

## 조선업의 도장 작업시 취급하는 도료중 유해물질 성분에 관한 연구

인제대학교 산업안전보건학과<sup>†</sup>, 산업안전보건연구원\*

신용철<sup>†</sup> · 이광용\*

### -Abstract-

### Chemical Composition of Painting Materials used in Some Korean Shipyards

Yong Chul Shin<sup>†</sup>, Gwang Yong Yi\*

*Dept. of Occupational Health and safety, Inje University<sup>†</sup> Industrial Safety and Health Research Institute\**

Potential chemical hazards encountered in painting operation of four shipyards and a ship-repair shop were investigated through the material safety data sheets (MSDS). Material safety data sheets (MSDS) for 307 paints, 50 thinners and 34 binders were collected and reviewed. It was shown that various organic solvents such as aromatic hydrocarbons, aliphatic hydrocarbons, ketones, alcohols, glycols, glycol ether acetates and esters were contained in painting materials. Of these solvents, xylene was found in the largest number of painting materials. sixty percent of the thinners contained xylene in the contents of 20-100%. Other most frequently found solvents were 1-methoxypropanol, 1-methoxypropyl acetate, n-butanol, methyl isobutyl ketone, toluene, isopropanol, and n-butyl acetate, etc. Glycol ethers such as 2-methoxyethanol (2-ME), 2-methoxyethyl acetate (2-MEA), 2-ethoxyethanol (2-EE), 2-ethoxyethyl acetate (2-EEA) and 2-butoxyethanol (2-BA) were regarded as having the potential to

† 교신저자

cause adverse reproductive effects, embryotoxic effect and hematotoxic effects, and were found in some epoxy painting materials. Coal tar pitch was included in some paints(13%) where polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs) could be contaminated. Inorganic pigments such as lead chromate and zinc potassium chromate were found in some paints (8%). The epoxy resin based paints, which may contain isocyanates such as toluene diisocyanates and hexamethylene diisocyanates causing potential sensitization and asthma to upper respiratory organ, were mostly used in the shipyards. The constituents in the MSDS were significantly different from the results analyzed using gas chromatography/mass detector: minor constituents or impurities were omitted in many MSDS. In conclusion, xylene was the most frequent organic solvent in painting materials, and glycol ethers, including 2-ME, 2-MEA, 2-EE, 2-EEA and 2-BA, were found some products. Also, painting workers may be exposed to PAHs, lead, chromate, isocyanates, organic tin and other various chemicals. The compositions of chemicals in painting materials were variable significantly, and the hazards were changed. These facts should be considered in environmental monitoring and control of the hazards.

**Key Words** : shipyard, MSDS, paints, thinners, organic solvents chemical composition.

## I. 서 술

조선업은 용단, 용접, 도장(painting), 단조, 전기 도금, 전기시설 설치 및 수리 등 매우 다양한 공정이 있으며, 작업활동은 옥내뿐 만 아니라 옥외에서도 이루어지고 있으므로 노출 유해인자의 종류나 노출 양상이 매우 복잡하다. 조선업의 도장작업은 필수적인 공정으로 도장작업 근로자는 도장 재료에 함유된 다양한 유해물질에 노출될 수 있다(Crally, et al., 1989; Burgess, 1981). 1996년 현재 국내 강선건조 또는 수리업체는 388개소이며 종사자수는 84,932 명으로(한국산업안전공단, 1997) 많은 수의 근로자가 다양한 유해물질에 노출될 가능성이 있다.

도장의 원료로 사용되는 페인트(paint)는 물체의 표면에 도포하여 건조된 피막층을 형성함으로써 그 물체에 보호(방식, 방습, 방청), 색 또는 광택 등의 외관유지, 절연, 전자파 차단, 곰팡이 방지 등의 기능을 부여하는 유동상태의 화학제품을 말하며 여러 산업에서 널리 사용되고 있다. 페인트는 일반적으로 오일유, 수지 등과 같은 전색제 또는 피막형성제(film

forming materials), 착색안료, 방청안료, 내열안료, 체질안료(extender) 등과 같은 안료(pigment), 보조제 및 용제(solvent)로 구성되어 있다. 용제는 수지 등의 페인트 성분을 녹이기 위한 목적으로 제조시에 첨가되어 있거나 페인트를 사용할 때 도장하기에 적합하도록 페인트를 묽게 하기 위한 희석제(thinner)로 사용된다(Burgess, 1981; 한국산업안전공단, 1996; NIOSH, 1984).

용매에 기초한 페인트는 피막 형성제, 용제, 안료 및 보조제로 구성되어 있다. 막형성제로는 천연 및 합성수지, 천연오일, 합성수지, 아마인 기름(linseed oil) 및 유성수지(oleresineous material) 등이 있다. 안료는 색상, 불투명, 내구성 및 내부식성 등의 특성을 부여하고 충전제(filler) 또는 체질안료(extender)의 역할을 한다(Burgess, 1981; NIOSH, 1984). 안료는 미세한 분말 형태로 페인트 중에 분산되는 불용성의 고체물질로 미국에서는 99% 이상이 무기안료 형태이고 이산화티타늄(titanium dioxide)이 총 안료 사용량의 1/3을 차지하고 있다(NIOSH, 1984). 안료는 백색(불투명) 안료, 유색 및 흑색안료, 체질안료

(투명), 기타 금속성 안료로 구분된다. 용제는 피막형성제를 용해시키거나 분산시킴으로써 페인트를 도포하기에 적합한 상태로 유지하는 역할을 한다. 보조제에는 건조제, 살균제(biocide, fungicide), 안정제 및 피막형성 방지제(antiskinning agent) 등이 포함된다(Burgess, 1981; NIOSH, 1984). 이와 같이 페인트에는 매우 다양한 물질이 포함되어 있으며 이 중에는 인체에 특정 질환을 유발할 수 있는 위험을 가진 물질이 포함되어 있을 수 있다. 따라서 도장작업시 이와 같은 유해물질에 노출되는 것은 물론, 납, 크롬 및 아연이 함유된 페인트가 도장되어 있는 철판을 용접하는 작업에서도 페인트로부터 유래된 유해물질에 노출될 수 있다(Burgess, 1981; 한국산업안전공단, 1996).

우리나라 산업장에서의 유기용제 노출실태는 최호춘 등(1997)이 그라비아 인쇄 공정, 김광종 등(1991)이 자동차 도장공정, 금속성 사무기기 도장공정, 목재가구 도장 및 약기도장 공정을 대상으로 보고하였고, 백남원 등(1998)은 페인트 제조업체에서 무작위로 수집한 희석제의 용도별 구성성분과 자동차 및 가구 도장 공정에서 사용되는 희석제의 구성성분에 대해 보고한 바 있다. 그러나 이 연구들에는 조선업종은 대상으로 포함되지 않아 조선업종에서 사용되는 페인트의 성분에 대한 자세한 자료는 없는 실정이다.

페인트의 종류는 매우 다양하며 각 페인트에 함유된 성분도 매우 다양하다. 페인트를 취급하는 업종, 도장의 주요 목적, 제조회사 또는 제품 등, 매우 다양한 요인에 따라 함유성분에 차이가 있으므로 따라서 도장 작업 근로자가 노출되는 유해물질의 종류도 매우 다양하다. 근로자가 노출되는 유해물질의 종류와 노출 양상을 정확하게 파악하는 것은 근로자 직업병 예방을 위한 개선대책수립에 있어 매우 중요하다.

본 연구의 목적은 조선업에서 취급하고 있는 페인트의 특성, 즉 페인트의 종류, 함유성분 등을 파악함으로써 이들 페인트 사용에 따른 근로자가 노출될 수

있는 유해물질과 이에 의한 건강장해를 예측하는 데 있다. 연구결과 얻은 자료는 조선업 도장작업 근로자의 유해물질 노출 특성을 파악하는 것은 물론, 향후 이 업종 근로자에게서 발생할 수 있는 잠재적인 직업병을 예방하기 위한 자료로 활용되리라 본다.

## II. 대상 및 방법

### 1. 연구대상

#### 1) 사업장

연구대상 조선업체를 전체 근로자수에 따라 분류해보면 대형급은 HD 조선소, DW 조선소이고 중형급은 HJ 조선소, MP 조선소 및 DS로 총 5개 조선소이었다. 대체적으로 조선업체에서 취급하는 페인트와 희석제의 종류는 매우 다양하였다. 선주가 직접 특정 제품을 사용하도록 요구하거나 직접 구매를 하는 경우가 많으며 선박의 종류, 계절에 따라 사용하는 제품이 다른 등 취급 제품의 종류나 사용량이 일정하지 않고 시기에 따라 변동이 컸다. 2 개소의 대형조선소(HD 및 DW)는 선박 아니라 다른 중장비도 제조하고 있었으며, 나머지 3개 조선소는 선박을 건조 및 수리하는 업체로서 DS 조선소의 경우 그 규모가 가장 작아 소형 선박도 취급하고 있었다.

#### 2) 조사 대상 페인트, 희석제 및 경화제

제품으로 생산되고 있는 도장 재료는 페인트, 희석제, 경화제 등 크게 3개 종류가 있으며 본 연구에서는 이 3개 재료에 함유되어 있는 성분을 구분하여 조사하였다. 이 연구에서 '도장 재료'란 3개 형태의 제품 모두를 통칭하며 페인트는 피막형성제, 안료 및 보조제 등이 포함되어 있는 제품을 말한다. 특정 페인트 제품에는 제조시 충분한 용제가 첨가되므로 희석제를 첨가하지 않고 경화제(curing agent)만 첨가, 혼합하여 사용하는 경우가 있으나 이 두 재료에 희석제도 첨가하여 사용하는 경우가 일반적이다. 특정

페인트를 제외하고는 대부분의 페인트는 용제성분이 일부 포함된 페이스트(paste) 형태이다.

조사에 포함된 제품의 종류는 취급제품의 수가 방대한 대형조선소의 경우 현재 사용중인 제품과 창고에 보관중인 재고품 중에서 무작위로 일부 선정하였으나, 중소규모 조선소의 경우 MSDS에 기록되어 있는 제품 전체를 대상으로 하였다. 희석제의 경우 제품을 일부 수거하여 그 중에 함유된 유기용제 성분을 분석하였으며 조사당일 현장에서 사용하고 있는 제품과 창고에 보관되어 있었던 재고품을 모두 분석 대상으로 하였다.

도장 재료 제조업체는 IPK, KRC, KSC, HJC, CRK, SCK, BSC, DJI, JKJ, DIL 등 10개소였으나 조사기간 중 현장에서는 IPK, DJI, KRC 사의 제품이 널리 취급되고 있었다. Table 1은 MSDS를 통해 성분을 조사한 페인트, 희석제 및 경화제의 수를 제조회사별로 정리한 것으로 조사대상 페인트, 희석제 및 경화제 제품 수는 각각 307 종, 50 종 및 34 종이였다. 사업장에서 사용되고 있는 MSDS의 정확성 여부를 조사하기 위해 일부 희석제 제품의 경우 gas chromatography/mass detector(GC/MSD)로 성분을 분석하여 MSDS와 비교하였다. Mass detector에서 검출된 각 성분의 total ion abundance 면적의 상대비(%)를 구하여 각 물질들의 대략적인 함량을 파악하였다. 본 연구에서 언급하고 있는 성분의 함량 또는 구성비는 이 값을 말한다.

Table 1. Number of the Surveyed Paints, Thinners and Binder Products by Manufacturer

Manufacturer	Paint	Thinner	Binder
KSC	24	6	7
KRC	87	16	1
DJI	52	6	5
BSC	22	3	4
HJC	3	2	1
IPK	71	5	15
DIL	16		
SCK	16	4	1
JKJ	4	2	
CRK	12	6	
Total	307	50	34

## 2. 방 법

### 1) MSDS 자료 조사

조선업의 도장 작업 근로자가 노출되는 유해인자의 노출 정도는 매우 다양한 요인에 의해 결정된다. 도장 재료로 사용되는 페인트, 희석제, 경화제의 종류는 선박의 종류, 선주의 선호도, 도장의 목적 등에 따라 수시로 달라질 수 있다. 도장 재료를 제품 종류마다 함유된 성분의 종류와 조성은 차이가 있으므로 그 시기에 어떤 제조회사의 제품을 사용하느냐에 따라 근로자가 노출되는 유해인자의 종류와 노출수준은 달라질 것이다. 이러한 점들을 고려해 볼 때 어느 시기에 조사한 결과는 근로자의 유해인자 노출상태에 대한 극히 부분적인 정보만을 제공할 것이다. 따라서 조선업의 도장 작업자가 노출될 수 있는 유해물질을 포괄적으로 파악하기 위해 업체에서 보관하고 있는 MSDS를 검토하였다. 대상사업장이 비치하고 있는 MSDS 자료를 검토하여 도장 제품에 함유되어 있는 모든 성분을 파악하였다.

### 2) GC/MD에 의한 희석제 성분 분석

희석제중 존재하는 성분은 gas chromatography(Hewlett Packard, 5890 Series II)/mass detector(Hewlett Packard 5971 Series)(GC/MSD)를 사용하여 분석하였다. 성분을 분석하기 위해 채취한 희석제 원액 0.1 - 0.5  $\mu$ L를 GC에 주입하였으며 Table 2와 같은 조건에서 분석하였다. 대상 희석제는 앞에서 설명한 바와 같고 대상 업체에서 빈번하게 사용되고 있는 제품이었다.

## III. 결과 및 고찰

### 1. 도료의 구성성분과 함량

#### 1) 유기용제 성분

페인트, 희석제 및 경화제의 유기용제 조성 비교

Table 2. Analytical Conditions for indentifying and Quantifying Solvents in Thinners

Parameter	Identification	Quantitation
Instrument	GC/MSD	GC/FID
Injection port temperature	270	250
Oven temperature	100	55
Detector temperature	300	270
Carrier gas	He(0.702ml/min)	N <sub>2</sub> (25ml/min)
Column	HPI(50m×0.2mm)	HPI(25m×0.2mm)
Electron energy	70eV	
Database for searching mass spectrum	Wiley 138 Library	
Total	307	50

안료 등 페인트 원료를 용해시키거나 분산시킴으로써 피도장물체에 도포할 수 있는 제재로 유지시키는 용제는 도장공정에서 가장 일반적인 유해물질이다. 용제는 대부분의 페인트에 포함되어 있으며, 또한 이것과 일정한 비율로 배합하여 사용하는 희석제와 경화제에도 포함되어 있다. Table 3은 페인트, 희석제 및 경화제 제품에 함유되어 있는 유기용제 종류와 그 함량을 보여주고 있다. Fig.1 및 Fig.2는 페인트와 희석제에 함유되어 있는 유기용제 종류와 함량을 각각 그림으로 나타낸 것이다.

Table 3, Fig. 1 및 Fig. 2에서 보듯이 페인트, 희석제 및 경화제에는 방향족탄화수소(aromatic hydrocarbons), 지방족탄화수소(aliphatic hydrocarbons), 케톤(ketones), 알코올(alcohols) 이 주로 함유되어 있으며 이외에도 에스테르(estere), 글리콜 에테르류(glycol ethers) 등 다양한 종류의 유기용제가 함유되어 있었다. 방향족 탄화수소중 xylene은 가장 빈번히 출현하는 용제로 239개 페인트(77.9%), 30개 희석제(60%), 28개 경화제(82.4%) 제품에 함유되어 있었으며 페인트, 희석제 및 경화제 전체 제품중 297개 제품(76.0%)에 함유되어 있는 것으로 나타났다.

Table 3 및 Fig.1 에서 보듯이 페인트의 유기용제 성분중 xylene 다음으로 자주 출현하는 것은 1-methoxy-2-propanol(1-MP) 또는 1-methoxy-2-propyl acetate(1-MPA) (21.9%), n-butanol(19.5%), methyl isobutyl ketone(MIBK)(12.4%), toluene-

(9.5%), isopropanol(7.8%), n-butyl acetate(7.2%), methy ethyl ketone(MEK)(6.8%), methyl isoamyl ketone(4.6%), isobutanol(4.6%) 등이었다. 대상 페인트중 10% 이상의 페인트에서 존재하는 것으로 나타난 xylene, 1-MP 또는 1-MPA, n-butanol, MIBK의 경우 페인트중 평균 함유량은 각각 21.2%, 10%, 10.4%, 12.4%였다. Toluene의 페인트중 평균 함유량은 13.8%이고 최고 42% 까지 함유된 제품도 있었다. 조혈기능장애를 유발하는 물질로 알려진 trimethyl benzene의 경우 함유량은 평균 19.1%, 최고 45%로 나타났으며, 2-methoxyethanol(2-ME), 2-ethoxyethanol(2-EE)나 2-ethoxyethyl acetate(2-EEA)의 경우 4개 제품에서 10 - 20% 정도 존재하였다.

희석제의 경우 대부분 유기용제로 구성되어 있어 도장작업에서 공기중으로 발생하는 유기용제 증기는 희석제가 주요 발생원이라고 볼 수 있다. Table 3 및 Fig. 2에서 보듯이 조사대상 희석제 제품 50종중 xylene 다음으로 자주 나타나는 것은 1-MP 또는 1-MPA(28%), MIBK(26%), toluene(22%), isopropanol(14%), n-butyl acetate(10%), n-butanol(8%), ethyl benzene(6%), trimethyl benzene(6%), 2-EE 또는 2-EEA(6%) 등으로 페인트에서 발견되는 유기용제와 유사하나 n-butanol이 함유되어 있는 제품 수가 비교적 적고 toluene이 함유되어 있는 비교적 많았다. 각 유기용제의 희석제중 함유량은 xylene 20-100%(평균 67.1%), 1-MP또는 2-MPA 5-61%(평균 28.3%), MIBK 6-73%(평균 35.3%), toluene은 10-85 %(평균 53.4%)였고 제품에 따라 함유량은 큰 차이가 있었다.

경화제에 함유된 유기용제 성분 분포는 xylene의 경우 82.4%의 제품에서 10-55%(평균 29.6%), n-butanol의 경우 29.4%의 제품에서 5-40%(평균 17.5%), isobutanol의 경우 20.6% 제품에서 15-35%(평균 23.9%), PGME의 경우 20.6% 제품에서 3-20%(평균 10.9%), MEK의 경우 14.7%의 제품에서 2-10(평균 6%), toluene의 경우 11.8%의 제품에

Table 3. Type and Frequency of Organic Solvents in Paint, Binder, and Thinner

Solvent Name	Paint(N <sup>A</sup> =307)		Thinner(N <sup>A</sup> =50)		Binder(N <sup>A</sup> =34)	
	No. of Paints <sup>B</sup>	Content, %	No. of Thinners <sup>B</sup>	Content, %	No. of Binders <sup>B</sup>	Content, %
<b>Aromatic Hydrocarbons</b>						
Xylene	239 (77.9) <sup>C</sup>	21.2 <sup>D</sup> (1-60) <sup>E</sup>	30 (60)	67.1(20-100)	28 (82.4)	29.6(10-55)
Toluene	29 (9.5)	13.8(2-42)	11 (22)	53.4(10-85)	4 (11.8)	16.3(5-30)
Trimethyl benzene	16 (5.2)	19.1(5-45)	1 (2)	38	1 (2.9)	60
Ethyl benzene	10 (3.3)	5.6(2-15)	3 (6)	10(10-10)	-	-
Benzot(a)pyrene	3 (0.98)	0.4(0.2-0.5)	-	-	-	-
<b>Ketones</b>						
Methyl isobutyl ketone	38 (12.4)	12.4(3-35)	13 (26)	35.3(6-73)	1 (2.9)	13
Methyl ethyl ketone	21 (6.8)	12.8(1-40)	3 (6)	28.3(15-40)	5 (14.7)	6.0(2-10)
Methyl iso amyl ketone	14 (4.5)	10(10-10)	-	-	-	-
Cyclohexanone	3 (1.0)	4.3(3-5)	-	-	-	-
2-Butanone oxime	5 (1.5)	-	-	-	-	-
<b>Alcohols</b>						
Ethanol	8 (2.5)	18.4(1-40)	-	-	-	-
Isopropanol	24 (7.8)	18.2(3-60)	7 (14)	50.7(10-100)	3 (8.8)	14.0(2-30)
n-Butanol	60 (19.5)	10.4(1-35)	4 (8)	36.3(30-45)	10 (29.4)	17.5(5-40)
Isobutanol	13 (4.2)	5.8(5-10)	1 (2)	20	7 (20.6)	23.9(15-35)
2-Methyl propanol	5 (1.5)	5(5-5)	1 (2)	30	-	-
<b>Ester</b>						
Ethyl acetate	4 (1.3)	26.3(25-30)	1 (2)	10	1	20
n-Butyl acetate	22 (7.2)	14.8(5-40)	5 (10)	24.6(13-30)	-	-
Ethyl hexyl acetate	1 (0.3)	-	-	-	-	-
<b>Glycol &amp; Glycol ether acetate</b>						
2-Methoxyethanol (methyl cellosolve)	1 (0.3)	10	-	-	-	-
2-Ethoxyethanol(cellosolve)	1 (0.3)	15	1 (2)	10.0	2 (5.9)	18.0(18-18)
2-Ethoxyethyl acetate(cellosolve acetate)	2 (0.7)	17.5(15-20)	2 (4)	45(30-60)	1 (2.9)	15
	3 (0.98)	16.7(15-20)	3 (6)	33.3(10-60)	3 (8.8)	17(15-18)
1-Methoxy-2-propanol	45 (14.7)	10.8(1-70)	11 (22)	29.6(5-61)	7 (20.6)	10.9(3-20)
1-Methoxy-2-propyl acetate	22 (7.2)	8.4(5-10)	3 (6)	23.3(20-30)	-	-
	67 (21.9)	10.0(1-70)	14 (28)	28.3(5-61)	7 (20.6)	10.9(3-20)
2-Butoxyethanol (butyl cellosolve)	2 (0.7)	7.5(5-10)	2 (4)	32.5(25-40)	-	-
3-Methyl-3-methoxy butanol	-	-	2 (4)	40(5-75)	-	-
<b>Hydrocarbon mixture</b>						
Aromatic hydrocarbons	28 (9.1)	-	2 (4)	-	-	-
Light aromatic solvent naphtha	14 (4.6)	-	5 (10)	-	2 (5.9)	-
Alkyl benzene	8 (2.6)	-	-	-	-	-
Mineral spirits or white spirits	42 (13.6)	-	3 (6)	-	-	-
Petroleum distillate	9 (2.9)	-	1 (2)	-	-	-
Kerosene	7 (2.3)	-	-	-	-	-
Stoddard solvent	6 (2.0)	-	-	-	-	-
<b>Others</b>						
Coal tar	40 (13.0)	27(5-75)	-	-	-	-
Dichloromethane(methylene chloride)	1 (0.3)	90	-	-	-	-
m-Xylenediamine	-	-	-	-	3 (8.8)	-

<sup>A</sup> N=No. of paints, thinners, and binders investigated; <sup>B</sup> No. of paints, thinners, and binders containing the organic solvent; <sup>C</sup> %; <sup>D</sup> Mean; <sup>E</sup> Range

Fig. 1. No. of paints containing a specific solvent and content of the solvent in paint.  
No. of paints investigated was 307.

XYL: xylene, TOL: toluene, EB: ethyl benzene, TMB: trimethyl benzene, MIBK: methyl isobutyl ketone, MEK: methyl ethyl ketone, MIAK: methyl isoamyl alcohol, EtOH: Ethanol, 2-POH: isopropanol, BtOH: n-butanol, 2-BtOH: isobutanol, EtCOOH: ethyl acetate, BtCOOH: butyl acetate, 2-ME: 2-methoxy ethanol, 2-EE: 2-ethoxy ethanol, 2-MP: 1-methoxy-2-propanol, SPRIT: mineral spirits

Fig. 2. No. of thinners containing a specific solvent and average content of the solvent in the thinners No. of thinners was 50.

XYL: xylene, TOL: toluene, EB: ethyl benzene, TMB: trimethyl benzene, MIBK: methyl isobutyl ketone, MEK: methyl ethyl ketone, 2-POH: isopropanol, BtOH: n-butanol, 2-BtOH: isobutanol, EtCOOH: ethyl acetate, BtCOOH: butyl acetate, 2-EE: 2-ethoxy ethanol, 2-MP: 1-methoxy-2-propanol

서 5-30%(평균 16.3%)로 나타났으며 EGEE나 EGEEA의 경우 3개 제품에서 15-18% 정도 함유되어 있는 것으로 나타났다. 경화제의 유기용제 조성은 페인트와 희석제 경우와 유사하지만 MIBK보다는 MEK가 자주 출현하는 성분이었다.

이와 같이 조선업종에서 취급되는 페인트, 희석제 및 경화제에 주로 함유되어 있는 유기용제 성분은 xylene, 1-MP (또는 1-MPA), n-butanol, MBK, toluene, isopropanol, n-butyl acetate 등이고 특히 조혈기능장해를 유발하는 2-ME, 2-EE, 2-EEA, trimethyl benzene 등이 일부 제품에서는 함유되어 있는 것으로 나타났다.

### (2) 페인트 종류별 용제 조성 차이

페인트의 종류에 따라 함유되어 있는 용제의 성분 및 함량을 정리한 결과는 Table 4와 같다. 페인트의 종류는 에폭시계(epoxy), 알키드계(alkyd), 염화비닐계(vinyl chloride), 아미노계(amino) 등이 있으며 조사대상 페인트중 그 종류가 확인되는 제품은 116종이었으며 이들을 대상으로 MSDS에 기록되어 있는 용제 종류와 함량을 조사하였다.

Table 4에서 보듯이 xylene은 페인트의 종류에 관계없이 광범위하게 사용되는 유기용제임을 알 수 있다. 44개 제품의 에폭시계 페인트중 41개(93.2%) 제품에 xylene이 1-30 % 함량으로 존재하였다. 조사대상 에폭시-폴타르 페인트 11종 전체에 xylene이 10-30% 정도 함유되어 있었다. 또한 85.7%의 비닐계 페인트에서 xylene이 10-45%의 함량으로 존재하는 것이 확인되었다. Toluene은 3종의 아미노계 페인트에서 모두 검출되었고 그 함량은 10-20%였다. 그러나 xylene과는 달리 toluene이 검출된 에폭시계 페인트는 13.6%, 비닐계 페인트는 14.3% 밖에 되지 않았다. 조사대상 8종의 알키드계 페인트중 toluene이 검출되는 제품은 없었다.

알키드계 페인트의 용제로는 주로 탄화수소혼합물이 사용되는 것을 알 수 있었다. 즉 26종의 조사대

상 알키드계 페인트중 mineral spirits나 Stoddard solvent가 용제로 사용된 제품은 23종이었다. 아미노계 페인트와 알키드계 페인트중 글리콜 에테르류의 유기용제가 함유되어 있는 제품은 하나도 없었다. 에폭시계 페인트에는 방향족 탄화수소화합물, 알코올, 케톤, 에스테르, 글리콜에테르/에스테르 등 함유된 유기용제 종류가 다양하였으나 비닐계 및 아미노계 페인트의 경우 그 조성이 비교적 간단하였다. 에폭시계 페인트에는 PGME와 같은 글리콜 에테르 또는 에스테르가 함유되어 있으나 알키드계 페인트와 아미노계 페인트에는 이와 같은 유기용제가 함유되어 있지 않았다.

### (3) 유기용제 혼합물의 분류 및 조성

일부 제품의 MSDS에는 mineral spirits, white spirits, Stoddard solvent, petroleum distillate, kerosene, aromatic solvent naphtha, aromatic hydrocarbon 등의 명칭을 가진 탄화수소화합물 혼합물이 기록되어 있었다. 일반적으로 석유나 석탄에서 유래된 탄화수소 혼합물(naphtha)은 조성, 끓는점, 밀도 등의 특성에 따라 여러 가지 종류로 분류되어 각각 다른 명칭을 가지고 있다.

American Conference of Governmental Industrial Hygienists(ACGIH)와 미국 Occupational Safety and Health Administration(OSHA)에서는 naphtha를 petroleum ether(benzin), rubber solvent, petroleum naphtha(petroleum distillate mixture), VM&P naphtha, mineral spirits, Stoddard solvent, kerosene, coal tar naphtha, gasoline 등으로 분류하고 있다. Petroleum ether와 rubber solvent는 탄소수가 각각 C5-C6 및 C5-C8인 지방족탄화수소로 구성되어 있다. Petroleum naphtha, VM & P naphtha, mineral spirits, Stoddard solvent, kerosene은 비점이 약간 다르고 탄소수는 각각 C6-C8, C7-C11, C9-C12, C9-C12, C9-C16인 탄화수소화합물의 혼합물이며 방향족 탄화수소화합물의 존재비는 20% 미만이다.



Table 4. Composition of Organic Solvents by Type of Paints

Solvent	Vinyl (N=7)		Alkyd (N=25)		Amino (N=3)		Epoxy (N=44)		Epoxy Amide (N=13)		Epoxy coaltar (N=14)		Coaltar (N=9)	
	No.	Cont. <sup>A</sup> %	No.	Cont. %	No.	Cont. %	No.	Cont. %	No.	Cont. %	No.	Cont. %	No.	Cont. %
<b>Aromatics</b>														
Xylene	6(85.7)	10-45	8(30.8)	2-30	1(33.3)	1-5	41(93.2)	1-30	11(84.6)	10-30	14(100)	2-30	7(77.8)	1-25
Toluene	1(14.3)	5-15	-	-	3(100)	10-20	6(13.6)	1-15	3(23.1)	1-42	5(35.7)	1-10	1(11.1)	30-40
Ethyl benzene	1(14.3)	5-10	-	-	-	-	1(2.3)	1-2	1(7.7)	1-5	3(21.4)	2-5	-	-
<b>Ketones</b>														
Methyl ethyl ketone	1(14.3)	18	-	-	2(66.7)	10-20	9(20.5)	1-10	3(23.1)	1-20	1(7.1)	0-2	-	-
Methyl isobutyl ketone	3(42.9)	5-35	-	-	-	-	4(9.1)	1-7	1(7.7)	1-3	4(28.6)	2-15	3(22.2)	10-20
<b>Alcohols</b>														
Ethyl alcohol	1(14.3)	5-15	-	-	-	-	1(2.3)	0-1	-	-	1(7.1)	0-1	1(11.1)	0-5
Isobutyl alcohol	1(14.3)	10-20	-	-	3(100)	1-5	-	-	3(23.1)	1-50	1(7.1)	1-5	-	-
n-Butyl alcohol	-	-	-	-	-	-	13(29.5)	1-10	7(53.8)	3-20	5(35.7)	1-5	-	-
Isobutyl alcohol	-	-	-	-	-	-	13(29.5)	2-10	-	-	-	-	-	-
Methyl propyl alcohol	-	-	-	-	-	-	5(11.4)	1-5	-	-	-	-	-	-
<b>Esters</b>														
Ethyl acetate	-	-	-	-	-	-	4(9.1)	1-10	-	-	-	-	-	-
Butyl acetate	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1(7.1)	0-10	-	-
<b>Glycol ethers, esters</b>														
2-Butoxy ethanol	-	-	-	-	-	-	1(2.3)	1-5	-	-	-	-	-	-
2-Methoxy propanol	1(14.3)	20-30	-	-	-	-	12(27.3)	1-15	4(30.8)	1-5	7(50.0)	1-10	1(11.1)	1-10
2-Methoxy propyl acetate	1(14.3)	2-5	-	-	-	-	5(11.4)	1-10	-	-	-	-	1(11.1)	0-10
<b>Mixture of hydrocarbons</b>														
Mineral spirits/White spirits	-	-	18(69.2)	5-50	-	-	1(2.3)	30-60	1(7.7)	13	-	-	-	-
Stoddard solvent	-	-	5(19.2)	25-35	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

<sup>A</sup>Cont.: content of the solvent in paint, %

Coal tar naphtha는 비점이 110-190 °C인 콜타르로부터 유래된 탄화수소화합물 혼합물을 총칭하는 용어로 주로 탄소수가 8-12개인 방향족 탄화수소화합물로 구성되어 있다. 등급에 따라 solvent naphtha, high flash naphtha, refined naphtha 및 heavy naphtha로 분류되어 있다. Gasoline은 일반적으로 다른 naphtha보다는 비점이 낮으며 탄소수가 3-13개인 파라핀계(paraffin), 올레핀계(olefinic), 및 방향족 탄화수소의 혼합물로 구성되어 있다(NIOSH, 1977).

우리나라 산업안전보건법상에는 이러한 혼합물을 제3종 유기용제로 분류하고 있으며 여기에는 가솔린, 미네랄스프리트(미네랄회석제, 페트롤리움스프리트, 화이트스프리트, 미네랄타아펜을 포함한다), 석유납사, 석유벤진, 석유에테르, 코올타르 납사, 테레핀유가 포함된다(노동부, 1994)

(4) 도로중 존재하는 유기용제 성분의 유해성 고찰

유기용제는 일반적으로 피부, 점막, 호흡기 자극, 중추신경장해(depression of central nervous system)과 같은 독성이 있는 것으로 알려져 있다. 그러나 어떤 종류는 이러한 독성 외에도 특별한 독성을 지니고 있다(Scott, 1989).

방향족 탄화수소화합물은 중추신경장해를 유발할 수 있는 물질이다. Toluene과 같은 특정 방향족 탄화수소는 간 및 신장 장해를 유발할 수 있는 물질도 있다(Scott, 1989). 벤젠은 혈관육종(leukemia)을 일으킬 수 있는 발암물질이다(Scott, 1989). Trimethyl benzene은 자극작용, 중추신경장애 뿐만 아니라 천식성 기관지염(asthmatic bronchitis)과 blood dyscrasis를 유발할 수 있으므로(ACGIH, 1997), ACGIH에서는 이러한 유해성에 근거하여 Threshold Limit Values-Time Weighted Average(TLV-TWA)를 25 ppm으로 설정하고 있다(ACGIH, 1998).

ACGIH(1997)에서는 일부 페인트 제품에 콜타르

핏치(coal tar pitch)가 사용된다고 보고하고 있다. Table 3에서 보듯이 대상 조선업체에서는 콜타르에 기초한 페인트 제품은 40종(13%)이었고 일부 페인트의 MSDS에는 대표적인 다핵방향족화합물(polynuclear aromatic hydrocarbon, PAH)로 알려져 있는 benzo(a)pyrene이 0.2-0.5% 존재하는 것으로 기록되어 있었다. 따라서 콜타르에 기초한 페인트에는 PAH 성분이 함유될 가능성이 있다. 콜타르는 증류 과정 후 남은 흑색 또는 암갈색의 무정형 지꺼기로 PAH가 함유될 수 있으며 이들중 특 benzo(a)pyrene과 같은 고분자량의 PAH는 발암물질로 알려져 있다 (ACGIH, 1997).

조사 대상 회석제중 MIBK 및 MEK가 함유되어 있는 제품은 각각 26% 및 6%였다. 케톤류는 자극성이 있는 물질로 분자량이 크고 이중결합이 많을수록 독성이 증가한다. 따라서 MIBK는 MEK보다 독성이 더 강해 MEK의 ACGIH TLV-TWA는 200 ppm인데 비해 MIBK의 TLV-TWA는 50 ppm으로 설정되어 있다(ACGIH, 1998). 특히, methyl n-butyl ketone(MBK)은 hexane처럼 강한 신경독성물질인 2,5-hexanedione으로 대사되기 때문에 MEK보다 독성이 더 강하며 TLV-TWA도 5 ppm으로 설정되어 있다(ACGIH, 1997)

조선업종에서 페인트 제품에서 n-butanol, isobutanol, isopropanol, 및 ethanol이 주로 존재하는 알코올로 나타났다. 알코올류는 자극 작용과 마취 작용을 하는 극성의 물질이다(한국산업안전공단, 1997). 이들 중 가장 독성이 강한 물질은 n-butanol로 청력 손실과 진정(vestibular) 기능 손실을 가지오는 것으로 보고되었으며(ACGIH, 1997), TLV-Ceiling는 50 ppm이며 피부흡수에 대한 주의가 명시되어 있다 (ACGIH, 1998).

글리콜에테르는 코팅시 표면에 응집, 다른 유기용제의 증발속도를 낮추고 건조력, 점도를 부여하며, 2-methoxyethanol(methyl Cellosolve, 2-ME), 2-methoxyethanol(methyl Cellosolve, 2-MEA), 2-ethoxy-

ethanol(Cellosolve, 2-EE), 2-ethoxyethyl acetate(Cellosolve acetate, 2-EEA), 2-butoxyethanol(butyl Cellosolve, 2-BE), 1-methoxy-2-propanol(1-MP), 1-methoxy-2-propyl acetate(1-MPA), 2-methyl-2-methoxy butanol과 같은 종류가 있다. 글리콜에테르 중 2-ME, 2-MEA, 2-EE, 2-EEA는 조혈기능과 생식기능을 억제하는 작용을 하는 물질이다 (ACGIH, 1997; Edens and Grossman, 1995, OSHA, 1993). 국내에 모 조선업체 도장부서 근로자의 백혈구 감소증세가 2-EE와 2-EEA의 노출과 연관성이 있는 것으로 추정된 보고서가 발표된 바 있다(한국산업안전공단 산업보건연구원, 1996). 2-BE의 경우 래트에게서 적혈구감소 증상이 보고된 바 있다(ACGIH, 1997). 1-MP의 경우 조혈기증 장애나 생식장애에 없고 2-ME, 2-MEA, 2-EE, 2-EEA에 비해 독성이 작다 (ACGIH, 1997; Boggs, 1989). 우리 나라와 ACGIH의 경우 2-ME, 2-MEA, 2-EE 및 2-EEA의 허용기준(8시간-TWA)을 모두 5 ppm으로 설정하고 있다. OSHA(1989)에서는 이들 물질에 대한 Permissible Exposure Limits(PEL)을 8시간-TWA로서 각각 25 ppm, 25 ppm, 200 ppm 및 100 ppm으로 채택하고 있으나 이들 물질의 생식장애 및 성장 건강장애를 예방하기 위해 1993년에 2-ME와 2-MEA에 대한 PEL을 0.1 ppm, 2-EE와 2-EEA에 대한 PEL을 0.5 ppm 낮출 것을 제안하였다(OSHA, 1993).

## 2) 피막형성제(Film Former) 성분

페인트와 경화제에는 피도장물체에 피막을 형성시키는 기능을 가진 다양한 종류의 피막형성제가 사용된다. 페인트에 사용되고 있는 피막형제의 종류는 Table 5에서 보는 바와 같다. Table 5에서 보듯이 일반적으로 에폭시 수지(epoxy resin), 알키드 수지(alkyd resin), 아크릴수지(acrylic resin), 폴리아마이드 수지(polyamide resin), 염화비닐 수지(vinyl chloride), 폴리우레탄(polyurethane resin) 등의 합성 수지가 사용되고 있는 것으로 나타났다. 이 중 에폭

시수지가 함유된 페인트는 35.8%였고, 다음으로 알 키드계 수지 및 아크릴계 수지가 함유된 페인트가 각각 16% 및 14.2%였다.

Table 5. Type of Film Formers Included in Paints and Binders

Type of Film Former	No. of Products <sup>a</sup> (N=162) <sup>b</sup>
<b>Synthetic resin</b>	
Epoxy	58 (35.8) <sup>c</sup>
Alkyd	26 (16.0)
Acrylic	23 (14.2)
Epoxy & amino	13 ( 8.0)
Vinyl chloride	8 ( 4.9)
Chlorine rubber	3 ( 1.9)
Polyurethane	2 ( 1.2)
Polyamide	2 ( 1.2)
Silicone	2 ( 1.2)
Polyurethane & alkyds	1 ( 0.6)
Phenyl methyl poly	1 ( 0.6)
<b>Natural resin</b>	
Petroleum	1 ( 0.6)
Lump gum rosin	1 ( 0.6)
<b>Dring and Semidring oils:</b> Linseed oil	1 ( 0.6)
<b>Others</b>	9 ( 5.6)
<b>Not contained</b>	11 ( 6.8)
<b>Not presented in MSDS<sup>d</sup></b>	149

<sup>a</sup>Number of products containing the specific substance;

<sup>b</sup>Number of paints and binders investigated;

<sup>c</sup>( ): Percent of paints composed of the stated type of film formers out of the investigated 162 paints;

<sup>d</sup>Not included in the calculation of the percentage.

일반적으로 에폭시계 페인트는 bisphenol A와 epichlorohydrine의 반응생성물에 기초한 수지와 반응성이 큰 저분자량의 amine에 기초한 경화제(curing agent or hardner)로 구성된 이액형의 페인트로 뛰어난 점착성, 내마모성, 내열성을 보유하고 있다. 에폭시수지계 페인트는 사용하기전 에폭시수지를 경화제(대개 폴리아민 화합물임)와 배합한다. 전형적인 폴리아민 화합물은 diethylene triamine 및 triethylene tetramine과 같은 저분자량의 지방성 아민으로 매우 낮은 농도에서도 상기도에 강한 자극과 감각작용을 유발한다. 이 물질에 의한 건강상의 위험은 저휘발성의 아민 유도체(amine adduct)와 고분자

량의 아민경화제로 대체함으로써 감소시킬 수 있다. 이 수지는 glycidyl ether와 같은 반응성의 희석제에 의해 변성될 수 있다. 어떤 페인트에서는 폴리아민 또는 그 유도체가 glycidyl ether와 같은 용매에 용해되어 있기 때문에 이 물질에 의해 피부 자극과 감각 반응이 유발될 수 있다(Crally, et al., 1989; Burgess, 1981).

폴리우레탄계 페인트의 경우 상기도 감각유발물질인 toluene diisocyanate(TDI), diphenylmethane diisocyanate(MDI), hexamethylene diisocyanate(HDI) 등과 같은 물질이 존재할 수 있는 것으로 알려져 있다(Crally, et al., 1989; Burgess, 1981). 아크릴계 수지는 tributyl organotin methacrylate 공중합체로 유기 주석이 함유되어 있는 것이 특징적이다. 일부 페인트에는 아민인유(linseed oil), 천연수지인 rosin, phenyl methyl polysiloxane이 함유되어 있었다.

한편, 수지성분에 대한 자료가 없는 제품의 수는 149종이었다. 이 제품은 모두 IPK사의 제품으로 수지를 기타 성분에 포함시켜 MSDS를 작성한 것으로 생각된다. 비록 수지 자체는 인체에 대한 유해성이 크지 않다고 하더라도 중합과정에서 반응하지 않은 원료와 첨가물질에 의한 건강장해를 받을 수 있으므로 이러한 물질을 파악하고 관리할 수 있도록 MSDS에는 수지의 종류, 원료 및 첨가물질에 대한 상세한 정보를 기록하는 것이 바람직하다.

### 3) 안료 및 체질안료

#### (Pigments and Extenders) 성분

MDS를 검토하여 페인트에 함유된 안료와 체질 안료의 종류를 파악한 결과는 Table 6과 같다. 페인트의 무기 안료는 iron oxide, lead chromate, titanium dioxide, zinc oxide가 주로 사용되고 있었고 유기 안료는 phthalocyanine green(blue)가 사용되고 있었다. 전체 페인트중 약 8%의 페인트에서 lead chromate와 zinc potassium chromate가 함유되

어 있는 것으로 나타났다. 이 화합물에는 발암성 물질인 6가 크롬(hexavalent chromium)과 인체에 독성이 큰 납이 포함되어 있어 이러한 페인트를 취급하는 경우 도장작업 근로자뿐만 아니라 심지어 이 페인트가 도장된 철판을 용접하는 근로자도 용접시 크롬에 노출될 가능성을 배제할 수 없다. 최병순 등(1997)이 페인트 도장시에 크롬이 함유된 페인트를 취급하는 스프레이 도장 작업자에게서 비중격 천공이 발생하였다는 보고가 있는 바, 도장 작업 근로자의 6가 크롬 등을 비롯한 독성이 큰 금속에 대한 노출평가와 관리가 필요하리라 본다.

Table 6. Pigments and Extenders in Paints

Pigment/Extender	Chemicals	No. of Products <sup>A</sup>
Pigment (inorganic)	Carbon black	3 (1.0) <sup>B</sup>
	Iron oxide red	31 (10.1)
	Zinc potassium chromate	2 (0.7)
	Lead chromate	22 (7.2)
	Lead sulfate	2 (0.7)
	Titanium dioxide	34 (11.1)
	Magnesium silicate	3 (1.0)
	Zinc phosphate	13 (4.2)
	Zinc oxide and powder	30 (9.8)
	Silver powder	2 (0.7)
Pigment (organic)	Phthalocyanine Green	2 (0.7)
	Phthalocyanine Blue	6 (0.7)
Extender	Silica(Silicon dioxide)	27 (8.8)
	Aluminum silicate(china clay)	12 (3.9)
	Mica	10 (3.3)
	Talc	51 (16.6)
	Calcium carbonate	19 (6.2)
	Barium sulfate(Barite)	13 (4.2)

<sup>A</sup>No. of paint products containing the chemicals.  
 Total number of paint brands (N)= 309; <sup>B</sup>( ): %

조사대상 페인트의 MSDS에는 제시되어 있지 않았지만 방청용 즉 보호용 페인트에는 카드뮴이 사용되는 것으로 알려져 있다. 309개 페인트에서 이 금속을 함유성분으로 제시한 제품은 없었지만 미량 첨가되는 원료의 경우 MSDS에서 누락시켰을 가능성도 배제할 수 없다. 아연은 철판을 보호를 위해 도장전 또는 용접전에 가장 널리 사용되는 금속이다. 그러므로 아연의 경우 도장 작업자와 용접 작업자가 고농

도로 노출될 수 있는 금속이다. 과거에는 납이 보호용 페인트에 많이 사용되어 왔으나 현재에는 독성이 작은 zinc phosphate가 널리 사용되는 것으로 알려져 있다(Burgess, 1981). 그러나 본 조사에서는 대상 페인트중 납이 함유된 페인트가 10% 정도로 나타나 비교적 높은 수치를 보였다. 따라서 보호용 물질로 독성이 작은 물질을 사용해서 페인트를 제조하는 것은 물론, 사용업체에서도 페인트에 함유된 성분의 독성을 고려하여 페인트를 선정해야 할 것이다. 체결안료로는 실리카, 탈크, calcium carbonate, mica 등이 주로 사용되고 있었다.

#### 4) 보조제(Additives) 성분

페인트에는 수지 등의 피막형성제, 안료, 용제 뿐만 아니라 다른 특수한 기능을 보유하도록 여러 가지 보조물이 첨가되어 있다. 많은 기능을 가진 보조제가 있지만 중요한 보조제로는 살균제, 보존제(antiskinning agent), 가소제, 건조촉진제, 방염제 등이 있다(Crally, et al., 1989; Burgess, 1981; 한국산업안전공단, 1996).

살균제는 외관의 오염을 방지하거나 수생식물의 부착을 방지하기 위해 사용하는 것으로 대상 페인트에는 tributyl tin과 같은 유기주석과 산화구리(cuprous oxide)가 사용되고 있었다. 유기주석은 금속주석보다 독성이 강한 물질로 노출기준도 더 낮다(ACGIH, 1997). 도장 근로자는 유기주석에 노출될 수 있음을 주의하여야 한다. 본 대상 페인트의 성분으로는 기록되어 있지만 과거에는 phenyl mercury와 같은 유기 수은, 비소(arsenic), pentachlorophenol, coal tar 제품이 사용되었고 현재에는 copper naphthenate, zinc naphthenate, N-(trichloromethylthio) phthalimide 등이 사용되는 것으로 보고되어 있다(Burgess, 1981). 이와 같은 여러 종류의 물질이 사용되고 있지만 대상 페인트에서는 이에 대한 기록은 없다. 대부분의 MSDS에는 미량으로 첨가되는 보조제의 경우 성분과 함량을 표시하지 않기 때문에

이러한 물질들이 누락되었을 수 있다.

페인트를 용기에 보관할 때 공기와 접촉한 표면에서 피막형성제의 중합에 의해 고체 또는 젤라틴과 같은 피막이 형성되는 것을 방지하기 위한 보존제로는 페놀화합물이나 테레핀유가 사용된다(Burgess, 1981; 한국산업안전공단, 1996). 본 연구 대상 페인트에서는 tris-2,4,6-trimethyl phenol, alkyl phenol이 함유되어 있었다.

건조촉진제로는 naphthanate 염과 같은 유기산의 금속염, 수지산 등이 사용되는 것으로 보고되어 있는데(Burgess, 1981; 한국산업안전공단, 1996), MSDS에 발견된 lead naphthenate, lead octoate, cobalt octoate, zirconium octoate 등이 건조제의 역할을 하는 것으로 판단된다. Dioctyl phthalate는 가소제, chlorinated paraffin은 방염제로 첨가된 물질로 판단된다. 그의 일부의 페인트에서 dimer acid, methyl methacrylate, 2-butanone oxime 등이 페인트에 첨가되는 물질로 기록되어 있었다(Burgess, 1981).

## 2. 일부 신너의 MSDS와 성분분석결과 비교

몇 가지 희석제 제품에 대해 MSDS에 제시되어 있는 성분과 시료분석에 의해 확인된 성분을 비교한 결과는 Table 7에서 보는 바와 같다. 'GTA 007'의 MSDS에는 xylene이 100% 함유되어 있는 것으로 표시되어 있으나, 시료분석결과 xylene 86.3%, ethyl benzene 13.3%, toluene 0.4%가 검출되었다. 'Hempel 0808'에는 xylene이 75-100%로 정확한 조성이 제시되어 있지 않았으나, xylene 92.5%, benzene 0.17%, toluene 0.15%, ethyl benzene 7.28%가 존재하는 것으로 나타났다. 'Thinner 002'의 조성은 xylene 90-100%로 되어 기록되어 있으나 xylene 외에 ethyl benzene이 18% 정도 함유되어 있었으며 toluene도 미량 검출되었다. 'Thinner #7'의 MSDS에는 xylene >60%로 기록되어 있으나 이 물질 이외에 toluene, 2-ME도 검출되었다.

대부분의 업체에는 보유하고 있는 MSDS를 제품 납품업체에서 제공한 것으로 일부 제품에 대한 성분 자료를 명확하게 기록되어 있지 않았다. 희석제의 경우 성분으로 단일물질만 기록되어 있지만 희석제 시료를 채취하여 분석한 결과, 2개 이상의 성분들이 검출되었다. 실제 희석제 원액시료를 분석한 결과, MSDS에 기록되어 있는 희석제의 성분보다 많은 물질들이 검출되었다. 이러한 성분은 불순물로 존재하는 물질이거나 또한 제조시 소량 첨가되기 때문에 성분표시를 하지 않았던 것으로 추측된다. 다른 한편으로는 제품의 성분을 변경시켰지만 MSDS를 수정하지 않고 이전의 것을 그대로 사용했을 수도 있다.

업체에서 보관하고 있는 MSDS는 주성분의 경우 대체적으로 GC/MS 분석결과와 일치하였으나 주성분이 아니거나 불순물로 함유되어 있는 물질은 누락된 경우가 많았다. 비록 그 함유량이 미량이지만 중기압이 높거나 독성이 큰 물질은 건강 위험성이 크기 때문에 MSDS에 명시하는 것은 물론 이들 물질에 대한 관리가 필요하리라 본다. 본 연구에서는 MSDS의 자료에 근거하여 조선업체 도장 작업에서 노출될 수 있는 유해물질의 분포를 파악하였는데, 일부 미량으로 함유된 물질의 경우 누락되었으므로 정확한 실태를 반영하지는 못하나 주성분의 경우는 대체적으로 GC/MS 분석자료와 일치하므로 대략적인 실태를 파악하는데는 유용한 자료로 활용될 수 있으리라 본다.

## 3. MSDS 개선 방안

조사 대상업체에서는 제조업체에서 작성한 MSDS를 대부분 그대로 보관하고 있었는데, MSDS를 형식적으로만 비치하지 말고 MSDS의 미흡한 부분이 있으면 보완하여야 할 것이다. 페인트에 소량 첨가되는 보조제의 성분이 표시되어 있지 않아 첨가제로 어떤 물질이 사용되었는지 알 수 없는 경우가 많았다. 첨가제중에는 곰팡이 방지를 위해 유기주석 등이 사용

Table 7. Comparison of Organic Solvent Compositions determined by MSDS and GC/MSD

Thinner	Result by MSDS	Result by GC/MSD
GTA 007	xylene(100) <sup>A</sup>	xylene(86.3) <sup>B</sup> , ethyl benzene(13.3), toluene(0.40)
GTA 220	xylene(30-38), trimethylbenzene(30-38), n-butyl alcohol(24-40)	xylene(46.8), trimethyl benzene(14.4), n-butyl alcohol(8.9), toluene(0.23), ethyl benzene(13.9), propyl benzene(1.30), (1-methylethyl) benzene(1.54), ethyl methyl benzene(8.42)
GTA 713	xylene(40-60), 2-ethoxy ethyl acetate(40-60)	xylene(76.9), 2-ethoxy ethyl acetate(5.97), ethyl benzene(16.7), toluene(0.42),
Hempel 0845	xylene(30-40), n-butyl alcohol(20-30), ethyl benzene(5-10), 1-methoxy-2-propanol(5-10)	xylene(61.5), n-butyl alcohol(4.5), ethyl benzene(10.2), trimethyl benzene(14.8), propyl benzene(1.02), ethyl methyl benzene(5.65),
Hempel 0846	xylene(40-50), MIBK(40-50), ethyl benzene(5-10),	xylene(35.6), MIBK(8.6), MEK(6.92), ethyl benzene(5.8), isopropyl alcohol(1.15), toluene(41.9)
Hempel 0808	xylene(75-100)	xylene(92.5), benzene(0.17), toluene(0.15), ethyl benzene(7.28)
D-512	xylene(24-34), toluene(35-45), isobutyl alcohol(10-20), 1-methoxy propanol(10-20), MIBK(1-6)	xylene(44.7), toluene(45.3), isobutyl alcohol(0.40), 1-methoxy-2-propanol(0.5), MIBK(0.5), ethyl benzene(8.9)
Thinner 002	xylene(90-100)	xylene(81.7), ethyl benzene(17.9), toluene (0.35)
Thinner 025	xylene(50-60), MIBK(40-50)	xylene(62.4), MIBK(5.4), toluene(24.9), ethyl benzene(6.7)
Thinner 0608	isopropyl alcohol(90-100)	isopropyl alcohol(89.0), toluene(3.21), (1-methyl ethyl) benzene(2.33)
Thiner #9055	xylene(80-90), 1-methoxy-2-propanol(10-20)	xylene(80.9), 1-methoxy-2-propanol(6.34), ethyl benzene(10.9), toluene(1.84)
Thinner #7	xylene(>60)	xylene(49.0), toluene(5.0), ethyl benzene (1.00), 2-methoxy ethanol(0.7)
Thinner #17	xylene(65-75), 1-methoxy-2-propanol(25-35)	xylene(64.9), ethyl benzene(32.9), n-butyl alcohol(1.4), toluene(0.52)

<sup>A</sup>Weight %

<sup>B</sup>Percent of total ion abundance

되는 것으로 알려져 있기 때문에 특정한 유해 물질이 첨가제로 사용된다면 그 성분을 밝혀주는 것이 바람직하다. 제품 제조업체 뿐만 아니라 사용업체에서도 MSDS 작성시 그 성분과 유해성을 명확하게 표시하여야 할 것이다. 이와 같이 작성한 MSDS 내용을 토대로 근로자에게는 취급물질과 그 유해성 등에 대한 사실을 알려주어야 하고 작업장소에 비치하

여야 한다.

조선업에서는 사용하는 페인트의 종류가 매우 다양하며 각 제품에 함유되어 있는 물질의 종류에도 차이가 있다. 따라서 근로자는 매일 다른 페인트를 사용할 수 있으며 이런 경우 근로자가 노출되는 유해물질은 매일 달라질 수 있다. 따라서 사업장의 보건관리자는 매일 근로자가 사용하는 페인트의 종류

와 MSDS를 확인함으로써 근로자가 노출될 수 있는 유해물질에 대한 관심을 기울여야 한다. 물론, 작업환경측정을 할 수 있는 여건이 된다면 근로자의 노출수준을 평가함으로써 개선이 필요하다면 적절한 개선방안을 강구해야 할 것이다.

한편, 현재 산업안전보건법에는 작업환경측정을 연 2회 하도록 규정되어 있어 각 사업장은 연 2회 실시한 작업환경측정 결과를 보관하고 있었다. 그러나 이러한 활동이 근로자의 직업병 예방을 위해 충분히 활용되고 있지 않았다. 1개 사업장을 제외하고는 측정당일 대상 근로자가 사용했던 페인트와 희석제가 기록되어 있지 않았다. 또 사업자의 작업환경측정보고서에는 근로자가 벤젠에 노출된다고 보고되어 있으나 당일 취급했던 페인트와 희석제에 대한 기록은 없다. 근로자가 벤젠에 노출되는 것이 확인되었다면 벤젠이 함유된 페인트와 희석제를 파악하여 그 제품을 다른 제품으로 대체하는 것이 바람직하다.

#### IV. 요약 및 결론

본 연구에서는 5개 조선업체에서 취급하고 있는 페인트, 희석제, 경화제 제품에 대해 MSDS에서 제시하고 있는 성분을 파악하였다. 또한 일부 희석제 제품의 경우 MSDS에서 제시한 성분이 GC/MS 분석결과와 일치하는지를 평가하였고 업체에서 보관하고 있는 MSDS 보완점과 올바른 활용방안을 제안하였다. 본 연구에서는 MSDS의 자료에 근거하여 조선업체 도장 작업에서 노출될 수 있는 유해물질의 분포를 파악하였는데, 주성분의 경우는 대체적으로 GC/MS 분석자료와 일치하므로 대략적인 실태를 파악하는데는 유용한 자료로 활용될 수 있으리라 본다.

1. 조선업에서 취급되는 페인트, 희석제 및 경화제에 주로 출현하는 유기용제 성분은 xylene으로 이 물질이 출현하는 희석제 제품은 60%였고 평균 함량

은 67.1%이었다. 이외에 toluene, isopropanol, 2-methoxypropanol, 2-methoxypropyl acetate, methylisobutyl ketone 등이 주로 출현하는 유기용제로 나타났다. 조혈기능 및 생식장해를 유발하는 2-methoxyethanol(2-ME), 2-ethoxy ethanol(2-EE), 2-ethoxyethyl acetate(2-EEA), trimethyl benzene 등도 일부 제품에 함유되어 있었다.

2. 페인트의 용도(또는 종류)에 따라 유기용제 성분을 살펴본 결과, xylene은 모든 종류의 페인트에 광범위하게 출현하는 유기용제이었고, toluene은 조사대상 아미노계 페인트 전체 제품에 10-20%, 에폭시계 페인트에 13.6%, 비닐계 페인트에 14.3% 정도 함유되어 있었으나 알키드계 페인트에는 함유되어 있지 않았다. 알키드계 페인트 제품에 존재하는 유기용제는 mineral spirits 또는 Stoddard solvent 등의 탄화수소 혼합물이었고 이들이 출현하는 제품수는 88.5%이었다. 에폭시 수지는 페인트의 전색제로 가장 빈번히 출현하였고(19.9%) 다음으로 알키드 수지(16%) 및 아크릴 수지(14.2%)가 많이 사용되었다.

4. 다핵방향족탄화수소화합물(polynuclear aromatic hydrocarbons, PAH)인 benzo(a)pyrene이 존재하는 것으로 MSDS에 기록되어 있는 제품이 3종이었다. 이 성분은 페인트 제품에 함유되어 있는 콜타르 피치(coal tar)로부터 유래된 것으로 추정된다. 콜타르피치가 함유되어 있는 페인트는 40종(13%)이었다.

5. 전체 페인트중 약 8%의 페인트에서 lead chromate와 zinc potassium chromate가 함유되어 있는 것으로 나타났다. 이들 페인트에는 발암성 물질인 6가 크롬과 인체에 독성이 큰 납이 포함되어 있어, 이러한 페인트를 취급하는 경우 도장작업 근로자 뿐만 아니라 심지어 이 페인트가 도장된 철판을 용접하는 근로자도 용접시 크롬에 노출될 가능성이 있다. 그러므로 도장 작업 근로자의 6가 크롬 등을 비

못한 독성이 큰 금속에 대한 노출평가와 관리가 필요하리라 본다.

6. 살균제는 외관의 오염을 방지하거나 수생식물의 부착을 방지하기 위해 사용하는 것으로 대상 페인트에는 tributyl tin과 같은 유기주석과 산화구리(cuprous oxide)가 주로 사용되고 있었다. 유기주석은 금속 주석보다 독성이 강해 노출기준도 낮다. 그러므로 도장 근로자의 주석 노출을 평가하는 경우 유기주석에 대한 노출기준을 적용하여야 한다.

7. MSDS에서 단일성분만 표시된 회석제를 분석한 결과 2종 이상의 성분이 검출되었다. 대부분의 회석제제품의 경우 MSDS에 제시되어 있는 주성분 외에 다른 유기용제 성분도 미량 검출되었다. 일부제품의 경우 MSDS에 표시된 조성 성분 분석 결과와 차이가 있었다. 비록 함량이 낮더라도 독성과 증기압이 높은 물질인 경우 위험도가 크므로 이러한 물질에 대한 관리가 필요하리라 본다.

조선업에서 사용되는 페인트의 종류와 제품에 따라 도료중 존재하는 성분은 크게 다르고 현장에서 취급되는 페인트도 수시로 변경되기 때문에 근로자가 노출되는 유해물질 성분과 그 비율은 변이가 심하며, 건강 위험도도 달라지게 된다. 그러므로 근로자의 노출 평가 및 관리에 있어서 이러한 점을 고려하여야 할 것이다.

## REFERENCES

김광중, 박원, 김정철: 도장작업 근로자의 복합유기용제 농도 분석에 관한 조사연구. 한국산업위생학회지 1:8-15, 1991.

노동부: 산업보건기준에 관한 규칙, 노동부령 제91호, 노동부, 1994.

노동부: 화학물질 및 물리적인자의 노출기준, 노

동부고시 제97-65호, 노동부, 1998.

백남원: 우리나라에서 사용되는 일부 신나의 구성 성분에 관한 연구. 한국산업위생학회지 1998; 18(1): 105-114.

최병순, 임현술, 정희경, 김두희, 황보근, 신용철: 크롬 함유 페인트 분무작업자에서 발생한 비중격 천공. 1997. 동국의학 4: 49-62.

한국산업안전공단: 조선업 유기용제 사용지침-도장작업편, 기술자료 조선 96-2-3. 한국산업안전공단, 1996.

한국산업안전공단: 사업장 관리 현황. 한국산업안전공단, 1997.

한국산업안전공단 산업보건연구원: 현대중공업(주) 역학조사보고서, 보고서 센터 96-2-2. 한국산업안전공단, 1996.

American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH): Documentation of Threshold Limit Values, 6th Ed. ACGIH, Cincinnati, Ohio, 1997.

American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH): Threshold Limit Values for Chemical Substances and Physical Agents, and Biological Exposure Indices. ACGIH, Cincinnati, Ohio, 1998.

Boggs, A: A Comparative Risk Assessment of Casting Solvents for Positive Photoresist. 1989; Appl. Ind. Hyg. 4(4): 81-87.

Burgess, WA: Recognition of Health Hazards in Industry: A Review of Materials and Process. John Wiley and Sons, Inc., New York, 1981.

Cralley, LV, PF Woolrich, JE Mutchler, and KJ Caplan: In-Plant Practices for Job Related Health Hazards Control. John Wiley and Sons, New York, 1989; 457-485.

Eden, AL and EA Grossman: Risk Assessment for 2-Methoxyethanol, 2-Ethoxyethanol, and Their



Acetates. *Appl. Occup. Environ. Hyg.* 1995; 10(2): 96-97.

National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH): Criteria for a Recommended Standard - Occupational Exposure to Refined Petroleum Solvents, DHHS (NIOSH) Pub. No. 77-192, NIOSH, Cincinnati, Ohio, 1977.

National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH): Recommendations for Control of Occupational Safety and Health Hazards - Manufacture of Paint and Allied Coating Products, DHHS (NIOSH) Pub. No. 84-115. NIOSH, Cincinnati, Ohio, 1984.

National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH): Criteria for a Recommended Standard - Occupational Exposure to Ethylene Glycol

Monomethyl Ether, Ethylene Glycol Monoethyl Ether, and their Acetate. DHHS (NIOSH) Pub. No. 91-119. NIOSH, Cincinnati, Ohio, 1991.

Occupational Safety and Health Administration (OSHA): 29 CFR Part 1910, Air Contaminants, Final Rule. *Federal Register* 54(12): 2936, 2554-2555 and 2375-2377. OSHA, New York, Washington, DC, 1989.

Occupational Safety and Health Administration (OSHA): Occupational Exposure to 2-Methoxyethanol, 2-Ethoxyethanol and their Acetates (Glycol Ethers), Proposed Rule. *Federal Register* 54: 15526-15632. OSHA, New York, Washington, DC, 1993.

Scott, RM: *Chemical Hazards in the Workplace*. Lewis Publishers, Inc., Chelsea, Michigan, 1989.