

작업장에서의 유해 유기용제 폭로에 관한 연구

조영민* · 강상완** · 오종민*

경희대학교 환경응용화학부 및 환경연구소*, 안산중앙병원 산업의학연구소**

Investigation of toxic organic solvent exposure in work places

Jo, Young Min* · Kang, Sang Wan** · Oh, Jong Min*

Kyunghee University, Dept. of Environmental Sci. Inst. of Environmental Research*

Ansan Joongang Hospital, Institute for Industrial Medical Science**

Abstract

The purpose of this work was to document the conditions regarding organic solvent exposure to the workers in paint industry. Air concentrations of organic solvents were measured by passive personal samplers and analyzed by a gas chromatography. Urine samples for hippuric test were also taken from 330 workers who have worked at seven domestic factories for more than two years. Amongst 25 organic elements detected in the indoor environment of working places, toluene was the most common element, and methanol showed the highest mean concentration(18.2ppm). A few elements including methylethyl ketone and toluene partially exceeded the Korean Permissible Exposure Limit. A lack of environmental facilities such as exhaust ventilation, automatic cleaning system, and personal safety devices at present work places brings about various occupational diseases.

Keyword: Organic solvent, Paint factory, Hippuric acid, Indoor environment

I. 서론

과학기술의 발달과 급속한 경제성장에 따라 고도화되고, 다양화되는 산업현장에서 사용되는 화학물질의 종류도 매우 다양해지고 있다. 세계적으로 매년 1,000여종의 새로운 화학물질이 개발·사용되고 있고, 우리나라의 경우 1998년 현재 약

30만 여종의 화학물질이 사용되고 있다¹⁾.

이러한 화학물질들은 작업장의 환경을 악화시킬 뿐만 아니라 산업현장에 종사하는 근로자에게 직·간접적으로 폭로되어 직업병을 유발하기도 한다. 특히, 도료를 취급하는 사업장에서 사용되는 유기용제는 상온, 상압하에서 액체 상태를 유지하며, 휘발성이 강하기 때문에 작업장의 실내

공기 중에 증기상태로 존재하는 경우가 많으므로 호흡기를 통하여 작업자들이 흡입하게 된다. 또한, 유기용제는 유기류를 녹이고 스며드는 성질이 있기 때문에 피부에 흡수되기 쉽고 체내에 흡수된 후에도 중추신경 등 중요 기관을 침범하여 치명적인 해를 끼치기도 한다. 이러한 유기용제는 사용목적에 따라 단일성분이 쓰이기도 하지만 대부분의 경우 2종 이상의 혼합 유기용제로 사용되기 때문에 사업장내에 여러 성분의 유기용제가 복합적으로 존재하여 인체 건강에 미치는 영향이 매우 다양하고, 대부분의 경우는 상가적으로 작용할 가능성이 있다¹⁾.

도료 제조업은 페인트, 바니쉬, 래커, 에나멜 및 옷칠 등의 도료를 제조하는 산업활동으로 도장용 방청도료, 선저용도료, 전기절연도료, 도전성도료 등 특수도료와 도료관련 제품인 페인트 희석제, 페인트 제거제, 페인트솔 세척제, 접착제, 박질 및 충진품 등을 제조하는 활동으로 주원료로는 건성유 또는 그 가공변성품, 천연수지, 합성수지, 안료, 유기용제 등을 들 수 있다. 이때 사용되는 유기용제는 제조과정 중 전색제의 종류에 따라 또는 도료를 희석할 때 희석제의 역할에 따라 다양하게 사용된다¹³⁾. 도료 제조업에서 사용하는 혼합 유기용제의 사용량은 일반적으로 전색제의 10~75% 정도를 차지하고 있기 때문에, 도료 제조업은 혼합 유기용제의 폭로 가능성이 몹시 큰 사업장 중 하나이다¹⁴⁾. 통계청 광공업 통계조사 보고서¹²⁾에 따르면 우리나라 페인트 제조업은 전국에 231여개 업체가 생산활동을 하고 있으며, 사업체 규모별로 종업원 5~49인 업체가 183개소로 전체의 79.2%, 50~99인 업체는 21개소, 100~499인 업체는 24개소, 500인 이상이 3개 업체이다.

도료 제조업에서 주로 사용되는 유기용제로는 톨루엔(toluene), 크실렌(xylene) 등이며 제조업체 및 도료의 종류에 따라 사용되는 유기용제가 다르며 배합 비율도 다르다. 또한 작업 공정, 작업 환경상태 및 작업강도 등에 따라서도 폭로되는

농도 및 성분이 근로자마다 다르게 나타난다¹⁰⁾.

본 논문에서는 도료 제조업에서의 공기 중의 유기용제 성분 및 폭로량 등을 작업자의 호흡영역에서 유기용제용 포집기를 사용하여 시료를 채취하고, 가스 크로마토그래프를 이용하여 작업자 개인의 폭로량을 모니터링(personal monitoring)하여 공정별 개인의 폭로실태를 파악하고, 작업장에서 근로자에게 가장 많이 노출되고 있는 공기 중 톨루엔 농도의 생물학적 감시농도(biological exposure index, BEI)인 요중 마노산(hippuric acid)을 분석하여 도료 제조사업장 근로자들의 건강관리에 필요한 기초 자료를 제시하고자 하였다.

II. 조사대상 및 방법

1. 조사대상 사업장

본 조사의 대상 사업장은 경인지방노동청 관할 의료법인 중앙병원 산업의학연구소(이하 본원)에서 관리하고 있는 군포시, 안양시, 안산시의 도료 제조업체로 종업원 수 5~49인 업체가 1개소, 50~99인 업체가 2개소, 100~499인 업체가 4개소로 모두 7개 사업장을 선정하여 97년 및 98년 상·하반기에 동일한 작업위치에서 330명의 근로자를 대상으로 개인시료포집방법에 따라 포집하였다.

작업공정은 전색제와 안료를 배합하는 배합(mixing)공정, 연마를 거쳐 점도를 조정하기 위한 희석(thinning)공정, 그후 정제(refining), 색상 조정을 위한 조색(tinting), 여과, 포장 등을 거치는 포장(filling)공정으로 나누어 조사하였다. 해당작업공정 가운데 희석공정이 50.6%로 가장 많았고, 다음으로 포장, 배합공정의 순서로 나타났으며, 년도별로 97년 52.4%와 98년 47.6%로 97년의 시료포집건수가 다소 많았다. 사업장 수 및 측정된 유기용제 시료의 수는 표 1과 같다.

또한 정성·정량분석한 유기용제 중 톨루엔에

Table 1. Number of companies and workplaces in this study

		Period of measurements			Number	Total
			1997	1998		
Companies		first half year	7	7		
		second half year	7	7		
Workplaces	Mixing	first half year	14	9	23	45 (13.6%)
		second half year	13	9	22	
	Thinning	first half year	45	39	84	167 (50.6%)
		second half year	44	39	83	
	Filling	first half year	28	35	63	118 (35.8%)
		second half year	29	26	55	
	Total	first half year	87 (26.4%)	83 (25.2%)		330
		second half year	86 (26.0%)	74 (22.4%)		

대해서는 생물학적 감시농도(BEI)인 요중 대사산물인 마뇨산(hippuric acid)을 분석하였다. 마뇨산은 1998년 하반기에 본원을 내원하였거나, 본원에서 사업장을 방문하여 검진한 116명의 근로자 일시뇨를 분석하였으며, 비폭로 대조군으로는 유기용제에 특별히 노출되지 않은 사무직 등 30명을 선정하였다.

2. 조사방법

1) 조사항목

작업공정의 공기 중 혼합 유기용제 측정시료를 조사자가 분석한 결과를 이용하여 다음 항목을 분석하였다.

- ① 조사대상 사업장의 월평균 원료사용량
- ② 유기용제 성분별, 작업공정별 성분폭로농도
- ③ 검출된 유기용제 성분별 검출빈도
- ④ 측정시료 1개당 검출된 유기용제 성분수
- ⑤ 요중 마뇨산 농도 및 유의성

2) 시료포집 및 분석방법

(1) 공기 중 혼합 유기용제 포집조건

공기 중 혼합 유기용제의 측정은 활성탄관(100mg/50mg, SKC Co., U.S.A)과 실리카겔관

(100mg/50mg, SKC Co., U.S.A)을 이용하여 개인 시료포집기(personal air sampler, SKC & Gillan, U.S.A)를 이용하여 약 0.12l/min의 유량으로 근로자의 호흡기 영역에 부착하여 포집하였다. 포집된 유기용제 시료는 활성탄관 및 실리카겔관의 양끝을 완전히 밀봉한 후 냉동보관하였다.

(2) 유기용제의 정성-정량분석

포집된 유기용제 시료는 활성탄관 및 실리카겔관의 양끝을 절단하여 시료용기에 넣고 이황화탄소(CS₂) 1ml를 첨가하여 마개를 완전히 밀봉한다. 다음 교반기를 이용하여 약 30분간 교반하면서 탈착시킨 후 마이크로실린지(10 μ l, Hamilton U.S.A)를 사용하여 상층액 1 μ l를 불꽃이온화 검출기(flame ionization detector, FID)가 장착된 가스 크로마토그래프(Hewlett Packard 5890 Series II, U.S.A)에 주입하여 분석하였다. 그리고 디메틸포름아미드과 메탄올 등은 NIOSH(National Institute for Occupational Safety and Health) 방법¹⁷⁾에 준하여 분석하였다.

(3) 요중 마뇨산 분석 및 평가방법

요중 마뇨산은 조사대상 사업장의 근로자 중 톨루엔에 노출된 근로자 116명과 직업적으로 톨루엔에 노출된 적이 없는 사무직 근로자 30명을

대상으로 정기건강검진시 일시뇨를 채취하여 Ogata와 Taguchi에 의한 방법¹⁸⁾으로 고성능 액체 크로마토그래피(HPLC, Waters 717 plus autosampler)로 분석하였으며 표준 요비중을 1.02로 보정하여 아래 계산식에 의해 농도를 구하였다.

$$\text{Hippuric acid} = \text{HA} * \frac{(1.02 - 1)}{(d - 1)} \quad (1)$$

Hippuric acid : 비중이 보정된 요중 마노산 농도(g/l)
 HA : 실측 요중 마노산 농도(g/l)
 d : 실측 요비중

(4) 통계처리

자료분석은 SAS System for Windows Release 6.5 및 SPSS for Windows Release 7.5.1을 이용하였다. 요중 마노산은 비폭로군과 폭로군의 기하평균과 산술평균을 구하고 t-검정을 실시하여 유의성을 조사하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 작업현장에서의 유기용제 사용량

7개 사업장의 한달 평균 유기용제 사용량은 약 20여종, 5,991.9ton 이었으며, 크실렌이 약 1,572.6ton (26.2%)으로 가장 많이 사용되고있었고, 디메틸포름아미드 1,173.3ton(19.6%), 톨루엔 1041.4ton (17.4%), 메틸에틸케톤 610.6ton(10.2%)의 순으로 나타났다. 크실렌, 톨루엔, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤의 경우 대상 사업장마다 사용량의 차이는 있지만 거의 모든 사업장에서 사용되었다. 그러나 디메틸포름아미드 경우 한 개 사업장에서 97년 상·하반기 한달 사용량이 375.0ton, 98년 상반기에 258.8ton, 98년 하반기에 157.0ton을 사용하여 전체 사업장 디메틸포름아미드 한달 평균 사용량 1,173.3ton의 99.3%를 차지하는 1,165ton 나타났다. 이것은 해당사업장에서 제조되는 도료의 특성 때문인 것으로 판단된다. 조사대상 사업장

의 조사기간 동안의 한달 유기용제의 사용량을 표 2에 요약하였다.

2. 작업공정에 따른 폭로농도

유기용제는 일반적으로 화학적 성상에 따라 지방족 탄화수소, 방향족 탄화수소, 할로겐화 탄화수소, 알콜류, 에스테르류, 알데히드류, 케톤류, 글리콜류, 에테르류, 기타 등으로 분류할 수 있다. 유기용제의 작업공정상의 특성에 따른 폭로농도를 조사하여 검출된 유기용제를 화학적 성상과 작업공정별로 구분하여 표 3에 정리하였다. 유기용제란 어떤 물질을 녹일 수 있는 액체상태의 유기화학물질을 총칭하는 것으로서 사업장에서는 도료의 제조 및 배합, 금속제품의 세척, 인쇄, 필요물질의 추출, 드라이크리닝 등에 널리 사용하고 있으며, 사용목적에 따라 단독, 또는 서로 혼합해서 사용하고 있다. 유기용제의 종류는 유기용제에 의한 건강장해 예방에 관한 산업안전보건법 시행규칙에 따라 사업장에서의 사용량과 독성 등을 고려하여 제1종, 제2종 및 제3종 물질로 구분하고 있다⁵⁾.

또한 유기용제는 화학구조에 따라 지방족 탄화수소, 지방족 탄화수소, 방향족 탄화수소, 할로겐화탄화수소(지방족 및 방향족), 알콜류, 에테르류, 케톤류, 알데히드류, 에스테르류, 글리콜유도체, 기타 등으로 분류된다¹³⁾. 이러한 유기용제가 인체의 각 장기에 미치는 독성은 매우 다양하며, 특히 신경계통, 소화기, 호흡기, 간장, 신장 등에 장해를 일으키고, 피부 및 점막에 자극과 통증을 유발한다.

작업장에서 톨루엔의 체내 침입경로는 주로 호흡기를 통하여 흡입되나, 일부는 피부를 통하여 흡수되기도 한다. 체내로 흡입된 톨루엔의 약 15-20%는 대사과정을 거치지 않고 호흡기를 통하여 체외로 배출되고, 나머지는 벤질알코올(benzyl alcohol), 벤질디하이드레이트(benzyl dehydrate),

Table 2. Monthly consumption of organic solvents

(unit: ton/month)

solvent	year	first half year of 97	second half year of 97	first half year of 98	second half year of 98	Total
Acetone		6.2	6.2	7.2	7.2	26.8(0.4%)
Toluene		284.1	284.1	264.1	209.1	1,041.4(17.4%)
Methyl ethyl ketone		174.4	174.4	143.4	118.4	610.6(10.2%)
Xylene		448.2	448.2	420.2	256.0	1,572.6(26.2%)
Methyl isobutyl ketone		58.8	58.8	56.8	26.8	201.2(3.4%)
Ethyl acetate		55.9	55.9	54.9	42.7	209.4(3.5%)
Isobuthanol		8.0	8.0	8.0	5.0	29.0(0.5%)
Butyl cellosolve		82.7	82.7	83.9	56.9	306.2(5.1%)
Cyclohexane		41.0	41.0	45.0	25.0	152.0(2.5%)
Isophoron		15.5	15.5	15.5	9.5	56.0(0.9%)
Cellosove acetate		83.2	83.2	62.4	41.2	270.0(4.5%)
Dimethylformamide		378.8	376.9	259.3	158.3	1,173.3(19.6%)
Butyl acetate		4.3	4.3	8.4	8.7	25.7(0.4%)
Isopropyl alcohol		8.2	8.2	12.2	10.2	38.8(0.6%)
n-Hexane		15.7	15.7	15.7	14.2	61.3(1.0%)
Methanol		0.1	0.1	0.1	0.1	0.4(0.01%)
Cresol		10.7	10.7	10.7	10.7	42.8(0.7%)
n-Buthanol		1.6	1.6	1.6	1.6	6.4(0.1%)
Thinner		-	-	75.0	75.0	150.0(2.5%)
Isobutyl acetate		4.5	4.5	4.5	4.5	18.0(0.3%)
Total						5,991.9

벤조산(benzoic acid, 안식향산) 등의 대사과정을 거쳐 대부분이 마노산($C_6H_5CONHCH_2COOH$)으로 배설된다. 이때 배출되는 마노산을 정량분석하여 체내 흡입 톨루엔의 양을 유추할 수 있다¹⁹⁾. 최근 우리나라에서는 건강진단시 요중 마노산 배설량을 의무적으로 측정하도록 하고 있다⁵⁾.

각각의 성분별 폭로농도의 기하평균을 산정하여 비교해 보았을 때, 검출빈도가 가장 높은 톨루엔은 $6,540 \pm 12,223$ ppm, 메타크실렌 $2,992 \pm 8,853$ ppm, 메틸이소부틸케톤 $1,894 \pm 3,544$ ppm, 파라크실렌 $2,224 \pm 4,955$ ppm, 메틸에틸케톤 $10,565 \pm 26,193$ ppm이었으며, 메탄올이 $18,236 \pm 32,957$ ppm으로 가장 높은 농도 값을 보여주고, 메틸에틸케톤, 1,1,1-Trichloroethane, 에틸아세테이트 순으로 나타났다.

공정별로 분류하여 관찰해보면 배합공정에서는 메탄올이 $10,585 \pm 17,726$ ppm으로 가장 높은 농도를 보여주었고, 다음으로 아세톤($5,093 \pm 10,736$ ppm)과 톨루엔($2,295 \pm 12,504$ ppm) 순서로 나타났다. 배합공정에서 우리나라의 노동부가 고시하고 있는 노출 허용도 기준치(TWA, time weighted average)⁴⁾를 초과한 유기용제는 없었다.

회색공정에서 톨루엔의 평균농도는 $2,147 \pm 13,520$ ppm이었으며, 최고 $108,341$ ppm으로 한군데의 작업위치에서 기준치(100ppm)를 초과하였다. 메탄올은 $4,955 \pm 38,413$ ppm으로 배합공정에서와 같이 가장 농도가 높았고, 그 다음으로 1,1,1-Trichloroethane, 아세톤의 순서로 나타났다.

포장공정에서의 톨루엔은 $1,936 \pm 10,048$ ppm인 반면, 메틸에틸케톤이 $2,952 \pm 326,124$ ppm으로 가

Table 3. Exposure concentration of organic solvent at different workplaces

(unit: ppm)

	Mixing					Thinning				
	N*	Min.	Max.	Mean	SD	N*	Min.	Max.	Mean	SD
Aromatic hydrocarbons										
Benzene	3	0.313	2.176	0.933	0.932	15	0.035	2.070	0.245	0.587
Ethyl benzene	24	0.147	14.396	1.322	2.828	82	0.068	28.875	0.973	5.109
Styrene	9	0.116	8.322	0.954	3.627	37	0.038	11.462	0.585	2.541
Toluene	44	0.037	57.359	2.295	12.504	160	0.018	108.341	2.147	13.520
p-Xylene	23	0.295	14.261	1.670	3.079	87	0.104	35.758	0.974	4.826
m-Xylene	33	0.041	31.304	1.389	5.975	112	0.021	64.656	0.824	7.928
o-Xylene	23	0.126	10.884	1.307	2.416	75	0.110	35.212	0.947	4.681
Alcohols										
Isopropyl alcohol	21	0.276	38.724	1.793	8.184	70	0.182	19.872	3.431	3.431
Methanol	5	2.957	46.279	10.586	17.726	24	0.407	174.508	38.413	38.413
Acetates or ethers										
Butyl acetate	8	0.512	3.380	1.111	1.106	48	0.041	20.317	4.026	4.026
Isobutyl acetate	1	1.202	1.202	1.202	-	5	0.061	6.429	3.075	3.075
Ethyl acetate	16	0.386	36.313	2.190	8.800	58	0.233	34.086	8.284	8.284
Butyl cellosolve	4	0.113	1.522	0.257	0.689	24	0.048	2.176	0.508	0.508
Chlorinated hydrocarbons										
Dichloromethane	11	0.204	11.632	0.788	3.381	29	0.228	6.242	1.551	1.551
Perchloroethylene	3	0.602	0.736	0.670	0.067	4	0.226	0.787	0.256	0.256
Trichloroethylene	6	0.377	13.161	1.615	4.932	32	0.149	6.823	1.242	1.242
1,1,1-Trichloroethane	6	0.582	3.320	1.821	1.021	17	0.631	142.339	33.805	33.805
Ketones										
Acetone	13	1.499	39.255	5.093	10.736	44	0.041	88.137	17.927	17.927
Methyl ethyl ketone	20	0.078	59.081	2.213	13.480	72	0.103	84.758	14.526	14.526
Methyl isobutyl ketone	23	0.246	33.089	1.174	6.790	104	0.061	14.149	2.450	2.450
Others										
n-Hexane	4	0.173	1.538	0.737	0.641	26	0.046	27.248	6.414	6.414
Pentane	-	-	-	-	-	2	1.142	1.142	1.142	0.000
Dimethylformamide	4	0.238	1.135	0.472	0.395	14	0.058	2.171	0.671	0.671
Tetrahydrofuran	4	0.090	5.421	1.146	2.287	8	0.081	2.646	0.992	0.992
Cresol	-	-	-	-	-	1	1.127	1.127	1.127	-
Filling										
Total										
	N*	Min.	Max.	Mean	SD	N*	Min.	Max.	Mean	SD
Aromatic hydrocarbons										
Benzene	9	0.064	0.628	0.200	0.186	27	0.035	2.176	0.485	0.588
Ethyl benzene	57	0.016	51.716	0.837	6.848	163	0.016	51.716	2.378	5.518
Styrene	22	0.021	7.504	0.402	1.670	68	0.021	11.462	1.551	2.516
Toluene	116	0.045	76.450	1.936	10.048	320	0.018	108.341	6.540	12.223
p-Xylene	62	0.021	45.089	0.845	5.692	172	0.021	45.089	2.224	4.955
m-Xylene	80	0.025	97.982	0.970	10.914	225	0.021	97.982	2.992	8.853
o-Xylene	54	0.099	43.490	0.812	5.824	152	0.099	43.490	1.958	4.851

(continued)

(unit: ppm)

	Filling					Total				
	N*	Min.	Max.	Mean	SD	N*	Min.	Max.	Mean	SD
Alcohols										
Isopropyl alcohol	55	0.301	34.934	2.000	5.737	146	0.182	38.724	3.193	5.227
Methanol	14	0.341	97.450	3.162	27.986	43	0.341	174.508	18.236	32.957
Acetates or ethers										
Butyl acetate	33	0.149	10.366	1.074	1.786	89	0.041	20.137	2.405	3.262
Isobutyl acetate	4	0.384	2.421	1.113	0.938	10	0.061	6.429	2.181	2.292
Ethyl acetate	34	0.141	108.877	3.695	22.559	108	0.141	108.877	8.179	14.519
Butyl cellosolve	18	0.086	1.728	0.453	0.470	46	0.048	2.176	0.585	0.499
Chlorinated hydrocarbons										
Dichloromethane	16	0.206	8.244	0.717	1.925	56	0.204	11.632	1.545	2.095
Perchloroethylene	6	0.134	3.427	0.859	1.261	13	0.134	3.427	0.909	0.938
Trichloroethylene	24	0.186	14.781	0.625	2.973	62	0.149	14.781	1.461	2.590
1,1,1-Trichloroethane	12	0.473	13.372	2.055	3.774	35	0.473	142.339	8.952	24.113
Ketones										
Acetone	23	0.179	26.340	2.873	5.571	80	0.041	88.137	7.483	14.281
Methyl ethyl ketone	69	0.140	244.168	2.952	36.124	161	0.078	244.168	10.565	26.193
Methyl isobutyl ketone	70	0.041	22.575	0.849	3.391	197	0.041	33.089	1.894	3.544
Others										
n-Hexane	14	0.054	15.102	0.513	3.911	44	0.046	27.248	2.227	5.380
Pentane	1	0.095	0.095	0.095	-	3	0.095	1.142	0.793	0.604
Dimethylformamide	7	0.144	2.463	0.615	0.843	25	0.058	2.463	0.754	0.676
Tetrahydrofurfum	4	0.956	5.251	1.766	2.017	16	0.081	5.421	1.751	1.632
Cresol	-	-	-	-	-	1	1.127	1.127	1.127	-

* Number of detected organic solvents Mean: Arithmetic mean SD: Standard deviation

장 높은 농도값을 보여주었다. 메탄올과 에틸아세테이트의 농도도 비교적 높은 편이었으며, 메틸에틸케톤은 최고 244.168 ppm으로 한국의 작업 위치에서 기준치(TWA: 200 ppm)를 초과하였다.

검출 빈도수는 낮지만 고농도로 발견되는 알콜류의 경우 메탄올과 이소프로필알콜이 검출되었다. 알콜류는 산업장에서 급성 중독되는 일은 드물지만 종종 우발적인 사고가 일어날 수 있으며, 특히 메탄올의 경우 중독시 시신경 위축을 초래하여 시력손상이나 실명으로 진행될 수 있다. 알콜류는 페인트 공장의 대부분의 공정에서 검출되고 있었다. 발암성 추정물질인 벤젠과 디클로로메탄의 농도는 배합공정에서 각각 0.933 ± 0.932

ppm, 0.788 ± 3.381 ppm이었고, 희석공정에서는 0.245 ± 0.587 ppm, 1.002 ± 1.551 ppm, 포장공정에서는 0.200 ± 0.186 ppm, 0.717 ± 1.925 ppm으로 나타났다. 배합, 희석, 포장의 3개 공정에서 벤젠의 경우 최고치가 2.176 ppm이고 디클로로메탄의 최고치는 11.632 ppm으로 허용기준치보다 낮은 농도수준을 보였다. 그러나 벤젠은 낮은 농도에서 장기간 폭로되면 혈소판 감소증, 재생불량성 빈혈, 골수확장증, 백혈구 감소증 등의 원인이 되며 백혈병 등 혈액암을 일으키는 것으로 보고되고 있는 바¹⁶⁾, 미국에서는 벤젠의 공기 중 허용농도를 1 ppm에서 0.1 ppm으로 낮출 것을 권고하고 있다¹⁵⁾. 우리나라 역시 벤젠의 유해성으로 인해 고무풀에

벤젠 함량이 5%를 초과하지 못하도록 법적으로 규정하고 있으며, 특정화학물질 제2종으로 분류하여 관리하고 있다. 그러나 합성 유기용제나 인쇄잉크 등의 제조원료로 벤젠이 여전히 빈번하게 사용되고 있거나²⁷⁾ 상업용 용제의 불순물로 혼재되어 있기 때문에 전 작업공정에서 벤젠이 검출되고 있다. 이는 미국의 ACGIH의 권고치를 적용할 경우 현재 발생농도는 심각한 문제가 될 수 있다. 따라서 벤젠이 함유된 제품의 제조 및 사용에 있어 유해성이 낮은 물질의 대체 및 공학적 대책수립 등이 필요하고, 아직 10 ppm으로 고시하고 있는 허용기준치를 벤젠에 노출된 근로자의 건강보호를 위해 허용농도 개정의 검토 등이 필요할 것으로 판단된다. 톨루엔은 벤젠과 비교하여 독성이 적고 만성중독을 일으키는 예가 드물기 때문에 벤젠의 대체물질로 최근 가장 많이 사용하는 유기용제이다. 그 결과 작업환경을 오염시키는 주요한 물질중의 하나가 되었다³⁹⁾.

본 조사에서의 메틸에틸케톤 농도는 $10,565 \pm 26,193$ ppm, 에틸아세테이트는 $8,179 \pm 14,519$ ppm, 메틸이소부틸케톤은 $1,894 \pm 3,544$ ppm, 톨루엔은 $6,540 \pm 12,223$ ppm, 부틸아세테이트는 $2,405 \pm 3,262$ ppm, 에틸벤젠은 $2,378 \pm 5,518$ ppm, 메타크실렌은 $2,992 \pm 8,853$ ppm으로 나타났다. 톨루엔 농도에 있어 기존의 최호춘¹⁰⁾의 연구결과와는 약 20 ppm 정도의 차이를 보이지만 기타 유기용제 농도에 있어서는 비슷한 수치를 보였다. 그리고 공기 중 혼합 유기용제 측정실태와 성분 분석⁸⁾에 의하면 국소배기장치에 따른 혼합 유기용제의 평균농도는 배기장치가 양호하게 설치된 공정이 0.44 ± 0.30 ppm으로 설치불량 공정의 1.32 ± 0.66 ppm, 미설치된 작업공정의 1.75 ± 1.27 ppm 보다 매우 낮은 것으로 나타나 해당작업공정에 적합한 국소배기시설을 설치하고 정기적인 점검 및 정상적인 가동을 실시한다면 실내공기 중 유기용제 농도를 허용농도 이하로 유지할 수 있다고 판단된다.

3. 성분에 따른 검출빈도 관찰

혼합 유기용제의 성분의 검출빈도수를 산업안전보건법에서 정하고 있는 제1종, 제2종 유기용제 및 특정화학물질로 분류하여 표 4에 요약하였다. 표 4에서 볼 수 있듯이 330개 작업공정에서 검출된 유기용제의 성분은 트리클로로에틸렌 등 25개 성분으로 대부분 제2종 유기용제였으며, 검출빈도가 가장 높았던 톨루엔은 전체 공정의 97.0%에 해당하는 320개 작업공정에서 검출되었다. 그 다

Table 4. Detection frequency according to the organic solvents

Classification	Organic solvent	N*	%
Class 1	Trichloroethylene	62	18.8
	Dimethylformamide	25	7.6
	Butyl cellosolve	46	13.9
	Dichloromethane	56	17.0
	n-Hexane	44	13.3
	Mertyl isobutyl ketone	197	59.7
	Perchloroethylene	13	3.9
	Styrene	68	20.6
	p-Xylene	172	52.1
	m-Xylene	225	68.2
	o-Xylene	152	46.1
Class 2	Toluene	320	97.0
	Butyl acetate	89	27.0
	Isobutyl acetate	10	3.0
	Methyl ethyl ketone	161	48.8
	Methanol	43	13.0
	Tetrahydrofurn	16	4.8
	1,1,1-Trichloroethane	35	10.6
	Ethyl acetate	108	32.7
	Isopropyl alcohol	146	44.2
	Acetone	80	24.2
	Cresol	1	0.3
Others	Benzene**	27	8.2
	Ethyl benzene	163	49.4
	Pentane	3	0.9

% : {Detection No. / No. of workplace(330)} × 100

* Number of detected organic solvents

** Benzene is classified with class 2 of special chemical substance.

음으로 크실렌의 이성체인 메타크실렌(68.2%), 메틸이소부틸케톤(59.7%), 파라크실렌(52.1%), 메틸에틸케톤(48.8%)의 순서로 검출되었다. 또한 허용기준농도가 낮은 부틸셀로솔브(TWA: 25 ppm)도 13.9%로 비교적 높은 검출빈도를 보이고 있다. 특정화학물질 제2류에 속하면서 발암성 물질로 추정되는 벤젠(TWA: 10 ppm)은 8.2%의 낮은 검출률을 보였으나, 에틸벤젠의 경우는 163 개소에서 검출되는 특성을 보였다.

표 5는 특성별 유기용제를 해당작업공정별로 분류하여 정리한 검출빈도 결과이다. 배합, 희석, 포장공정에서 톨루엔과 크실렌 등의 방향족 탄화수소류의 검출빈도가 159, 568, 400개로 매우 높았고, 특히 톨루엔은 배합공정에서 97.8%, 희석에서 95.8%, 포장에서 98.3%의 높은 검출빈도를 보였다. 그 다음으로 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤 등의 케톤류가 희석공정과 포장공정에서 상대적

으로 높은 빈도로 검출되었다. 기타 아세테이트와 에테르류, 알콜류의 순서의 빈도로 검출되었다. 이것은 조사대상 사업장의 한달 평균 화학물질 사용량과 거의 일치한다.

4. 측정시료별 유기용제 성분수 비교

작업공정별 측정시료 1개당 검출된 각 유기용제 성분의 수를 표 6에 표시하였다. 전체 작업공정의 측정시료 1개당 평균 유기용제 성분수는 6,855개이고 표준편차는 3,282개로 최소 1개 성분의 유기용제에서 최대 18개까지 검출되었다. 희석공정이 $6,886 \pm 3,316(1 \sim 17)$ 중, 배합공정이 $6,844 \pm 3,275(1 \sim 18)$ 중, 포장공정이 $6,814 \pm 3,197(2 \sim 16)$ 중으로 공정별 차이는 거의 없었다. 즉, 모든 공정에 다양한 종류의 유기용제가 분포되어 있음을 알 수 있었다. 따라서 기존의 위해성 높은 용제의

Table 5. Detection frequency of organic solvent at workplace

Workplace	Mixing	Thinning	Filling	Total
Total No of samples	45	167	118	330
Solvents	N*	N	N	N
Aromatics hydrocarbons	159	568	400	1,127
Alcohols	26	94	69	189
Acetates or ethers	29	135	89	253
Chlorinated hydrocarbons	26	82	58	166
Ketones	56	220	162	438
Others	12	51	26	89

* Number of detected organic solvents

Table 6. Average number of organic solvents per one sample at different places

(unit: ea)

workplace	Measurement sample							
	N*	n**	Median	Min.	Max.	Arithmetic mean	Standard deviation	Variance
Mixing	45	308	6	1	18	6.844	3.275	10.725
Thinning	167	1,150	6	1	17	6.886	3.361	11.294
Filling	118	804	6	2	16	6.814	3.197	10.221
Total	330	2,262	6	1	18	6.855	3.282	10.769

* Number of workplace

** Number of detected organic solvents

경우는 휘발성이 적고 유해성이 낮은 물질로 대체하는 것이 바람직하며, 가능한 공정을 자동화 또는 격리시킬 필요가 있다. 아울러 용제 보관시에도 국소배기장치 등을 설치하여 작업장내 유기성 증기 유출을 최대한 억제함과 동시에 작업자들에게 충분한 보호구를 공급하도록 해야한다. 특히, 해당 공정 작업자들의 정기적 건강진단 실시를 통하여 직업병을 미연에 방지하도록 노력해야한다. 한편 복합적 유기용제를 사용하는 도료 제조업체에서는 여러종류의 혼합된 유기용제를 정성·정량 분석하여 혼합 유기용제에 대한 상가작용을 고려하여 면밀하게 평가 및 대비해야 할 것으로 사료된다.

5. 요중 마노산 농도

도료 제조업체에 근무하는 근로자와 톨루엔에

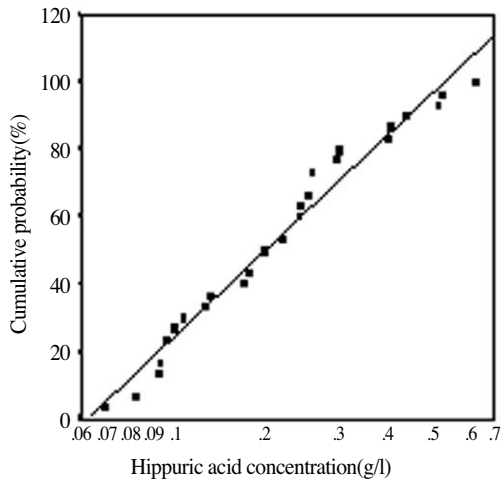


Fig. 1. Concentrations of hippuric acid of non-exposed group

노출된 적이 없는 비폭로 근로자의 요중 마노산 농도를 측정된 결과 그림 1과 2에서 볼 수 있는 바와 같이 거의 정규분포 형태를 이루고 있었다. 표 7에서는 폭로군과 비폭로군의 요중 마노산의 산술평균과 기하평균을 나타내었다. 폭로군의 요중 마노산의 기하평균농도는 0.303g/l(0.005~3.248g/l)였으며, 특별히 톨루엔에 노출된 적이 없는 비폭로군인 정상인의 요중 마노산의 기하평균 농도는 0.188g/l(0.069~30.634g/l)로 도료업체 작업자들 보다 훨씬 낮은 수치를 보여 주었다. 폭로군과 비폭로군을 대상으로 요중 마노산 사이의 유의성을 검증하기 위하여 t-test를 실시한 결과 두 대상군간에 유의한 차이(P<0.05)가 있음을 알 수 있었다.

인쇄업체에 종사하는 근로자를 대상으로 조사한 최호춘 등¹¹⁾의 검사 결과 역시 직업적으로 톨루엔에 노출되고 있는 근로자의 요에서 마노산의

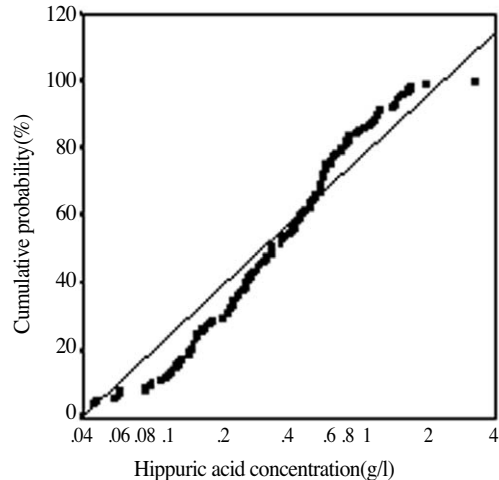


Fig. 2. Concentrations of hippuric acid of exposed group

Table 7. Concentration of hippuric acid in urine by group

(unit: g/l)

Group	N	Hippuric acid			
		Min	Max	A.M. ± SD*	G.M. ± SD**
Exposed	116	0.005	3.248	0.484 ± 0.472	0.303 ± 1.098
Non-Exposed	30	0.069	0.634	0.225 ± 0.145	0.188 ± 0.602

* Arithmetic mean ± standard deviation

** Geometric mean ± standard deviation

농도가 통계적으로 유의하게 높았다고 하였다. 우리나라의 경우 산업안전보건법 시행규칙에 요구 중 마노산 배설량 기준의 정상범위를 0.1~1.0g/l, 주의한계를 1.0~3.0g/l, 선별한계를 3.0g/l 이상으로 정하고 있음을 볼 때, 현재의 도료공장의 작업자들에게서 평균적으로 발견되고 있는 톨루엔 중독 가능성은 그다지 높지 않으나 개인에 따라 선별한계를 넘을 정도로 높게 나타나는 경우가 있으므로 정기적 검진을 통하여 사전 주의 및 치료를 해야 할 것으로 사료된다. 생물학적 모니터링으로 톨루엔의 대사 산물인 요중 마노산의 평가 방법은 유전적인 요인에 따른 개인간의 대사능력 차이와 대사과정에서 생성되어 활성화되는 중간체에 의한 독성, 저농도의 용체에 장기간 폭로시의 평가에 있어서 문제점이 있을 수 있음에도 불구하고, WHO나 ACGIH가 마노산을 톨루엔의 대표적인 생물학적 모니터링의 지표물질로 추천하고 있는 이유는 시료 채취가 용이하고 측정이 간편할 뿐만 아니라 마노산이 톨루엔 대사 산물의 80% 이상을 차지하기 때문이다. 그러므로 우리나라 도료 제조업체 근로자들의 작업장 혼합 유기용제중 톨루엔의 생물학적 감시 농도로 마노산이 적합한 지표로 사용될 수 있다고 판단된다.

IV. 결론

하나의 고리를 가진 방향족탄화수소의 대표적 유기용제인 벤젠, 톨루엔 및 크실렌 등은 실험실과 산업체 전반에 걸쳐서 널리 사용되고 있으며, 상온, 상압에서 휘발되는 성질이 있어 유기용제를 취급하는 근로자들은 호흡기와 피부를 통하여 기체상태의 유기용제를 흡입하고 있다. 따라서 산업체에서 근로자의 건강보호를 위해서는 작업환경 평가와 근로자의 소변이나 혈액 등을 이용한 생물학적 모니터링이 이루어져야 한다.

본 조사는 우리나라 도료 제조업체 근로자들이 가장 많이 노출되는 물질인 유기용제를 대상으로

하였으며, 작업공정별 근로자들의 유기용제 노출 실태를 파악하였다. 기초 조사 결과, 혼합 유기용제의 허용농도 초과 작업공정의 비율은 단일 유기용제 평가시 330개 작업공정 중 0.61%가 허용농도를 초과하였으나 혼합물에 의한 유기용제의 평가시 3.03%로 5배 정도 높은 초과율을 보였다. 또한 혼합 유기용제 중 근로자들에게 주로 폭로되는 톨루엔의 대사산물인 요중 마노산을 분석하여 근로자들에게 미치는 생물학적 감시농도지표(BEI)를 평가하였으며, 그 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 공기 중에서 검출된 유기용제의 성분은 25종류이었으며 가장 높은 검출빈도를 보인 것은 톨루엔(97.0%), 메타크실렌(68.2%), 메틸이소부틸케톤(59.7%), 파라크실렌(52.1%), 메틸에틸케톤(48.8%), 오르소크실렌(46.1%) 순이었다.
2. 측정시료 1개당 유기용제 성분 검출수는 평균 6,855종으로 작업공정별 용제 종류의 수적 차이는 그다지 크지 않았다.
3. 유기용제 성분별 폭로농도는 메탄올이 18,236 ppm으로 가장 높은 농도값을 보였으며 그 다음으로 메틸에틸케톤 10,565 ppm, 1,1,1-Trichloroethane 8,952 ppm, 에틸아세테이트 8,179 ppm의 순이었다. 검출빈도가 가장 많은 톨루엔은 6,540 ppm으로 나타났다.
4. 유기용제 폭로군과 비폭로군의 요중 마노산 농도는 0.303g/l(0.005~3.248g/l), 0.188g/l(0.069~30.634g/l)였다.

참고 문헌

1. 김광중, 박원, 김정철, 1991, 도장작업장 공기 중 복합 유기용제 농도분석에 관한연구, 한국산업위생학회지, 1(1): 8-15.
2. 김선민, 조수현, 김현, 임현술, 1993, 저농도 복합유기용제 폭로근로자의 주관적 자각증상에 관한 연구, 대한산업의학회지 5: 104-113.

3. 김정만, 1983, 유기용제 작업장의 환경관리, 한국의 산업의학 22(3): 12-18.
4. 노동부, 1991, 노동부 고시 제 91-21호, 유해물질 허용농도 (1991, 3, 30).
5. 노동부, 1992, 노동부 고시 제 92-9호, 유해물질 허용농도.
6. 노동부, 1998, '97 작업환경측정자료집, 25-46.
7. 송동빈, 차철환, 김영환, 1985, 인쇄출판업 근로자 뇨의 돌연변이 유발성에 관한 조사연구, 고려대학교 의과대학 논문집 22: 143-152.
8. 원정일, 1994, 공기 중 혼합 유기용제 측정실태의 성분 분석, 59-71.
9. 이세훈, 1986, 톨루엔의 독성과 생물학적 모니터링, 한국의 산업의학 25(4): 115.
10. 최호춘, 1992, 작업환경 중 복합유기용제의 평가에 관한연구, 한국산업안전공단 산업보건연구원, 5-10.
11. 최호춘, 김강윤, 안선희, 오도석, 안영수, 김을환, 1997, 일부 그라비아 인쇄업 근로자의 혼합 유기용제 노출농도에 관한연구, 한국산업위생학회지 7(1): 66-80.
12. 통계청, 1998, '96 광공업 통계조사 보고서.
13. 한국산업안전공단, 1991, 업종별 작업환경 관리기법, 1-35.
14. 한국산업안전공단 산업보건연구원, 1992, 유해물질 측정을 위한 공정시험법, 유기용제 편.
15. ACGIH(American Conference of Governmental Industrial Hygienists), 1988, Threshold limit values and biological exposure indices for 1989-1990, 50-62.
16. Brief, R.S., Lynch, J., Bernath, T., Scala, R.A., 1980, Benzene in the workplace, Am. ind. Hyg. Assoc. J. 41: 616-620.
17. NIOSH(National Institute for Occupational Safety and Health), 1994, Manual of Analytical Methods, 3th edition, volume 1, method no. 8301, Hippuric acid and methyl hippuric acids in HPLC.
18. Ogata, M., Taguchi, T., 1987, Quantitation of urinary metabolites of toluene, xylene, styrene, ethylbenzene, benzene and phenol by automated high performance liquid chromatography, Int. Arch. Occup. Environ. Health, 59(3): 263-272.
19. Ogata M., 1985, Indices of biological monitoring with special reference to urinally for metabolites organic solvents, Japan J. Ind. Health, 27, 229-241.