

금속가공유 취급 근로자의 다핵방향족탄화수소 노출 평가

주귀돈^{1*} · 김은아 · 최성봉¹ · 김명옥²

¹한국산업안전공단 산업안전보건연구원 · ²부산대학교 의과대학 예방 및 산업의학교실

Exposure assessment of Polynuclear aromatic hydrocarbons(PAHs) for heat treat workers using Metalworking fluids

Kui Don Joo^{1*} · Eun A Kim¹ · Seong Bong Choi¹ · Myeong Ock Kim²

¹Occupational Safety and Health Research Institute Korea Occupational Safety and Health Agency
²Department of Preventive and Occupational Medicine, College of Medicine, Pusan National University

The purpose of this study was to assess the ambient level of Polynuclear aromatic hydrocarbons(PAHs), oil mist of the metalworking fluids(MWFs), especially in heat treat industry and non heat treat industry. And we assessed the relationship of the pattern of exposed PAHs with oil mist during survey day.

The study population of heat treat industries contained 98 workers, non-heat treat industry contained 40 workers. Personal samples were taken for ambient monitoring of PAHs and oil mist. PAHs was to analyze the relationship of airborne oil mist.

The geometric mean of airborne total PAHs was 3.44 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ in heat treat industry and 0.13 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ in non heat treat industry,

Pyrene and Benzo(a)pyrene was detected from heat treat industry and Naphthalene in heat treat industry was significantly detected higher than in non heat treat industry. The geometric mean of airborne oil mist was 0.19 mg/m^3 in heat treat industry and 0.70 mg/m^3 in non-heat treat industry.

The correlation between oil mist and total PAHs was shown below, total PAHs in workers of non heat treat industry and heat treat industry were not significantly correlated with oil mist.

Key Words : Polynuclear aromatic hydrocarbons(PAHs), metalworking fluids(MWFs)

I . 서론

다핵방향족탄화수소(Polynuclear aromatic hydrocarbons, PAHs)는 폐암, 피부암, 방광암을 유발할 가능성이 높으며, 후두암, 신장암 등의 발생증가에도 관련이 있는 것으로 알려져 있는 직업성 암 유발 물질이다(Boffetta et al, 1997). PAHs는 화석연료의 연소과정에서 발생하므로 석탄이나 석유 관련 제품을 취급하는 경우 PAHs에 노출될 수 있는데, 현재까지 국

외에서 이와 관련하여 주로 연구된 업종은 석탄계 콜타르에 노출되는 업종인 코크스 제조업, 전극 생산업, 콜타르 핏치 취급업종 등이다(Partanen 등, 1995; Buchet 등, 1992; Hummelen 등, 1993).

금속가공유는 금속가공 과정에서 가공을 돕기 위해 사용되는 유제(油劑)를 말한다. 금속가공유를 취급하는 작업은 금속가공, 인쇄기, 산업기계제작 등인데 이러한 근로자에서 폐암 발생의 증가가 있었다고 보고되고 있으며, 금속가공유

접수일 : 2006년 9월 11일, 채택일 : 2007년 3월 28일

* 교신저자 : 주귀돈(인천광역시 부평구 구산동 34-4, 한국산업안전공단 산업안전보건연구원,

Tel : 032-5100-799, E-mail : j646464@kosha.net)

에 포함된 광물유에서 발생하는 PAHs가 원인으로 추정되고 있다(Schroeder 등, 1997; Rushton, 1993).

금속가공유 분류는 미국 국립산업안전보건연구원(US. National Institute for Occupational Safety and Health, NIOSH) (NIOSH, 1996)에서 비수용성 금속가공유, 수용성 금속가공유, 합성유, 혼합성유로 분류를 하며, 국제암연구소(International Agency for Research on Cancer, IARC)의 경우 광물유가 정제된 정도를 기준으로 분류한다. 우리나라는 공정상의 용도에 따른 분류인 한국공업규격(KS)을 사용하고 있다. KS 분류에서는 금속가공유를 원액으로 사용하는 비수용성 오일과 물로 희석해서 사용하는 수용성 오일로 나눈다(한국화학기술시험소, 1988). 취급 공정의 용도에 따라 금속가공유를 절삭유제, 유압유제, 열처리유제 등으로 구분한다. 열처리유의 KS 분류는 냉각성능과 안정도 등에 따라 1종, 2종, 3종으로 나누고 각 종을 다시 1호와 2호로 나눈다(한국기기유화시험연구원, 2000).

우리나라 노동부의 금속가공유 노출기준은 오일미스트(광물성)로서 5 mg/m^3 이며, 미국산업안전보건청(US. Occupational Safety and Health Administration, OSHA)의 허용기준(Permissible Exposure limit, PEL)이나 미국산업위생전문가협회(American Conference of Governmental Industrial Hygienists, ACGIH)의 TLV는 5 mg/m^3 이다. 광물유의 발암성에 대한 연구가 축적됨에 따라 IARC는 1987년 정제되지 않았거나 경미하게 정제된 광물유를 사람에서 발암성이 확인된 group 1으로 선정하였고(IARC, 1987), 1992년 이후로 ACGIH에서는 광물유인 오일 미스트의 노출기준을 0.2 mg/m^3 으로 낮추려는 개정안을 공고 중이다.

오일미스트에 의한 PAHs 노출은 취급하는 금속가공유의 종류, 작업방법, 환기시설 등에 따라 다양하게 나타날 수 있다. 대부분의 PAHs는 비점이 300°C 내외이며, 벤젠고리수가 4개 이상인 발암성 PAHs의 경우 $400\text{--}500^\circ\text{C}$ 이므로(WHO, 1998) 온도에 따라 PAHs 노출수준이나 노출량이 다를 수 있다. 따라서 열처리 작업에서는 금속가공유가 분무방식으로 사용되지 않으므로 비교적 오일미스트 발생량은 낮을 수 있으나 공정 중 발생하는 고열에 의해 열처리유가 쉽게 증발되어 PAHs 노출수준은 높을 가능성이 있다. PAHs 노출은 발암성이 잘 알려져 있는 Benzo(a)pyrene(BAP)를 지표로 추정하기도 하는데, 일반인에서 하루 평균 BAP 섭취량은 $120\text{--}2800 \text{ ng/day}$ 의 범위로 보고되었다(Buckley 등, 1992). 흡연은 BAP 노출의 중요한 원인인데, 필터 담배의 경우 연기에서 나오는 BAP의 양이 담배 한 개피 당 10 ng 으로 알려져 있으며, 하루에 한 갑의 담배를 피우는 경우 200 ng/day 의 BAP를 섭취하는 것이 된다(Grimmer 등, 1997; Hoffman, 1997).

국내에서도 콜타르 함유 도료를 취급하는 도장공, 광물유

가 포함된 금속가공유 취급 열처리 근로자의 후두암, 금속가공유 취급 연마공의 비인강암이 직업성 질환으로 인정되는 등(강성규 등, 2001) PAHs에 의한 직업성 암 예방의 필요성이 대두되고 있으나, 현재까지 국내의 근로자들을 대상으로 한 연구는 코크스 제조업 근로자에서의 보고와 운전작업자에서 디젤엔진 연소물질에 의한 PAHs 평가뿐이며(이송권 등, 1997; 권은혜 등, 2000) 금속가공유 취급 근로자에서 PAHs 노출수준은 보고된 바가 없다.

따라서 본 연구의 목적은 고열발생 사업장인 열처리업 근로자와 고열이 발생할 가능성이 낮은 금속가공유 취급 작업자를 선정하여 공기 중 PAHs 노출 양상, 오일 미스트 노출수준을 평가하여 효율적인 금속가공유 관리를 위한 기초자료를 제시하고자 한다.

II. 연구대상 및 방법

1. 연구대상

본 연구는 2002년 4월부터 10월까지 금속가공유 취급 공정 중 열 발생 유무에 따라 오일미스트와 PAHs 노출의 차이를 보기 위해 열처리 작업이 상시적으로 수행되며 작업량이 연중 일정하고 전담 열처리 작업자가 10명 이상인 4개 사업장 근로자 98명과 열처리작업이 아닌 금속부품 제조업 2개 사업장 근로자 40명을 연구대상으로 선정하였다.

2. 측정 및 분석방법

시료채취 및 분석은 작업환경측정 실시 규정(노동부, 2001), 미국 국립산업안전보건연구원(National Institute for Occupational Safety and Health, NIOSH)의 공정시험법(NIOSH method) (NIOSH, 1994) 및 미국 노동성 산업안전국(Occupational Safety and Health Administration, OSHA)의 공정시험법(OSHA method) (OSHA, 1985)을 이용하였다.

1) 원시료의 PAHs

금속가공유 원시료 분석은 IP(Institute of Petroleum) 공정시험법을 이용하여 실시하였다(IP, 1994). 성분분석을 위하여 조사 당일 사용 중인 원시료를 채취한 후, 준비단계로 $230\text{--}400 \text{ mesh}$ 크기의 실리카겔 40 g 을 헵탄($80\text{--}100 \text{ ml}$)에 섞어서 컬럼 크로마토그래피에 균일하게 충전시킨 후 시료 $0.5 \pm 0.01 \text{ g}$ 에 anthracene($200 \mu\text{g/ml}$)이 내부표준물질로 용해되어 있는 헵탄 0.5 ml 를 컬럼 크로마토그래피에 주입하고 컬럼

크로마토그래피에 질소 0.2 psi 정도의 압력을 가하면서 헵탄 (약 400 ml)을 컬럼 크로마토그래피에 흘려주어 통과된 용리액을 연속해서 10 ml 시험관에 받아 250 nm~400 nm (375 nm:anthracene)의 자외선 분광광도계로 scanning을 한다. anthracene 피크(UV 375 nm)가 검출되는 시점부터의 용리액을 모두 받아 농축기(Rotary evaporator)를 사용하여 약 1 ml로 농축 후 Gas Chromatograph(Hewlett Packard, 6890 Plus)/Mass Selective Detector(Hewlett Packard, 5973 Series) (GC/MSD)에 주입시켜 성분 분석 후 자외선-형광검출기가 부착된 고속액체크로마토그래피(HP-1100 series)를 이용하여 표 1의 조건에서 정량분석을 하였다.

2) 공기 중 PAHs

PAHs는 NIOSH Method 5506 으로 채취하여 분석하였다. 공기 중 PAHs는 2 l/min으로 맞춘 공기포집 펌프(Gillian, U.S.A.)에 포집여재로 PTFE membrane filter (2 µm, 37 mm)와 XAD-2 (100 mg/50 mg) tube를 이용하였으며 PTFE membrane filter를 3-piece cassette에 조립(자외선 노출로 인해 PAHs가 분해되는 것을 최소화하기 위해 검은 테이프로 봉합)한 후 cassette 뒤에 XAD-2 tube를 연결하여 작업자의 호흡영역에서 실제 작업시간 동안 개인 및 지역시료로 채취하였으며, 측정 후 핀셋으로 PTFE filter를 갈색 바이알(자외선 노출방지)에 옮긴 후 XAD-2 tube와 함께 냉장보관하여 실험실로

Table 1. Conditions for HPLC to analyze PAHs

| Items | Conditions |
|---------------------|---|
| Parameter | HPLC, HP1100 series |
| Detector | UV@254 nm/ FLD@340 nm(excitation) 425 nm(emission) |
| Column | Nucleosil 100-5 C18 PAH 250×4.6 mm reversed-phase, 5 µm C18 |
| Flow rate | 1.0 ml/min |
| Eluent | Water/Acetonitrile |
| Eluent gradient | 0-15 min, 40% water 15-52 min, 10% water 52-58 min, 40% water |
| Injection volume | 25 µl |
| Extraction solution | 5 ml AcetonitrileTable |

Table 2. Limit of Detection for PAHs

| Items | LOD(µg/m ³) |
|------------------------|-------------------------|
| Acenaphthylene | 0.291 |
| Anthracene | 0.007 |
| Benz(a)anthracene | 0.035 |
| Benzo(a)pyrene | 0.042 |
| Benzo(b)fluoranthene | 0.016 |
| Benzo(ghi)perylene | 0.021 |
| Benzo(k)fluoranthene | 0.009 |
| Chrysene | 0.026 |
| Dibenz(a,h)anthracene | 0.011 |
| Fluoranthene | 0.012 |
| Fluorene, Acenaphthene | 0.032 |
| Indeno(1,2,3-cd)pyrene | 0.052 |
| Naphthalene | 0.014 |
| Phenanthrene | 0.022 |
| Pyrene | 0.047 |
| Total PAHs | 0.634 |

유했다. PTFE filter 추출용액과 XAD-2 tube 탈착용액을 Syringe filter (0.45 μm , Millex-SR 25MM, Millipore Co.)로 여과한 후 표 1의 조건에서 16가지 PAHs에 대해 정량분석을 실시하였다. PTFE filter와 XAD-2 tube로부터 16가지 PAHs 각각의 농도 및 16가지 PAHs 농도를 합한 총 PAHs 농도를 8시간 시간가중평균 (Time Weighted Average, TWA)으로 환산하였다. 16가지 PAHs의 검출한계는 표 2와 같다.

3) 오일미스트

오일미스트는 열처리 작업자와 비열처리 작업자를 대상으로 개인 및 지역시료를 채취하였으며, 측정 및 분석방법은 NIOSH Method No. 5026을 이용하였다. Polyvinyl chloride (PVC, 직경 37 mm, 공극 5.0 μm , SKC INC.) 여과지를 일정시간 동안 데시케이터에 넣어둔 다음 37 mm closed-face 3-piece cassette에 조립한 후 2.0 l/min의 유속으로 시료를 채취하여 총분진과 같은 방법으로 오일미스트를 중량분석을 하였다.

3. 자료분석

수집된 자료에 대한 통계학적 분석은 SPSS 10.0 Version을 이용하여 분석하였다. 공기 중 PAHs와 오일미스트 분석결과에 대해서는 Kolmogorov-Smirnov 검정을 하여 정규분포성을 검토하여 정규분포를 하지 않는 변수는 대수 변환한 후 정규분포성을 확인하였다. t-검정과 상관분석을 통해 열처리 작업자와 비열처리 작업자를 통계처리 하였다.

III. 연구 결과

1. 원시료의 PAHs

조사대상 사업장에서 작업 당일 사용중인 금속가공유의 원시료수는 열처리작업을 하는 사업장은 21건, 비열처리 사업장은 7건이었다. 조사대상 근로자들이 취급한 원시료 금속가공유의 총 PAHs의 산술평균은 열처리 작업자가 취급한 금속가공유는 77.11 mg/g (범위 0.04-343.28), 비열처리 작업자가 취급한 금속가공유는 1.05 mg/g (범위 0.08-1.33)이었다. 비열처리 작업자가 취급한 금속가공유에서는 Naphthalene, Acenaphthylene, Phenanthrene, Anthracene이 각각 0.01 mg/g, 1.33 mg/g, 0.08 mg/g, 0.80 mg/g이 검출되었다. 열처리 작업자가 취급한 금속가공유에서는 Phenanthrene이 1g 당 28.07 mg으로 가장 높았으며, Anthracene 17.98 mg/g, Pyrene 9.39 mg/g 순으로 높았다(그림 1).

2. 공기 중 PAHs와 오일미스트

공기 중 PAHs와 오일미스트에 대한 개인시료 및 지역시료 채취방법에 의한 작업환경평가 결과는 비열처리작업에서 2개소 40명을 대상으로 40건을 측정하였으며 총 PAHs는 11건, 오일미스트는 40건이 검출되었고, 열처리작업에서 4개소 98명을 대상으로 측정오류를 제외한 80건을 측정하여 총 PAHs와 오일미스트가 모두 검출되었다.

비열처리작업자 및 열처리작업자의 총 PAHs와 오일미스트 결과에 대하여 Kolmogorov-Smirnov 검정을 실시한 결과 비열처리작업자의 근사유의확률은 총 PAHs 0.721, 오일미스트 0.884로서 대수정규분포를 이루었고, 열처리작업자의 근사유의확률은 총 PAHs 0.017, 오일미스트 0.892로서 대수정규분포를 이루었다.

총 PAHs는 전체 시료 120건 중 91건에서 검출한계 이상이었는데, 검출한계 이상의 시료 중 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 미만은 17.6%였으며, 2-3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 수준이 22%로 가장 많았다. 오일미스트는 전체 시료 120건이 검출한계 이상이였으며, 노출 수준 분포는 0.2 mg/m³ 미만이 38건 (31.7%), 0.2-1.0 mg/m³ 시료는 66건 (55.0%), 1.0 mg/m³ 이상이 16건 (13.3%)으로 노동부 노출기준인 5 mg/m³을 모두 초과하지 않았다.

공기 중 시료에서 PAHs의 검출율은 열처리 작업은 100% 검출되었으며 비열처리 작업은 27.5%였다. 열처리 작업에서 16가지 PAHs 중 Naphthalene이 97.5%로 가장 높은 검출율을 보였으며, Benzo(a)pyrene 66.7%, Acenaphthylene 64.2%가 검출되었다. 그 외 50% 이상의 검출율을 보인 PAHs는 Phenanthrene, Fluorene+Acenaphthene이 각각 60.0%, 52.5%였다. Chrysene, Benzo(ghi)perylene, Anthracene, Indeno(1,2,3-cd)pyrene, Pyrene은 각각 5.8%, 4.2%, 3.3%, 2.5%, 0.8%로 낮은 검출율을 보였으며, 검출되지 않은 PAHs는 Dibenzo(a,h)anthracene 이었다. 비열처리 작업은 Naphthalene이 27.5%로 가장 높은 검출율을 보였다(그림 2).

공기 중 총 PAHs 노출수준은 열처리 작업자에서 3.44 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 비열처리 작업자의 0.13 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 보다 통계적으로 유의하게 높았다($p<0.001$). Pyrene, Benzo(a)pyrene (BAP)은 열처리 작업자에서만 검출되었으며, Naphthalene 노출수준 역시 열처리 작업자가 비열처리 작업자보다 통계적으로 유의하게 높았다($p<0.001$). 오일미스트의 노출수준은 비열처리작업자에서 0.70 mg/m³으로 열처리 작업자의 0.19 mg/m³ 보다 유의하게 높았다($p<0.001$) (표 3).

오일 미스트와 PAHs의 상관분석 결과, 비열처리 작업자에서는 PAHs와 오일미스트 농도가 유의한 상관성을 보이지 않

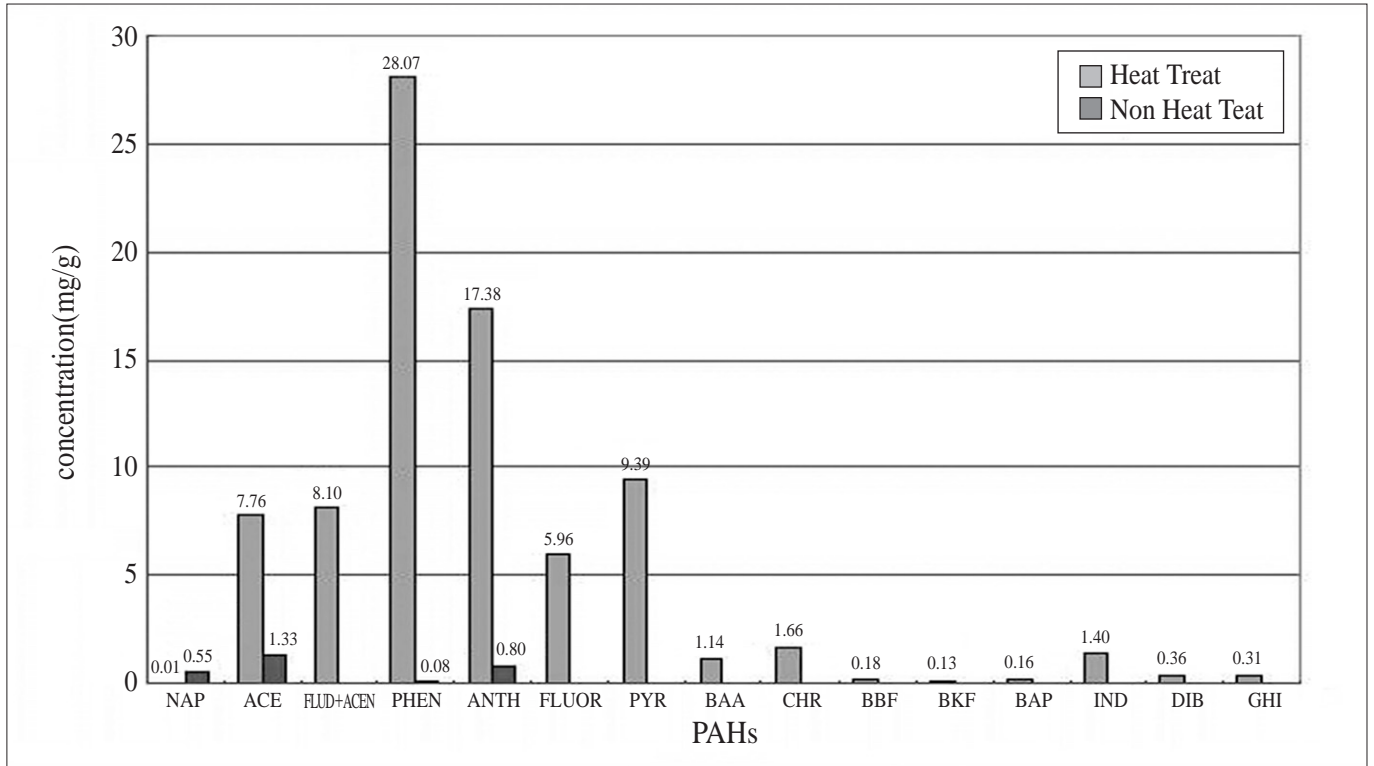


Fig. 1. PAHs concentration of bulk samples in metalworking fluids

NAP: Naphthalene, ACE: Acenaphthylene, ACEN: Acenaphthene, FLUO: Fluorene, PHEN: Phenanthrene, ANTH: Anthracene, FLUOR: Fluoranthene, PYR: Pyrene, BAA: Benz(a)anthracene, CHR: Chrysene, BBF: Benzo(b)fluoranthene, BKF: Benzo(k)fluoranthene, BAP: Benzo(a)pyrene, IND: Indeno(1,2,3-cd)pyrene, DIB: Dibenz(a,h)anthracene, GHI: Benzo(ghi)perylene

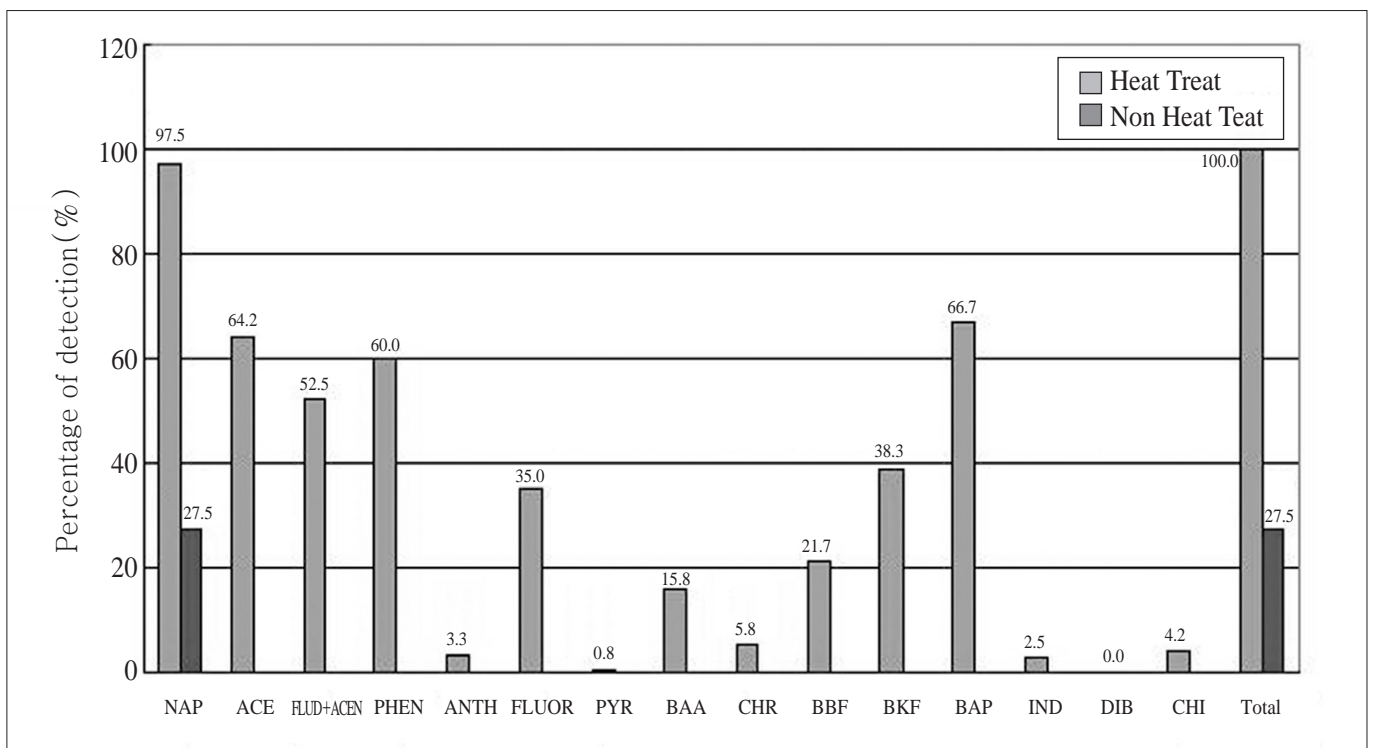


Fig. 2. The percentage of detection of PAHs in heat treat(n=80) and non heat treat(n=40) workers

았다. 반면 열처리 작업자에서는 총 PAHs는 오일미스트와 상관성이 있으나 통계적 유의성은 없었다 ($r=0.212$, $p=0.059$) (그림 3).

IV. 고찰

PAHs는 벤젠고리(C₆H₆)가 2-6개로 구성된 물질로서, 분자량이 크고 고리수가 4개와 5개 이상인 입자상 PAHs, 분자량이 작고 고리수가 4개와 3개 이하인 가스상 PAHs로 구분할 수 있는데, 조건에 따라 아주 다양한 종류의 PAHs가 존재한다. NIOSH의 PAHs 분석 지침에서는 이 중 Benzo(e)pyrene을 제외한 16가지 PAHs가 흔히 평가대상으로 다루어진다 (NIOSH, 1994).

ACGIH는 Benzo(a)pyrene, Benzo(b)fluoranthene, Benz(a)anthracene을, IARC는 Benz(a)anthracene과 Dibenz(a,h)anthracene을 사람에서의 임상적, 역학적 증거는 부족하나, 동물에서의 발암성 증거가 충분하여 사람에서의 발암성이 의심되는 물질로 선정하였다(IARC, 1973; 1983; 1984; 1985) 이 16가지 물질들 중 노출기준이 마련된 것은 일부에 불과한데, 우리나라 노동부의 화학물질 노출기준에는

PAHs 16가지 중 Naphthalene이 10 ppm (50 mg/m³)으로 노출기준이 제시되어 있을 뿐이다. 그러나 PAHs가 함유되어 있는 물질 중 일부물질인 휘발성 콜타르 피치 또는 콜타르는 ACGIH와 IARC에 의해 발암성물질로 확인된 물질(A1, Group1)로 분류하고 있다. 일부 업종이나 PAHs 함유 가능성이 큰 물질에 대해서는 노출기준이 제시된 바 있는데, ACGIH는 콜타르 피치 증발물질(벤젠 가용성)에 대한 노출기준을 0.2 mg/m³으로 규정하고 있으며, NIOSH와 IARC는 PAHs가 노출될 수 있는 작업인 코크스 제조업, 주물업, 알루미늄 제련업 등은 발암위험이 높은 작업으로 분류한다 (IARC, 1973; 1983; 1984; 1985).

한편 금속가공유도 PAHs 노출위험이 큰 물질로 평가되고 있는데, IARC에서는 광물유를 이용한 금속가공유를 발암가능성에 따라 관리하기 위하여 정제방법에 따라 8가지 class로 분류하였는데, 광물유의 함량과 정제 정도에 따라 정제되지 않았거나 정도로 정제된 광물유를 Group 1 발암물질로 분류하였고, 고도로 정제된 광물유는 Group 3으로 평가하였다. IARC는 금속가공유를 취급하는 근로자에서 암 발생증가에 대한 연구를 검토한 결과, 방적업, 대마제조, 기계가공업 등에서 위험율이 증가하였음을 확인하였다(IARC, 1984).

본 연구대상이 취급한 금속가공유는 모두 사용 중인 비수

Table 3. Exposure assessment of ambient PAHs

| Item | | Exposed group* | |
|--|---------|----------------|--------------|
| | | HT**(n=80) | NHT***(N=40) |
| Ambient PAHs (μg/m ³) [†] | GM(GSD) | | |
| Total PAHs | | 3.44(2.31) | 0.13(1.84) |
| Naphthalene | | 1.60(2.12) | 0.13(1.84) |
| Acenaphthylene | | 1.08(2.53) | ND |
| Fluorene, Acenaphthene | | 0.06(5.22) | ND |
| Phenanthrene | | 0.25(2.20) | ND |
| Anthracene | | 0.10(2.77) | ND |
| Fluoranthene | | 0.39(2.46) | ND |
| Pyrene | | 0.49 | ND |
| Benz(a)anthracene | | 0.03(2.95) | ND |
| Chrysene | | 0.04(2.47) | ND |
| Benzo(b)fluoranthene | | 0.02(5.07) | ND |
| Benzo(k)fluoranthene | | 0.03(1.87) | ND |
| Benzo(a)pyrene | | 0.07(2.36) | ND |
| Indeno(1,2,3-cd)pyrene | | 0.01(3.07) | ND |
| Dibenz(a,h)anthracene | | ND | ND |
| Benzo(ghi)perylene | | 0.01(1.75) | ND |
| Oil mist (mg/m ³) [†] | GM(GSD) | 0.19(2.88) | 0.70(1.91) |

† : P < 0.01 * : GM(GSD) ** HT : heat treat industry *** NHT : non heat treat industry

용성 오일로, 비열처리 작업에서 취급한 일반 금속가공유와 열처리유가 있다. 측정당일 사용중인 PAHs 함량 분석결과, 열처리유는 77.11 mg/g(범위 0.04-343.28), 비열처리작업자가 취급한 금속가공유는 1.05 mg/g(범위 0.08-1.33) 이었다. 우리나라에서 비수용성 금속가공유에 대한 PAHs 분석은 박 등(1998)에 의해 보고된바 있다. 박 등(1998)은 벤젠고리 3개 이상의 11개 PAHs 함량을 합한 총 PAHs를 분석하였는데, 기유에서는 5.69-256.36 mg/kg 이었으며, 금속가공유 제품에서는 사용전의 신품은 3.54-839.78 mg/kg, 사용 중인 제품은

343.314-933.75 mg/kg 이었다. 본 연구대상의 결과는 분석 대상 PAHs 종류가 16개 PAHs 이므로 비교를 위해 본조사 대상의 결과를 박 등(1998)의 분석대상 물질인 11개 PAHs로만 한정하여 계산해 보면 열처리유의 PAHs 함량은 43.86 mg/g(범위 0.04-261.8)으로 박 등(1998)의 사용 중 오일에서의 결과보다 월등히 높은 수준이다.

또, 박 등(1998)의 결과에서는 Chrysene, Benzo(b)fluoranthene, Benzo(k)fluoranthene, Benzo(a)pyrene, Indeno(1,2,3-cd)pyrene, Dibenz(a,h)anthracene, Benzo(ghi)perylene 등 발암성이 비교적

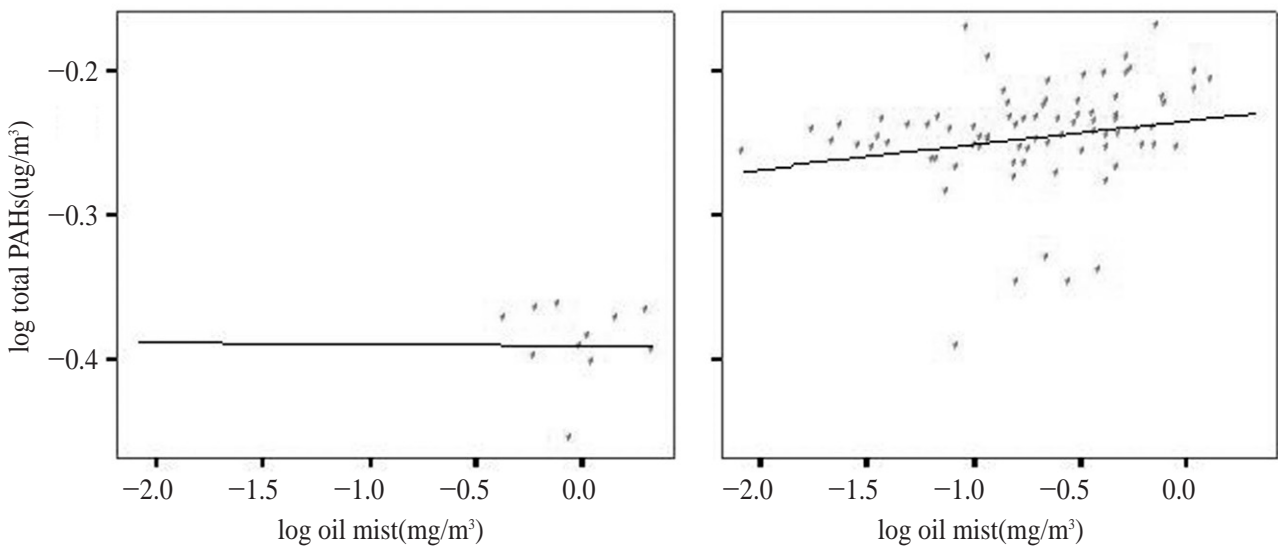


Fig. 3. Correlation between ambient oil mist and Total PAHs in non heat(left; log total PAHs= -3.90 + -0.01 * log oil mist) and heat treat workers(right; log total PAHs= -2.34 + 0.17 * log oil mist)

Table 4. Review for ambient BAP concentratin by industry ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

| Industry | Country | Year | Concentration | Reference |
|-----------|----------------|-----------|---------------|-------------------------|
| Coke-Oven | Finland | 1988-1990 | 0.01-22.9 | Yrjanheikki et al(1995) |
| | Italy | 1993 | 0.03-12.63 | Assennato et al(1993) |
| | Italy | 1993 | 0.9-46.02 | Cenni et al(1993) |
| | Sweden | 1983 | 38 | Anderson et al(1983) |
| | United Kingdom | 1986 | 0.1-29 | Davies et al(1986) |
| | USA | 1986 | 7.3 | Haugen et al(1986) |
| Roofing | India | 1987 | 1300 | Rao et al(1987) |
| | Germany | 1992 | <0.03-0.037 | Schmidt(1992) |
| | USA | 1987 | 0.9/1.5 | Wolff et al(1989) |
| | USA | 1991 | <0.13-<0.18 | Radian(1991) |
| | USA | 1990 | <0.11-<0.13 | Radian(1991) |
| | Canada | 1977 | 0.049-0.152 | Gibson et al(1997) |
| Foundry | Germany | 1986 | 0.47 | Knesht et al(1986) |
| | Denmark | 1994 | 0.02 | Omland et al(1994) |

큰 물질은 대부분 검출한계 이하였던 것에 비해 본 연구대상의 열처리유에서는 이러한 물질들이 비교적 다량으로 검출되었다.

Boffetta 등(1997)이 PAHs 주요 노출업종은 코크스오븐 작업이나 소더버그 전극제조업, 콜타르 화합물 관련 제품을 취급하는 도로포장과 지붕포장 등의 작업, 주물업 등이다. 코크스오븐 작업에서 Hummelen 등(1993)은 총 PAHs $19.65 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 노출수준이 보고한 바 있으며, Jongeneelen 등(1990)은 $6.9-13.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$, Buchet 등(1992)은 $0.2-255 \mu\text{g}/\text{m}^3$, Joneneelen 등(1992)은 $0.3-0.7 \text{mg}/\text{m}^3$ 이라고 하였다. 소더버그 유형의 전극생산 작업에서는 총 PAHs가 $9.9-840 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Ny 등, 1993)로 보고되었다. 우리나라에서 코크스오븐 근로자들에서의 총 PAHs 노출에 관한 연구는 권 등(2000)이 보고한 $34.47 \pm 1.53 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이 있다. 본 연구대상의 공기 중 PAHs 노출수준은 총 PAHs는 기하평균 $3.44 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (범위 0.02-20.33)으로 코크스 작업이나 소더버그 전극 제조업보다는 낮았다. 총 PAHs가 업종 및 사용되는 유체의 차이에 따른 비교 평가를 위해서 보다 많은 추가 연구가 필요할 것으로 생각된다.

개별 PAHs 중 발암성 관련한 연구에서 독성학적 기준이 되는 Benzo(a)pyrene (BAP) (Collins 등, 1998)에 대한 결과는 다음과 같다(표 4).

그 외에 소더버그 공정에서 Ny 등(1993)이 $0.9-48 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 코크스오븐 작업에서 Joneneelen 등(1992)이 $0.1-1.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$, Mielyska 등(1997)은 $0.1-15.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 보고하였다. 본 연구대상의 공기 중 BAP는 기하평균 $0.07 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (범위 0.01-0.4)으로 코크스오븐 작업보다는 낮았으며, 지붕포장이나 주물공장 근로자들과 유사한 수준이었다.

본 연구의 오일미스트 노출수준은 비열처리 부서의 오일미스트 노출수준은 $0.70 \pm 1.9 \text{mg}/\text{m}^3$, 열처리 부서는 $0.19 \pm 2.9 \text{mg}/\text{m}^3$ 으로 열처리 부서에서는 오일미스트 노출수준이 현저히 낮았으며, 현행 노동부 노출기준인 $5 \text{mg}/\text{m}^3$ 을 초과하지 않았다. 그러나 최근 광물유의 발암성에 대한 연구가 발전되면서 ACGIH는 광물유가 함유된 오일미스트의 경우 $0.2 \text{mg}/\text{m}^3$ 으로 낮추려는 개정안이 공고 중이며, 오일미스트에 함유된 PAHs의 수준은 미국의 국립독성프로그램(National Toxicology Program, NTP) (NTP, 2001)가 지정한 15개 PAHs의 합이 $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이상이 되지 않을 것을 권고하고 있다. 본 연구 결과에서 68.3%의 근로자가 노출된 오일미스트가 $0.2 \text{mg}/\text{m}^3$ 이상이며, PAHs를 함유한 광물유 성분의 오일미스트이므로 금속가공유 취급근로자에서 발암 위험성을 평가하기 위해서는 미스트 형태로 발산되는 작업형태 이외의 업종에서도 금속가공유 취급시 원시료의 광물유 함량을 평가와 함께 오일미스트 노출평가를 실시하는 것이 필요할 것으로 생각된다.

본 연구의 제한점은 작업환경측정 결과가 일부 사업장에

대해 짧은 기간 동안 평가되어 측정치가 과소 또는 과대평가될 수 있다는 점이다. 따라서 향후 장기간의 자료 누적을 위한 많은 사업장에 대한 조사를 수행함으로써 오일미스트 및 PAHs에 대한 금속가공유 취급공정 작업자에 대한 정확한 평가를 할 수 있을 것으로 사료된다.

V. 결론

금속가공유 취급 작업자인 열처리업 4개소 80명, 일반 금속가공업 2개소 40명을 대상으로 공기 중 PAHs, 오일 미스트 노출수준을 평가하였다.

1. 조사대상 근로자들이 취급한 원시료 금속가공유의 총 PAHs는 열처리 작업자가 취급한 금속가공유인 열처리유는 $77.11 \text{mg}/\text{g}$ (범위 0.04-343.28), 비열처리작업자가 취급한 금속가공유는 $1.05 \text{mg}/\text{g}$ (범위 0.08-1.33)이었다. 비열처리 작업자가 취급한 금속가공유에서는 Naphthalene, Acenaphthylene, Phenanthrene, Anthracene이 각각 $0.01 \text{mg}/\text{g}$, $1.33 \text{mg}/\text{g}$, $0.08 \text{mg}/\text{g}$, $0.80 \text{mg}/\text{g}$ 의 범위로 검출되었다. 열처리 작업자가 취급한 금속가공유에서는 Phenanthrene이 1g 당 28.07mg 으로 가장 높았으며, Anthracene $17.98 \text{mg}/\text{g}$, Pyrene $9.39 \text{mg}/\text{g}$ 순으로 높았다.

2. 공기 중 PAHs는 120건의 시료 중 91건(75.8%)에서 PAHs가 검출한계 이상이였다. Naphthalene, Benzo(a)pyrene 순으로 높았으며, 검출되지 않은 PAHs는 Dibenzo(a,h)anthracene 이었다.

3. 공기 중 총 PAHs 노출수준은 노출군에서 열처리 작업자에서 $3.44 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 비열처리 작업자의 $0.13 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 보다 유의하게 높았다($p < 0.001$). Pyrene, Benzo(a)pyrene(BAP)은 열처리작업자에서만 검출되었으며, Naphthalene의 노출수준 역시 열처리 작업자가 비열처리 작업자보다 통계적으로 유의한 차이가 있었다($p < 0.001$).

4. 오일미스트의 노출수준은 비열처리작업자에서 $0.70 \text{mg}/\text{m}^3$ 으로 열처리 작업자의 $0.19 \text{mg}/\text{m}^3$ 보다 유의하게 높았다($p < 0.001$).

5. 오일 미스트와 PAHs의 상관분석 결과, 비열처리 작업자에서는 PAHs와 오일미스트 농도가 유의한 상관성을 보이지 않았다. 반면 열처리 작업자에서는 총 PAHs는 오일미스트와 상관성이 있으나 통계적 유의성은 없었다($r=0.212$, $p=0.059$)

이상의 결과를 종합하면 금속가공유 취급공정 중 열처리 작업에서는 오일미스트와 함께 PAHs에 노출될 가능성이 많으므로 관련 업종에 대한 관리가 필요한 것으로 판단된다.

REFERENCES

- 강성규, 안연순, 정호근. 1990년대 한국의 직업성암. 대한산업의학회지. 2001;13(4): 351-359
- 권은혜, 이용학, 오정룡, 최정근, 이동환. 코크스오븐 작업자들의 코크스오븐 배출물 및 다핵방향족탄화수소 노출에 관한 연구. 한국산업위생학회지. 2000;10(2): 53-67
- 박래욱. 대기부유분진 중 여러고리 방향족 화합물에 관한 연구. 흥대논집 1988;20(1): 467-476
- 박지영, 백남원. 국내에서 사용되는 비수용성 금속가공유 중의 다핵방향족탄화수소 함량에 관한 연구. 보건학논집 1998; 35(1): 98-110
- 이송권, 남철현, 노병의, 이영세, 조기현. 요중 1-OH-pyrene를 이요한 PAH환경 근로자들의 노출평가 및 위생조치에 의한 총 노출량 감소효과. 한국산업위생학회지. 1997;7(2): 264-278
- 한국기술평가시험연구원. 유행관리자를 위한 지침서: 유행관리 핸드북. 서울, 2000, p.183.
- 한국산업안전공단. '99 제조업체작업환경실태조사. 2000
- 韓國油化技術試驗所; '切削油劑와 研削油劑', 서울, 1988, p. 122-139
- Anderson LM, Priest LJ, Deschner EE, Budinger JM. Carcinogenic effects of intracolonic benzo[a]pyrene in beta-naphthoflavone-induced mice. *Cancer Lett.* 1983;20(2): 117-123.
- Assennato G, Ferri GM, Foa V, Strickland P, Poirier M, Pozzoli L, Cottica D. Correlation between PAH airborne concentration and PAH-DNA adducts levels in coke-oven workers. *Int Arch Occup Environ Health.* 1993;65(1 Suppl):p.143-145.
- Boffetta P, Jourenkova N, Custavsson P. Cancer risk from occupational and environmental exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons. *Cancer Causes Control.* 1997;8: 444-472
- Buchet J P, Geenart J P, Mercado-Calderon F, Delavingnette J P, Cupers L, Lauwerys R. Evaluation of exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons in a coke production and graphite electrode manufacturing plant: assessment of urinary excretion of 1-hydroxypyrene as a biological indicator of exposure. *Br J Ind Med.* 1992;49: 761-768
- Cenni A, Sciarra G, Sartorelli P, Pappalardo F. Environmental and biological monitoring of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coke plants and other workplaces. *Med Lav.* 1993;84(5): 379-386.
- Collins JF, Brown JP, Alexeeff GV, Salmon AG. Potency equivalency factors for some polycyclic aromatic hydrocarbons and polycyclic aromatic hydrocarbon derivatives. *Regul Toxicol Pharmacol.* 1998;28(1): 45-54.
- Davies GM, Hodgkinson A, DiVetta P. Measurement and analysis of occupational exposures to coke oven emissions. *Ann Occup Hyg.* 1986;30(1): 51-62.
- Gibson ES, Martin RH, Lockington JN. Lung cancer mortality in a steel foundry. *J Occup Med.* 1977 Dec;19(12): 807-812.
- Grimmer G, Naujack KW, Dettbarn G. Gas chromatographic determination of polycyclic aromatic hydrocarbons, aza-arenes, aromatic amines in the particle and vapor phase of mainstream and sidestream smoke of cigarettes. *Toxicol Environ Health* 1997; 50: 307-364.
- Haugen A, Becher G, Benestad C, Vahakangas K, Trivers GE, Newman MJ, Harris CC. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in the urine, benzo(a)pyrene diol epoxide-DNA adducts in lymphocyte DNA, and antibodies to the adducts in sera from coke oven workers exposed to measured amounts of polycyclic aromatic hydrocarbons in the work atmosphere. *Cancer Res.* 1986;46(8): 4178-4183.
- Hoffman Dm Hoffman I. The changing cigarette, 1950-1955. *Toxicol Environ Health* 1997;50: 307-364.
- Hummelen P V, Gennart J P, Buchet J P, Lauwerys R, Kirsch VM. Biological markers in PAH exposed workers and controls. *Mutat Res.* 1993;300: 231-239
- IARC. Certain Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Heterocyclic Compounds. in : IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks. Vol 3.: 1973. p.271.
- IARC. Polynuclear Aromatic Compounds, Part 1 Chemical, Environmental and Experimental Data. In: IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks. Vol 32: 1983, p.477.
- IARC. Polynuclear Aromatic Compounds, Part 2 Carbon Blacks, Mineral Oils (Lubricant Base Oils and Derived Products) and Some Nitroarenes. In : IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks. Vol 33: 1984, p.245.
- IARC. Polynuclear Aromatic Compounds, Part 3: Industrial Exposures in Aluminium Production, Coal Gasification, Coke Production, and Iron and Steel Founding. In : IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks Vol 34;1984. p. 219.
- IARC. Polynuclear Aromatic Compounds, Part 4: Bitumens, Coal-

- Tars and Derived Products, Shale-Oils and Soots In : IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks Vol 35;1985, p.271.
- IARC. Mineral Oils: Untreated and Mildly-treated Oil(Group 1) Highly-Refined Oils(group 3) In : IARC Monographs on the Carcinogenic Risks to Humans. Vol 1 to 42;1987. p.253.
- Institute of Petroleum : Standard Methods for analysis and testing of petroleum and related products. John & Wiley, London, 1994.
- Jongeneelen FJ, Veen HG. Ambient and biological monitoring of coke-oven workers: determinants of the internal dose of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Br J Ind Med.* 1990;47: 454-461
- Jongeneelen FJ. Biological exposure limit for occupational exposure to coal tar pitch volatiles at coke-ovens. *Int Arch Occup Environ health.* 1992;63: 511-516
- Knecht U, Elliehausen HJ, Woitowitz HJ. Gaseous and adsorbed PAH in an iron foundry. *Br J Ind Med.* 1986;43(12): 834-838.
- Mielyska D, Brasxcsyriska L, Siwinska, A, Smolik L, Nunak A, Sokal A. Exposure of coke-oven workers to polycyclic aromatic hydrocarbons based on biological monitoring results. *Am Ind Hyg Assoc J.* 1997;58: 661-666
- NIOSH, NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM) 5026, 5506, 4th ed. DHHS (NIOSH) Publication 2000-130, 2000.
- NIOSH. Criteria For A Recommended Standard-Occupational Exposures to Metalworking Fluids(draft), NIOSH, Cincinnati, Ohio, 1996, p.1-11
- NTP. National Toxicology Program. 9th Report on Carcinogens. revised edition. U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, National Toxicology Program, Research Triangle Park, NC, 2001.
- Ny ET, Heederik D, Kromhout H, Jongeneelen FJ. The relationship between polycyclic aromatic hydrocarbons in air and in urine of workers in a sodberg potroom. *Ad Ind Environ hyg* 1993;54(6): 277-284
- Omland O, Sherson D, Hansen AM, Sigsgaard T, Autrup H, Overgaard E. Exposure of iron foundry workers to polycyclic aromatic hydrocarbons: benzo(a)pyrene-albumin adducts and 1-hydroxypyrene as biomarkers for exposure. *Occup Environ Med.* 1994;51(8): 513-518.
- Partanen TJ, et al. Cancer risk for European asphalt workers. *Scand J Work Environ Health.* 1995;21(4);p.252-258
- Radian Corp. Asphalt industry cross sectional exposure assessment study. Final Report. sacramento, California, 1991, p 200
- Rao KSM, Phadke KM, Muthal PI. Estimation of carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations on th top of coke ovens. *Res Ind* 1987; 43: 276-281.
- Rushton L. Further follow up of mortality in a United Kingdom oil refinery cohort. *Br J Ind Med.* 1993 Jun;50(6): 549-560.
- Schmidt H. Emissions of Polycyclic aromatic hydrocarbons in the processing of bitumen and polymer bitumen street sections. *Bitumen,* 1992; 54: 50-53.
- Schroeder JC, et al. Mortality studies of machining fluid exposure in the automobile industry. IV: A case-control study of lung cancer. *Am J Ind Med.* 1997 May;31(5): 525-533.
- WHO. Environmental Health Criteria 202. Selected Non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons. Geneva, 1998, WHO, p 22
- Wolff MS, Herbert R, Marcus M, Rivera M, Landrigan PJ, Andrews LR. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) residues on skin in relation to air levels among roofers. *Arch Environ Health.* 1989;44(3): 157-163.
- Yrjanheikki E, Pyy L, Hakara E, Lapinlampi T, Lisko A, Vahakangas K. Exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons in a new coking plant. *Am Ind Hyg Assoc J.* 1995; 56: 782-787