

산업공정별 사용되는 신나증 Ethylene Glycol Ethers의 구성성분 및 노출평가

고려대학교 의과대학 예방의학교실 및 환경의학연구소

김광종[†] · 김정철

-Abstract-

A Study on Composition and Exposure Assessment of Ethylene Glycol Ethers in Industrial Operations

Kwang-Jong Kim[†], Jung-Chul Kim

Department of Preventive Medicine & Institute for Occupational and Environmental Health, College of Medicine, Korea University

The purposes of this study were to provide the data for composition of ethylene glycol ethers and 2-ethoxyethyl acetate(EEA) exposure assessment of workers in various industrial operations.

In this study, 80 thinners were analyzed to identify their composition and the air concentration of 2-ethoxyethyl acetate(EEA) and urinary 2-ethoxyacetic acid(EAA) were measured.

* 본 연구는 1997년도 작업환경측정기술협회의 연구비 지원에 의하여 수행 되었음.

† Address for correspondence

Kwang-Jong Kim, P.H.D.

Department of Preventive Medicine, College of Medicine, Korea University

Tel : 02-920-6169 Fax : 02-927-7220

E-mail : KKJO @ Kucenx. Korea.ac.kr

In this study the subjects were the total of 183 drawn from 98 workers who were occupationally exposed to EEA and 85 workers who were not.

The results were as follows:

1. There were found average 4.2 components in each thinner.
2. There were 90 components(26.9%) in ethylene glycol ethers of total of 334 detected organic solvents
3. Ethoxyethyl acetate, ethoxyethanol, butoxyethanol, methoxy-ethanol were found in 30(37.5%), 27(33.8%), 19(23.8%), 2thinners(2.5%), respectively and their contents were average 18.5%.
4. Benzene was found 8 thinners(10.0%) of the total 80 surveyed.
5. In the electronic painting workers EEA exposure concentration was the highest, as showed 2.88ppm(0.01~15.1ppm), cases of exceeded threshold limit value(TLV=5ppm) were 7(10.6%) workers among the total of 98 exposed workers.
6. The geometric mean of urinary EEA in exposed workers was 1.61 mg/gcreatinine, and was higher than that of workers who were not exposed.

In the electronic painting workers and offset printers, the geometric mean of urinary EEA was the highest showing 2.8 mg/gcreatinine.

7. The correlation coefficient between urianry concentration of EEA and air concentration of EEA was 0.90($P < 0.05$).

The present results suggest that composition of ethylene glycol ethers in thinners must be evaluated when industrial hygiene surveys and biological monitoring are performed.

Key words: Ethylene glycol ethers, Thinners, Exposure assess-ment Air concentration, Benzene, Threshold limit value, Biological monitoring

I. 서 론

유기용제는 상온 상압에서 휘발성이 있는 액체로서 다른 물질을 녹이는 성질이 있으며 사용목적이나 용도에 따라서 단일물질을 사용하나 대부분은 2종 이상의 유기용제 혼합물로서 사용하고 있는 경우가 많다. 많은 혼합용제 중에서 특히 신나의 용도는 매우 광범위하며 페인트의 점성을 감소시키기 위하여 첨가하는 화학물질로서 용해력이 뛰어난 액체 희석제이다. 따라서 각종 제조 산업에서 페인트 등의 모든 도장제의 제조에 필요하며 그 소비량도 매년 증가하

고 있다(통계청,1995).

신나의 성분은 단일물질이 아닌 benzene계열, ketone류, alcohol류, acetate류 등이 혼합된 용제로서 사용 용도에 따라 함유된 조성비를 달리 하기 때문에 인체의 건강에 미치는 영향은 다르며 종류에 따라서는 상가적으로 작용할 가능성이 있다(ILO, 1983).

2-ethoxyethyl acetate(EEA)는 물리 화학적으로 친수성 및 지방 친화성의 특성을 가지고 있으며 많은 유기용제와 물과 혼합되기 때문에 많은 oil-water 성분에서 co-solvent로 특별히 사용되고 있다. 이들

은 여러 resins, 락카, 페인트, 니스, 염료, 잉크, 세척제, 액체비누와 화장품 등에 용매로 이용되고 있다 (WHO, 1990).

역사적으로 ethylene glycol과 ethylene glycol acetate의 monoalkyl ethers는 대부분 피부로 쉽게 흡수되지만 단지 피부자극을 유발시키고 독성이 다소 약한 물질로 생각하였다. 그러나 최근 보고에서 직업적으로 반복 노출된 근로자에서 빈혈, 백혈구 감소증, 보행실조, 불균형 반사 등의 임상증상 등이 보고 되었으며(WHO, 1990), 혈액학적 장애(Ohi와 Wegmann, 1978), 생식기 계통의 장애(Oudiz와 Zerick, 1986; Welch 등, 1988; Ratchiffie 등, 1989; Welch 등, 1991), 최근에 와서는 반도체 제조 여성근로자에서 자연유산과 조산, 임신능력저하의 위험성 증가 등에 관한 연구가 보고되었다(Correa 등, 1996; Swan 등, 1995, Eskenazi 등, 1995a; Schenker 등, 1995).

이와같이 EEA는 실험 동물이나 인간에서 매우 위험한 독성물질로 이미 연구 결과에서 입증되고 있기 때문에 미국 산업위생 전문가협회에서는 이 물질의 관리 규제를 더욱 강화하기 위하여 1984년도에 공기중 노출기준을 50ppm에서 5ppm으로 조정하였으며, 우리나라 역시 노출기준(노동부, 1998)을 5ppm으로 제시하고 있다.

유기용제 취급 사업장에 대한 정확한 작업환경측정과 유기용제 중독진단시 해당물질에 노출된 근로자 선정을 위해서는 산업현장에서 사용중인 신나의 구성성분과 조성비에 관한 사전정보가 무엇보다도 중요하다. 그러나 대부분의 유기용제 제조회사에서는 유기용제의 성분과 함유량 표시의 의무를 법적으로 명기하고 있으나 제품의 노하우 때문에 기업의 비밀로 하고 있는 것이 현실이다.

근래에 국내에서는 ethylene glycol ether의 사용이 증가하고 있으나(통계청, 1995) 산업현장에서 사용중인 신나중 ethylene glycol ether 구성성분 자료 및 작업적 노출평가기인 환경모니터링과 생물학적 모니터

링에 관한 정보자료가 매우 미흡한 상태이다.

이런 점을 감안하여 본 연구는 산업현장에서 직접 신나를 취급하는 사업장의 작업공정을 대상으로 사용 신나중 ethylene glycol ether 및 주요 유기용제의 구성성분을 파악하고 ethylene glycol ether 노출 근로자를 대상으로 공기중 EEA농도와 요중 대사산물인 ethoxyacetic acid(EAA) 농도 수준 파악과 두 변수간의 연관성을 검토하고자 조사를 실시하였다.

II. 조사대상 및 방법

1. 조사대상

서울·경기지역에 소재한 전자제품업체, 자동차 정비업, 가구제조업체, 인쇄업체, 금속제품업체, 자동차제조업체, 페인트제조업체, 접착제 제조업체 등에서 주로 분무도장 작업, 페인트 원료 배합, 옴셀인쇄 및 스크린 인쇄작업을 하는 사업장의 작업공정 34개소를 대상으로 현장에서 사용중인 신나 80개를 수거하여 신나중 유기용제의 구성성분 및 성분함량 분석에 이용하였다.

또한 신나중 ethylene glycol ether가 검출되었던 사업장의 근로자를 대상으로 공기중 EEA 농도 분포와 근로자의 요중 EEA농도를 파악하고자 EEA에 노출된 남성근로자 98명을 노출군, 비노출된 사무직 남성근로자 85명을 비노출 대조군으로 선정하였다.

2. 연구방법

1) 신나의 성분 분석

각 사업장에서 수집한 신나 80개 시료를 이황화탄소로 적절하게 희석하여 가스크로마토그래피(Gas-chromatography-Flame Ionization Detector, GCFID, Varian)를 이용하여 정성 정량 분석을 실시하였다. 인접 피크들 사이의 분리정도를 나타내는 척도인 분해능을 고려한 최적의 조건을 얻기 위해 분리관의

Table 1. Systems and operating condition of gas chromatography

Variable	Condition
Gas chromatography Hewlett Packard 5890 II	Column : HP-FFAP Capillary Column(0.3 μ m \times 50m)
	Injection Mode : Split(100:1)
	Injector Temperature : 220 $^{\circ}$ C
	Dector Temperature : 270 $^{\circ}$ C
	Column Temperature : 35 $^{\circ}$ C 6min, 17 $^{\circ}$ C/min Programming to 120 $^{\circ}$ C 5 min
	Column : 2m \times 1/8 inch SS, 10% FFAP on 80/100 mesh Chromosorb W-AW
Varian 3700	Injector Temperature : 230 $^{\circ}$ C
	Dector Temperature : 270 $^{\circ}$ C
	Oven Temperature : 50 $^{\circ}$ C 9min, 10 $^{\circ}$ C/min Programming to 155 $^{\circ}$ C 3 min

유량과 이황화탄소의 회석을 및 liquid support의 양을 각각 달리하여 각각의 조건에서의 크로마토그램을 얻어 최적의 조건을 찾았으며 또한 Oven Temperature에 변화를 주어 다음과 같은 최적의 분리 조건을 찾았다<Table 1>.

위의 분리 조건에서 신나 시료와 안료가 혼합된 신나시료는 원심분리 시킨후 상등액 일정량을 취하여 이황화탄소로 회석한 후 크로마토그래피의 주입구에 주입하여 크로마토그램을 얻었다. 시료중의 유기 용제의 성분들이 파악되면 이 성분들로 구성된 혼합 표준용액으로 얻어진 표준검량선으로 정량하였다.

2) 작업장 공기중 2-ethoxyethyl acetate 농도 측정
미국 국립산업안전보건 연구원(National Institute for Occupational Safety and Health, NIOSH, 1994)에서 추천한 공정시험법(Method No. 1403)을 적용하였다. 노출 근로자에게 개인 시료 포집기(Gilian Model 513A, U.S.A)를 사용하여 근로자의 호흡기 영역에 활성탄관(100mg/50mg)을 부착하여 유속 0.01~0.05 l/min의 유량으로 공기중 유기용제를 흡착

시킨 후 5%의 methanol이 혼합된 dichloromethane 용액으로 탈착하여 가스크로마토그래피(Hewlett Packard, model 5890, U.S.A)로 분석하였고, 탈착율은 평균 96.1%(88.7~108.8%)이었다. 다음은 G.C의 분석 조건이다.

Column : HP-FFAP Capillary Column(0.33 μ m \times 50m)
Column Temperature Programming : 35 $^{\circ}$ C 6min,
17 $^{\circ}$ C/min to 120 $^{\circ}$ C 5min
Injection Mode : Split (100:1)
Injector Temperature : 220 $^{\circ}$ C
Detector Temperature : 270 $^{\circ}$ C
Flow rate : N₂ (30ml/min), Air (300ml/min)

3) 요중 ethoxyacetic acid 농도 측정
질산으로 세척된 250ml polyethylene bottle과 10 ml urine cup에 작업주일이 끝난 작업종료후에 채취한 근로자의 요를 -10 $^{\circ}$ C 이하의 냉동실에 보관하였다. 냉동보관된 요를 분석시 36.5 $^{\circ}$ C에서 녹인 후 Sakai 등(1993년)의 분석방법에 의해 분석하였다. 요

2ml을 원심분리관에 취하고 내부 표준용액인 2-furoic acid solution (0.5g/l)을 넣고 이 용액에 (1:19) HCl을 첨가해 산성화 시킨후 디클로메탄과 이소프로필알콜 혼합액(2:1, v/v)으로 ethoxyacetic acid를 추출하여 원심 분리하여 하층액 1ml을 1.5ml vial에 취한 후 trimethylsilyldiazomethane으로 유도체화 시켰다. 에스테르화된 용액을 flame ionization detector가 장착된 GC(GC-FID, Varian, U.S.A)로 분석하였으며 10-500µg/ml의 농도 범위에서의 평균 회수율은 89.6%(78~102%)이었으며 검출한계는 0.071mg/l 이었다.

다음은 G.C의 분석 조건이다.

Column : 2m × 1/8 inch SS, 10% Carbowax
20M on 80/100 mesh Chromosorb W-AW

Column Temperature Programming :

50°C 9min, 10°C/min to 150°C 3min

Injector Temperature : 220°C

Detector Temperature : 270°C

Flow rate : N₂ (30ml/min), Air (300ml/min)

Injection volume : 2µl

4) 요중 크레아티닌 측정

요중 EAA 측정치를 요중 크레아티닌으로 보정하기 위하여 요중 크레아티닌 측정은 Ogata 와 Taguchi(1987b)의 분석방법을 이용하였다.

이때 HPLC의 조건은 다음과 같다.

Column : φ4.6mm × 150mm, SS

Support : TSKgel ODS 80Tm, 5µm

Mobile phase : {20 mM KH₂PO₄(pH 3.5) +
3mM 1-Decanesulfonic acid, sodium salt}

/Acetonitrile = 80/20

Detector : UV 225nm

Flow rate : 1.0ml/min

Pressure : 120 kg/cm²

Column Temperature : 36°C

또한 동시에 대상자의 요비중을 측정하여 농도 표시는 mg/l 로 표시하였다.

5) 통계분석

모든 자료에 관한 통계분석은 윈도우용 SPSS 버전 8.0 프로그램을 이용하였다. 노출군과 비노출군에 있어서 요중 EAA 농도와 공기중 EEA 측정치의 정규성 분포를 검정한 결과 대수정규분포를 하여 측정치들을 기하평균과 기하표준편차, 범위 등으로 나타냈다. 이들 결과의 유의성 검증은 t-test, ANOVA-test 방법을 적용하였고 요중 EAA 농도와 공기중 EEA 농도 등 제 변수간의 관련성은 상관계수(r)를 산출하였다.

III. 조사성적 및 고찰

조사대상 8개 업종의 산업현장에서 도장작업, 인쇄작업, 페인트 배합, 접착제 제조작업을 하는 34개 작업공정에서 사용되고 있는 신나 80개를 수거하여 구성 성분을 분석하여 얻는 결과는 <Table 2>와 <Table 3>과 같다. 즉 총 신나 80개중 검출된 총 유기용제 검출수는 334개로 신나당 평균 4.2개가 검출되었다. 작업공정별 신나중 검출된 유기용제수는 가구제조업의 도장 작업에서 평균 6.8개로 가장 많았으며, 자동차 제조의 분무도장 작업에서 6.3개, 금속도장, 자동차수리업의 분무도장에서 각각 4.8, 4.3개 순이었고, 전자제품 도장 작업에서 2.5개로 가장 낮았다.

유기용제 범주별 신나중 검출된 유기용제수는 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 스틸렌 등의 방향족 탄화수소 화합물이 총 검출수 334개중 104개(31.1%)로 가장 많았고, 다음은 EEA, methoxyethanol과 같은 ethylene glycol ethers 계통이 90개(26.9%), n-hexane, octane 등의 alkane 계통이 44개(13.2%) 순이었으며, trichloroethylene, trichloroethane 등의 할로겐화 탄화수소는 13개(3.9%)로 가장 낮았다.

유기용제의 신나중 노출기준(ACGIH, 1998) 50ppm미만인 유기용제가 검출된 신나의 수는

Table 2. Number of organic solvent detected in thinners by industrial operation

Operation	No. of plants	No. of thinners	No. of organic solvent detected	No. of organic solvent per thinner
Electronic painting	5	17	42	2.5
Car repair spray	4	4	17	4.3
Furniture spray	3	4	27	6.8
Printing	5	7	26	3.7
Metal painting	8	9	43	4.8
Automobile spray	2	16	100	6.3
Paint mixing	4	18	64	3.6
Adhesive	3	5	15	3.0
Total	34	80	334	4.2

Table 3. Number of organic solvent detected in thinners by component category

Operation	Subtotal	No. of organic solvent						Chlorinated Hydrocarbon
		Glycol ethers	Aromatic	Alkane	Alcohols	Esters	Ketones	
Electronic painting(n=17)	42	9	7	6	-	-	4	1
Car repair spray(n=4)	17	7	6	-	-	-	3	1
Furniture spray(n=4)	27	5	9	3	1	3	5	1
Printing(n=7)	26	6	8	4	2	4	1	1
Metal painting(n=9)	43	9	15	8	1	4	3	3
Automobile spray(n=16)	100	36	36	6	3	8	11	4
Paint mixing(n=18)	64	15	16	9	4	6	8	2
Adhesive(n=5)	15	3	5	4	-	-	3	1
Total	334	90(26.9)	104(31.1)	44(13.2)	19(5.7)	26(7.8)	38(11.4)	13(3.9)

n : Number of thinners

n-Hexane이 총 신나중 44개(55.0%)로 가장 많이 검출되었으며, 다음은 toluene 41개(51.3%), MIBK 17개(21.3%), styrene 11개(13.8%), benzene 8개(10.0%) 순이었다. 유기용제 범주별 신나중 구성 성분의 함량을 분석한 결과 isopropyl alcohol, ethyl alcohol등 alcohol류 등의 구성 성분의 함량은 평균 48.7%(23-98%)로 가장 높았고, toluene, xylene등의 방향족 탄화수소와 methyl ethyl ketone, methylisobutyl ketone등의 Ketone류, TCE, TCA 등의 할로겐화 탄화수소는 각각 약 20%, EE, EEA등

의 ethylene glycol ethers 계통은 18.5%, n-hexane 등의 Alkanes는 10.0%로 가장 낮았다<Table 4>.

Table 4. Content percentage of thinners by type of organics

Type of organics	content %		
	Mean	SD	Range
Aromatic hydrocarbons	20.6	30.8	1-97.3
Alkane	10.0	12.9	1-62
Alcohols	48.7	32.0	23-98
Ketones	20.7	30.8	2-98
Esters	10.8	20.6	2-99
Glycol ethers	18.5	27.3	1-98
Halogenated hydrocarbons	20.6	15.2	6-56

SD : Standard Deviation

작업공정별 유기용제 종류별 신나의 검출율은 benzene이 금속도장, 접착제 제조 등에서 각각 20% 이상 검출되었고, toluene은 가구제품 도장작업에서 100%로 가장 높았고 페인트 배합작업에서 22.2%로 가장 낮았다. styrene은 자동차제조 분무도장에서 31.3%, n-hexane은 가구제품 도장에서 100%, MIBK는 자동차 수리의 분무도장에서 50%, C-Hexanane은 자동차제조 분무도장에서 25.0%, methylene chloride는 페인트 배합공정에서 22.2%, dimethylformamide는 자동차 수리 및 가구제품의 분무 도장 공정에서 각각 25%로 가장 높았다<Table 5>.

1990년도에 도장 작업장에서 사용된 신나 중 업종별 성분 검출수와 유기용제별 검출율을 조사한 결과에서 평균 성분검출수는 3개이었고, 총 검출된 51개 유기용제중 방향족 탄화수소가 27개(52.9%), 케톤류가 31.4%로 나타나(김광종, 1991년), 본 조사의 평균 검출수 4.2보다는 낮은 결과를 보였으나 방향족 탄화수소와 케톤류의 검출율은 보다 높게 나타났다. 또한 용도별 신나 108개에 대한 성분 검출결과 평균성분 검출수가 5.3개이었고, 방향족 탄화수소 검출율이 65.7%인 백남원 등(1998)의 결과보다는 다소 낮았다.

이러한 근소한 차이는 제품의 종류에 따른 신나 사용의 용도나 직접 현장에서 사용한 구성성분이나 조성비율의 차이에 의한 것으로 생각된다.

또한 본 결과에서 인체에 백혈병, 다발성 골수암 등을 유발시키는 벤젠이 신나중 10%가 검출되었고 백남원 등(1998)에서도 7.4%가 검출되어 신나 제조 과정에서 부터의 근원적인 관리가 요망된다.

근래에 ethylene glycol ethers 화합물이 친수성 및 지방 친화성의 특성을 가지고 있어 여러 산업장에서 널리 사용되고 있으나 인체에서 혈액학적 장애, 생식기 계통의 장애가 보고되면서 이에 대한 직업병 예방관리에 관심이 고조되고 있다. 따라서 산업현장에서 근원적인 발생 원인을 규명하기 위해서는 사용 중인 신나중 ethylene glycol ethers 화합물의 구성성분의 파악이 무엇보다도 선행 과제이다.

각 업종의 작업공정에서 사용되는 신나 80개를 수거하여 ethylene glycol ethers 성분을 분석한 결과 ethoxyethyl acetate(EEA)의 검출율은 37.5%(30개)로 가장 높았고, ethoxyethanol(EE) 33.8%(27개), butoxyethanol(BE) 23.8%(19개) 순이었고 methoxy ethanol(ME)은 2.5%(2개)로 가장 낮았다.

Table 5. Number of thinners by component of lower than 50ppm threshold limit value except ethylene glycol ethers

Operation	No. of Thinners	No. of organic solvent							
		Benzene (0.5ppm)	Toluene (50ppm)	Styrene (20ppm)	n-Hexane (50ppm)	MIBK (50ppm)	C-Hexanane (25ppm)	Methylene chloride (50ppm)	Dimethylformamide
Electronic painting	17	3(17.6)	4(17.6)	-	11 (64.7)	2(11.8)	1(5.9)	-	1(5.9)
Car repair spray	47	-	2(50.0)	-	1 (25.0)	2(50.0)	-	-	1(25.0)
Furniture spray	4	-	4(100.0)	1(25.0)	4(100.0)	1(25.0)	-	-	1(25.0)
Printing	7	-	2(28.6)	2(28.6)	4 (57.1)	-	-	1(14.3)	-
Metal printing	9	2(22.2)	7(77.3)	-	5 (55.6)	2(22.2)	1(11.1)	1(11.1)	1(11.1)
Automobile spray	16	-	15(93.3)	5(31.3)	6 (37.5)	5(31.3)	4(25.0)	-	-
Paint mixing	18	2(11.1)	4(22.2)	3(16.7)	99 (50.0)	5(27.8)	1(5.6)	4(22.2)	-
Adhesive	5	1(20.0)	3(60.0)	-	4 (80.0)	-	-	-	-
Total	80	8(10.0)	41(51.3)	11(13.8)	44(55.0)	17(21.3)	7(8.8)	6(7.5)	4(5.0)

작업공정별 ethylene glycol ethers의 성분 검출
신나수에서 자동차 정비업의 분무 도장공정에서
EEA는 100%(4개) 검출되었고, 자동차 제조 도장공
정 81.3%(13개), 가구제조 도장공정 50.0%(2개) 순이
었으며, 페인트 제조의 배합공정은 16.7%(3개)로 가
장 낮았다.

ethoxyethanol의 검출율은 자동차제조 도장공정
에서 56.3%(9개)로 가장 높았고, 가구제조도장
50.0%(2개), 페인트제조와 배합공정과 금속도장에서
각각 44.4%이었으며 전자제품 도장공정은 11.8%(2
개)로 가장 낮았다.

butoxyethanol 검출율은 자동차수리의 도장공정
에서 75.0%(3개)로 가장 높았고, 금속도장 33.3%,
자동차 제조의 도장공정 31.3% 순이었으며, 페인트
제조와 배합공정은 16.7%(3개)로 가장 낮았다.
butoxyethyl acetate(BEA)의 검출율은 자동차 제조
의 도장공정에서 50.0%(8개)로 가장 높았다<Table 6>.

Table 6. Number of thinners by Component of
ethylene glycol ethers

Operation	No. of thinners	No. of thinners				
		ME	EE	EEA	BE	BEA
Electronic painting	17	1(5.9)	2(11.8)	3(17.6)	3(17.6)	-
Car repair spray	4	-	-	4(100.0)	3(75.0)	-
Furniture spray	4	-	2(50.0)	2(50.0)	1(25.0)	-
Printing	7	-	2(28.6)	2(28.6)	-	2(28.6)
Metal painting	9	-	4(44.4)	2(22.2)	3(33.3)	-
Automobile spray	16	1(6.3)	9(56.3)	13(81.3)	5(31.3)	8(50.0)
Paint mixing	18	-	8(44.4)	3(16.7)	3(16.7)	1(5.6)
Adhesive	5	-	-	1(20.0)	1(20.0)	1(20.0)
Total	80(100.0)	2(2.5)	27(33.8)	30(37.5)	19(23.8)	12(15.0)

작업공정별 신나중 EE와 EEA의 구성성분의 함량
은 페인트 배합공정에서 EE가 평균 43.6%(1.7~
98.1%)로 가장 높았으며, EEA는 인쇄작업공정에서
55.6%로 가장 높았다. BE는 전자제품 도장공정에서
평균 68.0%로 가장 높았으며, 다음은 페인트 배합공
정에서 39.6% 이었다<Table 7>, <Table 8>.

전국에서 사용한 일부 신나중 구성성분의 연구
결과에서 ethylene glycol ethers의 함량은 8~76%이
었음을 보고 하였으며(백남원, 1998), Winder와 NG

(1995)은 4.7~35%이었음을 보고하여 본 결과의 1~
98%와는 큰 차이가 있었다.

Table 7. Content percentage of ethoxyethanol(EE) and
its acetate(EEA) in thinners

Operation	Content %					
	EE			EEA		
	n	Mean	Range	n	Mean	Range
Electronic painting	2	33.0	1.0, 64.9	3	34.6(52.1)	4.0~94.8
Car repair spray	-	-	-	4	7.4(4.0)	3.4~13.0
Furniture spray	2	10.7	2.0, 19.4	2	10.4	1.0~19.9
Printing	2	24.9	10.1, 39.6	2	55.6	45.4~65.8
Metal painting	4	2.4(1.6)	1.0~4.0	2	3.2	1.5, 4.9
Automobile spray	9	9.4(7.0)	1.0~16.7	13	16.5(13.2)	1.0~46.4
Paint mixing	8	43.6(43.8)	1.7~98.1	3	29.6(41.8)	3.3~77.8
Adhesive	-	-	-	1	93.1	93.1
Total	27	21.5(30.2)	1.0~98.1	30	19.8(24.2)	1.0~94.8

Table 8. Content percentage of butoxyethanol

Operation	Content %		
	n	Mean	Range
Electronic painting	3	68.0(47.8)	13~98.0
Car repair spray	3	10.2(7.8)	4.1~19.0
Furniture spray	1	-	17.0
Printing	-	-	-
Metal painting	3	19.9(16.0)	7.6~38.0
Automobile spray	5	9.7(14.1)	2.6~35.0
Paint mixing	3	39.6(52.3)	9.0~98.0
Adhesive	-	-	5.7
Total	19	26.3(33.4)	2.6~98.0

() : Standard Deviation

상기한 결과의 비교에서 범위로 표시하면 성분 함
량 정도의 비교가 곤란하기 때문에 평균치로 나타내
거나 ethylene glycol ethers의 각 화합물질별 평균함
량 등을 표시함이 바람직하다 하겠다. 총 80개 신나
중 EE의 평균성분 함량은 21.5%(1.0~98.1%)이었고
EEA는 19.8%(1.0~94.8%), BE는 26.3%(2.6~98.0%)
로 나타났다.

일반적으로 페인트와 도포작업에 ethylene glycol
ethers가 제품에 10%이하 함유되어 있지만 중요한
기능을 제공하며 특히 항공기와 정전기 도장과 같은
특별한 제품에는 18~35% ethylene glycol ethers가
함유되어 있다(NIOSH, 1991).

직업적으로 EEA에 노출된 근로자의 호흡기 위치에서 측정된 각 업종의 작업공정별 공기중 EEA 농도는 전자제품 업종의 분무도장공정에서 기하평균 2.88ppm (0.01~15.1ppm)으로 가장 높았으며 5명의 근로자중 노출기준 5ppm(노동부, 1998) 이상을 초과한 근로자 수는 2명(40%)이었고, 오펜인쇄, 스크린인쇄, 자동차정비업의 분무도장은 기하평균 약 0.8ppm으로 유사한 농도를 나타냈다.

전 조사대상 근로자의 호흡기 위치의 공기중 EEA 농도의 기하평균은 0.72ppm (0.01~18.9ppm)이었고 총 근로자 중 7명 (10.6%)이 노출기준을 초과하였다 <Table 9>.

Table 9. 2-ethoxyethyl acetate(EEA) exposure concentration in various operation

Operation	No. of workers	EEA in air(ppm)			Case of exceeded TLV(5ppm)(%)
		GM	GSD	Range	
Electronic painting	5	2.88	1.38	0.01~15.1	2(40.0)
Car repair spray	23	0.80	0.35	0.60~2.20	-
Offset print	7	0.82	0.25	0.60~1.26	-
Screen print	5	0.81	0.33	0.64~1.40	-
Automobile spray	14	0.63	2.79	0.01~18.9	5(35.7)
Paint mixing filling	12	0.33	0.84	0.16~1.51	-
Total	66	0.72	1.35	0.01~18.9	7(10.6)

* : P<0.05

GM(GSD): Geometric mean(Geometric Standard Deviation)

Veulemans등(1987b)은 제지 및 포장인쇄업체의 인쇄작업자, 자동차와 가구제품의 도장 작업자, 자동차 수리업체의 도장작업자를 대상으로 공기중 EEA 농도를 측정된 결과 인쇄작업에서 기하평균 3ppm, 도장작업 1.8ppm, 자동차수리 도장작업 1.6ppm이었고, EEA 농도의 측정결과 약 25%은 노출기준 (ACGIH, 1984)을 초과하였음을 보고 하여 본 결과의 노출기준 초과율 10.6%보다 높게 나타났음은 물론 평균 공기중 농도 역시 높게 나타났다.

Sakai 등(1993)은 전자부품조립의 도장작업자를 대상으로 공기중 EEA 농도의 평균농도 1.7ppm(0.2~4.2ppm)를 제시하였고 Söhnlein등(1993)은 니스 생산 근로자 12명의 공기중 EEA 농도가 평균

0.5ppm(<0.1~3.7ppm)임을 보고하여 이들 결과들은 본 결과보다 다소 낮은 수치를 보였다.

이상의 결과에서 신나중 EEA의 성분함량이 높은 작업공정에서 비교적 높은 공기중 EEA 농도를 보였으며 작업환경 측정전에 원재료의 구성성분과 성분함량에 관한 정보가 중요하다는 것을 잘 입증해 주고 있다.

EEA는 물리 화학적으로 친수성 및 지방 친화성의 특성을 가지고 있기 때문에 페인트, 프린트, 세척제 등 각종 산업에서 다양하게 사용되고 있다.

그러나 EEA는 실험동물과 인체에서 정자독성, 최기성, 혈액학적 독성 등을 유발시키며 인체에서 고농도의 만성 노출시에는 간, 신장, 폐의 장애를 유발시킨다(WHO, 1985). 따라서 직업적으로 EEA에 노출된 근로자의 건강보호를 위해서는 체내에 흡수된 EEA의 총 노출량을 반영하는 생물학적 모니터링으로서 요중 EAA를 측정하여 인체의 건강 위해성 평가의 지표로 근래에 이용되고 있다.

EEA의 생물학적 모니터링으로서 요중 EAA의 분석방법에는 Smallwood등(1984), Groeseneken등(1986, 1989)의 방법이 있으나 이들의 분석방법은 실험조작이 복잡하고 시간 소모가 많기 때문에 1993년에 Sakai등이 시험조작이 간단하고 빠른 분석을 개발하여 본 분석방법에 이를 적용하였다.

EEA '노출 근로자의 요중 EAA농도의 기하평균은 1.61 mg/g creatinine(0.07~134.3 mg/g creatinine)으로 비노출군의 0.46 mg/g creatinine보다는 3.5 배 높았으며, 요비중으로 보정한 요중 EAA농도에서도 역시 비노출군보다 현저하게 높았다<Table 10>.

EEA 노출 근로자중에서 미국의 ACGIH(1998)의 생물학적 노출기준인 100mg/g creatinine 이상자는 2명으로 나타났다.

작업공정별 요중 EAA 농도는 인쇄업의 오펜인쇄 작업자와 전자제품 도장작업자에서 기하평균 2.8mg/g creatinine으로 가장 높았고 페인트 제조의 배합작업자는 0.94 mg/g creatinine으로 가장 낮았다<Table 11>.

Table 10. Urinary Ethoxyacetic acid in exposed and non-exposed group

Operation	Exposed(n=98)			Non-exposed(n=85)		
	GM	GSD	Range	GM	GSD	Range
Ethoxyacetic acid in urine(mg/ℓ) ⁺	2.05 *	1.61	0.08~75.9	0.50	1.01	0~5.63
Ethoxyacetic acid in urine(mg/g creatinine)	1.61	1.63	0.07~134.3	0.46	1.10	0~5.31

* : P<0.05

+ : Adjusted values with specific gravity of urine

Table 11. Urinary Ethoxyacetic acid in exposed group in various operation

Operation	No. of workers	EAA in urine(mg/g creatinine)		
		GM	GSD	Range
Electronic painting	5	2.78	2.44	0.42~49.4
Car repair spray	14	2.26	1.80	0.18~73.0
Offset print	6	2.80	1.65	0.45~31.2
Screen print	5	1.12	2.76	0.07~23.1
Automobile spray	50	1.64	1.59	0.17~134.3
Paint mixing	18	0.94	0.94	0.23~7.03
Total	98	1.61	1.63	0.07~134.3

Not Significant

Veulemans 등(1987a)은 공기중 EEA농도가 약 3.9ppm에 노출된 실크 스크린 인쇄작업 여성 근로자 5명을 대상으로 요중 EAA를 측정된 결과 평균 105.7 mg/g creatinine를 제시하였고 Söhnlein 등(1993)은 니스를 생산하는 작업자의 공기중 EEA농도는 2.5ppm를 제시하였고 작업종료후에 이들의 요중 EAA 농도는 평균 53.8mg/ℓ이었음을 보고 하였다. 또한 Sakai 등(1993)은 전자 부품조립 도장 작업자의 공기중 EEA농도가 평균 1.7ppm인 환경에 노출된 경우 이들의 요중 EAA는 평균 10.7 mg/g creatinine로 나타나 본 결과 보다는 높은 요중 EAA 농도를 보였다.

이와 같은 결과의 차이는 작업공정별 공기중 EEA 농도, 사용되는 유기용제 중 EEA의 구성 성분

및 성분 함량의 차이, 작업자가 작업중 직접 이들 물질에 대한 피부접촉 여부, 1일 작업시간중 짧은 노출 회수 및 노출시간, EEA 노출감소를 위한 작업환경 관리 등에 기인된 요인이라 생각된다.

한편 작업현장에서 사용된 신나성분중 EEA함유량과 동일 작업장의 공기중 EEA농도, 동일 작업장에서 근무한 근로자 66명의 요중 EAA 농도간의 상관관계를 분석한 결과 공기중 EEA농도와 요중 EAA농도 간에는 상관계수 0.90(P<0.05)로 높은 상관성을 보였으며 신나중 EEA함유량과 공기중 EEA농도간 상관계수는 0.50(P<0.05)으로 비교적 높은 상관성을 보였으나 통계적인 유의성은 없었다.

공기중 EEA 농도의 단독 측정은 저농도 노출평가에 충분치 않으므로 동시에 요중 EAA 측정과 같

은 생물학적 모니터링 실시는 조기 직업병 예방대책에 도움이 될 수 있다

Table 12. Correlation coefficient matrix of selected study variables

	EEA%	EEA in air	EAA in urine
EEA%	1.000		
EEA in air	0.500	1.000	
EAA in urine	0.100	0.900*	10.000

* P<0.05 by Spearman's rho correlation

+ : content(%) of EEA in thinners

IV. 결 론

본 연구는 각 업종의 도장작업자, 페인트 원료배합 근로자, 인쇄작업자들을 대상으로 이들이 산업현장에서 사용한 신나 80개를 수거하여 신나중 구성성분 및 성분함량을 분석하였고, 신나중 ethylene glycol ethers 계통이 검출된 근로자를 대상으로 공기중 Ethoxyethyl acetate(EEA) 농도와 이들의 요중 Ethoxyacetic acid (EEA) 농도를 측정하여 이들간의 상관성을 검토하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 산업현장에서 사용된 신나 총 80개중 평균 유기용제 검출수는 4.2개이었고, 가구제조업의 도장작업에서 평균 유기용제 검출수는 6.8개로 가장 높았다.
2. 유기용제 범주별 검출된 유기용제수는 방향족 탄화수소가 총 검출수 334개 중 104개(31.1%)로 가장 많았고, 다음은 ethylene glycol ethers가 90개(26.9%) 이었다.
3. 노출기준 50ppm미만인 유기용제중 n-hexane이 총 신나중 44개(55.1%)에서 검출되어 가장 높았으며, benzene은 금속도장, 접착제 제조작업에서 각각 20%이상 검출되었다.
4. 총 신나 80개중 ethylene glycol ethers 계통에서 ethoxyethyl acetate의 검출율은 37.5%(30개)로 가장 높았고, ethoxyethanol 33.8%(27개), butox-

yethanol 23.8%(19개), methoxyethanol 2.5%(2개) 순이었다.

5. 자동차 정비의 분무도장공정에서 ethoxyethyl acetate는 100%(4개) 검출되어 가장 높았고 페인트 제조의 배합공정에서는 16.7%(3개)로 가장 낮았다.

6. 신나중 ethylene glycol ethers 계통의 성분함량은 평균 18.5%이었고 ethoxyethyl acetate는 접착제 신나중 성분함량이 93.1%로 가장 높았다.

7. 공기중 EEA 농도는 전자제품의 도장작업에서 기하평균 2.88ppm(0.01~15.1ppm)으로 가장 높았고, 총 대상근로자중 노출기준(5ppm)초과율은 10.6% (7명) 이었다.

8. EEA 노출근로자의 요중 EAA 농도의 기하평균은 1.61 mg/g creatinine으로 비노출군보다 약 3.5배 높았으며, 읍셋 인쇄작업자와 전자제품 도장작업자에서 각각 기하평균 2.8 mg/g creatinine으로 가장 높았다.

9. 요중 EAA농도와 공기중 EEA 농도간의 상관계수는 (r=0.90, p<0.05) 가장 높았다.

이상의 결과에서 유기용제 취급 산업현장에 근무한 근로자의 직업적 노출평가를 위한 환경모니터링과 생물학적 모니터링을 실시할 경우 사용원료의 구성성분 및 성분함량에 관한 사전 정보자료 파악이 중요하며 인체 노출 평가에서는 공기중 유기용제 농도의 측정과 동시에 체내 흡수량을 반영하는 생물학적 모니터링의 실시가 근로자 건강보호에 중요한 예방지표가 된다.

REFERENCES

- 김광종, 박원, 김정철: 도장작업장 복합 유기용제 농도분석에 관한 조사연구, 산업위생학회지, 1991;1:8-15.
- 노동부: 유해물질의 허용농도, 서울: 노동부, 1998.
- 백남원, 윤충식, 조경이, 정희명: 우리나라에서 사용되는 일부 신나의 구성성분에 관한 연구, 산업위생학회지, 1998;8:105-114.

통계청: 산업생산연보, 통계청, 1995.

American Industrial Governmental Industrial Hygienist(ACGIH): 1998 TLVS and BEIS, ACGIH, 1998.

American Industrial Governmental Industrial Hygienist(ACGIH): Threshold Limit Values(TLVs) for chemical substances and physical agents(1984), ACGIH, Cincinnati, 1994.

Correa A, Gray RH, Cohen R, Rothman N, Shoh F, Seacat H, Corn M: Ethylene glycol ethers and risks of spontaneous abortion and subfertility. *Am J Epidemiol* 1996; 143:707-717.

Eskenazi B, Gold EB, Lasley BL, Samuels SJ, Hammond SK, Wight S, O'Neill RM, Hires CJ, Schenker MB: Prospective monitoring of early fetal loss and clinical spontaneous abortion among female semiconductor workers. *AM J Ind Med* 1995a;28:883-846.

Groeseneken D, Veulemans H, Masschelein R, Vlem EV: Comparative urinary excretion of ethoxyacetic acid in man and rat single low doses of ethylene glycol monoethyl ether. *Toxicology Letters* 1988;41:57-68.

Groeseneken D, Vlem EV, Veulemans H, Masschelein R: Gas chromatographic determination of methoxyacetic and ethoxyacetic acid in urine. *BR J Ind Med* 1986;43:62-65.

National Institute for occupational Safety and Health: Criteria for recommended standard, CDC, USA, 1991:22-24.

NIOSH: Manual of analytical methods. 3rd Ed, Method No.1450. 1994(GC, FID).

Occupational Safety and Health Administration: Occupational exposure to benzene *Fed Reg* 1987;52(176):34460-34578.

Ogata M, Taguchi T: Simultaneous determination of urinary creatinine and metabolites of aromatic organic solvents by automated high performance liquid chromatography. *Ind Health* 1987b ;25:103-112.

Ohi G, Wegmann DH: Transcutaneous ethylene glycol monomethyl ether poisoning in the work setting. *J Occup Med* 1978;20:675-676.

Oudiz D, Zenick H: In Vivo and in Vitro evaluations of spermatotoxicity induced by 2-ethoxyethanol treatment. *Toxicol Appl Pharmacol* 1986;84: 576-583.

Ratcliffe JM, Schrader SM, Clapp DE, Halperin WE, Turner TW, Hornung RW: Semen quality in workers exposed to 2-ethoxyethanol. *Br J Ind Med* 1989;46:399-406.

Sakai T, Araki T, Masuyama Y: Determination of urinary alkoxyacetic acids by a rapid and simple method for biological monitoring of worker exposed to glycol ethers and their acetates. *Int Arch Occup Environ Health* 1993;64:495-498.

Schenker MB, Gold EB, Beaumont JJ, Eskenze B, Hammond SK, Lasley BL, McCurdy SA, Samuels SJ, Saiki CL, Swan SH: Association of Spontaneous abortion and other reproductive effects with work in the semiconductor industry. *AM J Ind Med* 1995;28:639-659.

Smallwood AW, DeBord KE, Lowry LK: Analyses of ethylene glycol monoalkyl ethers and their proposed metabolites in blood and urine. *Environ Health Perspect* 1984;57:249-253.

Swan SH, Beaumont JJ, Hammond SK, VonBehren J, Green RS, Hallock MF, Workie SR, Hires CJ, Schenker MB: Historical Cohort study of spontaneous abortion among fabrication workers in the semiconductor health study: agent-level anal-

ysis. *Am J Ind Med* 1995;28:751-769.

Söhnlein B, Letzel S, Weltle D, Uüdiger HW, Angerer J: Occupational chronic exposure to organic solvents. *Int Arch Occup Environ Health* 1993;64:479-484.

Veulemans H, Groeseneken D, Masschelein R, Van Vlem E: Survey of ethylene glycol ether exposures in Belgian industries and workshops. *Am Ind Hyg Asso J* 1987b;48(8):671-676.

Veulemans H, Groeseneken D, Mosschelein R, Van Vlem e: Field study of the urinary excretion of ethoxyacetic acid during repeated daily exposure to the ethylethe of ethylene glycol and the ethylether of ethylene glycol acetate. *Scand J Work Environ Health* 1987a;13:239-242.

Welch LS, Plotkin E, Schrader S: Indirect fertility analysis in printers exposed to ethylene glycol ethers: sensitivity and specificity. *Am J Ind Med* 1991;20:229-240.

Welch LS, Schrader SM, Turner TW, Cullen MR: Effects of exposure to ethylene glycol ethers on shipyard painters: II. male reproduction. *Am J Ind Med* 1988;14:509-526.

Winder C, NG SK: The problem of variable ingredients and concentration in solvent thinners. *Am Ind Hyg Asso J* 1995;56:1225-1228.

World Health Organization: Environmental health criteria 115. 2-methoxyethanol,

2-ethoxyethanol, and their acetate. WHO, Geneva, 1990