

작업환경중 복합유기용제의 평가에 관한연구

1992



한국산업안전공단
산업보건연구원

제 출 문

한국산업안전공단 이사장 귀하

본 보고서를 “작업환경중 복합유기용제의 평가에 관한 연구”의 연구보고서로 제출합니다.

1992.12

원 장: 정 규 철
연구책임자: 최 호 춘
공동연구자: 오 세 민

머릿말

본 보고서는 산업보건연구원의 1992년도 연구사업 계획으로 수행된 논문입니다.

유기용제를 사용하고 있는 사업장은 일부를 제외하고는 거의 복합적으로 유기용제를 취급하는 작업장이 많습니다. 특히 도료 제조업에서는 용도별, 공정별, 제품별 사용되는 유기용제의 종류가 수십종에 달해 복합유기용제 취급 및 폭로가 심한 작업장중 하나입니다. 이러한 사업장의 작업환경평가는 어떠한 물질을 측정해야 하는지 어려움이 많습니다. 그래서 본연구는 가스 질량분석기에 의해 도료 제조업에서 근로자들에게 주로 많이 폭로되고 있는 유기용제가 무엇인지 확인하여, 차후 도료 제조 및 페인트류를 사용하는 도장 작업장 등의 작업환경 측정평가지 활용될 수 있도록 하였습니다.

또한 도료 제조업 근로자들에게서 폭로가 심한 톨루엔과 크실렌의 중간 대사산물인 마노산과 메칠마노산의 생물학적 감시 농도를 분석하여 실제 작업환경에 의한 폭로 농도가 인체에 어느정도 영향을 미치는지 평가하였습니다.

본 연구로 인해 도료 제조 및 도장 작업장등 복합유기용제 사업장의 환경 평가, 작업환경 평가에 의한 근로자들의 관리 대책, 직업병 예방을 위한 근로자들의 유해 정도 등에 대한 참고자료로 활용하였으면 합니다.

1992년 12월

최 호 춘

목 차

I. 서 론	5
II. 연구방법	8
1. 조사대상	8
2. 기기 및 재료	8
3. 조사내용	9
1) 공기중 유기용제의 시료포집	9
2) 공기중 유기용제의 확인	10
3) 유기용제의 정량분석	10
4) 공기중 복합유기용제의 평가	11
5) 요중 마노산과 메칠마노산의 농도분석	11
6) 통계분석방법	12
III. 연구결과	14
1. 가스 크로마토그래프 질량분석에 의한 기중 시료의 유기용제 확인	14
2. 가스 크로마토그래프 질량분석에 의한 신나 원액중의 유기용제 확인	18
3. 가스 크로마토그래프에 의한 표준 유기용제의 검량선	18
4. 작업 공정별에 따른 근로자들의 유기용제 폭로 농도	20
5. 도로 제조업체별에 따른 근로자들의 유기용제 폭로 농도	22
6. 도로 제조업체의 복합유기용제별 허용 농도 초과율	25

7. 유기용제 폭로군 및 비폭로군의 마노산과 메칠마노산의 농도 비교	26
8. 작업 공정별에 따른 근로자들의 요중 마노산과 메칠마노산의 농도	27
9. 도로 업체별에 따른 근로자들의 요중 마노산과 메칠마노산의 농도 ..	28
10. 작업 8 시간후 및 다음날 작업전의 요중 마노산과 메칠마노산의 농도 비교	29
11. 유기용제 폭로 농도 및 요중 마노산과 메칠마노산의 상관관계에 의한 생물학적 감시 농도 지표 추정	31
IV. 고 찰	34
V. 결 론	43
VI. 참고문헌	45
VII. 부록	48

Evaluation of mixed organic solvent exposures in painting plants

HO Chun Choi, Ph. D.

Industrial Hygiene Research Laboratory

Industrial Health Research Institute

Korea Industrial Safety Corporation

34-4, Kusan-Dong, Buk-Ku, Incheon-Si, 403-120, Korea

- Abstract -

The exposure levels of mixed organic solvent for 66 exposed workers in 6 paint products industries were evaluated. In 66 exposed workers and 30 control subjects, we also determined the concentrations of toluene and xylene metabolites, i.e. hippuric acid, o-, m-, and p- methylhippuric acid.

The results were as follow;

1. Organic solvent exhibited 7 compounds, which on average accounted for approximately 90% of the identified mass in each painting products industry air samples, were selected for quantification:

methyl ethyl ketone, ethyl acetate, methyl isobutyl ketone, toluene, butyl acetate, ethyl benzene, o-, m-, p- xylene.

2. The average mixed organic solvent exposure levels in 66 points with workplace were 3.8 ppm of MEK, 12.2 ppm of ethyl acetate, 4.0 ppm of MIBK, 28.7 ppm of toluene, 3.8ppm of butyl acetate, 10.2 ppm of ethyl benzene, 14.6 ppm of xylene, respectively.

3. The exposure levels of each 7 organic solvents were significant difference by the paint products industry statistically.

4. For the total 66 points with workplace, the rate of them of which mixed solvents in air was exceeded the TLV of 1.0 were obtained for 23 % (15/66 point).

5. The concentrations of hippuric acid in urine of exposed group and control were 0.94 ± 0.65 g/g of creatinine, 0.16 ± 0.11 g/g of creatinine, respectively.

There are significant difference of concentrations for hippuric acid in urine by groups statistically.

6. There was a linear correlation between the end shift hippuric acid levels in urine and exposed toluene in air:

$$y = 0.02079x + 494.2, r = 0.6468, n = 55$$

y: hippuric acid in urine(mg/g of creatinine)

x: toluene levels in air(ppb)

Toluene levels in air of 100 ppm have been calculated to hippuric acid in urine 2.57 g/g of creatinine.

7. There was a linear correlation between the end shift methylhippuric acid levels in urine and exposed xylene in air:

$$y=0.01664x+31.6, r=0.7264, n=55$$

y: methylhippuric acid in urine(mg/g of creatinine)

x: xylene levels in air(ppb)

Xylene levels in air of 100 ppm have been caculated to methylhippuric acid in urine 1.69 g/g of creatinine.

여 백

작업환경중 복합유기용제의 평가에 관한 연구

-도료 제조업 근로자들의 유기용제 폭로농도에 대하여-

최 호 춘

한국산업안전공단 산업보건연구원

산업위생연구실

인천직할시 북구 구산동 산 34-4

403-120

I. 서론

도료의 주원료로는 건성유 또는 그 가공변성품, 천연수지, 합성수지, 안료, 용기용제 등을 들 수 있다(안동혁, 1982). 이때 사용되는 유기용제는 도료 제조과정중 전색제의 종류에 따라 또는 도료를 희석할시 희석제의 역할에 따라 다양하게 사용된다. 도료 제조 공정에서 사용되는 유기용제의 양은 전색제의 10-75 %로 많은 양을 차지하고 있어, 도료 제조업은 고폭로 복합 유기용제 유발 사업장

중 하나이다. 주로 사용되는 유기용제로는 톨루엔, 크실렌 등이며 적제는 MIBK, butyl alcohol, ethyl acetate 등이 사용되지만, 제조업체 및 도료 종류에 따라 사용되는 유기용제가 다르며 배합 비율도 다르다. 또한 작업 공정별, 작업 환기 상태 및 작업 강도등에 따라서도 폭로되는 농도 및 성분이 근로자 마다 다르다 (Whitehead 등,1984; Hansen 등,1988; Pezzagno 등,1988).

이와같이 유기용제를 복합적으로 다양하게 사용하며, 고농도에 폭로될 가능성이 높은 도료제조 사업장에서 어떠한 물질에 얼마나 폭로되는지는 근로자들의 건강 및 직업병 예방을 위한 중요한 문제이다.

복합유기용제에 폭로될시 작업장의 환경평가나 근로자들의 인체에 미치는 영향이 고려된 폭로농도 평가는 수십 종류의 복합적인 유기용제를 정성정량 분석하여 합산된 복합유기용제 농도에 의해 평가하여야 한다. 그러나 작업장의 공기중 총유기용제의 양을 측정한다는 것은 어려운 일이며, 또한 각종 유기용제의 총합수에 의해 나타나는 대사산물도 엄밀히 말해 유기용제의 종류에 따라 인체에 미치는 부위나 대사물의 종류가 다르게 된다(Bechtold 등,1991; Foo 등,1988; Ghittoni 등,1987).

Daniell 등(1992)은 공기중 톨루엔 농도가 생물학적 감시농도(biological exposure index, BEI)인 마뇨산(hippuric acid)과 잘맞지 않은 반면에 크실렌은 저농도에서도 메틸마뇨산(methyl hippuric acid)과 잘 맞는다고 하였다. 한편 Apostoli 등(1982)과 Derosa 등(1985)은 공기중 톨루엔과 마뇨산의 농도에 높은 상관관계($r=0.71-0.88$)가 있다고 하였다. 이러한 것은 작업장의 복합적인 유기용제의 폭로에 의한 상호작용, 톨루엔과 크실렌의 공기중 농도비 및 근로자들의 인체 흡수력에 대한 개인적인 감수성이 그원인일 것이다.

그러나 우리나라는 복합유기용제에 고폭로 유발지역인 도료제조에서 복합적으로 사용되는 유기용제가 무엇인이지 그리고 총체적인 복합유기용제의 허용농도

(cumulative TLV)에 대한 평가방법이 제대로 실천되지 않고 있다.

그러므로 본 연구에서는 우선 공기중 복합유기용제의 확인에 의한 분석으로 가스크로마토 질량분석기를 사용하여 시료의 90 % 이상 차지하고 있는 주된 복합 유기용제의 종류를 확인하고자 하였다.

이때 시료중 확인된 주성분은 가스 크로마토그래프에 의해 정량 분석하여 근로자들의 작업 공정별, 제조 업체별에 따른 폭로 농도를 비교하였으며, 또한 복합유기용제 허용농도 평가방법(cumulative TLV, 유해물질의 허용농도, 1988)에 의해 허용농도에 대한 초과율을 산출 하였다.

그리고 작업 근로자들의 기중 폭로 농도 평가중 유기용제 폭로가 가장 심한 톨루엔과 크실렌의 중간대사산물인 마노산과 메칠마노산을 측정하여, 근로자들의 생물학적 감시 농도가 톨루엔 및 크실렌의 기중 농도에 미치는 정도를 감지하여 내부적으로 근로자들에게 부여된 위해 평가(health risk)를 하고자 하였다.

II. 연구 방법

1. 조사대상

경인지역에 위치한 일부 도료제조업 6개업체에 종사하고 있는 근로자들 (66명)을 대상으로하여 업체별, 작업 공정별 유기용제 7종에 대한 폭로농도를 측정하였으며, Hippuric acid와 Methyl hippuric acid의 대사산물의 분석을 위해 작업 8시간후의 일시뇨 및 다음날 아침 9:00 시의 일시뇨를 채취하였다.

비폭로 대조군으로는 유기용제에 특별히 노출되지 않은 공무원 및 대학생 (30명)을 선정하였으며, 분석 대상자의 유기용제 폭로군의 평균 연령은 30.5 ± 9.50 (18-57)세, 비폭로군은 32.2 ± 9.56 (19-53)세로 두그룹 모두 남자 였다.

2. 기기 및 재료

- 1) 가스 질량분석기(Gas-Chromatograph mass selective detector, GC-MS): Hewlett packard 5971A, USA
- 2) 가스 크로마토그래프(Gas-Chromatograph, GC): Varian 3300, Australia
- 3) 고분해능 액체 크로마토그래프(High Performance Liquid Chromatograph): Spectra Physics SP8480, USA
- 4) 가시 자외선 분광광도계(UV-Spectrometer): Varian DMS200, Australia
- 5) 항온 수조기(Water bath)
- 6) 시료 진탕기(Sample agitator): Supelco Co., USA

- 7) 활성탄관: SKC Co., USA(Cat no. 226-01, 6×70mm, sorbent:50/100mg)
- 8) CS₂ Solution: HPLC용급 99.99% 시약
- 9) Methyl Ethyl Ketone(MEK), Ethyl Acetate(Ethyl A), Methyl Isobutyl Ketone(MIBK), Toluene, Butyl Acetate(Butyl A), Ethyl Benzene(Ethyl B), o-, m-, p- Xylene의 표준시약: 99.99% Aldrich reagent
- 10) Hippuric acid: Sigma Co., USA
- 11) o-, m-, p- Methylhippuric acid: Sigma Co., USA
- 12) 크리아치닌 키트: Jaffe modified method를 위한 시약

3. 조사내용

1) 공기중 유기용제의 시료포집

작업환경 측정은 1992년 6-7월에 하였으며, 시료 채취에 사용된 개인용 시료 포집기(personal air sampler, MSA Co., USA)의 유량은 0.2 l/min로 측정 위치는 작업 근로자들의 호흡영역에 부착시켰다.

측정교대 시간은 오전, 오후로 나누어 partial period consecutive samples 로 시료를 채취하였으며 평균 측정시간은 224 ± 62 (107-322, n=66)분 이었다. 작업장의 실내 온도는 27-28 °C 이었으며, 작업장 내에는 6개 업체 모두 환기 시설을 갖추고 있었다.

측정후 유기용제가 포집된 시료는 활성탄관의 두 끝을 완전히 밀폐시켜 분석하기전 까지 -15 °C에서 냉동보관 하였다.

2) 공기중 유기용제의 확인

포집된 활성탄관의 양단을 절단하여 활성탄을 시료용기에 넣고 이황화 탄소 3 ml를 첨가한다. 이때 시료용액은 마개를 완전히 밀봉한 후, 시료 진탕기 (Sample Agitator, Supelco Co.)를 사용하여 30분간 흔들어 주었다.

추출된 액의 1 μ l를 가스질량 분석기에 주입시켜 질량분석에 의해 미지시료의 확인 작업을 하였다.

이때의 가스질량 분석기의 기기 조건은 다음과 같다.

Column: OV1, 0.30 μ m $\times$ 0.25 mm $\times$ 50 m

Oven temperature: 40 $^{\circ}$ C에서 2분간 유지한 후, 5 $^{\circ}$ C씩 승온하여
150 $^{\circ}$ C 까지 올렸다.

Injection temperature: 200 $^{\circ}$ C

Detector temperature: 250 $^{\circ}$ C

Acquisition mode: Scan mode

Split ratio= 8:1

Mass range: 10 - 200

3) 유기용제의 정량분석

2)와 같이 유기용제를 추출한 후, 1 μ l를 가스 크로마토그래프에 주입 시켰다. 이때 가스 크로마토그래프의 기기 조건은 다음과 같다.

Column: DB1, 0.5 μ m $\times$ 0.25 mm $\times$ 30 m

Oven temperature: 50 $^{\circ}$ C

Injection temperature: 200 $^{\circ}$ C

Detector temperature: 200 °C

Detector: FID

Flow rate N₂ : 30 ml/min

H₂ : 30 ml/min

Air: 300 ml/min

Split ratio= 20:1

4) 공기중 복합유기용제의 평가

작업장내 화학물질이 2종 이상 혼재하는 경우 혼재하는 물질간에 유해성이 인체의 서로 다른 부위에작용한다는 근거가 없는 한 유해작용은 가중되므로 허용 농도는 다음식에 의하여 산출하는 수치가 1을 초과하지 아니하는 것으로 하였다 (유해물질의 허용농도,1988).

즉, $(C_1/T_1 + C_2/T_2 + C_3/T_3 \cdots + C_n/T_n)$

주) C: 화학물질의 각각의 측정 농도

T: 화학물질의 각각의 허용 농도

5) 요중 마노산(hippuric acid)과 메칠마노산(methylhippuric acid)의 농도분석

유기용제 폭로군 및 비폭로군을 대상으로 일시뇨를 폴리에틸렌 병 (polyethylene bottle)에 받아 우선 크레아티닌을 측정하였으며, 특히 폭로군의 요는 작업 시간전에 체내 잔존물을 비우고 작업 8시간 후에 채취하였다.

이때 마노산 및 메칠 마노산을 분석하기 위해 요를 20배 희석하여 0.45 μm HV filter에 여과시킨 후, μ -Bondapak column 및 254 nm 파장의 HPLC로 정량분석하였다.

표준시약 및 요중 마노산 및 *o*-, (*m*- + *p*-) 메칠마노산의 피크는 figure 1과 같다.

본 연구에서는 메칠 마노산을 *o*-, *m*-, *p*- Methylhippuric acid의 합으로 정량 분석 하였다.

6) 통계 분석 방법

기중 MEK, Ethyl benzene, MIBK, Butyl acetate, Xylene의 농도는 작업 공정 및 업체에 따라 측정값의 변이가 심하여 정규분포나 대수정규분포도 하지 않았다. 그러나 Toluene과 Ethyl benzene은 대수정규분포를 하였다.

또한 도료제조업의 선정에 있어서 임의로 6개 업체에 한정되어 분석하였으므로, 통계분석 처리에 있어서 통일된 비모수 검정 방법을 사용하였다.

그러므로 작업 공정별 및 업체별에 따른 유기용제 폭로 농도에 대한 차이를 비교 분석하는 데는 비모수 검정에 의한 Kruskal-Wallis 일원변량을 하였다.

Metabolite 측정에 의한 유기용제 폭로군과 비폭로군의 비교는 비모수 검정에 의한 Mann-Whitney test를 하였으며, 폭로군의 작업 부서별, 제조 업체별에 따른 농도 비교는 Kruskal-Wallis 일원변량을 하였다.

또한 근로자들의 일시노를 작업 8시간 후 및 다음날 아침 9:00시(작업후 16시간 후)에 받아 Wilcoxon pairs rank test를 하였으며, 유기용제 폭로 농도 및 요중 마노산 및 메칠 마노산의 농도를 plot하여 두변수간의 상관관계를 추정하였다.

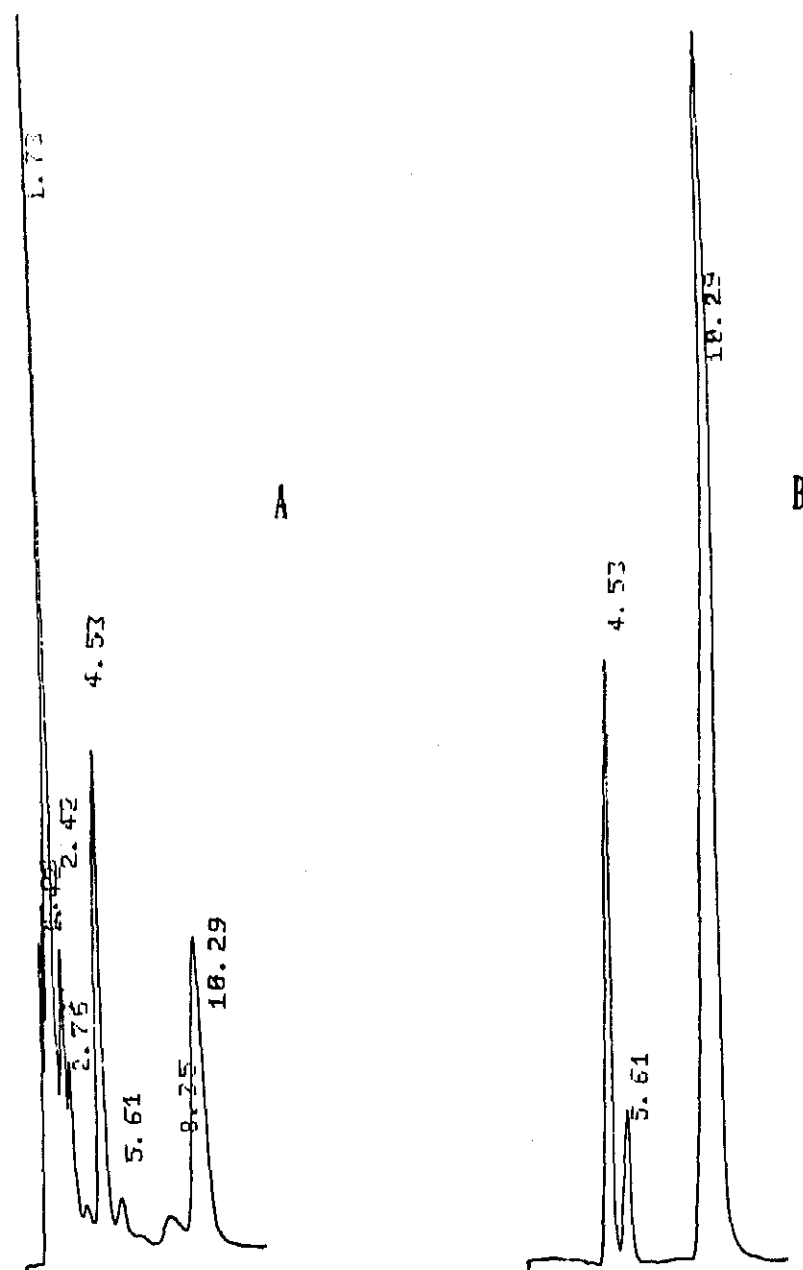


Figure 1. Chromatograms for hippuric acid and methyl hippuric acid in A and B. A: urine(x20) B: standard solution(1μg/ml x20), 5.53 peak(hippuric acid), 5.62 peak(O-methylhippuric acid), 10.29 peak(m-,p- methylhippuric acid)

III. 연구결과

1. 가스 크로마토그래프 질량분석(GC-Mass)에 의한 기중 시료의

유기용제 확인

도료 제조업에서 생산되고 있는 도료종류는 용도에 따라 건축용, 목공용, 금속용 및 특수용 도료와 신나(희석제)등으로 나뉘어 있다. 도료 제조업은 다양한 도료 생산 및 공정으로 대기중으로 폭로되는 유기용제가 수십종에 이른다.

또한 도료 종류 및 용도에 따라 복합적으로 발생하는 유기용제가 근로자들에게 폭로되는 양상이 다르겠지만, 생산 품목이 작업 부서 및 공정별에 따라 항상 일률적이지 않고 수시로 다양하게 다른품목으로 생산되어, 도료 종류 및 용도에 따라 근로자들에게 폭로되는 유기용제의 확인이 매우 어려운 실정이다.

그러므로 본 연구에서는 우선 근로자들에게 주로 흡입되는 유기용제의 성분을 확인하고자 하였다. 유기용제의 확인을 위해 4업체의 대표적인 측정점을 선택하여 유기용제의 성분 분석을 하였다(table 1, fig.2-3).

(4업체에 대한 크로마토그램은 부록으로 참조하였음)

그결과 도료 제조업에서 주로 폭로되고 있는 유기용제는 MEK, Ethyl acetate, Methyl isobutyl ketone, Toluene, Butyl acetate, Ethyl benzene, Xylene으로 나타났다.

Table 1. Distribution of organic solvents in air of paint products by gas chromatograph-mass detector.

Paint product industries			
DH15	KS17	Sok1	KS7
2-Methyl pentane	MEK*	Methyl cyclopentane	Ethyl acetate*
3-Methyl pentane	1-Methoxy-2-propanol	1-Butanol	2-Methyl-1-propanol
Ethyl acetate*	3-Hydroxy-2-Butanone	Cyclohexane	1-Butanol
Methyl cyclopentane	MIBK*	2-Methylhexane	Heptane
1-Butanol	Toluene*	3-Methylhexane	MIBK*
MIBK	Ethyl benzene	1,3-Dimethylcyclopentane	Toluene*
Toluene*	Xylene*	Isopropyl cyclobutane	Butyl acetate*
Butyl acetate	Xylene	Heptane	2,3-Dimethyl oxirane
Ethyl benzene		Methyl cyclohexane	Ethyl benzene*
Xylene		Ethyl cyclopentane	Xylene*
1,3,5-Trimethyl benzene		Toluene*	2-Ethoxy ethanol acetate
1,2,3-Trimethyl benzene		2-Methyl heptane	Xylene*
		Butyl acetate	Nonane
		Octane	
		Ethylbenzene*	
		Xylene*	
		Xylene*	
		Nonane	
		1,2,3-Trimethyl benzene	
		Decane	

*: main organic solvent

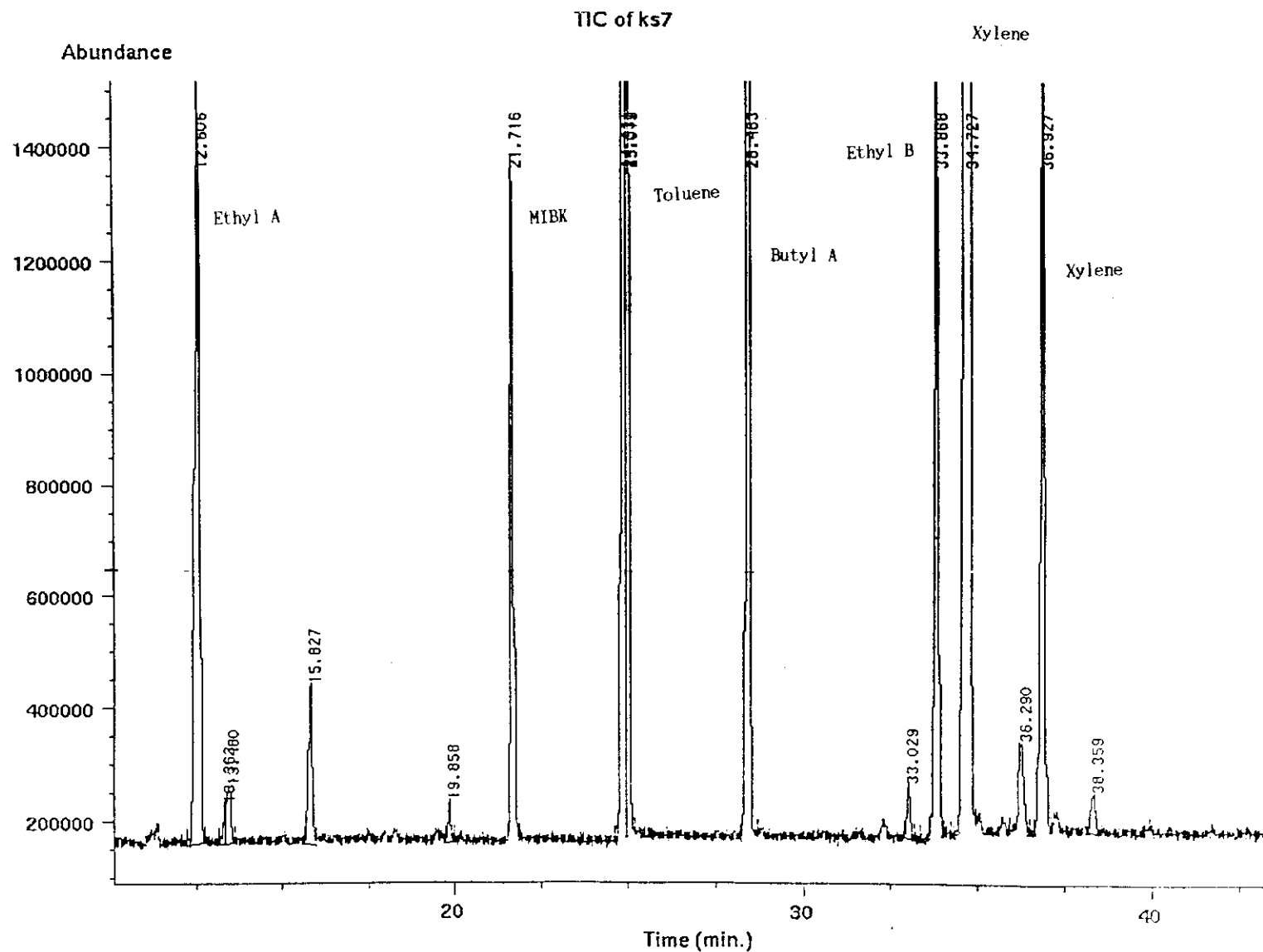


Figure 2. Chromatograms for organic solvent of the air in KS7 paint products industry

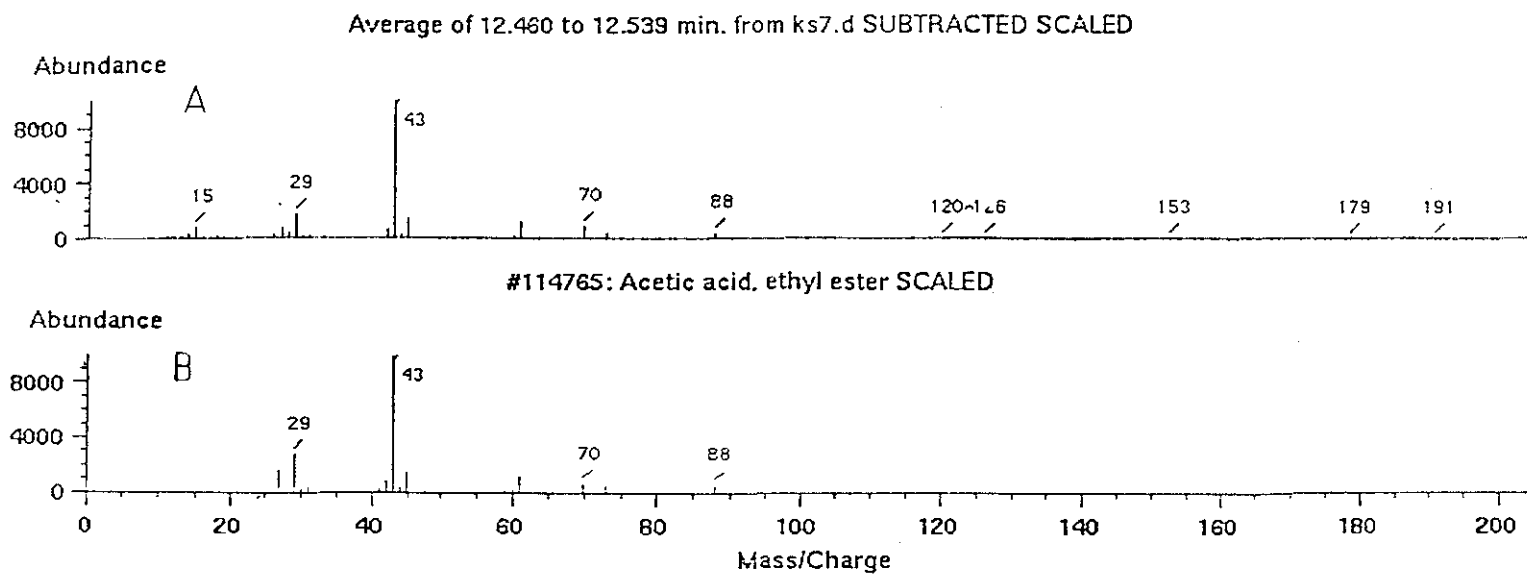


Figure 3. Mass spectra for Ethyl acetate by library search
(A: library standard, B: air sample)

2. 가스 크로마토그래프 질량분석(GC-Mass)에 의한 신나 원액중의

유기용제 확인

신나는 도료를 사용할시 희석제로 사용되는 일반 상품 명칭이다. 원액을 5배 희석하여 1 μ l를 질량분석기에 주입시켜 유기용제의 성분을 확인하였다(table 2).

많은 양을 함유하고 있는 유기용제는 Ethyl benzene, Xylene, Nonane, Decane 이었다.

위의 1.의 결과와 비교해 보면, 신나에 함유된 성분은 근로자들에게 폭로되는 양상(table1, 부록 참조)에서 MEK, Ethyl acetate, Methyl isobutyl ketone, Toluene, Butyl acetate, Ethyl benzene, Xylene이었지만 신나 용액에서는 그외 Nonane, Decane이 분석되어 유기용제의 주성분에 다소 차이가 있었다.

3. 가스 크로마토그래프에 의한 표준유기용제의 검량선

도료제조 작업장에서 근로자들에게 주로 폭로되고 있는 유기용제 7종에 대하여 table 3과 같이 표준 유기용제 시약을 사용하여 표준검량곡선을 그렸다.

7종의 유기용제 모두 상관계수(r)는 1.0에 가까웠으며, 회수율은 93.5-102.3 %, 정밀도는 2.8-7.8 % 이었다.

Table 2. Distribution of organic solvents with thinner
in DH3 paint product industry

Organic solvent	Main organic solvent
Ethyl benzene	Ethyl benzene
Xylene	Xylene
Xylene	Xylene
Nonane	Nonane
Propyl cyclohexane	-
3,6-Dimethyl octane	-
3-Ethyl-2-methyl heptane	-
1-Ethyl-2-methyl heptane	-
2,5,6-Trimethyl decane	-
4-Methyl nonane	-
2-methyl nonane	-
3-methyl nonane	-
1,3,5,-Trimethyl bezene	-
Decane	Decane
4-Methyl decane	-

Table 3. Recovery and precision of added solvents in air samples

Solvent	Standard calibration curve ($y = ax + b$, r)	Recovery (%)	Precision (%)
Metyl ethyl ketone	$y = 11.77x - 156.5$, $r = 1.0000$	97.6	7.8
Ethyl acetate	$y = 10.17x - 211.5$, $r = 0.9998$	97.8	5.6
Methyl isobutyl ketone	$y = 19.98x - 5.5$, $r = 1.0000$	99.4	4.3
Toluene	$y = 16.70x - 97$, $r = 0.9999$	98.1	3.1
Butyl acetate	$y = 26.84x + 33.5$, $r = 1.0000$	95.2	3.1
Ethyl benzene	$y = 13.86x - 332.5$, $r = 0.9996$	102.3	2.8
Xylene	$y = 27.62x + 32.5$, $r = 0.9995$	93.5	5.4

4. 작업 공정별에 따른 근로자들의 유기용제 폭로 농도

페인트 제조 공정은 전색제와 안료를 먼저 혼합(mixing)한 후 연마(grinding)를 거쳐 paste의 점도 저하를 위한 희석(thinning) 작업이 있다. 그후 정제(refining), 색상 조정을 위한 조색(tinting), 여과, 포장 등을 거치게 된다. 이러한 작업은 색상이나 점도가 제품의 품질에 중요한 역할로 작업자의 감각을 많이 이용하는 단계를 거친다. 희석이나 조색 단계에서 특히 뚜껑이 없는 open tank가 주로 사용되게 된다.

또한 공정 단계는 연속적으로 작은 공간에서 이뤄져 지며 한 작업자가 부분적으로 2-3 개 공정의 작업을 하게 되어, 작업 형태 및 공정 단계별을 감안하여 보면 대부분 혼합과 연마가 같이 이뤄지며, 희석, 정제 및 조색, 그리고 여과

및 포장으로, 3단계적으로 분류하여 대부분 작업이 이루어 진다.

Table 4. Results of 7 solvents concentrations in air of paint products industries by workplace.

Solvent	Workplace	n	Concentration(ppm)				Mean rank	χ^2 -value
			Mean	SD	Min	Max		
MEK	Mixing	27	3.7	13.0	nd	65.9	32.6	0.23
	Thinning	11	7.4	17.2	nd	55.3	36.0	
	Filling	28	2.5	7.8	nd	39.3	33.0	
Ethyl A	Mixing	27	9.7	23.4	nd	85.9	30.3	1.40
	Thinning	11	6.2	8.6	nd	22.8	33.8	
	Filling	28	17.2	36.4	nd	182.2	36.4	
MIBK	Mixing	27	2.9	4.7	nd	21.4	29.1	3.64
	Thinning	11	2.1	2.2	nd	7.6	30.8	
	Filling	28	5.9	7.9	nd	36.4	38.7	
Toluene	Mixing	27	20.8	41.9	nd	200.3	25.0	9.62*
	Thinning	11	37.9	42.4	6.4	158.0	43.7	
	Filling	28	32.8	48.6	0.8	260.6	37.5	
Butyl A	Mixing	27	1.5	2.9	nd	12.1	27.3	5.40
	Thinning	11	3.4	2.7	nd	7.6	41.7	
	Filling	28	6.2	11.6	nd	51.0	36.2	
Ethyl B	Mixing	27	3.3	6.2	nd	28.4	25.7	7.54*
	Thinning	11	6.0	6.1	nd	22.7	38.5	
	Filling	28	18.5	27.6	nd	98.0	39.0	
Xylene	Mixing	27	8.4	8.0	nd	28.3	27.2	5.03
	Thinning	11	12.4	8.5	0.6	28.6	35.7	
	Filling	28	21.4	22.3	nd	81.7	38.6	

*: $p < 0.05$

본 연구에서는 근로자들이 작업 단계에 따라 공정별로 크게 나뉘어 table 4와 같이 분류 하였다. 이때 혼합은 연마 작업을, 희석은 정제 및 조색을, 포장은

여과 작업을 동시에 하고 있었다.

그 결과 혼합, 희석, 포장에 의한 작업 공정별 근로자들의 폭로 농도(MEK, Ethyl acetate, MIBK, Butyl acetate, Xylene)에 차이가 없었으며, Toluene과 Ethyl benzene은 차이가 있었다($p<0.05$).

5. 도로 제조 업체별에 따른 근로자들의 유기용제 폭로 농도

우리나라 페인트 제조업은 90년 광공업 통계조사에 의거 100여개 업체가 있으며, 사업체 규모별로 1,000인 이상이 2개, 100-1,000인이 16개, 100인 이하가 95개로 나타나 있으며, 업체의 약 50 % 이상이 경기도에 위치해 있다.

본 연구에서는 대상 사업장은 경기도에 위치한 제조업체중 100인 이상 사업장 3개, 100 인 이하 사업장 3개를 임의로 추출하였으며, 제조 업체별 근로자들의 기중 농도는 table 5와 같다.

제조업의 MEK 농도는 3.8 ± 11.9 (nd-65.9) ppm, Ethyl acetate는 12.2 ± 28.3 (nd-182.2) ppm, MIBK는 4.0 ± 6.2 (nd-36.4) ppm, Toluene은 28.7 ± 44.8 (nd-260.6) ppm, Butyl acetate는 3.8 ± 8.0 (nd-51.0) ppm, Ethyl benzene은 10.2 ± 19.7 (nd-98.0) ppm, Xylene은 14.6 ± 16.7 (nd-81.7) ppm 으로 나타나 업체에 따라 각각의 유기용제에 대한 폭로 농도의 차이가 컸다($p<0.05$, $p<0.001$)).

Table 5. Results of 7 solvents concentrations in air by 6 paint products industries

Solvent	Co.	n	Concentration(ppm)				Mean rank	χ^2 -value
			Mean	SD	Min	Max		
MEK	A	20	1.1	4.9	nd	22.0	28.3	12.87**
	B	16	1.0	2.2	nd	6.4	32.2	
	C	18	1.8	4.2	nd	13.1	32.0	
	D	4	17.5	32.2	0.3	65.9	57.0	
	E	4	nd	-	nd	-	26.5	
	F	4	17.7	24.4	nd	55.3	54.3	
	Total	66	3.8	11.9	nd	65.9		
Ethyl A	A	20	3.3	8.0	nd	32.0	27.6	9.06*
	B	16	20.2	45.2	nd	182.2	36.2	
	C	18	7.4	13.9	nd	51.5	31.5	
	D	4	22.5	40.6	nd	83.3	37.5	
	E	4	2.4	3.2	nd	6.8	32.2	
	F	4	46.1	35.0	8.9	85.9	58.0	
	Total	66	12.2	28.3	nd	182.2		
MIBK	A	20	6.7	8.5	nd	36.4	42.7	11.20*
	B	16	2.5	3.4	nd	11.5	28.7	
	C	18	4.5	6.0	nd	18.0	35.4	
	D	4	1.0	2.1	nd	4.3	16.6	
	E	4	1.1	0.7	nd	6.8	27.2	
	F	4	0.8	0.8	nd	1.9	20.5	
	Total	66	4.0	6.2	nd	36.4		

* : $p < 0.05$

** : $p < 0.001$

Continued

Solvent	Co.	n	Concentration(ppm)				Mean rank	χ^2 -value
			Mean	SD	Min	Max		
Toluene	A	20	42.0	57.1	0.8	260.6	41.5	13.00*
	B	16	11.5	8.4	nd	25.4	25.9	
	C	18	28.4	38.5	0.8	158.0	33.3	
	D	4	54.3	97.4	1.9	200.3	29.0	
	E	4	3.4	29.9	nd	7.0	13.5	
	F	4	33.0	11.4	18.7	45.9	48.6	
	Total	66	28.7	44.8	nd	260.6		
Butyl A	A	20	6.4	8.5	nd	32.6	43.3	11.44*
	B	16	4.8	12.5	nd	51.0	32.6	
	C	18	2.0	2.5	nd	7.6	30.9	
	D	4	nd	-	nd	-	12.5	
	E	4	2.1	4.2	nd	8.4	24.2	
	F	4	1.0	0.8	nd	1.9	29.5	
	Total	66	3.8	8.0	nd	51.0		
Ethyl B	A	20	29.0	28.1	2.0	98.0	53.9	32.27**
	B	16	1.9	1.6	nd	6.8	25.6	
	C	18	2.8	2.1	0.1	5.4	29.4	
	D	4	0.4	0.5	nd	1.2	10.8	
	E	4	2.4	2.9	nd	6.0	24.6	
	F	4	0.6	0.7	nd	1.6	12.6	
	Total	66	10.2	19.7	nd	98.0		
Xylene	A	20	25.9	24.1	1.7	81.7	43.4	13.29*
	B	16	9.3	7.0	3.0	29.1	31.4	
	C	18	12.5	10.0	0.4	28.6	33.7	
	D	4	3.4	5.7	nd	12.0	13.3	
	E	4	10.8	13.2	nd	28.3	27.5	
	F	4	3.6	4.2	nd	9.1	17.0	
	Total	66	14.6	16.7	nd	81.7		

* : $p < 0.05$

** : $p < 0.001$

6. 도료 제조업체의 복합유기용제별 허용농도 초과율

유기용제 6종에 대한 근로자들의 폭로 농도에 대한 초과율을 산출하였다 (table 6). 허용농도에 대한 초과율은 $C_1/T_1 + C_2/T_2 + C_3/T_3 \cdots + C_n/T_n$ (C: 유기용제의 각각의 측정농도, T: 유기용제의 각각의 허용농도) 공식에 의거 하였다(노동부, 1988).

Table 6. Comparison of 6 companies exceeded TLV of corresponding solvents

Companies n		Exposure concentrations / TLV							
		MEK	Ethl	MIBK	Tol	Butyl	EthylB	Xyl	Total
A	20	0.01	0.01	0.13	0.42(1)	0.04	0.29	0.26	1.16 (9)
B	16	0.01	0.05	0.05	0.12	0.03	0.02	0.09	0.37 (1)
C	18	0.01	0.02	0.09	0.28(1)	0.01	0.03	0.13	0.57 (4)
D	4	0.01	0.06	0.02	0.54(1)	nd	nd	0.03	0.66 (1)
E	4	nd	0.01	0.02	0.03	0.01	0.02	0.11	0.21 (0)
F	4	0.14	0.12	0.02	0.33	0.01	0.01	0.04	0.65 (0)
Total	66	0.01	0.03	0.08	0.29	0.03	0.10	0.15	0.69(15)

TLV was caculated with the formula of the TLV of mixture

($C_1/T_1 + C_2/T_2 + C_3/T_3 \cdots + C_n/T_n$)

(): number of exceeded TLV

단일 유기용제에 의한 초과 대상은 A, C 및 D사가 Toluene의 폭로농도에 각각 1개 point 로 나타났지만, 혼합물의 경우 table 6의 총합과 같이 A사 9, B사 1, C사 4, D사 1 point로 나타났다. 혼합물에 의한 폭로 농도의 초과율은 총 66 개 point중 15개로 약 23 %의 초과율을 보였다.

7. 유기용제 폭로군 및 비폭로군의 마노산과 메틸마노산의 농도 비교

톨루엔과 크실렌은 도료 제조업에서 많이 사용되며 근로자들에게도 가장 많이 폭로되는 유기용제로 나타났다(table 5).

Table 7. Results of hippuric acid and methylhippuric acid in urine
by group

Solvent	Group	n	Concentration(g/g creatinine)				Mean rank	U-value	Z-value
			Mean	SD	Min	Max			
Hippuric acid	Exposed	58	0.94	0.65	0.08	2.73	57.75	101.5	-6.75*
	Control	30	0.16	0.11	0.03	0.42	18.88		
Methyl hippuric acid	Exposed	58	0.26	0.30	nd	1.29			
	Control	30	nd	-	-	-			

※: $p < 0.05$

톨루엔과 크실렌의 중간대사물인 마노산과 메칠마노산은 ACGIH(1992)의 생물학적 감시 농도 지표의 하나로, 위와 같은 두 유기용제의 작업환경에서 우리나라 근로자들에게 어느 정도 인체에 영향을 주는지 보았다.

또한 비폭로군을 선정하여 폭로군과 비교하였다. 마노산은 폭로군과 비폭로군이 각각 0.94 ± 0.65 (0.08-2.73) g/g of creatinine, 0.16 ± 0.11 (0.03- 0.42) g/g of creatinine으로 통계학적으로 유의한 차이가 있었으며($p < 0.05$), 메칠마노산은 폭로군이 0.26 ± 0.30 (nd-1.29) g/g of creatinine, 비폭로군은 검출되지 않았다(table 7).

8. 작업 공정별에 따른 근로자들의 요중 마노산과 메칠마노산의 농도

혼합, 희석 및 조정 및 포장에 따른 작업 공정별 근로자들의 요중 마노산과 메칠마노산의 농도는 table 8과 같다.

마노산은 혼합이 0.75 ± 0.64 (0.08-2.73) g/g of creatinine, 희석 조정이 1.17 ± 0.73 (0.30-2.70) g/g of creatinine, 포장이 0.99 ± 0.62 (0.26-2.45) g/g of creatinine으로 통계학적으로 공정별 근로자들의 폭로 농도에 차이가 없었으며($p < 0.05$), 메칠마노산은 혼합이 0.22 ± 0.25 (nd-1.11) g/g of creatinine, 희석 조정이 0.24 ± 0.22 (0.02-0.60) g/g of creatinine, 포장이 0.31 ± 0.36 (0.01-1.29) g/g of creatinine으로 공정별 차이가 없었다($p < 0.05$).

Table 8. Results of hippuric acid and methylhippuric acid in urine
by work place

Metabolite	Workplace	n	Concentration(g/g creatinine)				Mean rank	χ^2 -value
			Mean	SD	Min	Max		
Hippuric acid	Mixing	21	0.75	0.64	0.08	2.73	24.26	3.58
	Thinning	11	1.17	0.73	0.30	2.70	35.23	
	Filling	26	0.99	0.62	0.26	2.45	31.31	
Methyl hippuric acid	Mixing	21	0.22	0.25	nd	1.11	27.40	0.57
	Thinning	11	0.24	0.22	0.02	0.60	29.55	
	Filling	26	0.31	0.36	0.01	1.29	31.17	

*: $p < 0.05$

9. 도료 업체별에 따른 근로자들의 요중 마노산과 메칠마노산의 농도

도료 업체별에 따른 근로자들의 요중 마노산 농도는 A사가 $1.10 \pm 0.84(0.10-2.73)$ g/g of creatinine, B사가 $0.89 \pm 0.44(0.21-1.85)$ g/g of creatinine, C사가 $0.71 \pm 0.52(0.08-1.93)$ g/g of creatinine, D사가 $1.37 \pm 0.64(0.79-1.92)$ g/g of creatinine으로 업체별 마노산의 농도는 차이가 없었다.

메칠마노산은 A사가 $0.33 \pm 0.36(0.03-1.29)$ g/g of creatinine, B사가 $0.24 \pm 0.16(0.05-0.55)$ g/g of creatinine, C사가 $0.24 \pm 0.16(불검출-1.11)$ g/g of creatinine

creatinine, D사가 $0.08 \pm 0.06 (0.02-0.18)$ g/g of creatinine 으로 업체별에 따라 메칠마노산의 농도는 차이가 없었다(table 9).

Table 9. Results of hippuric acid and methylhippuric acid in urine
by 4 paint products industries

Metabolite	Companies	n	Concentration(g/g creatinine)				Mean rank	χ^2 -value
			Mean	SD	Min	Max		
Hippuric acid	A	20	1.10	0.84	0.10	2.73	32.00	4.47
	B	16	0.89	0.44	0.21	1.85	30.25	
	C	18	0.71	0.52	0.08	1.93	23.56	
	D	4	1.37	0.64	0.79	1.92	40.75	
Methylhippuric acid	A	20	0.33	0.36	0.03	1.29	32.10	4.13
	B	16	0.24	0.16	0.05	0.55	33.31	
	C	18	0.24	0.33	nd	1.11	25.89	
	D	4	0.08	0.06	0.02	0.18	17.50	

※: $p < 0.05$

10. 작업 8시간후 및 다음날 작업전의 요중 마노산과 메칠마노산의 농도 비교

요중 마노산 및 메칠마노산 배설량의 농도가 시간적 변화에 따라 감소되는

경향을 나타냈다(table 10).

작업 8시간후의 요중 마뇨산은 $0.85 \pm 0.51 (0.21-1.93)$ g/g of creatinine 이며, 다음날 아침 작업전 9시의 요중 마뇨산의 농도는 $0.65 \pm 0.47 (0.12-1.68)$ g/g of creatinine으로 톨루엔에 폭로된 작업후 보다 폭로후 16시간이 지난 다음 날 아침에 약 24 %가 감소되는 경향을 보였다.

Table 10. Comparison of metabolite in urine of the end and before of the work shift

Metabolite	Sampling time	n	Concentration(g/g creatinine)				Z-value
			Mean	S.D.	Min.	Max.	
Hippuric acid	end	36	0.85	0.51	0.21	1.93	-2.608*
	before	36	0.65	0.47	0.12	1.68	
Methyl hippuric acid	end	36	0.20	0.21	0.00	1.06	-4.988*
	before	36	0.04	0.03	0.00	0.12	

*: $p < 0.01$

메칠마뇨산은 작업후 $0.20 \pm 0.21 (0.00-1.06)$ g/g of creatinine 이며, 작업전은 $0.04 \pm 0.03 (0.00-0.12)$ g/g of creatinine 으로 통계학적으로 유의한 차이가 있었으며($p < 0.01$), 크실렌에 폭로된 후 다음날 아침 현저히 감소되는 것을 볼 수 있다(80 % 감소).

11. 유기용제 폭로 농도 및 요중 마노산과 메칠마노산의 상관관계에 의한

생물학적 감시농도 지표 추정

도료 제조업 근로자들의 톨루엔에 폭로된 평균 농도는 28.7 ± 44.8 (nd - 260.6) ppm 이었으며, 크실렌은 14.6 ± 16.7 (nd-81.7) ppm 으로 나타났다 (table 3). 이때 근로자들의 요중 마노산은 0.94 ± 0.65 (0.08-2.73) g/g of creatinine, 메칠마노산은 0.26 ± 0.30 (nd-1.29) g/g of creatinine이었다 (table 7).

각 개인의 톨루엔 폭로량과 작업후 요중 마노산의 농도에 대한 상관관계를 보면 figure 4와 같다. 두인자에 대한 직선 회기 방정식은 $y=0.02079x+494.2$, 상관계수는 $r=0.6468$ 인 상관관계가 있었다.

또한 크실렌과 메칠마노산의 상관관계는 $y=0.01664x+31.6$, $r=0.7264$ 로 톨루엔과 마노산 보다 높은 상관관계를 나타냈다 (figure 5).

이때 이러한 직선회기 방정식에 의해 톨루엔의 허용농도 기준 폭로량 100 ppm시 마노산 농도는 2.57 g/g of creatinine으로 추정할 수 있었으며, 크실렌은 허용농도 기준 폭로량 100 ppm시 메칠마노산은 1.69 g/g of creatinine으로 추정할 수 있었다.

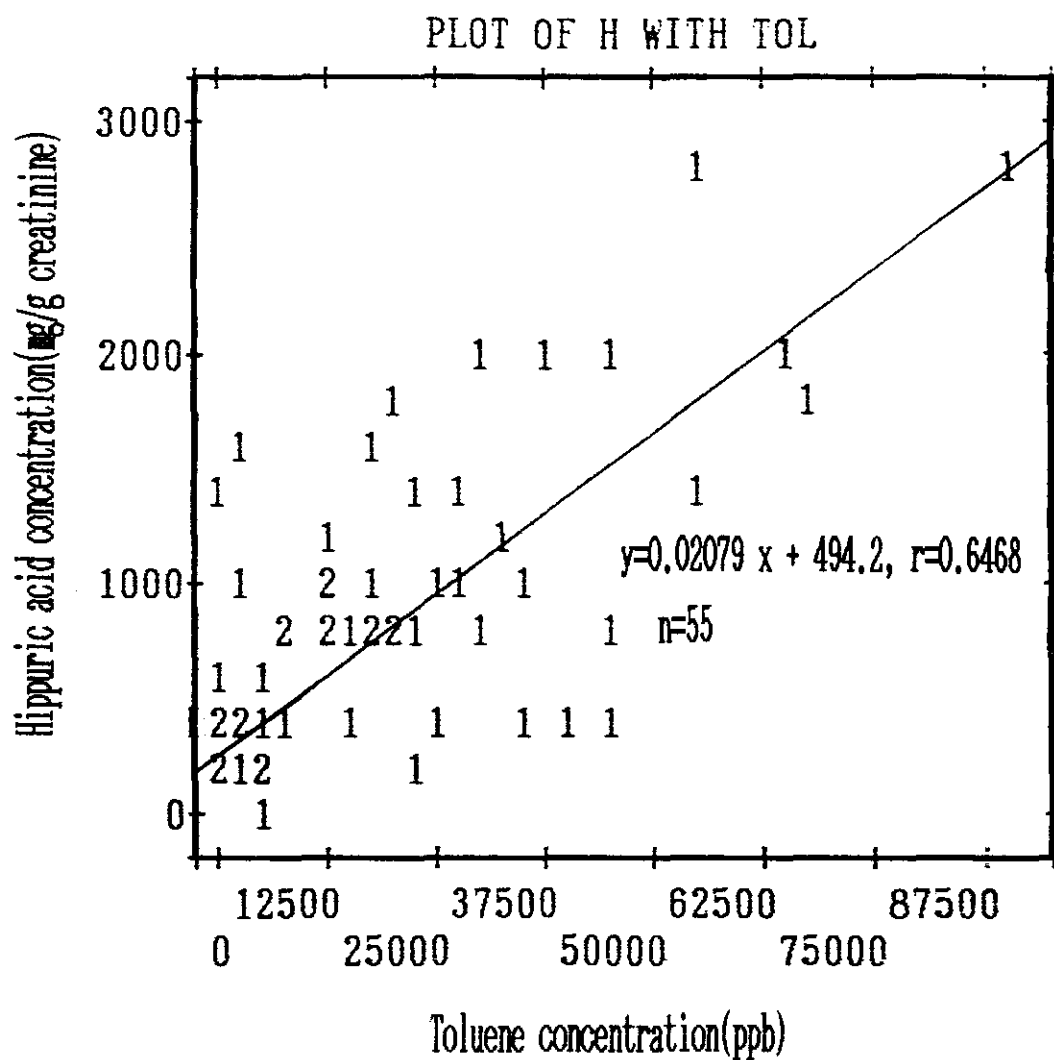


Figure 4. Relationship between the concentration of toluene and urinary hippuric acid levels corresponding the end of the 8-hr work shift

IV. 고 찰

도료 제조업에서 사용되는 유기용제는 도료의 용도에 따라 수십종에 이르고 있다. 도료의 종류는 에나멜 수지, 알키트 수지, 에폭시 수지, 초화면 락카, 멜라민 수지 등으로 나뉘어 있으며, 이에 대한 도료 종류에 따라 사용되는 희석제(신나)가 달리 사용된다.

일반적으로는 조합 페인트, 방청 도료, 알미늄 페인트, 흑바니쉬는 희석제로 미네랄스피리트, 석유, 크실렌 등을 사용하며, 초화면 락카는 톨루엔, MIBK, 아세톤, 부틸 아세테이트, 알키트 수지도료는 미네랄스피리트, 크실렌, 멜라민 수지는 크실렌, 부탄올, 염화비닐 수지도료는 톨루엔, MIBK, MEK등, 에폭시계는 톨루엔, MIBK, 부틸 아세테이트등을 사용한다.

또한 도료의 희석제는 도장방법, 수지 특성, 도료의 점도등에 따라 적합한 용매를 선택하며, 각 업체에 따라 노하우가 설정되어 사용되는 유기용제를 미리 인식하는데 어려움이 많다.

노동부 고시 제 88-69호의 허용농도 고시 (제2장 6조)에 의하면 복합 유기용제가 발생되는 작업장의 허용농도 평가 방법이 서술되어 있다. 작업장내 2종이상의 혼합물이 존재하는 경우 허용 농도는 $C_1/T_1 + C_2/T_2 + C_3/T_3 \cdots + C_n/T_n$ (C: 화학물질의 각각의 측정 농도, T: 화학물질의 각각의 허용 농도) 식에 의해 산출하는 수치가 1을 초과하지 아니하는 것으로 하였다(유해물질의 허용농도, 1988).

그러나 우리나라의 대부분 작업환경 측정기관에서는 실제로 복합유기용제의 평가방법을 적용하여 세밀히 작업환경평가를 행하는 일이 적다. 또한 복합 유기용제에 대한 평가를 위하여는 근로자들에게 폭로되고 있는 유기용제의 성분이 무엇인지 아는것이 중요하다.

유기용제의 성분 확인은 가스 질량분석기로 가능하여 본 연구에서는 우선 업체별 기중 근로자들의 폭로농도에 대한 유기용제의 성분 분석을 하였다(table 1). 또한 생산 제품에 함유된 유기용제와 근로자들에게 폭로되는 유기용제의 성분이 같은지 보기 위하여 주로 많이 생산되고 사용되는 에나멜 신나의 유기용제 성분을 분석하였다(table 2).

이때 주로 근로자들에게 폭로되고 있는 유기용제로는 MEK, Ethyl acetate, MIBK, Toluene, Butyl acetate, Ethyl benzene, Xylene 이었으며, 그밖에 미량의 성분으로 1-Butanol, Heptane, Methyl pentane류, Methylhexane류, Nonane, Decane, Trimethyl benzene류, Propanol류, Methyl cyclohexane, Ethyl cyclopentane, 2-Ethoxy ethanol acetate 등이 존재하였다.

신나 제품중의 성분으로는 주로 Ethyl benzene, Xylene, Nonane, Decane이 존재하였으며, 미량으로 Propyl cyclohexane, 3,6-Dimethyl octane, Ethyl methyl heptane, Trimethyl decane, 1,3,5,-Trimethyl benzene, Methyl nonane류를 함유하고 있었다.

위의 결과에서 보면 미량 성분의 존재는 mineral spirit나 나프타의 탄소 결합이 다소 많은 성분 및 석유 화학물질(petroleum)중 불순물의 일부분으로 볼수 있다. 특히 KS7의 성분중에는 2-Ethoxy ethanol acetate는 도료 제품 생산에 사용되는 물질로 허용농도가 경피 흡수시 5 ppm으로, 경피흡수에 의한 중독이 주의되는 유해물질로 알려져 있어, 차후 도료 제조에서 Ethylene glycol ether류에 대한 사용 및 폭로되는 정도에 관한 연구시 좀더 정량정성 분석하여 기존의 작업 환경 상태에 대한 적합여부를 평가하는 것이 타당하다고 생각된다.

근로자들에게 주로 폭로되는 유기용제는 MEK, Ethyl acetate, MIBK, Toluene, Butyl acetate, Ethyl benzene, Xylene 이었지만, 신나 원료 제품에 주로 함유된 유기용제는 Ethyl benzene, Xylene, Nonane, Decane 으로 달리 나타났다.

그것은 도료의 종류가 다르며, 유기용제의 증기압차에 의한 원인으로 사료된다. MEK는 1기압 (760 mmHg) 에서 증기압이 79.6°C, Ethyl acetate는 77.1°C, MIBK는 119.0°C, Toluene은 110.6°C, Butyl acetate는 118.0°C, Ethyl benzene은 136.2°C, Xylene은 오르토 크실렌이 144.4 °C, 메타가 139.1°C, 파라가 138.3°C이었으며, Nonane은 150.8°C, Decane은 174.1°C(Perry 등,1973)으로 나타나 제품 중에 함유된 노란과 데칸은 증기압이 낮은 성분으로, 휘발되어 근로자의 호흡영역 까지 도달하는데는 미량으로 나타난 결과로 볼 수 있겠다.

도료 제조업에서 작업 공정별로 근로자들의 폭로 농도에 차이가 나타난 것은 톨루엔과 에틸 벤젠이다. 톨루엔은 희석 공정에서, 에틸 벤젠은 포장시 농도가 높았다(table 4). 이와 같은 결과는 두 유기용제의 농도가 공정별에 따라 측정값의 변이가 적은 원인으로 사료된다. 도료 제조는 생산 과정이 다품종 소량생산으로 한 공정 시스템에 연관되어 생산되는 품목이 다양하며, 또한 근로자들의 부서 담당 역할의 변화가 심하다. 이러한 작업장 및 근로 성격에 의하여 도료 종류별이나 공정별에 따른 폭로 농도의 변화량을 분석하는데는 어려움이 많다. 작업장의 유기용제 성분 및 농도의 차이가 심한 원인으로, 다른 5가지 유기용제에 대해 공정별에 따라 차이가 나타나지 않았다. 그러므로 데이터의 분석처리는 모두 통일적으로 비모수 통계처리법에 의한 rank test를 사용하였다(table 4).

업체별에 따른 폭로 농도의 차이는 유기용제 7종에 대하여 모두 있었다(table 5). 도료 업체는 3 업체가 100인 이상, 공정 시스템이 몇개 안되는 50인 이하 업체가 3개 이었다. 6개 업체에 따라 근로자들의 폭로 농도가 차이가 나타나는 것은 도료의 용도별에 따라 다른 제품이 생산되며, 회사 마다 각각 다른 유기용제의 성분비를 갖으며, 제품 생산량이 회사마다 차이가 있어 나타난 결과로 생각된다.

그러므로 작업 공정별 차이 보다는 업체별에 따라 폭로 농도가 차이가 나타

난 것은 위와 같은 업체별 성격 및 공정 시스템이 한 영역(area)에 같이 존재하며 아직까지 수동식 제조 방법에 의한 open tank의 사용이 많은 이유를 들 수 있겠다.

근로자들의 폭로 농도에 대한 초과율은 복합 유기용제의 평가방법시 단일 유기용제 허용 농도 평가 보다 많은 초과율을 보였다(table 6). 매우 복합적으로 유기용제가 발생되는 작업장에서, 유기용제의 확인 없이 임의로 유기용제를 선정하여 분석하는데는 많은 문제가 있다. 가스 분석기에 의한 머무름 시간(retention time)에 의존하여 물질을 확정하여 분석하는데는 많은 착오를 낼 수 있다. 같은 머무름 시간에 확인될 수 있는 유기용제의 종류는 많기 때문이다. 그러므로 복합유기용제의 발생 및 취급 사업장의 작업환경 평가시 필히 가스질량 분석기로 물질을 확인(정성분석)한 후 정량분석을 하여 근로자들의 폭로 농도를 평가하여야 한다. 그러나 도료 제조업에서 유기용제의 확인이 질량분석에 의해 불가능할 때에는 우선 작업장에서 주로 사용되고 있는 유기용제의 확인이 필요하며 가스 크로마토그래프에 의해 위의 7종의 유기용제에 대한 정량 분석으로 평가 산출하는 것이 적합하다.

톨루엔과 크실렌은 도료 제조업에서 가장 많이 폭로되는 유기용제로 나타났다(table 5). 톨루엔과 크실렌의 중간대사산물인 마노산과 메칠마노산은 ACGIH(1992)의 생물학적인 지표의 하나로 알려져 있다. 이 두 물질에 폭로되는 정도에 의해 도료 제조업 근로자들의 생물학적인 모니터링을 하여, 기중 농도가 인체에 미치는 정도에 관한 위해도 평가를 하였다.

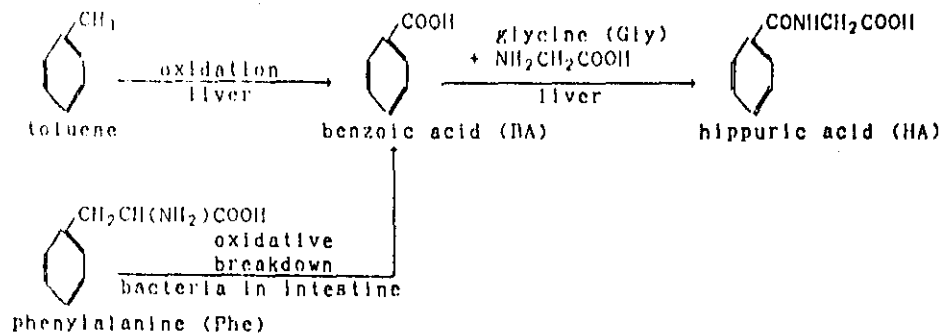
환경학적인 폭로 농도에 대한 모니터링은 leak의 제어, 환기 테스트, 유해 작업장의 확인, 위생 개선을 위한 조사 및 환경평가를 위한 목적에 중점을 두는 반면에, 개개인의 위해도 평가를 위해서는 생물학적인 모니터링(BEI)을 사용하고 있다. 그 이유로는 BEI는 비폭로군을 포함하여 모든 루트에서 흡수된 양을 나타

낼 수 있기 때문이다. 즉 작업 강도, 작업장내의 온도, 개인의 폐기능 정도, 유기용제의 피부 흡수등 호흡기를 통한 한 통로만이 아닌, 개인의 작업 활동 변수 및 체질에 의한 생화학적 기능의 합이다.

본 연구에서는 근로자들의 폭로 농도에 대해 어느 정도의 인체내 흡수가 나타나는지에 대한 작업으로, 흡연이나 음주 생활 및 작업시 피부 흡수 등에 관한 분류 없이 단순 폭로 집단과 비폭로 집단으로 분류하여 비교하였다.

마노산과 메칠마노산은 유기용제에 폭로되지 않은 그룹 보다 현저한 측정값을 보였으며(table 7), 메칠마노산은 비폭로군에서 검출되지 않았다.

인체내에서 톨루엔은 주로 산화로 인해 liver parenchymal cell의 microsomes에서 주로 전이형을 띤다. 이때 benzoic acid는 전이과정에서 생성되는 가장 중요한 물질이다(Cohr 등,1979). 그러나 benzoic acid는 음식물에 함유된 물질로 드링크류(soft drinks), 특히 저카로리의 방부제로서 많이 함유하고 있다(Sugita 등,1988).



— Metabolic pathway to hippuric acid(Sugita 등,1988)—

또한 마노산의 위와 같은 대사과정으로 인하여 페닐 알라닌과 그리신과 같은 탄

백질이 함유된 음식을 섭취할 시에 요중 마노산의 농도가 증가할 것이다.

그러므로 ACGIH(1992)에서는 마노산의 분석시 비폭로 대조군을 설정하여 비교 분석하기를 권장하고 있다.

크실렌은 o-, m-, p- toluic acids로 대사과정을 거쳐, 요중 그리신과 결합(conjugated)되거나 유리되어 메칠마노산으로 배설된다. 대부분의 실험에서는 크실렌이 톨루엔 보다 더 독성이 강하다고 서술된 바도 있으며, 메칠마노산으로 95%가 대사된다(Sandmeyer, 1981).

작업 공정별 업체별에 따라 근로자들의 요중 마노산 및 메칠마노산의 농도는 차이가 없었으나, 기중 톨루엔의 공정별 업체별에 따라 차이가 있으며, 크실렌은 업체에 따라 측정값의 차이가 나타난 것은(table 8,9), 기중 톨루엔 및 크실렌의 평균 농도가 각각 28.7 ppm, 14.6 ppm으로 허용 농도 기준에 28.7 %, 14.6 %에 미치는 적은 농도의 폭로량에 기인된 원인일 것이며 개개인의 대사산물의 생화학적 기질의 차이로 사료된다.

작업 8 시간후 및 다음날 아침 작업전의 요중 마노산 및 메칠 마노산의 농도를 비교하여 보았다(table 10). 다음날 아침 작업 16시간 후의 마노산 농도는 0.65 g/g of creatinine으로 작업 8시간 후인 0.85 g/g of creatinine 통계학적으로 유의한 차이가 나타났다.

緒方(1991)은 톨루엔과 크실렌의 대사산물인 마노산과 메칠 마노산의 반감기가 5시간 이하로 교대 근무 종료시 요를 채취해야 한다고 하였다. Dossing 등(1984년)는 에탄올이 toluene metabolism의 방해물질로 지적하였으며 동시에 톨루엔의 폭로후 시간별 마노산의 변화량을 분석하였다. 비폭로 집단의 아침 9시에 서 16시 까지의 총요중 마노산의 농도는 1.6 ± 1.2 mmol, 다음날 아침 9시 일시뇨는 4.5 mmol로 나타났으며, 톨루엔 100 ppm식 4일간 폭로시킨 집단의 요중 농도는 각각 11.8 ± 2.3 mmol, 19.1 ± 4.2 mmol로 나타나 비폭로 집단이나 폭로 집단

의 요중 마노산의 농도가 아침 9시경에 높게 평가되는 결과를 보여주고 있다. 또한 2-3시간 간격으로 톨루엔에 폭로된 직후 부터 마노산의 농도를 막대도표(histogram)로 나타냈다. 이때 폭로 직후에도 높은 수치를 나타냈지만, 4일간 100 ppm 폭로시 4-7시간 후에 가장 높은 측정값을 보여주어, 폭로 직후 보다 50 % 높은 농도값을 나타냈다. 그러나 200 ppm에 3.5시간 폭로후에는 3시간후 가 가장 높은 수치로 톨루엔에 폭로되는 경과시간 및 농도에 따라 마노산이 배설되는 정도가 다르며, 최고 측정치의 시점이 다르다는 것을 알 수 있었다.

Szadkowski 등(1980)은 마노산의 농도가 나이나 성별에 따라 차이가 없었으며, 하루 마노산의 변동량의 변이는 benzoic acid의 지배(control)하에 0.5-1.1 l/g 으로 나타났으며 최고치는 아침 6시 였으며 최저치는 오후 2시 였다.

본 연구에서 다음날 아침 마노산의 농도가 약 24 % 정도 감소되어 폭로직후와 차이가 나타난 것은 톨루엔의 허용농도에 28.7 %에 미치는 저농도에 폭로된 근로자들의 작업환경 상태, 마노산 측정이 목요일에 이루어져 Dossing 등(1984년)과 같이 톨루엔에 몇일간 재반복되어 폭로된 점, 마노산의 하루 변동량의 변화가 크고 아침에 비교적 높은 수치를 나타내는 데에 기인된 결과로 본다.

메칠 마노산은 폭로직후 0.2 g/g of creatinine에서 다음날 아침 0.04 g/g of creatinine으로 80 % 이상 현저히 감소되는 현상을 보였다. Dossing 등(1984년)은 폭로군에서 톨루엔의 방해물질로 에탄올이 작용하여 메칠마노산 배설에 영향을 미친다고 하였다. 그러나 크실렌도 전혀 방해물질의 영향이 없지는 않지만, 신체 대사과정중 약 95 %가 메칠 마노산으로 전이된다(Mcdonald, 1981). 또한 피부에 의한 크실렌의 흡수시에도 80-90 %가 메칠마노산으로 배설된다고 하였다(Sandmeyer, 1981).

그러므로 다음날 아침 메칠마노산이 80 % 이상 현저히 감소되었으며 비폭로 집단에서 불검출로 나타난 결과는, 크실렌의 대사과정이 이러한 특이적 성격에

의한 결과로 볼 수 있겠다.

우리나라 도료 제조업에서 근로자들에게 폭로되는 톨루엔과 크실렌의 농도에 의하여 인체에서 배설되는 요중 대사산물을 plot하였다(figure 4,5). 이때 y를 각각 마노산 및 메칠마노산 농도로 x를 톨루엔 및 크실렌 농도로 하였다. 마노산 및 톨루엔의 두인자에 대한 직선 회기 방정식은 $y=0.02079x+494.2$, 상관계수는 $r=0.6468$ 로 상관이 있었으며, 크실렌과 메칠마노산은 $y=0.01664x+31.6$, $r=0.7264$ 로 톨루엔과 마노산 보다 높은 상관관계를 나타냈다. 이것은 위의 Szadkowski 등(1980), Cohr 등(1979), Sugita 등(1988), Dossing 등(1984)의 의견에 부합된 결과로 생각된다. 직선회기 방정식에 의해 톨루엔의 허용농도 기준 폭로량 100ppm 시 마노산의 농도는 2.57 g/g of creatinine으로 ACGIH(1992)의 2.5 g/g of creatinine 대사산물의 농도 추정치와 같이 나타났으며, 크실렌도 100 ppm시 메칠 마노산의 농도가 1.69 g/g of creatinine으로 ACGIH(1992)의 1.5 g/g of creatinine에 유사한 추정치를 보였다.

마노산의 농도는 개인 오차가 심하며, styrene, ethyl benzene, benzoic acid와 같은 화학물질의 대사작용에 영향을 미쳐, 톨루엔의 고폭로시에 만 사용될 수 있는 한계점이 있다고 하였다(Foo 등,1988). 그러나 WHO나 ACGIH(1992)는 마노산이 톨루엔의 대표적인 대사산물로 추천하고 있다. 마노산은 측정이 간편할 뿐만 아니라 톨루엔 대사산물의 약 80 %를 차지한다.

우리나라 사람들의 음식물 섭취는 외국에 비하여 단백질(글리신, 페닐 알라닌)의 섭취가 적고 콜라나 저카로리의 방부제가 많이 들어 있는 인스턴트 식품의 섭취에 의한 benzoic acid 함유 음식물을 적게 섭취하고 있다. 본 연구에서는 특별히 음식물 및 알콜의 섭취를 고려하지 않은 아쉬움이 있지만, 도료 제조업의 근로자들의 폭로 농도에 대한 복합 유기용제의 평가시 신체 대사산물을 분석하여 비폭로 집단과 현저히 차이를 보였다.

본 연구에서 마노산 및 메칠마노산의 농도가 특별히 ACGIH(1992)의 생물학적 감시농도 지표(biological exposure indices, BEI) 보다 높은 수치를 나타내지 않은 것은, 작업시 근로자들에게 피부 흡수나 중증 작업 강도에 의해 마노산이나 메칠마노산의 농도가 높게 산출되지 않은 것으로 생각된다.

그러므로 도로 제조업 근로자들의 생물학적 감시 농도 지표 추정에 의해, 폭로 농도는 낮은 추정값(under estimate value)으로 작업환경 평가가 일어나지 않은 것으로 해석되어, 우리나라 도로 제조업 근로자들의 작업장의 복합유기용제중 톨루엔과 크실렌의 생물학적 감시 농도로 마노산과 메칠 마노산이 적합한 지표로 사용될 수 있다고 하겠다.

V. 결론

도료 제조업의 복합유기용제중 근로자들에게 주로 폭로되는 유기용제의 성분을 확인 하였으며, 이에 대한 작업 공정별 업체별에따라 작업환경 평가를 하였다. 또한 복합유기용제중 근로자들에게 폭로되는 비율이 높은 톨루엔과 크실렌의 대사산물을 분석하여 기중 폭로 농도가 근로자들에게 미치는 생물학적 감시농도 지표(BEI)에 미치는 위해정도를 평가하였다.

1. 도료 제조업에서 복합유기용제중 근로자들에게 주로 폭로되고 있는 유기용제는 MEK, Ethyl acetate, MIBK, Toluene, Butyl acetate, Ethyl benzene, Xylene 이었다.

2. 제조 업체별에 따른 7종 유기용제에 대한 근로자들의 폭로농도는 통계학적으로 모두 차이가 있었다($p < 0.05$).

3. 도료 제조업 근로자들의 복합유기용제에 대한 허용농도 초과율은 66point의 측정중 15 point로 23 % 이었다.

4. 유기용제 폭로군과 비폭로군의 마뇨산의 농도는 각각 0.94 ± 0.65 g/g of creatinine, 0.16 ± 0.11 g/g of creatinine 이었으며, 메칠마뇨산은 각각 0.26 ± 0.30 g/g of creatinine, 불검출 이었다($p < 0.05$).

5. 근로자들의 8 시간 작업후와 다음날 아침, 마뇨산 과 메칠마뇨산의 농도

변화는 각각 24 %, 80 %로 감소하였다($p<0.05$).

6. 톨루엔과 요중 마노산과의 상관관계는 $Y=0.02079X+494.2$, $r=0.6468$, $p<0.001$ 으로 100 ppm 톨루엔 농도시 추정된 마노산 농도는 2.57 g/g of creatinine 이었다.

7. 크실렌과 요중 메칠마노산과의 상관관계는 $Y=0.01664X+31.6$, $r=0.7264$, $p<0.001$ 으로 100 ppm 크실렌 농도시 추정된 메칠마노산 농도는 1.69 g/g of creatinine 이었다.

VI. 참고 문헌

- 노동부. 유해물질의 허용농도. 노동부 고시 제 88-69호, 1988
- 안동혁. 화학공업개론: 도료공업. 서울, 문운당, 1982:437-460
- 緒方正名. 生物學的 モニタリング"-理論ト實際, 東京, 漕原出版株式會社, 1991
- ACGIH. Threshold limit values and biological exposure indices for 1991-1992. pp 65-66
- Apostoli P et al. Bimonitoring of occupational toluene exposure. Int Arch Occup Environ Health 1982;50:153-168
- Bechtold WE et al. Muconic acid determinations in urine as a biological exposure index for workers occupationally exposed to benzene. Am Ind Hyg Assoc J 1991;52(11):473-478
- Daniell W et al. The concentrations to solvent uptake by skin and inhalation exposure. Am Ind Hyg Assoc J 1992;53(2):124-129
- Derosa E et al. The validity of urinary metabolites as indicators of low exposures to toluene. Int Arch Occup Environ Health 1985; 56: 135-145
- Dossing M et al. Effect of ethanol, cimetidine and propranolol on toluene metabolism in man. Int Arch Occup Environ Health 1984;54:309-315
- Eller. NIOSH manual of analytical methods. 1984 volume 1
- Foo SC, Phoon WO, Khoo NY. Toluene in blood after exposure to toluene. Am Ind Hyg Assoc J 1988;49(5):225-258
- Ghittori S et al. The urinary concentration of solvents as a biological

indicator of exposure: Proposal for the biological equivalent exposure limit for nine solvents. Am Ind Hyg Assoc J 1987;48(9):786-790

Hansen DJ et al. The influence of task and location on solvent exposures in a printing plants. Am Ind Hyg Assoc J 1988;49(5):259-265

Mary et al. OSHA analytical methods manual:organic substances. 1990 volume 1:methods(1-28) first edition

Mary et al. OSHA analytical methods manual:organic substances. 1990 volume 1:methods(29-54) second edition

Mary et al. OSHA analytical methods manual:organic substances. 1990 volume 1:methods(55-80) third edition

McDonald JC. Recent advances in occupational health. New York , Churchill Living Stone Inc., 1981:185-197

Perry RH, Chilton CH. Chemical engineers' handbook. fifth ed. McGraw - Hill Inc., 1973:3-48—3-62

Pezzagno G et al. Urinary concentration,Environmental concentration, and respiratory uptake of some solvents: Effect of the work load. Am Ind Hyg Assoc J 1988;49(11):546-552

Sugita M et al. Urinary hippuric acid excretion in everyday life. Tokai J Exp Clin Med 1988;13(4):185-190

Szadkoski D, Borkamp A,Lehnert G. Hippursäureausscheidung im Harn in Abhängigkeit von Tagesrhythmik und alimentaren Einflüssen. Int Arch Occup Environ Health 1980;45:141-152

Sandmeyer EE. Patty's industrial hygiene and toxicology: Aromatic hydrocarbons. 1981;vol 2B:3253-3431

Whitehead LW et al. Solvent vapor exposures in booth spray painting and spray glueing, and associated operations. Am Ind Hyg Assoc J 1984;45(11):767-772

VII. 부 록

Figure 6. Chromatograms for organic solvent of the air in DH15 paint products industry

Figure 7. Chromatograms for organic solvent of the air in KS17 paint products industry

Figure 8. Chromatograms for organic solvent of the air in Sok1 paint products industry

Figure 9. Chromatograms for organic solvent with thinner in DH3 paint products industry

Figure 10. Mass spectra for methyl isobutyl ketone by library search

Figure 11. Mass spectra for toluene by library search

Figure 12. Mass spectra for butyl acetate by library search

Figure 13. Mass spectra for ethyl benzene by library search

Figure 14. Mass spectra for xylene by library search

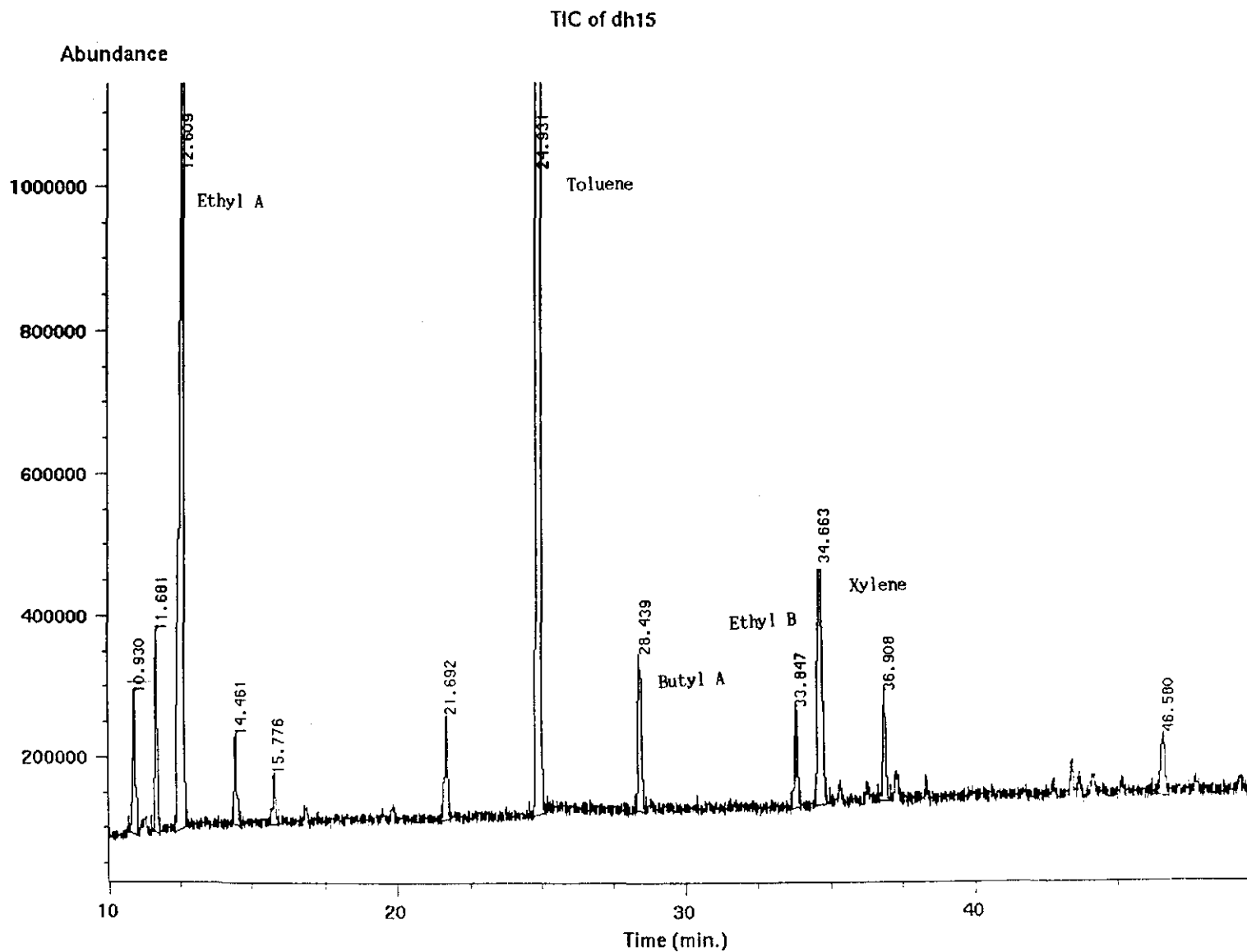


Figure 6. Chromatograms for organic solvent of the air in DH15 paint products industry

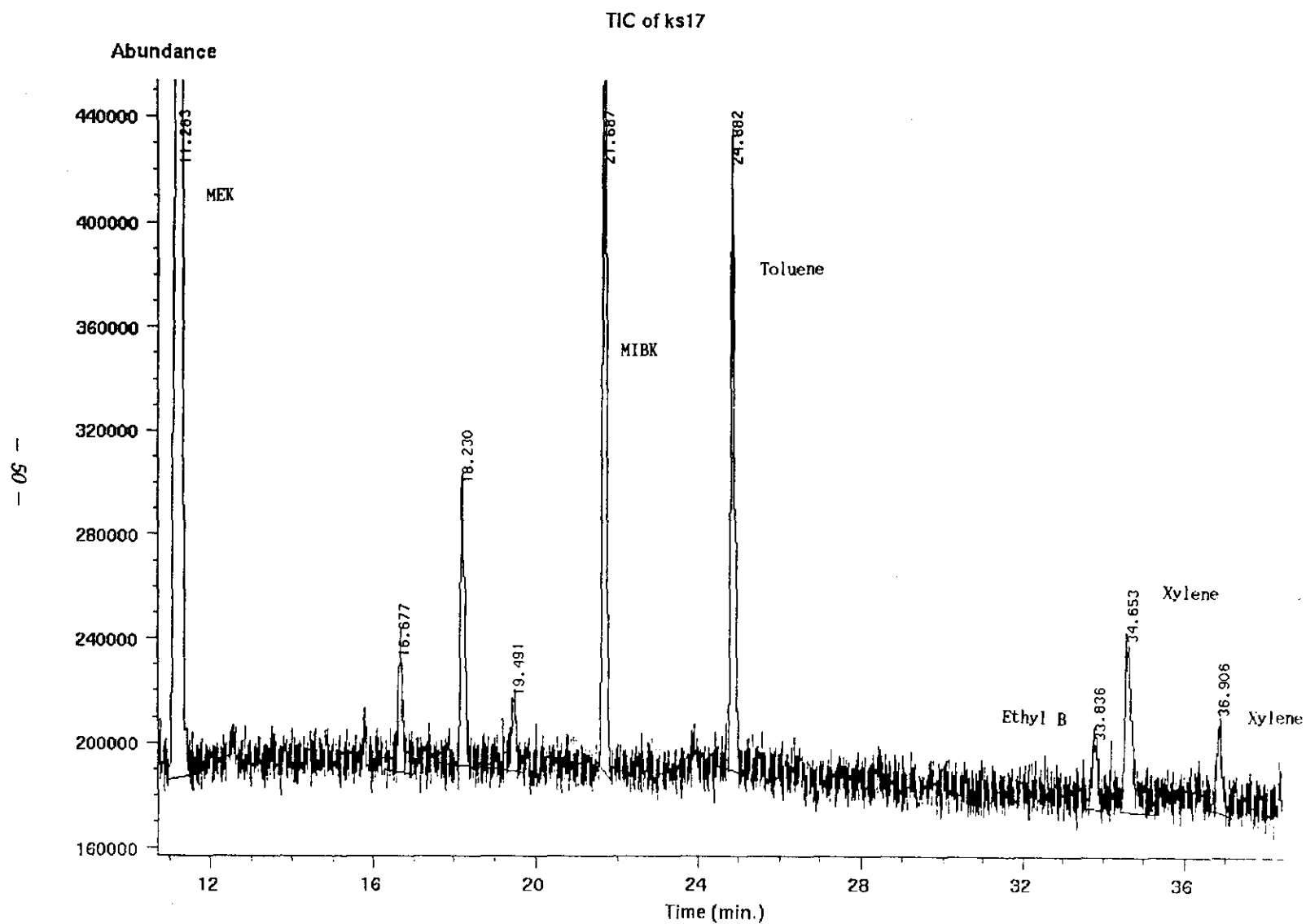


Figure 7. Chromatograms for organic solvent of the air in KS17 paint products industry

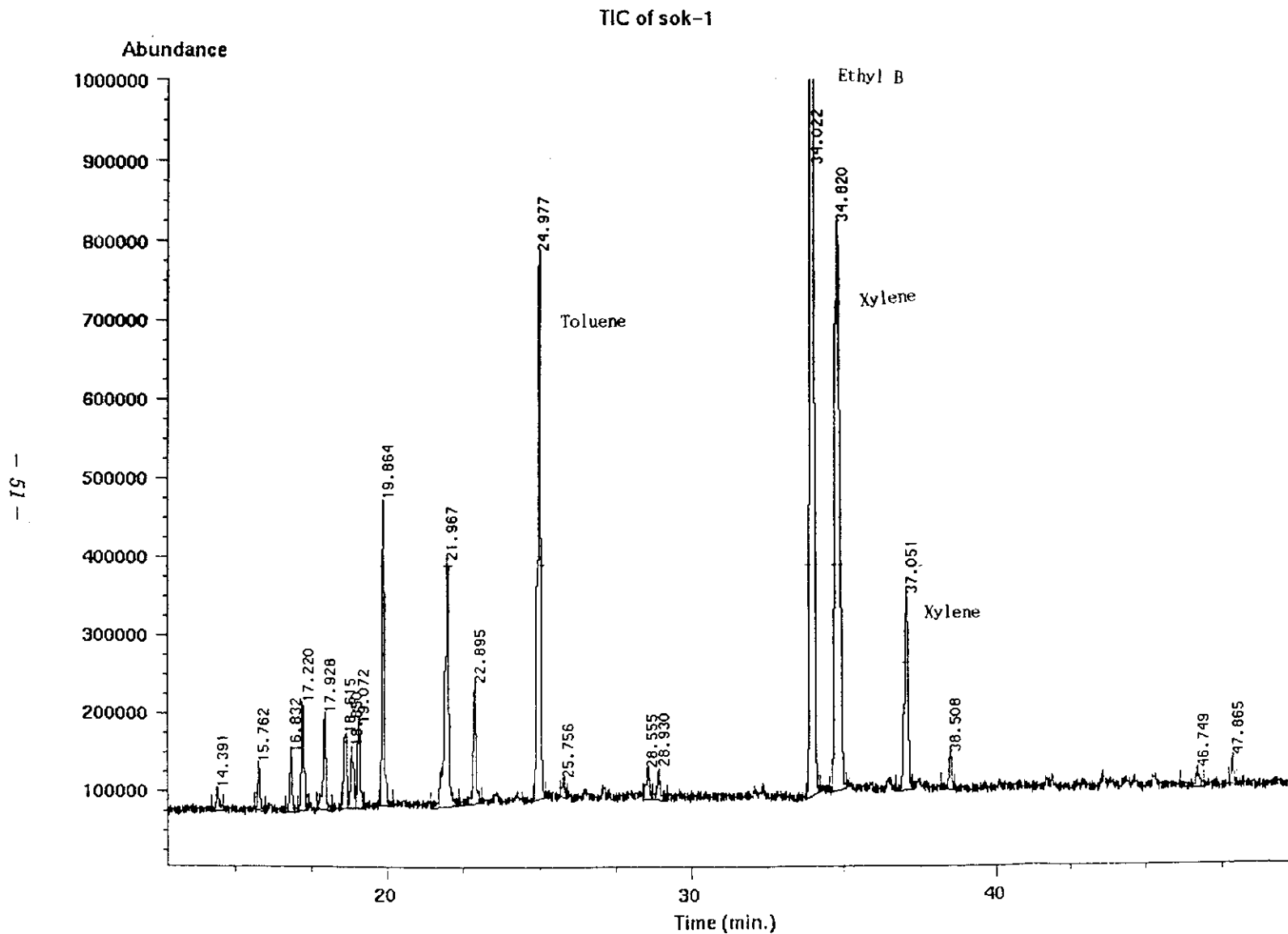


Figure 8. Chromatograms for organic solvent of the air in Sok1 paint products industry

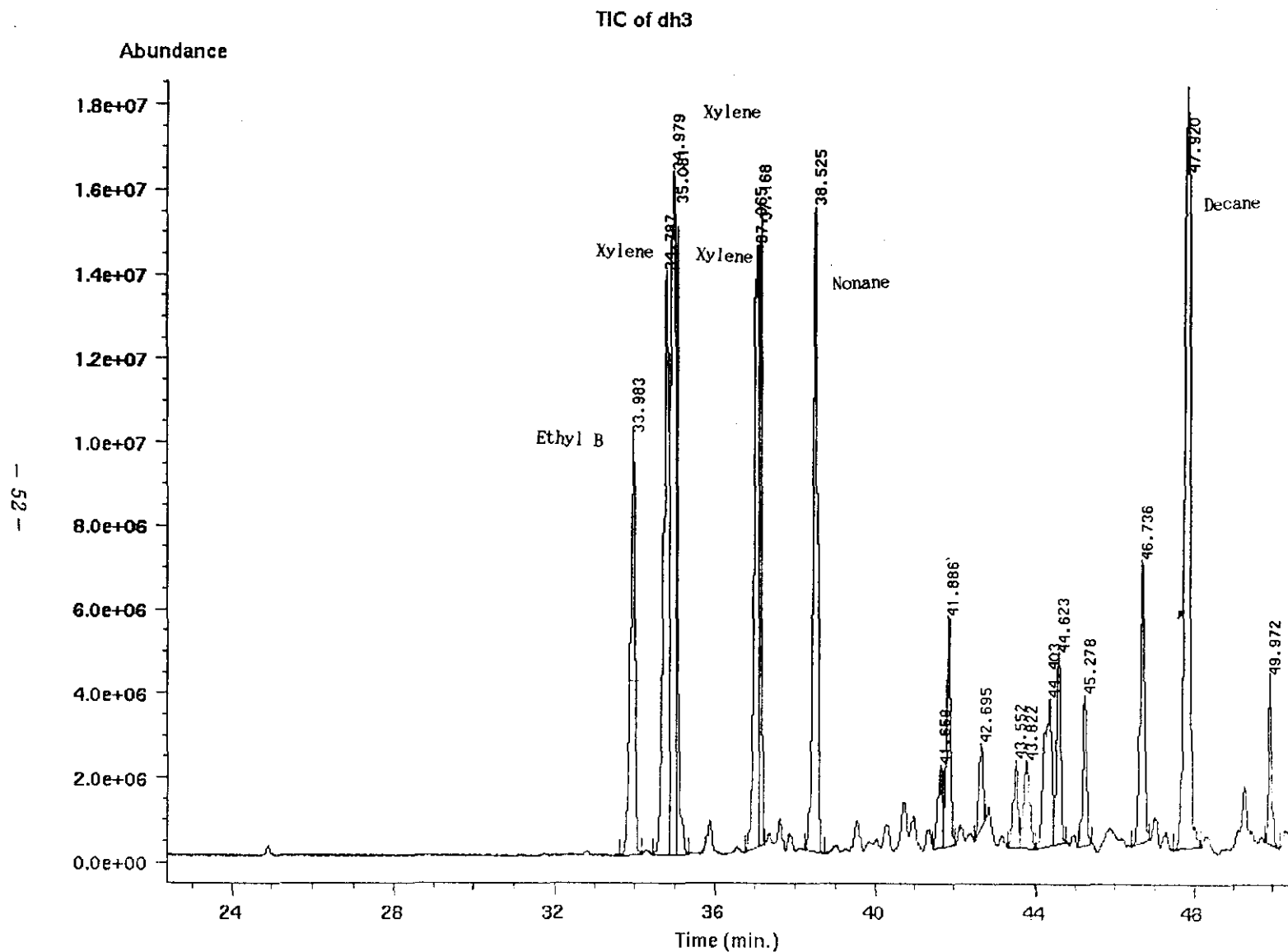


Figure 9. Chromatograms for organic solvent with thinner in DH3 paint products industry

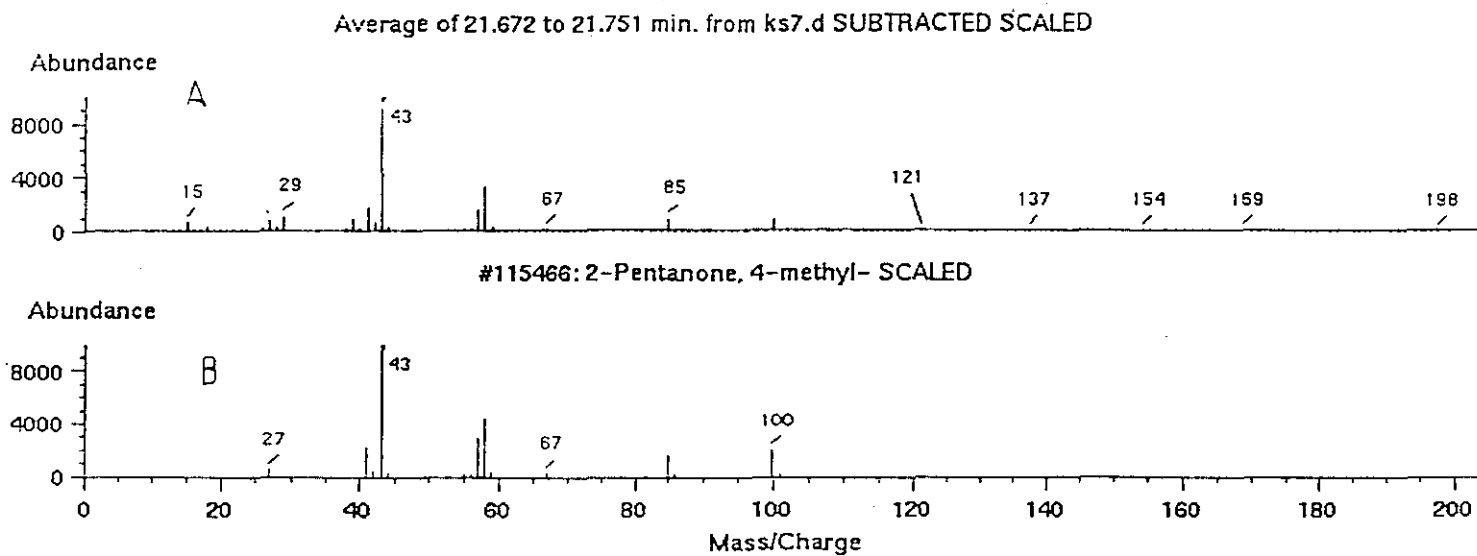


Figure 10. Mass spectra for Methyl iso butyl ketone by library search
(A: library standard, B: air sample)

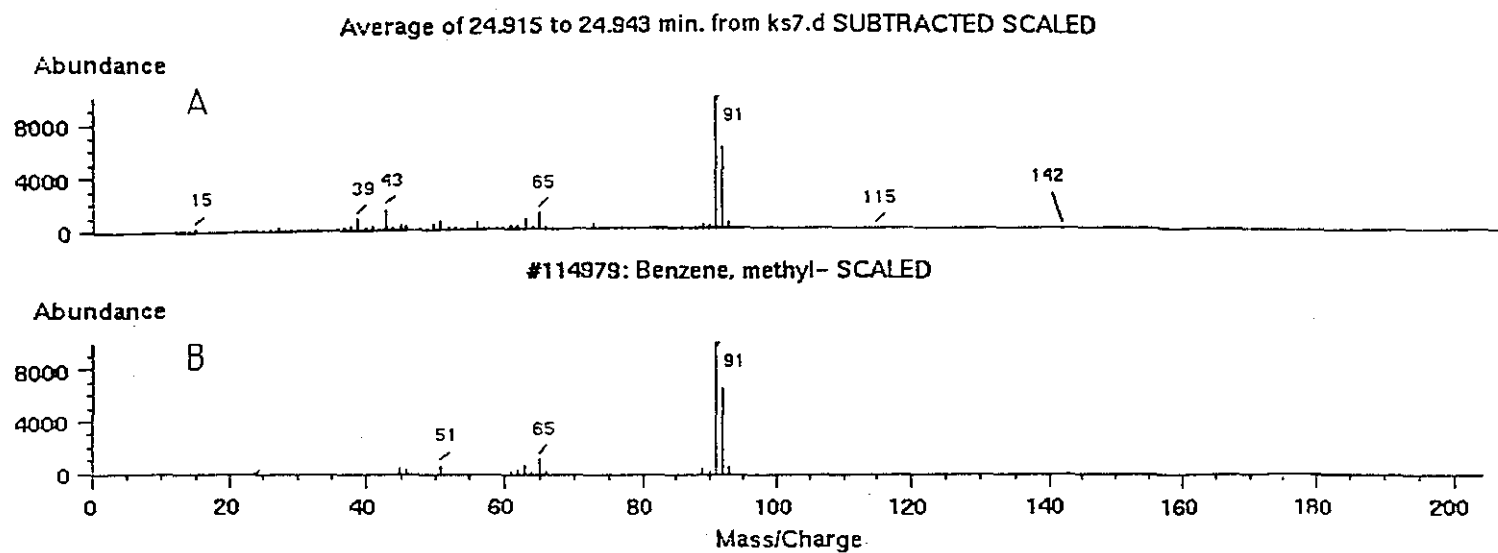


Figure 11. Mass spectra for Toluene by library search
(A: library standard, B: air sample)

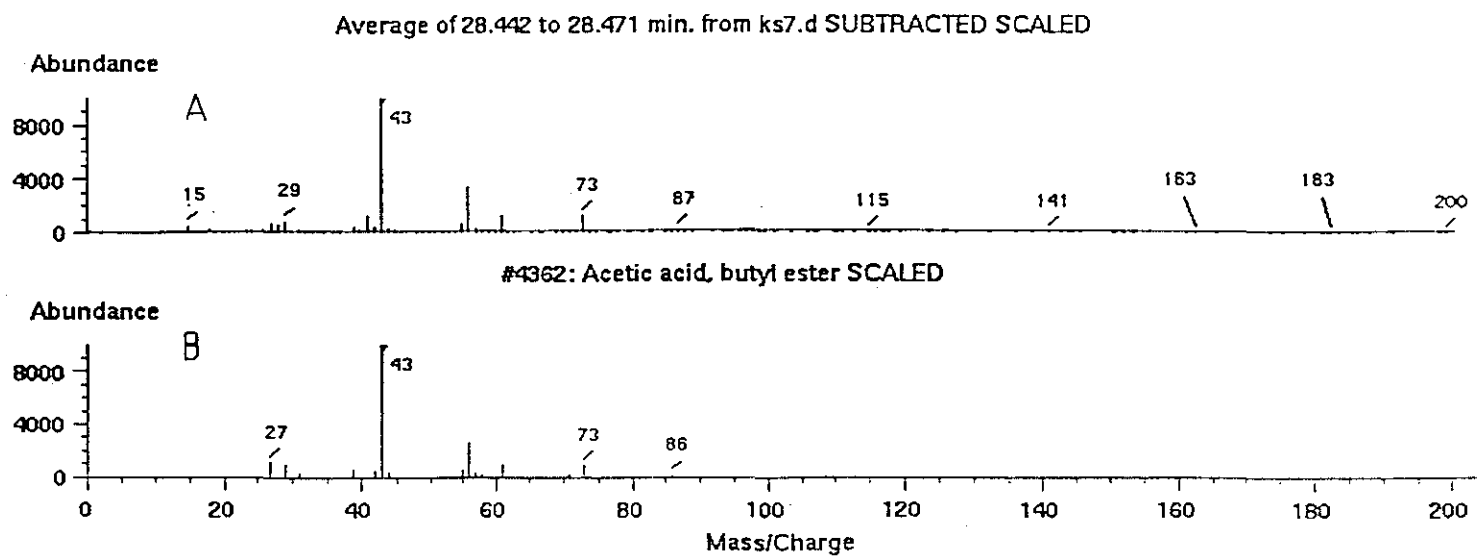


Figure 12. Mass spectra for Butyl acetate by library search
(A: library standard, B: air sample)

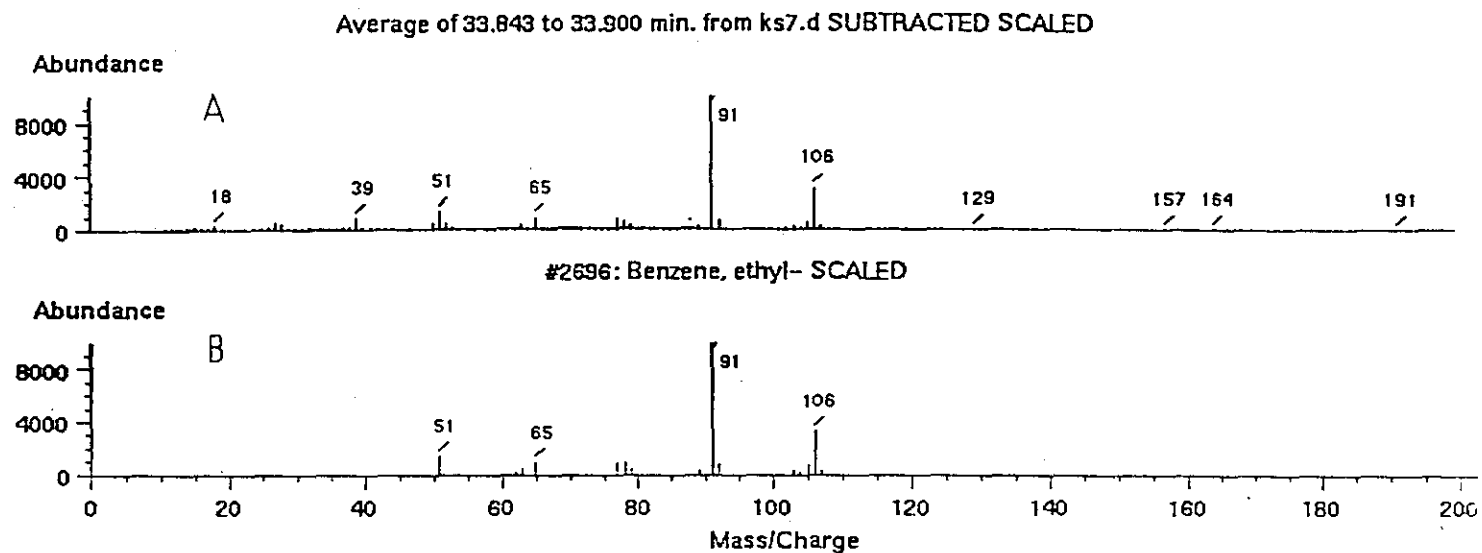


Figure13. Mass spectra for Ethyl benzene by library search
(A: library standard, B: air sample)

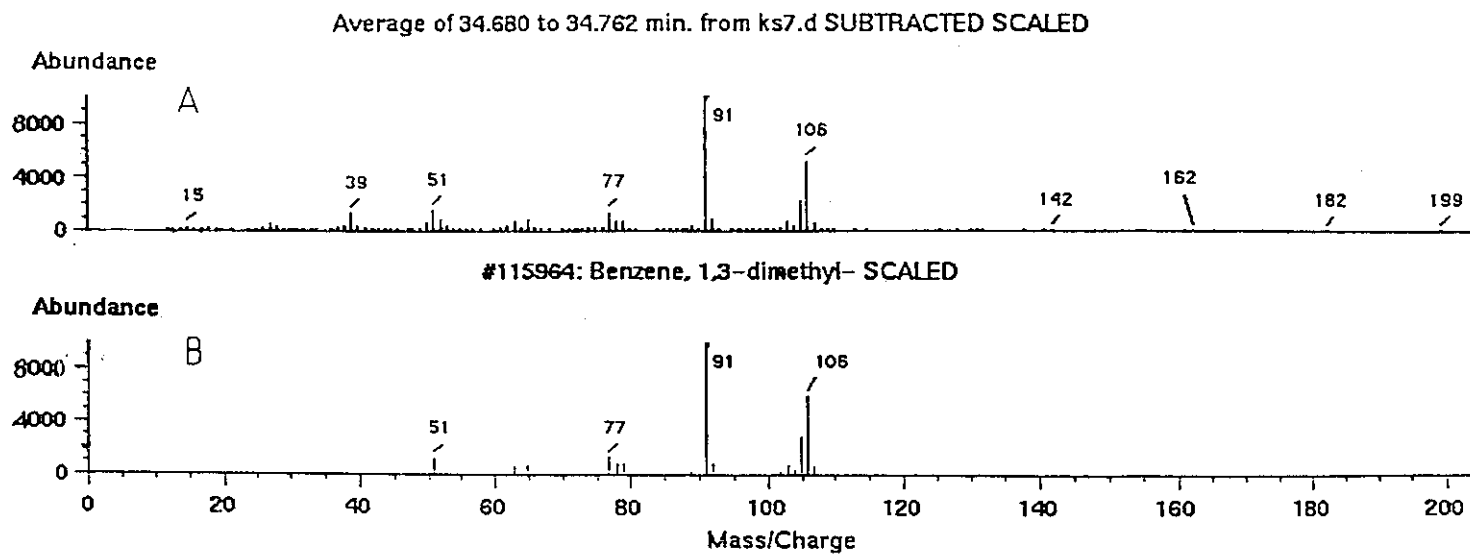


Figure 14. Mass spectra for Xylene by library search
(A: library standard, B: air sample)

작업환경중 복합유기용제의
평가에 관한 연구
(92 - 2- 9)

발 행 일 : 1992.12

발 행 인 : 정 규 철

발 행 처 : 한국산업안전공단 산업보건연구원

인천직할시 북구 구산동 34 - 3

전 화 : (032) 518-0861

인 쇄 인 : 김 재 극

인 쇄 처 : 문 원 사

<비매품>