

신발제조업 근로자의 톨루엔 노출정도에 따른 혈중 톨루엔 농도분석

양정선[#] · 강성규 · 정호근

산업보건연구원

(Received September 6, 1993)

Blood Toluene Concentration of Shoes Factory's Workers Exposed to Toluene

Jeong Sun Yang[#], Seong Kyu Kang and Ho Keon Jeong
*Industrial Health Research Institute, Korea Industrial Safety Corporation
Kusan-Dong 34-4, Puk-Gu, Incheon 403-120, Korea*

Abstract—Blood toluene concentrations of thirty nine Korean toluene-exposed workers in shoes making factory were checked by headspace-gas chromatographic analysis. Air toluene concentrations in each worker's working region also checked by personal sampler during workshift and analyzed by gas chromatography. The range of blood toluene concentration was 0.15~0.84 mg/L. The range of toluene concentration of each worker's working area was 8.46~189.9 ppm. The correlation between blood and air concentration of toluene was 0.824.

Keywords □ Blood toluene concentration, toluene exposed workers, headspace sampler, gas chromatography.

톨루엔은 가장 널리 사용되고 있는 유기용제로 각종 유기합성 및 염료, 도료, 접착제 등의 용제로 사용되고 있다. 우리나라의 연간 톨루엔 사용량은 약 50만톤에 육박하고 있으며 그 사용량과 사용범위가 넓기 때문에 중독의 가능성도 매우 높은 유기용제 중의 하나이다.¹⁾

톨루엔은 피부로도 흡수되지만 약 3%에 불과하고 주로 호흡기로 흡수된다. 흡수된 톨루엔의 약 20%는 호기를 통해 다시 배출되고 나머지 80%는 체내에서 여러단계의 대사과정을 거쳐 90%정도가 소변 중 마뇨산으로 배설된다.²⁾ 톨루엔은 벤젠에 비해서는 안전한 물질로 개발되었지만, 과량 폭로될 때는 중추신경계에 심각한 영향을 줄 수도 있다.³⁾ 이러한 톨루엔에 의한 건강장해를 예방하기 위해서는 평소에 작업중 과량 폭로를 방지할 수 있는 모니터링 방법이 필요하다.

톨루엔에 폭로되는 근로자들에게 그 폭로정도를

파악하는 것으로는 개인용시료포집기를 통하여 작업환경의 톨루엔 폭로량을 파악하여 흡입 가능한 톨루엔양을 예측하는 방법, 혈액중의 톨루엔 양을 측정하여 흡수된 양을 간접적으로 파악하는 방법, 혈액중의 톨루엔 양을 직접 측정하는 방법과 소변 중 대사물질인 마뇨산을 측정하여 흡수량을 간접적으로 확인하는 방법 등이 있다. 외국에서는 이를 4가지 방법이 모두 사용되는 경우도 있으나 우리나라에서는 작업환경농도 측정과 요증 마뇨산 측정만을 이용하고 있다.⁴⁾

작업환경측정은 널리 이용되는 방법이지만 장시간 시료를 채취하여야 하고 고가의 장비를 이용하므로 동시에 여러 작업자를 파악할 수는 없는 단점이 있으며, 작업장의 허용농도가 설정되어 있지만 작업자의 작업강도, 작업장의 온도 및 습도, 작업자의 인종, 성별 및 연령, 작업자의 비만도, 영양상태, 또는 대사능력에 따라 실제 흡수량 및 독성정도가 달라지는 것을 제

*본 논문에 관한 문의는 이 저자에게로.

대로 반영하지는 못한다. 즉 같은 기중 농도에 폭로되더라도 개개인에 따라 흡수도는 다르며, 위해도 또한 달라지게 된다.⁵⁾

요즘 마뇨산은 소변채취라는 간단한 방법으로 폭로량을 파악하는 것이지만 톨루엔에 폭로되지 않는 근로자들에게서도 배설되며, 인종에 따라 그 양도 상당히 차이가 있는데, 서양인의 경우가 우리나라 사람보다 많이 배설되는 것으로 알려져 있다. 특히, 마뇨산은 벤조익산이 들은 식품을 먹으면 배설량이 증가하여 순수하게 톨루엔에 의해 배설되는 양을 정확히 파악하기 어렵다는 단점이 있다.⁶⁾ 이에 비해 혈액중 톨루엔 양은 혈액을 채취해야하는 문제와 작업 직후에 실시하여야 한다는 시간적인 제약이 있지만 흡수량을 정확히 파악할 수 있어 작업장내에서 발생하는 톨루엔 폭로량을 정확히 예측하는 데는 가장 좋은 방법으로 알려져 있다.⁷⁾ 정상인의 혈중에서는 톨루엔이 생성되지 않으므로 혈중 톨루엔은 톨루엔 폭로의 특이적 지표로서 사용될 수 있는 장점도 있다. 톨루엔의 독성은 흡수된 톨루엔에 의해 직접적으로 미치는 영향이 가장 크므로 혈액중의 톨루엔양을 파악하는 것은 톨루엔에 의한 건강장애를 예측하거나 예방하는데 중요하다. 따라서, 작업중 흡수량을 정확히 파악할 수 있고, 외국에서 이미 생물학적 모니터링 방법 중 하나로 이용되고 있는 혈중 톨루엔에 대한 연구가 시급히 필요하지만 우리나라에서는 아직 충분한 연구가 이루어지고 있지 못하다.⁸⁾

저자 등은 톨루엔 폭로 근로자에게서 첫째, 생물학적 모니터링 방법으로 유용하게 쓰일 수 있는 혈중 톨루엔에 대한 분석방법을 재정립하여 향후 연구에 도움을 주고, 둘째, 톨루엔 폭로정도와 우리나라 근로자들의 혈중 톨루엔과의 상관관계를 파악하여 우리나라 근로자들에 대한 생물학적 폭로기준 설정 작업의 기초자료를 마련하기 위하여 본 연구를 시도하였다.

실험방법

조사대상—조사대상은 부산과 마산 지역에서 작업 종 본드와 신나로서 톨루엔을 사용하여 한국산업안전공단 기술지도원의 사전 점검에서 기중 농도가 허용농도를 초과한 경우가 있는 사업장 3곳을 선정하여 직접 본드칠을 하거나 신나로 세척하는 근로자 50명을 대상으로 하였다.

시료채취—작업장의 기중농도는 조사대상 모두에게 개인용시료포집기를 착용시켜 활성탄관을 이용하여 약 60~70분 간격으로 0.2 l/min의 유속으로 4회 이상 포집하였다. 혈중 톨루엔 농도 측정을 위한 혈액은 근로자 각각 개인별로 작업개시 시간으로부터 하루 8시간 작업시간이 되는 오후 5시 경에 작업현장에서 근로자의 주정맥에서 채취하였다. 혈액은 해파린 처리된 진공 유리 바이알에 혈액 면과 바이알 내부 기체와의 접촉을 차단하기 위해 90%이상 용량으로 취하였다. 채혈된 혈액은 냉장보관하여 실험실로 이송하였고 24시간 이내에 분석을 완료하였다.

시약 및 기기—실험에 사용된 톨루엔 표준품과 내부표준물질로 사용된 이소부타놀 및 추출용매로 사용된 이황화 탄소는 Aldrich사 제품을 사용하였다. citric dextrose용액 조제시 사용된 sodium citrate, dectrium citric acid등은 Bunseki사의 특급시약을 사용했다. 기중 톨루엔 측정을 위한 개인 시료 채취기는 MSA사 제품을 사용하였으며 활성탄관은 유리관 내 150 mg의 활성탄(앞총 100 mg, 뒤총 50 mg)으로 충진되어 있는 Gilian사 제품을 사용하였다. 활성탄으로부터 톨루엔의 탈착을 위한 sample agitator는 Supelco사 제품을 사용했다. 가스크로마토그라피는 HP 7673A automatic sampler가 장착된 Hewlett Packard사 GC 5890 Serues II를 사용했다. 혈중 톨루엔 측정을 위한 headspace sampler는 Hewlett Packard사의 HP19395A model을 사용하였다. 개인별 혈액시료는 해파린 처리된 Bacton Dickinson사의 Vacutainer튜브에 일회용 주사기를 이용하여 채취하였다.

기중 톨루엔의 분석—유기용제를 흡착하고 있는 활성탄을 가스크로마토그라피용 바이알에 옮겨 이황화 탄소 1 ml를 가하고 agitator에서 1시간동안 탈착하였다. 탈착한 용액 1 μ l를 가스크로마토그라피에 주입하였다. 탈착 효율 실험을 위하여 기지량의 톨루엔을 활성탄 튜브에 직접 주입하고 시료와 같은 방법으로 탈착하여 분석하였다. 가스크로마토그라피의 분석 조건은 다음과 같다. 컬럼은 Hewlett Packard사의 HP-1(100% dimethylpolysiloxane gum, length 25 m \times i.d. 0.32 mm \times film thickness 0.3 μ m)을 사용하였으며 검출기는 불꽃이온화 검출기(Flame Ionization Detector)를 사용하였다. 컬럼 온도는 60°C

항온, 시료주입부와 검출기의 온도는 각각 180°C, 200°C로 하였다. 이동상은 질소가스를 사용하였으며 시료주입부에서 split ratio는 100:1로 하였다.

혈중 톨루엔 분석 – 실험실로 옮겨진 혈액을 headspace 바이알에 1ml를 취하고 acidum citricum dextrose용액 1ml를 가하여 희석시킨 뒤 내부표준물질로 isobutanol 용액을 가한 다음 gas-tighed septum과 aluminium cap으로 마개를 하였다. 5분동안 rotator에서 잘 섞어준 뒤 headspace sampler에 놓고 60도에서 20분동안 가온한 뒤 headspace기체 1ml를 가스크로마토그라피에 주입하였다. 매회 가스크로마토그라피 측정때마다 톨루엔에 폭로되지 않은 control 혈액에 내부표준물질로 일정량의 isobutanol과 톨루엔 stock solution을 가하여 standard calibration curve를 얻었다. 혈중 톨루엔 분석을 위한 headspace sampler 및 가스크로마토그라피의 분석 조건은 다음과 같다. Headspace sampler의 bath temperature는 60°C, valve/loop temperature는 65°C로 하였다. 컬럼은 10% Carbowax-20M (6ft length), 검출기는 불꽃이온화 검출기(Flame Ionization Detector)를 사용하였으며, 컬럼 온도는 60°C 항온, 시료 주입부와 검출기의 온도는 각각 180°C 200°C로 하였다.

자료처리 방법 – 기중 톨루엔 농도 및 혈중 톨루엔 농도는 Kolmogorov-Sminov 분석으로 대수정규분포하는 것을 파악하여 기하평균을 구해 비교하였고 기중 톨루엔과 혈중 톨루엔은 SPSS/PC¹(statistical package for social science)프로그램을 이용하여 상관관계를 구하였다.

실험결과 및 고찰

조사대상 근로자들에게 개인용 시료 채취기를 착용하고 작업하게 한 후 1회에 60~70분간 4회 측정하여 각각 8시간 기중 평균치로 구하였다. Fig. 1에 활성탄으로부터 이황화탄소로 탈착한 용액의 가스크로마토그램을 실었다. 이황화탄소에 의한 탈착 효율은 3회 평균 99.67%였다. 세 곳의 신발제조공장의 기중 톨루엔과 각 근로별 혈중 톨루엔의 분석결과를 Table I, II에 정리하였다.

작업중의 기중 농도 평균값은 47.7 ppm이었고 최고값은 189.9 ppm, 최저값은 8.46 ppm이었다. 미국정



Fig. 1 – Gas chromatogram of a solution of CS₂ desorbed from charcoal, Toluene peak was eluted at R_t = 1.743 min, followed by CS₂ peak at R_t = 0.925 min.

Table I – The concentration of toluene in air(ppm) for 39 workers

Factory	n	G.M.	G.S.D.	Max.	Min.
A	21	30.9	26.6	130.84	8.46
B	9	70.8	53.7	189.91	18.91
C	9	60.9	34.9	120.48	40.52
total	39	47.7	39.3	189.91	8.46

Permissible concentration: 100 ppm, Threshold Limit Values developed by Ministry of Labor

n: number of subject

G.M.: geometric mean

G.S.D.: geometric standard

부 산업위생전문가협의회(American Conference of Governmental Industrial Hygienists, ACGIH)에서 규정하는 100 ppm을 초과하는 근로자는 모두 6명이었으며 기중 톨루엔의 기하 표준편차는 39.3이였다. 작업환경이 잘 관리하지 못할수록 농도 분포의 기하

Table II—The concentration of toluene in blood(mg/L) for 39 workers

Factory	n	G.M.	G.S.D.	Max.	Min.
A	21	0.231	0.070	0.44	0.15
B	9	0.552	0.171	0.84	0.34
C	9	0.487	0.086	0.80	0.31
total	39	0.386	0.178	0.84	0.15

Permissible concentration: 1 mg/l, Biological Exposure Indices developed by the American Conference of Governmental Industrial Hygienists(ACGIH).

n: number of subject

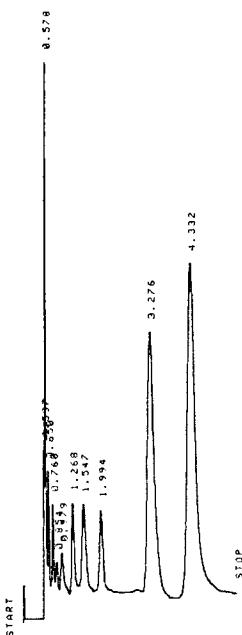
G.M.: geometric mean

G.S.D.: geometric standard deviation

표준편차가 증가하는 것이 일반적으로, 미국 정부 산업위생전문가협의회에서는 유해 물질의 공기 중 농도분포의 표준편차가 2.0을 초과하면 그 사업장은 환경관리가 잘되지 않는 사업장이라고 보고하고 있다. 이러한 관점에서 보면 우리나라 사업장의 경우 1,2,3 세 곳의 사업장에서 기중 농도의 기하 표준편차는 각각 26.6, 53.7, 34.6으로 그 편차가 상당히 높은 값으로 나타나 사업장 환경관리에 문제가 있는 것으로 나타났다.

Fig. 2에 headspace sampler를 사용하여 가스크로마토그라프로 분석한 혈중 톨루엔의 가스크로마토그램을 실었다. 1.2~1.9분 사이의 피크는 작업장에서 톨루엔과 함께 사용되고 있는 cyclohexan 등 기타 용매들의 피크이며 3.2분과 4.3분에 각각 톨루엔과 내부표준물질로 첨가된 이소부타놀의 피크가 용출되었다. 혈중 톨루엔의 농도는 내부표준물질 이소부타놀 피크의 면적과 검출되는 톨루엔 피크의 면적비로부터 구하였다. 혈중 톨루엔의 평균값은 0.386 mg/l였고, 최고값은 0.84 mg/l, 최저값은 0.15 mg/l였다.

Fig. 3에 작업장 기중 톨루엔과 혈중 톨루엔의 상관관계를 나타내는 그라프를 표시했다. 상관계수는 0.8243이었다. 기중 농도는 50 ppm이하로 낮은 농도이나 혈중 농도가 비교적 높게 나온 군의 경우 같은 농도에 폭로된 다른 근로자들에 비하여 상대적으로 톨루엔에 대한 위해도가 높은 것으로 나타났다. 이것은 같은 농도에 폭로되더라도 각 개인의 신체적인 상태에 따라 유해물질의 대사능력의 차이를 나타내는 것으로, 작업장에서 유해물질에의 폭로 가능성은 검토할 때 기



결 론

1. 세 곳의 신발제조업체의 작업장에서 일하고 있는 근로자 39명의 개인별 작업환경 중 기중 톨루엔 농도의 평균치는 47.7 ppm였고 최고치는 181.91 ppm, 최저치는 8.46 ppm였다. 작업장 기중 톨루엔 농도의 기하 표준편차는 39.3으로 좀 더 철저한 작업장 환경관리가 필요한 것으로 나타났다.

2. 혈중 톨루엔 농도의 평균치는 0.386 mg/l였고 최고치는 0.84 mg/l, 최저치는 0.15 mg/l였다. 기중 톨루엔과 혈중 톨루엔의 상관계수는 0.824로 혈중 톨루엔은 톨루엔의 생물학적 지표로 유용하였다.

문 현

- 1) 경제기획원 조사통계국: 산업센서스 보고서, 서울 (1990).

- 2) Cohn, K.J. and Stockholm J.: Toluene, a toxicological review. *J. Work Environ. Health* **2**, 71 (1979).
- 3) Konietzko H., Keilback J. and Drysch K.: Cumulative effects of daily toluene exposure. *Int. Arch. Occup. Environ. Health* **46**, 53 (1980).
- 4) 노동부: 작업환경 측정고시, 노동부 (1992).
- 5) Lauwreys R.P.: Industrial chemical exposure; Guidelines for biological monitoring. Biochemical publications, Davis, CA, **56** (1983).
- 6) Apostoli, P.f. and Brugnone L.P.: Biomonitoring of occupational toluene exposure, *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, **50**, 153 (1982).
- 7) Foo C.S.: Toluene in blood after exposure to toluene, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* **49**, 255 (1988).
- 8) Jang, J.Y., Kang, S.K. and Chung, H.K.: Biological exposure indices of organic solvents for Korean workers. *Int. Arch. Occup. Environ. Health(supplement)* **65**, 1 (1993).