203

Saunders JH and Frisca KD. Polyurethane: Chemistry and technology. Interscience, New York, 1962, pp.174-176

World Health Organization(WHO). Environmental health criteria 75, toluene diisocyanates. Geneva, WHO, 1987

C₁₀-C₁₅ 탄화수소물질의 노출 기준

10-10 伊藤千代子 参事 三三三

I. 서 론

1. 연구 배경

Aliphatic hydrocarbon 은 97년과 98년 MSDS 신뢰성 조사 사업이나 화학물질 관리모델 개발에 관한 연구(방향족 탄화수소 유기용제 중심)을 통하여 연구된 바에 의하면 페인트 희석제나, 금속가공용 base oil이나 세정제로서 혼합물질로 사용되고 있으며, 할로젠 알칸 화학물질들이나 방향족 화학물질보다 규제가 적기 때문에 최근 사업장에서 광범위하게 사용되어지고 있는 것으로 나타났다. 97년과 98년 80여 물질에 관한 MSDS신뢰성 조사 사업에서 28개정도의 물질이 aliphatic hydrocarbon으로서 C₁₀-C₁₅물질을 함유하고 있는 것으로 나타났다. 이런 종류의 물질에 대해서는 OSHA 에서는 petroleum distillate의 PEL 400ppm으로 정하고 있으며 ACGIH의 노출기준은 petroleum distillate(naphtha)를 3가지로 분류하여 gasoline, Stoddard solvent, VM&P naphtha로 분류하고 있다. Gasoline, Stoddard solvents, VM&P naphtha 의 노출기준(Table 3)과 C₄ butane에서 C₉의 nonane까지는 노출기준이 설정되어 있으나(Table 2), C₁₀-C₁₅사이의 상당물질에 관해서는 노출기준이 설정되어 있지 않고 있다. 이 물질들은 액체와 고체의 경계의 수준에 있는 물질들로 측정 및 평가가 아주 애매한 부분이고 또한 물질의 유해성에 대한 자료도 부족하다.

2. 연구 목적

이 연구에서는 이런 물질들의 향후 노출기준을 설정을 위하여 이들 물질의 독성자료 및 물리화학적 성상을 조사하고 앞으로의 노출기준 설정을 위한 장단기 독성시험의 시행을 위해 우선 대상 물질을 선정하고자 함이다.

II. 연구 결과

이 C₁₀-C₁₅ 물질들은 다양한 이성체나 유도체를 가지고 있는데 이러한 이성체에 관해서도 측정과 평가가 힘들고 유해성 자료도 부족한 형편이다. 이 물질들의 물질화학적 성상은 Table 1에 나타난 바와 같다.

이 물질들의 유해성은 아주 단편적으로 알려져 있는데

Decane은 미국 RTEC분류에 따르면 종양의심물질로 분류되어있고, LC50은 72300mg/m³/2h이며 lowest lethal dose LDLo(IV, mouse)는 912 mg/kg이며 TDLo(lowest toxic dose) 25g/kg/52 week이다(RTEC). Nau 등은(1966) n-decane의 LC50 in mouse 3.75시간의 폭로기간은 540 ppm이라고 보고하였다. 는 이 물질이 종양의심물질로 분류된 이유는 위 실험결과에서 피부암을 일으켰기 때문이나 너무 많은 용량을 피부에 도포한 점을 감안하여 확인된 종양 유발물질로 분류되지 않았다고 생각된다. 그러나

Undecane의 독성자료는 LD50(IV, mouse) 517 mg/kg 라는 것 외에는 자료가 없고, Dodecane은 LDLo(IV, mouse) 2672/mg/kg이며 TDLo가 11g/mg/22wk으로 RTEC분류에 의해 종양의심물질(피부암)로 분류되어 있다. Tridecane은 LD50(IV, mouse) 1161 mg/kg라는 자료 뿐이며 Tetradecane은 LDLo(IV, mouse) 5800 mg/kg, TDLo가 9600 mg/kg/20wk으로 RTEC기준에 의해 종양의심물질(피부암)로 분류되어있으나 피부도포용량이 너무 많은 용량을 도포하여 종양유발물질로 확정분류되지 않았다고 생각된다. Pentadecane은 LD50(IV, mouse) 3494 mg/kg만의 데이터만 알려져 있다.

나프타의 정의는 다양하게 증류된, 또는 부분적으로 증류된, 또는 증류되지 않은 석유산물을 말하며, 175℃이하에서 10%이상이 증류되어야 하며 240℃이하에서 95%이상이 증류되어야 하며, -73℃의 freezing point 와 30-60℃의 비점을 가지며 인화성이 있는 물질을 말하며, 휘발유, 세정제등의 성분으로 다양하게 사용된다. 그리고 coal tar의 증류시 2 fraction을 합친 것을 naphtha 라고 하며,

heavy naphtha는 호박색에서 검붉은 색깔을 띤 액체로 160-220℃의 비점을 가지고 있으며 합성수지나, 용제, 비누 고무풀 세정제등의 다양한 용도로 사용되는 것을 말하며, solvent naphtha는 황색에서 백색 무색의 액체로 160℃의 비점을 가지고 있으며 주로 용제로 사용된다.

노출기준이 설정된 100 ppm 으로 stoddard solvent는 파라핀계 탄화수소와 naphthene(cycloparaffins), 방향족 탄화수소가 혼합된 물질로 무색이며 케로신과 같은 냄새를 가지고 있으며 이들의 물리화학적 성상은 분자량이 128.25(C₉H₂₀), 비중 0.79, BP 154-220℃, 불용성이다. 이물질의 독성자료는 제한적으로 있는데 Carpenter 등(1975)은 1400 ppm으로 8시간 폭로했을 때 15마리중 1마리의 쥐가 사망하였다고 보고하였으며, beagle dog과 고양이는 개도 이 농도에서 경련으로 죽었다고 보고하였다. 330 ppm으로 65일간 일주일 5일간 하루 6시간 씩 rat에게 폭로하였을 때 신장손상이 관찰되었고 혈중 blood-urea-nitrogen의 증가를 볼 수 있었다. 사람에게서는 150 ppm으로 15분간 폭로되었을 때 안자극이 관찰되었다, 이물질의 ACGIH의 노출기준 100 ppm의 근거는 자극성과 마취성을 예방하기 위함이고 신장독성을 일으키지 않을 농도이기 때문이다.

VM&P naphtha는 구성이 파라핀 55.4% 나프텐 30.3%, alkyl benzene 11.7%, dicycloparaffin 2.4%, 벤젠이 0.1% 이하이며 분자량이 111.2, 비중은 0.85-0.87, BP는 118-179℃ 이다. 이 물질은 주로 paint나 회석제로 또는 coating제, 레진, 인쇄용 잉크나 시멘트의 용제로 사용된다, 4시간의 LC50 (rat)은 3400 ppm이다 (Carpenter 등 1975). 500 ppm으로 rat와 고양이를 6시간씩 5일간 13주 폭로했을 때 만성독성을 관찰할 수 없었다(Carpenter 등, 1975). 880 ppm으로 15분간 흡입 시 상마에게서는 상기도 자극성과 안자극성이 이 관찰되었고, 취각능에도 영향을 미쳤다. 이물질은 rubber solvent 보다는 자극성이 약하다고 생각되어 300 ppm으로 ACGIH 노출기준을 설정하였다.

Rubber solvent naphtha는 탄화수소의 혼합물로서 60.7% paraffins과 34% 나프텐(cycloparaffin), 5%의 방향족탄화수소와 0.3%의 olefin을 가지고 있다, 평균분자량은 97이며, 주요 탄화수소 chain의 길이는 7이며 이들의 물질화학적 성질은 비중 0.722, BP 70-130℃ 이다. 주요 용도는 고무의 용제나 접착제와 coating제로

사용되며, 신발이나 타이어의 접착제로 사용된다. Carpenter등이(1975) rat를 2800-24200 ppm으로 폭로하였을 때, 운동성의 부조화가 5300 ppm에서 발견되었으며 24200 ppm에서 모든 실험동물의 사망을 관찰할 수 있었다. LC50은 15,000 ppm이며 2800 ppm에서는 독성을 관찰할 수 없었다. Carpenter 등은 고양이와 rat에서 480 ppm으로 장기간 폭로(13주)에서 독성을 발견할 수 없다면 사람에게서의 430 ppm 폭로는 미약한 안자극과 상기도 장애를 일으키므로 430 ppm이 산업위생기준으로 적합하다고 권고하였다.

Table 1. Physicochemical properties of C₁₀-C₁₄ Aliphatic hydrocarbon.

	Decane	Undecane	Dodecane	Tridecane	Tetradecane
Formula	C ₁₀ H ₂₂	C ₁₁ H ₂₄	C ₁₂ H ₂₆	C ₁₃ H ₂₈	C ₁₅ H ₃₂
MW	142.32	156.35	170.38	184.41	198.44
Physical form	liquid	liquid	liquid	liquid	liquid
Boiling point(°C)	174	196	216	235	254
Vapor pressure	1mmHg,16.5°C	1mmHg,33°C	0.3mmHg,20°C	1mmHg,59.4	1mmHg,76.4
Vapor density(25°C)	4.9	5.4	5.9	-	6.83
Specific gravity	0.7	0.7	0.75	0.76	-
Solubility	x	x	x	0.013ppm,25°C	x
Flash point(°C)	46	65	74	79	100

Table 2. Occupational exposure limits for aliphatic hydrocarbons.

	TLV (ACGIH)	PEL (OSHA)	MAK (DFG)	REL (NIOSH)	OEL (KOREA)
n-Butane	800	800	1000	800	800
n-Pentane	600	600	1000	120	600
isomers	600	-	-	-	-
n-Hexane	50	50	50	50	50
isomers	500	-	-	100	500
n-Heptane	400	400	500	85	400
n-Octane	300	300	500	75	300
Nonane	200	200	-	-	200
isomers	200	-	-	-	-

Table 3. Occupational exposure limits for Gasoline, Stoddard solvent and naphtha.

	TLV (ACGIH)	PEL (OSHA)	MAK (DFG)	REL (NIOSH)	OEL (KOREA)
Gasolin	300	300	-	-	300
Stoddard solvent	100	100	-	350mg/m'	100
VM&P naphtha	300	300	-	350mg/m'	300
Rubber solvent naphtha	400	100	100	350mg/m'	400

Petroleum distillate (8002-05-9) 동의어: Naphtha

VM&P naphtha (8032-32-4) 동의어: ligroin, mineral sprits, stoddard solvent,

Stoddard solvent (8052-41-3) 동의어: Naphtha safety solvent, white spirits
85% nonane + 15% trimethyl benzene

Gasolin (8006-61-9) 동의어: motor fuel, petrol

Rubber solvent Naphtha (8030-30-6), 동의어: Crude solvent coal tar naphtha, coal tar naphtha, Benzin, naphtha distillate, naphtha petroleum, petroleum distillate, petroleum ether, petroleum naphtha, petroleum spirit, VM&P naphtha high solvent naphtha,

III. 결론 및 고찰

최근 2가지 연구결과(화학물질관리모델에 관한 연구, 1998; MSDS 신뢰성조사 연구, 1998)는 혼합유기용제의 사용 경향이 종래의 방향족탄화수소에서 paraffin계 탄화수소로 변화하고 있으며 특히 C₁₀-C₁₅사이의 상당수 물질에 관한 노출기준이 제정되어 있지 않아 이들 물질에 폭로되는 근로자의 건강예방을 위한 대책이 필요하다고 제시하였다. 그리고 윤종국 등이(1997, 1998) 행한 MSDS 신뢰성 조사 연구에서는 이들 물질의 노출기준을 나프타에 둘 것인지 아니면 개별 구성성분을 이루고 있는 개별물질별로 관리할 것인지가 문제로 대두되었다. 특히 본연구 결과가 제시하듯이 Stoddard solvent, V&P solvent naphtha, rubber solvent naphtha등의 기준이 모호하여 사업장에서는 MSDS 작성시 이런 경계 구분 없이 노출기준이 없다고 하거나 아니면 노출기준을 naphtha라고 하여 제시하고 있는 형편이다.

이에 관한 대책으로는 C₁₀-C₁₅사이의 상당수의 복합유기용제에 대해서는 임시로 400 ppm의 권고농도를 정하고 앞으로의 독성시험과 역학조사를 통해 이에 관한 노출기준을 정해나가야 된다고 생각된다.

참고 문헌

- 노동부, 화학물질 및 물리적인자의 노출기준, 고시 제 97-65호, 1998. 노동부.
- 윤종국, 정진갑, 신중규, 이상일, 박희련, 김철호, 이용묵, 유일재, 이준연, MSDS신뢰성 조사 연구, 1998. 산업안전공단 산업보건연구원 보고서.
- 윤종국, 정진갑, 이상일, 이용묵, 유일재, 산업화학물질의 유해성평가연구, 대체세정제 물질의 유해성평가에 관한 연구, 1997, 산업안전공단 산업보건연구원 보고서.
- ACGIH & BEI, Threshold Limit Value for chemical substances and physical agents, Biological exposure indices, 1998. American Conference of Governmental Industrial Hygienists.
- ACGIH, Documentation of the threshold limit values and biological exposure indices, 5th edition, 1986.
- Carpenter, C. P. et al., 1978, Tox. Appl. Pharm. 44: 54.
- Nau, C. A. et al., 1966, Arch. Env. Health. pp 382-393.
- NIOSH, 1994, Pocket guide to chemical hazards, U.S. Department of Health and Human Services, Centers for Disease Control and Prevention, National Institute for Occupational Safety and Health.