

## 도료 제조업 근로자들의 복합유기용제 폭로농도에 관한 연구

대한산업보건협회 산업보건연구소 · 한국산업안전공단 산업보건연구원

최호춘 · 오도석 · 오세민 · 정규철

— Abstract —

### Evaluation of Mixed Organic Solvent Exposures in Painting Plants

Ho Chun Choi, Doe-Suk Oh, Se-Min Oh, Kyou-Chull Chung

*Institute of Industrial Health, Korea Industrial Health Association*

*Industrial Health Research Institute, Korea Industrial Safety Corporation*

The exposure levels of mixed organic solvents for 66 exposed workers in six paint manufacturing plants were evaluated. In 66 exposed workers and 30 control subjects, we also determined the concentrations of toluene and xylene metabolites, hippuric acid, (o<sup>-</sup>, m<sup>-</sup>, and p<sup>-</sup>)methylhippuric acid.

The results were as follow ;

1. Seven organic compounds, which on average accounted for approximately 90% of the identified mass in each painting plants air samples, were selected for quantification : methyl ethyl ketone, ethyl acetate, methyl isobutyl ketone, toluene, butyl acetate, ethyl benzene, (o<sup>-</sup>, m<sup>-</sup>, p<sup>-</sup>)xylene.
2. The average mixed organic solvent exposure levels in 66 points with workplce were 3.8ppm of MEK, 12.2ppm of ethyl acetate, 4.0ppm of MIBK, 28.7ppm of toluene, 3.8ppm of butyl acetate, 10.2ppm of ethyl benzene, 14.6ppm of xylene, respectively.
3. For the total 66 points with workplace, the rate of them of which mixed solvents in air was exceeded th TLV of 1.0 were obtained for 23%(15/66 point).
4. The concentrations of hippuric acid in urine of exposed group and control were  $0.94 \pm 0.65$ g/g of creatinine,  $0.16 \pm 0.11$ g/g of creatinine, respectively.
5. There was a linear correlation between the end shift hippuric acid acid levels in urine and exposed toluene in air :  $y=0.02079x+494.2$ ,  $r=0.6488$ ,  $n=55$   
y:hippuric acid in urine(mg/g of creatinine), x:toluene levels in air(ppb)  
Toluene levels of 100ppm in air have been caculated to hippuric acid of 2.57g/g of creatinine in urine.

6. There was a linear correlation between the end shift methylhippuric acid 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 crea.),  $x$ :xylene levels in air(ppb)  
 Xylene levels of 100ppm in air have been caculated to methylhippuric acid of 1.69g/g of creatinine in urine.

## 서 론

도료의 주원료로는 건성유 또는 그 가공변성품, 천연수지, 합성수지, 안료, 용기용제 등을 들 수 있다(안동혁, 1982). 이때 사용되는 유기용제는 도료 제조 과정에서 전색제의 종류 및 희석제의 역할에 따라 다양하게 사용된다. 도료 제조공정에서 사용되는 유기용제의 양은 전색제의 10-75%로, 도료제조업은 고평로 복합 유기용제 유발 사업장중 하나이다. 상용되는 유기용제로는 주로 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 환기상태 및 작업 강도 등에 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.

근로자들에게 영향을 미치는 복합유기용제에 대한 폭로농도 평가는 사업장에서 발생하는 여러 종류의 유기용제를 정성정량 분석하여 총합산된 복합유기용제 농도로 평가하여야 한다. 그러나 작업장의 공기중 수집종의 유기용제를 측정한다는 것은 어려운 일이며, 또한 각종 유기용제의 총 흡수에 의해 나타나는 대사산물도 엄밀히 말해 유기용제의 종류에 따라 인체에 미치는 부위나 대사물의 종류가 다르게 된다(Bechtoid 등, 1991; Foo 등, 1988; Ghittoni 등, 1987).

Daniell 등(1992)은 공기중 톨루엔 농도가 생물학적 감시농도(biological exposure index, BEI)인

마노산(hippuric acid)과 잘못지 않은 반면에 크실렌은 저농도에서도 메칠마노산(methyl hippuric acid)과 잘 맞는다고 하였다. 한편 Apostoli 등(1982)과 Derosa 등(1985)은 공기중 톨루엔과 마노산의 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 그 원인일 것이다.

그러나 우리나라는 복합유기용제에 고평로 유발지역인 도료제조에서 복합적으로 사용되는 유기용제가 무엇인지 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 복합유기용제의 종류를 확인하고자 하였다. 이때 시료중 확인된 주성분은 가스 크로마토 그래프에 의해 정량 분석하여 근로자들의 작업 공정별, 제조 업체별에 따른 폭로 농도를 비교하였으며, 복합유기용제 허용농도 평가방법(cumulative TLV, 유해물질의 허용농도, 1988)에 의해 허용농도 초과율을 산출하였다. 그리고 작업근로자들이 유기용제중 가장 많이 취급하고 있는 톨루엔과 크실렌의 중간대사산물인 마노산과 메칠마노산을 고속액체 크로마토그래프로 측정하여, 근로자들의 톨루엔과 크실렌의 폭로 농도가 인체에 미치는 정도에 관한 생물학적 모니터링을 하였다.

## 연구방법

### 1. 조사대상 및 조사내용

경인지역에 위치한 일부 도료제조업 6개업체에

종사하고 있는 근로자들(66명)을 대상으로하여 업체별, 작업 공정별 유기용제 7종에 대한 폭로농도를 측정하였으며, 마노산과 메칠마노산의 대사산물의 분석을 위해 작업 8시간후의 일시뇨 및 다음날 아침 9:00시의 일시뇨를 채취하였다.

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

작업환경 측정은 1992년 6-7월에 하였으며, 시료 채취에 사용된 개인용 시료포집기(personal air sampler, MSA Col. USA)의 유량은 0.2l/min로 측정 위치는 작업 근로자들의 호흡영역에 부착시켰다. 측정교대 시간은 오전, 오후로 나누어 partial period consecutive samples로 시료를 채취하였으며 평균 측정시간은  $224 \pm 62(107-322)$ 분이었다. 작업장의 실내 온도는  $27-28^{\circ}\text{C}$ 이었으며, 작업장내에는 6개 업체 모두 환기 시설을 갖추고 있었다. 측정후 유기용제가 포집된 시료는 활성탄관의 두 끝을 완전히 밀폐시켜 분석하기전까지  $-15^{\circ}\text{C}$ 에서 냉동보관하였다.

## 2. 통계 분석 방법

도료제조업의 선정에 있어서 임의로 6개 업체를 한정시켜 분석하였으며, 7종의 유기용제 모두 업체별에 따라 측정값의 변이가 심해 정규분포나 대수정규분포도 하지 않아 통계분석에 있어서 모두 비모수검정방법을 사용하였다.

작업 공정별 및 업체별에 따른 차이를 비교분석은 Kruskal-Wallis 일원변량, Metabolite 측정에 의한 유기용제 폭로군과 비폭로군의 비교는 Mann-Whitney test를 하였다.

## 연구결과

### 1. 가스 크로마토그래프 질량분석에 의한 기중 시료의 유기용제 확인

도료 제조업에서 생산되고 있는 도료종류는 용도에 따라 건축용, 목공용, 금속용 및 특수용 도료와 신나(희석제)등으로 나뉠수 있다. 도료 제

조업은 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).

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

### 2. 작업 공정별에 따른 근로자들의 유기용제 폭로 농도

페인트 제조공정은 전색제와 안료를 먼저 혼합한 후 연마(grinding)를 거쳐 paste의 점도 저하를 위한 희석 작업이 있다. 그후 정제(refining), 색상 조정을 위한 조색(tinting), 여과, 포장 등을 거치게 된다. 공정 단계는 연속적으로 작은 공간에서 이루어져, 작업부서를 Fig. 1과 같이 분류하였다.

혼합은 연마 작업( $n=27$ )을, 희석은 정제 및 조색( $n=11$ )을, 포장( $n=28$ )은 여과 작업을 포함하였다. 작업 공정별 근로자들의 평균 폭로농도 범위는 MEK가 2.5-7.4ppm, Ethyl acetate 6.2-17.2ppm, MIBK 2.1-5.9ppm, Butyl acetate 1.5-6.2ppm, Xylene 8.4-21.4ppm으로 공정별 농도 차이가 없었으며, Toluene 20.8-37.8ppm, Ethyl benzene 3.3-18.6ppm으로 차이가 있었다( $p<0.05$ )

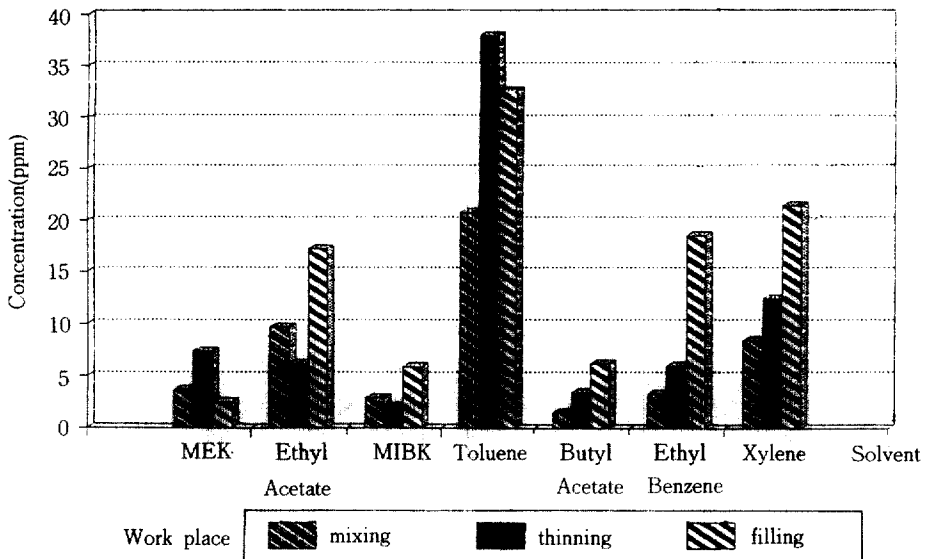
### 3. 도료 제조 업체별에 따른 근로자들의 유기용제 폭로 농도

우리나라 페인트 제조업은 91년 광공업 통계조사에 의거 100여개 업체가 있으며, 사업체 규모별

**Table 1.** Distribution of organic solvents in air of painting plants by gas chromatograph-mass detector.

Painting Plants			
DH 15	KS 17	Sok 1	KS 7
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



**Fig. 1.** Mean exposure of 7 Solvents in air of paint plants by workplace.

로 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, 100인 이하 사업장 3개를 임의로 추출하였으며, 제조 업체별 근로자들의 평균 폭로농도에 대한 도표는 Fig.2와 같다. MEK 농도는  $3.8 \pm 11.9$  (nd-65.9) ppm, Et-

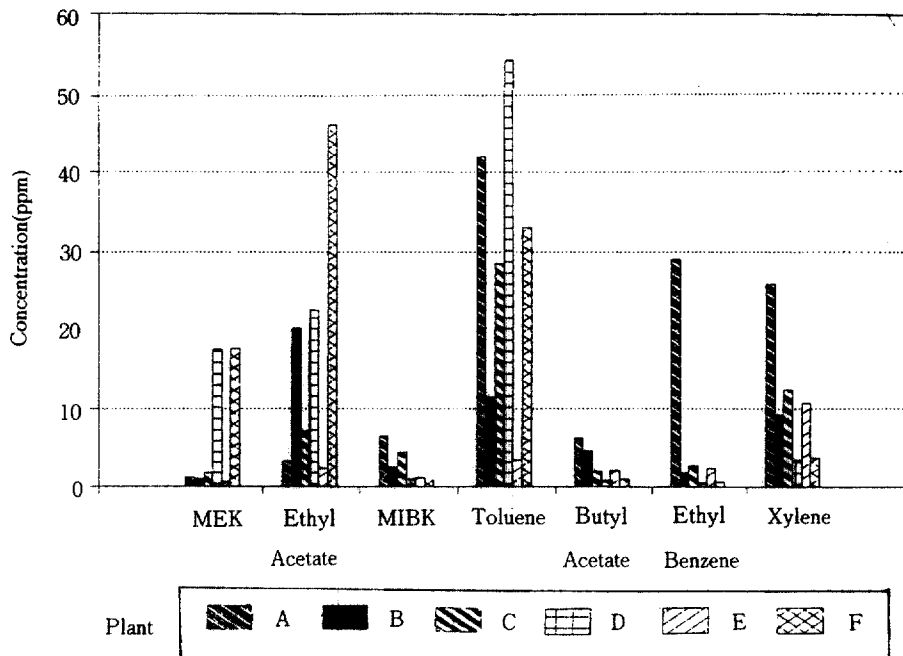


Fig. 2. Mean exposure for each solvent by plants.

Table 2. Comparison of 6 companies exceeded TLV of corresponding solvents

Companies	n	Exposure concentrations/TLV							Total
		MEK	Ethl	MIBK	Tol	Butyl	EthylB	Xyl	
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 calculated with the formula of the TLV of mixture

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

( ) : number of exceeded TLV

hyl acetate는  $12.2 \pm 28.3$ (nd-182.2)ppm, MIBK는  $4.0 \pm 6.2$ (nd-36.4)ppm, Toluene은  $28.7 \pm 44.8$ (nd-260.6)ppm, Butyl acetate는  $3.8 \pm 8.0$ (nd-51.0)ppm, Ethyl benzene은  $10.2 \pm 19.7$ (nd-98.0)ppm, Xylene은  $14.6 \pm 16.7$ (nd-81.7)ppm으로 나타나 업체에 따라 각각의 유기용제의 대한 폭로 농도는 차이가 컸다( $p < 0.05$ ).

#### 4. 도료 제조업체의 복합유기용제별 허용농도 초과율

유기용제 6종에 대한 근로자들의 폭로 농도에 대한 초과율을 산출하였다(Table 2). 허용농도에 대한 초과율은  $C_1/T_1 + C_2/T_2 + C_3/T_3 \dots + C_n/T_n$  ( $C$ : 유기용제의 각각의 측정농도,  $T$ : 유기용제의 각각의 허용농도) 공식에 의거하였다(노동부, 1988). 단일 유기용제에 의한 초과 대상은 A, C 및 D사가 Toluene의 폭로농도에 각각 1개 point

로 나타났지만, 혼합물의 경우 A사 9, B사 1, C사 4, D사 1 point로 나타났다. 혼합물에 의한 폭로 농도의 초과율은 총 66개 point 중 15개로 약 23%의 초과율을 보였다.

### 5. 유기용제 폭로군 및 비폭로군의 마뇨산과 메칠마뇨산의 농도 비교

톨루엔과 크실렌은 도료 제조업에서 많이 사용되며 근로자들에게도 가장 많이 폭로되는 유기용제로 나타났다. 톨루엔 및 크실렌의 인체내 중간대사산물을 분석하기 위하여 우선 일시뇨를 폴리에틸렌 병에 받아 크레아티닌을 측정하였으며, 폭로군의 요는 작업 시간전에 체내 잔존물을 비우고 작업 8시간 후에 채취하였다.

이때 마뇨산 및 메칠 마뇨산을 분석하기 위해 요를 20배 희석하여 0.45 μm HV filter에 여과시킨 후, μ-Bondapak column 및 254nm 파장의 HPLC로 정량분석하였다. 본 연구에서는 메칠 마뇨산을 o<sup>-</sup>, m<sup>-</sup>, p<sup>-</sup> Methylhippuric acid의 합으로 정량분석 하였다.

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), 메칠마뇨산은 폭로군이 0.

26±0.30(nd-1.29)g/g of creatinine, 비폭로군은 검출되지 않았다(Table 3).

### 6. 작업 8시간후 및 다음날 작업전의 요중 마뇨산과 메칠마뇨산의 농도 비교

요중 마뇨산 및 메칠마뇨산 배설량의 농도가 시간적 변화에 따라 감소되는 경향을 나타냈다(Table 4).

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

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

**Table 3.** 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			
Methyl hippuric acid	Exposed	58	0.26	0.30	nd	1.29			
	Control	30	nd	-	-	-			

\*p<0.05, Mann-Whitney test

**Table 4.** 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, Wilcoxon pairs rank test

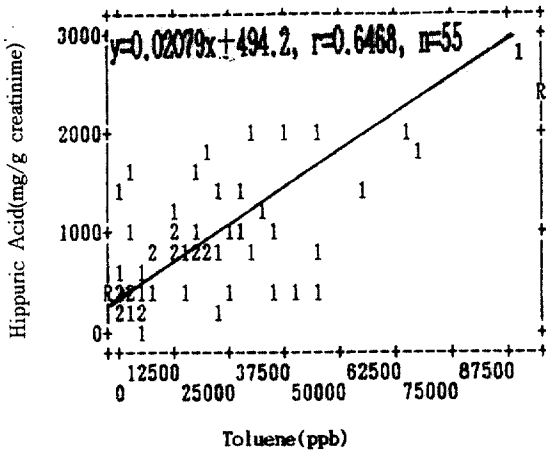


Fig. 3. Relationship between the concentration of toluene and urinary hippuric acid levels corresponding the end of the 8-hr workshift

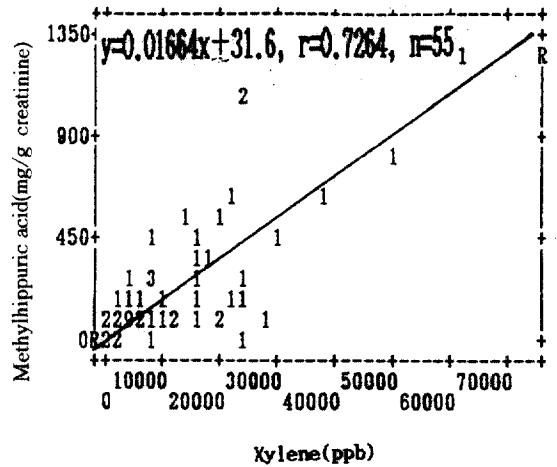


Fig. 4. Relationship between the concentration of Xylene and urinary methylhippuric acid levels corresponding the end of the 8-hr workshift

### 7. 유기용제 폭로 농도 및 요중 마노산과 메칠마노산의 상관관계에 의한 생물학적 감시농도 지표 추정

도료 제조업 근로자들의 톨루엔에 폭로된 평균 농도는  $28.7 \pm 44.8$  (nd-260.6)ppm이었으며, 크실렌은  $14.6 \pm 16.7$  (nd-81.7)ppm으로 나타났다. 이때 근로자들의 요중 마노산은  $0.94 \pm 0.65$  (0.08-2.73)g/g of creatinine, 메칠마노산은  $0.26 \pm 0.30$  (ng-1.29)g/g of creatinine이었다.

각 개인의 톨루엔 폭로량과 작업후 요중 마노산의 농도에 대한 상관관계를 보면 Fig. 3과 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(Fig. 4).

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

### 고 찰

도료 제조업에서 사용되는 유기용제는 도료의 용도에 따라 수십종에 이르고 있다. 도료의 종류는 에나멜 수지, 알키드 수지, 에폭시 수지, 초화면 락카, 멜라민 수지 등으로 나뉠수 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 수지 도료는 미네랄스피리트, 크실렌, 멜라민 수지는 크실렌, 부탄올, 염화비닐 수지도료는 톨루엔, MIBK, MEK 등, 에폭시계는 톨루엔, MIBK, 부틸 아세테이트 등을 사용한다.

또한 도료의 희석제는 도장방법, 수지 특성, 도료의 점도 등에 따라 적합한 용매를 선택하며, 작업체에 따라 노하우가 설정되어 사용되는 유기용제를 미리 인식하는데 어려움이 많다.

노동부 고시 제 88-69호의 허용농도 고시(제2장 6조)에 의하면 복합 유기용제가 발생하는 작업장의 허용농도 평가 방법이 서술되어 있다. 작업장내 2종이상의 혼합물이 존재하는 경우 허용농도는  $C_1/T_1 + C_2/T_2 + C_3/T_3 \dots + C_n/T_n$  (C:화합물질

의 각각의 측정 농도, T:화학물질의 각각의 허용 농도)식에 의해 산출하는 수치가 1을 초과하지 아니하는 것으로 하였다(유해물질의 허용농도, 1988).

근로자들의 직업병 진단 및 예방을 위한 차원에서 복합적으로 폭로되고 있는 유해물질의 성분 확인은 매우 중요하다. 그러나 우리나라의 대부분 작업환경 측정기관에서는 실제로 복합유기용제의 평가방법을 적용하여 세밀히 작업환경평가를 행하는 일이 적다.

유기용제의 성분 확인은 가스 질량분석기로 가능하여 본 연구에서는 우선 업체별 기중 근로자들의 폭로농도에 대한 유기용제의 성분 분석을 하였다(Table 1). 이때 주로 근로자들에게 폭로되고 있는 있는 유기용제로는 MEK, Ethyl acetate, MIBK, Toluene, Butyl acetate, Ethyl benzene, Xylene이었으며, 그밖에 미량 성분으로 1-Butanol, Heptane, Methyl pentane류, Methylhexane류, Nonane, Decane, Trimethyl benzene류, Propanol류, Methyl cyclohexane, Ethyl cyclopentane, 2-Ethoxy ethanol acetate 등이 존재 하였다.

위의 결과에서 보면 미량 성분의 존재는 도료 용제물로 탄소가 6개 이하인 케톤류, 알콜류, 아세테이트류, 벤젠형 방향족 화합물외 mineral spirit나 나프타의 탄소 결합이 다소 많은 성분 및 석유 화학물질(petroleum)중 불순물의 일부분도 포함하고 있었다. 특히 KS7의 성분중에는 2-Ethoxy ethanol acetate는 도료 제품 생산에 사용되는 물질로 허용농도가 경피 흡수시 5ppm으로, 경피 흡수에 의한 중독이 주의되는 유해물질로 알려져 있어, 차후 도료 제조에서 Ethylene glycol ether류에 대한 사용 및 폭로되는 정도에 관한 연구시 좀더 정량정성 분석하여 기존의 작업환경 상태에 대한 적합여부를 평가하는 것이 타당하다고 생각 된다.

업체별에 따른 폭로 농도의 차이는 유기용제 7종에 대하여 모두 있었다(Fig. 2). 도료 업체는 3업체가 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, 회

사 마다 각각 다른 유기용제의 성분비를 갖고며, 제품 생산량이 회사마다 차이가 있어 나타난 결과로 생각된다.

그러므로 작업 공정별 차이 보다는 업체별에 따라 폭로 농도가 차이가 나타난 것은 위와 같은 도료제조의 업체별 성격과 동시에 공정 시스템이 한 영역(area)에 같이 존재하며, 아직까지 수동식 제조 방법에 의한 open tank의 사용으로 한공간에 유기용제의 확산이 심해 공정별 차이가 적은 이유를 들 수 있겠다.

근로자들의 폭로 농도에 대한 초과율은 복합 유기용제의 평가방법시 단일 유기용제 허용 농도 평가 보다 많은 초과율을 보였다(Table 2). 복합적으로 유기용제가 발생하는 작업장에서, 유기용제의 확인 없이 임의로 유기용제를 선정하여 분석하는데는 많은 문제점이 있다. 가스 크로마토 그래프의 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 복합 유기용제의 발생 및 취급 사업장의 작업환경 평가시 필히 가스질량 분석기로 물질을 확인(정성 분석)한 후 정량 분석하여 근로자들의 폭로 농도를 평가하여야 한다.

톨루엔과 크실렌은 도료 제조업에서 가장 많이 폭로되는 유기용제로 나타났다(Fig. 2). 톨루엔과 크실렌의 중간대사산물인 마노산과 메틸마노산은 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 위험도 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 위험도 평가를 위해서는 생물학적인 모니터링(BEI)을 사용하고 있다. 그 이유로는 BEI는 비폭로군을 포함하여 모든 루트에서 흡수된 양을 나타낼 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 작업장에서 근로자들의 폭로 농도에 대해 어느 정도의 인체내 흡수가 나타나는지에 대한 작업으로, 흡연이나 음주 생활 및 작업시 피부 흡수등에 관한 분류 없이 단순 폭로 집단과 비폭로 집단으로 분류하여 비교하였다.

폭로군에서 마노산과 메칠마노산의 농도는 비폭로군 보다 현저히 높은 값을 나타냈으며(Table 3), 메칠마노산은 비폭로군에서 검출되지 않았다.

인체내에서 톨루엔은 주로 산화로 인해 liver parenchymal cell의 microsomes에서 주로 전이형을 띤다. 이때 benzoic acid는 전이과정에서 생성되는 가장 중요물 물질이다(Cohr 등, 1979). 그러나 benzoic acid는 음식물에 함유된 물질로 드링크류(soft drinks), 특히 저카로리의 방부제로서 많이 함유하고 있다(Sugita 등, 1988). 또한 마노산의 위와 같은 대사과정으로 인하여 페닐 알라닌과 그리신과 같은 단백질이 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 8시간후 다음날 아침 작업전의 요중 마노산 및 메칠 마노산의 농도를 비교하여 보았다(Table 4). 다음날 아침 작업 16시간 후의 마노산 농도는 0.65g/g of creatinine으로 작업 8시간 후인 0.85g/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)은 에탄올이 toluene metabolism의 방해물질로 지적하였으며 동시에 톨루엔의

폭로후 시간별 마노산의 변화량을 분석하였다. 비폭로 집단의 아침 9시에서 16시 가지의 총요중 마노산의 농도는  $1.6 \pm 1.2 \text{mmol}$ , 다음날 아침 9시 일시뇨는  $4.5 \text{mmol}$ 로 나타났으며, 톨루엔 100ppm 식 4일간 폭로시킨 집단의 요중 농도는 각각  $11.8 \pm 2.3 \text{mmol}$ ,  $19.1 \pm 4.2 \text{mmol}$ 로 나타나 비폭로 집단이나 폭로 집단의 요중 마노산의 농도가 아침 9시경에 높게 평가되는 결과를 보여주고 있다. 또한 2-3시간 간격으로 톨루엔에 폭로된 직후부터 마노산의 농도를 막대도표로 나타냈다. 이때 폭로 직후에도 높은 수치를 나타냈지만, 4일간 100ppm 폭로시 4-7시간 후에 가장 높은 측정값을 보여주어, 폭로 직후 보다 50% 높은 농도값을 나타냈다. 그러나 200ppm에 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  $0.5-1.1 \text{L/g}$ 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.

메칠마노산은 폭로직후 0.2g/g of creatinine에서 다음날 아침 0.04g/g of creatinine으로 80% 이상 현저히 감소되는 현상을 보였다. 크실렌은 신체 대사 과정중 약 95%가 메칠 마노산으로 전이되며(Mcdonald, 1981), 피부에 의한 크실렌의 흡수시에도 80-90%가 메칠마노산으로 배설된다(Sandmeyer, 1981).

근로자들의 개개인에 폭로되는 톨루엔과 크실렌의 농도에 따라 인체에서 배설되는 요중 대사

산물을 plot하였다(Fig. 3,4). 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  $r=0.6488$ 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 2.57g/g of creatinine으로 ACGIH(1992)의 2.5g/g of creatinine 대사산물의 농도 추정치와 같이 나타났으며, 크실렌도 100ppm시 메칠마노산의 농도가 1.69g/g of creatinine으로 ACGIH(1992)의 1.5g/g of creatinine에 유사한 추정치를 보였다.

본 연구 결과 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 생각되며, 허용농도의 1/4정도 미치는 28.7ppm, 14.6ppm의 톨루엔 및 크실렌 기준 폭로 농도에서도 요중 마노산과 메칠 마노산이 상관관계가 높아( $r=0.6468$ ,  $r=0.7264$ ), 도료 제조업 근로자들의 작업장의 복합유기용제중 톨루엔과 크실렌의 생물학적 감시 농도 지표로 적합하게 사용될 수 있다고 하겠다. 그러나 이러한 dose-response에 대한 상관관계를 좀더 높이기 위하여, BEI 농도 측정시 유기용제의 피부 흡수, 작업 강도 및 알콜 섭취등에 대한 영향도 고려하여야 할 요인으로 생각하며 차후 연구하고자 한다.

## 결 론

도료 제조업의 복합유기용제중 근로자들에게 주로 폭로되는 유기용제의 성분을 확인 하였으며, 이에 대한 작업 공정별 업체별에 따라 작업환경 평가를 하였다. 또한 복합유기용제중 근로자

들에게 폭로되는 비율이 높은 톨루엔과 크실렌의 대사산물을 분석하여 기준 폭로 농도가 근로자들에게 미치는 생물학적 감시농도 지표(BEI)에 미치는 위해 정도를 평가하였다.

1. 도료 제조업에서 복합유기용제중 근로자들에게 주로 폭로되고 있는 유기용제는 MEX, 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 15point로 23%이었다.

4. 유기용제 폭로군과 비폭로군의 마노산의 농도는 각각  $0.94\pm 0.65$ g/g of creatinine,  $0.16\pm 0.11$ g/g of creatinine 이었으며, 메칠마노산은 각각  $0.26\pm 0.30$ g/g of creatinine, 불검출 이었다( $p<0.05$ ).

5. 근로자들의 8시간 작업후와 다음날 아침 9시의 마노산과 메칠마노산의 농도 감소는 각각 24%, 80%이었다( $p<0.05$ ).

6. 톨루엔과 요중 마노산과의 상관관계는  $Y=0.02079x+31.6$ ,  $r=0.7264$ ,  $p<0.01$ 으로 100ppm 크실렌 농도시 추정된 메칠마노산 농도는 1.69g/g of creatinine 이었다.

## 참 고 문 헌

- 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, 濠原出版株式會社, 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 prop-anolol 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. *OHSA analytical methods manual : organic substances.* 1990 volume 1:methods(1-28) first edition
- Mary et al. *OHSA analytical methods manual : organic substances.* 1990 volume 1 : methods(29-54) second edition
- Mary et al. *OHSA 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. *Hippur-saureaausscheidung 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