



콜타르 도료 속의 발암물질

산업안전보건연구원 직업병연구센터 / 전 희 경 · 김 은 아

도장작업은 국제암연구소의 발암엽종 group 1로 지정되어 있어 발암물질 노출이 높을 것으로 추정되는 작업으로 알려져 있다.

1999년에 산업안전보건연구원 직업병심의위원회는 조선소에서 십여 년간 붓도장 작업을 수행했던 여성 근로자에서 폐암이 발생하자 여러 가지 발암물질에 대해 추정하였다. 국제암연구소가 도장작업을 발암작업으로 선정한 것은 도장 작업 중에는 도료에 함유되어 있는 석면, 크롬안료 등에 노출될 가능성이 크다는 것이 중요한 이유 중 하나였다.

그런데 1999년에 역학조사가 수행되었던 근로자의 경우, 다른 발암물질에 대한 노출은 판단하기 어려웠고, 과거 이 근로자가 취급하던 도료의 종류로 보아 콜타르 계통의 도료를 많이 취급한 것으로 나타났다.

콜타르 도료에는 벤조파이렌(Benzo(a)pyrene)을 비롯하여, 다양한 다핵방향족탄

화수소(polycyclic aromatic hydrocarbon, PAH)에 노출될 수 있다는 것이었다.

산업안전보건연구원은 1999년의 여성도장공 폐암이 업무관련성이 높다고 판단된 이후 도장작업자가 PAH에 어느 정도 노출되는지 파악할 필요성에 대해 인식하게 되었다. 당시까지의 연구 결과를 검토해 보면, PAHs는 호흡기계 암, 방광암, 피부암 등의 원인이 되는 것으로 알려져 있었다.

그런데 도장공은 아니지만 PAH가 원인이 되어 폐암, 후두암 등이 발생된 것으로 판단된 사례는 그 외에도 더 있었는데, 이들은 코크스 제조·취급 및 콜타르 함유도료 취급, 금속가공용 취급 업종 등의 근로자였고, 이들의 공통점은 석유나 석탄계열의 콜타르가 함유된 코크스, 기름, 도료 등을 취급한다는 것이었다.

콜타르는 석탄화학공업으로부터 생산되는데 알루미늄 정련, 연탄제조, 도로포장,

각종 목재, 강관, 선박, 건축물의 방수, 방부, 방습 등을 목적으로 하는 도장재료, 제철소의 코크스 제조, 건전지 충전재, 카본블랙 제조 등에 주로 사용되어 왔다.

당시까지 코크스제조업, 전극제조업 등에서는 PAH의 작업환경에서 노출수준이 평가된 보고서가 상당수 있었다. 그러나 콜타르 함유도료를 취급하는 근로자의 PAHs 노출수준에 대해서는 국내외에서 보고된 바가 없었다. 콜타르 함유도료는 선박방청도료나 강관의 도장, 차량의 언더코팅 등에 사용되는 것으로 추정되었다.

조사대상과 조사항목

역학조사 당시 조사된 바로는 국내에서 콜타르 원료는 극히 일부 사업장(코크스를 제조할 수 있는 사업장)에서 제조되었는데, 도료제조업에서는 이를 입수하여 원료로 사용하여 콜타르 함유도료를 생산하였다. 생산된 콜타르 함유도료는 선박의 방청도료, 강관의 도장, 자동차 방청도료 등에 주로 사용되는 것으로 파악되었다.

따라서 역학조사에서는 콜타르 함유도료를 제조하는 도료제조업과 콜타르 함유도료를 사용하는 선박제조업, 강관제조업, 자동차 제조업 사업장 20개소를 예비조사 대상으로 임의 선정하였다.

예비조사 사업장에서는 콜타르 함유도료를 취급하는 근로자의 작업현황과 취급 도료의 종류를 개괄적으로 파악하였으며, 예비조사대상 사업장에서 사용 중인 도료 중 콜타르 함유도료로 파악되는 도료를 채취하여 성분분석을 실시하였다.

예비조사 대상 20개 사업장들 중 현재 콜타르 함유 도료 취급 작업이 없는 자동차제조업을 본 조사대상에서 제외하였으며, 도료제조업, 선박제조업, 강관제조업 중 콜타르 함유도료를 제조하거나 사용하는 수량과 종류, 취급 작업자 수 등을 기준으로 콜타르 함유도료 취급 작업이 수시로 수행될 가능성이 높은 사업장 10곳을 2차 조사대상으로 선정하였다.

최종적으로 도료제조업 4곳, 선박제조업 4곳, 강관제조업 2곳 등 10개 사업장을 2차 조사대상으로 선정하였다.

콜타르 함유도료의 채취는 조사당일 각 사업장에서 당시에 취급하고 있는 도료들 중 물질안전보건자료(MSDS) 및 공정 담당자의 설명을 참조하여 콜타르 함유도료로 판단되는 도료를 채취하였다.

공기 중 PAHs는 2차 역학조사 기간에 실제 콜타르 함유도료 취급 작업을 수행하는 시간 동안 개인시료 측정기를 이용하여 측정하였다.

PAHs는 생체내로 들어오면 대사과정을 거쳐서 1-hydroxypyrene(1-OHP)이란 물질을 소변으로 배출하는데, 이는 생체노출지표로 활용된다.

역학조사에서는 1-OHP의 분석을 위하여 작업 시작 전에 근로자들의 소변을 채취하였으며, 작업을 마친 후에도 소변을 채취하였다. 한편 PAH는 담배에도 함유량이 높은 것으로 알려져 있으므로, 흡연력에 대한 설문 조사를 작업 전·후로 실시하였다. 흡연력은 수거된 설문지를 입력하여 평가하였는데, 흡연하기 시작한 나이와 흡연기간을 갑·년으로 계산하였고, 역학조사 실시 당일의 흡연 담배 개비수를 계산하였다. 공기 중 PAHs는 16가지 PAHs를 각각 계산하였고, 16가지 PAHs의 합을 총 PAHs로 계산하였다.

16가지 PAHs 중 대부분의 함량이 Naphthalene이었는데 현재까지 Naphthalene은 발암성이 보고되지 않고 있으므로, 총 PAHs를 계산할 때 Naphthalene을 제외한 15가지 PAHs의 합도 계산하였다. PAHs 업종별 기하평균을 산출하기 위하여 이 값들을 대수 변환하였으며, 검출한계 이하인 값은 결측치로 처리하였다.

결과

1. 공기 중 PAHs

역학조사 결과, 16가지를 모두 합한 총 PAHs와 Naphthalene을 제외한 총 PAHs를 각각 제시하였으며, 각각의 총 PAHs를 휘발성 콜타르 피치의 노출기준과 비교하였다.

콜타르 함유도료를 제조 및 사용하는 근로자의 PAHs 노출수준은 기하평균(범위)이 0.092(0.002-6.311) mg/m³로 휘발성 콜타르 피치의 노출기준인 0.2 mg/m³ 이하로 나타났다(표 1).

그러나 콜타르 함유도료를 취급하는 업종 및 작업형태 등에 따라 일부 근로자는 휘발성 콜타르 피치의 노출기준 이상으로 PAHs에 노출되고 있는 것으로 나타났으며, 노출수준의 변이도 상당히 큰 것으로 나타났다.

업종별로 근로자의 PAHs 노출수준을 비교한 결과, 강관제조업 근로자에서의 PAHs 노출수준이 0.520 mg/m³로 가장 높았다. 이는 휘발성 콜타르 피치의 노출기준인 0.2 mg/m³을 초과하는 수준이며, Naphthalene을 제외한 PAHs 노출수준 역시 0.393 mg/m³으로 노출기준을 상회하였다.

강관제조업의 각 공정별로는 에나멜 용융을 제외한 대부분의 공정에서 휘발성 콜타르 피치의 노출기준을 초과하였다. 강관제조업에서 사용되는 콜타르 함유도료는 원시료 분석결과에서도 선박용 도료에 비해

〈표 1〉 콜타르 함유도로 취급근로자의 업종별 PAHs 노출수준

| PAHs | 선박 (N=66) | | 강관 (N=20) | | 도료제조 (N=25) | | 전체 (N=111) | |
|-----------------|-------------------|-----------------|------------------|-----------------|------------------|-----------------|------------------|-----------------|
| | GM (GSD) | Range | GM (GSD) | Range | GM (GSD) | Range | GM (GSD) | Range |
| 총 PAHs | 0.092 (8.674) | 0.002 ~6.126 | 0.520 (2.741) | 0.112 ~6.311 | 0.012 (3.685) | 0.002 ~0.148 | 0.012 (3.685) | 0.002 ~6.311 |
| NA제외한 총 PAHs | 0.040 (10.775) | 0.001 ~2.826 | 0.393 (2.966) | 0.072 ~5.330 | 0.003 (4.830) | 0.000 ~0.053 | 0.003 (4.830) | 0.000 ~5.330 |

단위 : mg/m³, N : 분석한 시료의 수, GM : 기하평균, GSD : 기하표준편차, NA : naphthalene

〈표 2〉 업종별 1-OPH

| 업종 | 조사자수 | 1-OHP | | | |
|------|------|-------|-------|--------|-------|
| | | 작업 전 | | 작업 후 | |
| | | GM | GSD | GM | GSD |
| 선박제조 | 77 | 10.8 | (4.0) | 22.6 | (3.4) |
| 강관제조 | 27 | 14.3* | (5.2) | 48.0* | (3.0) |
| 도료제조 | 20 | 1.7 | (4.5) | 1.9 | (4.4) |
| 계 | 124 | 8.0 | (4.9) | 17.4** | (5.2) |

단위 : μ mol/mol creatinine, GM : 기하평균, GSD : 기하표준편차
* : p < 0.0001 by Kruskal-Wallis test ** : p < 0.0001 Wilcoxon signed rank test

PAHs 함량이 많았다.

선박제조업의 PAHs 노출수준은 기하평균이 0.117 mg/m³로 휘발성 콜타르 피치의 노출기준인 0.2 mg/m³ 이하였으나, 일부 작업자는 노출기준 이상으로 노출되고 있는 것으로 나타났다.

조사기간 동안 주로 방청도료가 사용되었던 부분은 Water blast tank가 대부분이었으며, 일부 Cargo Oil tank, Slop Tank,

After Peak tank, Fore Peak tank이었다. 그리고 배관(Vent duck) 작업과 탑재 이후 안벽에서 작업이 이뤄졌다.

콜타르 함유도료 제조업의 경우 PAHs 노출수준은 0.012 mg/m³로 전체 근로자에서 노출기준 이하이었으며, 공정별 PAHs 노출수준은 포장(0.064 mg/m³), 배합(0.012 mg/m³), 분산(0.011 mg/m³), 조합(0.006 mg/m³) 순이었다.

〈표 3〉 업종별 업무별 1-OHP

| 업종 | 업무 | 조사자수 | 작업 전 | | 작업 후 | |
|------|---------------|------|-------|--------|-------|--------|
| | | | GM | GSD | GM | GSD |
| 선박제조 | 작업 없음 | 10 | 3.19 | (1.48) | - | - |
| | 사수 | 29 | 8.88 | (4.35) | 18.04 | (4.17) |
| | 붓도장, 소지, 배합 | 35 | 12.66 | (3.91) | 29.06 | (2.75) |
| | 시상, 전처리, 파워병행 | 3 | 6.16 | (1.14) | 9.67 | (1.25) |
| 강관제조 | 도복 | 14 | 28.88 | (6.80) | 78.90 | (3.18) |
| | 도복보조 | 10 | 7.95 | (2.23) | 37.57 | (1.74) |
| | 생산관리 | 3 | 3.80 | (1.14) | 10.69 | (1.48) |
| 도료제조 | 배합 | 8 | 1.83 | (5.03) | 1.96 | (6.05) |
| | 포장 | 8 | 3.46 | (3.26) | 3.11 | (3.10) |
| | 기타 | 4 | 0.48 | (2.31) | 0.75 | (2.07) |

단위 : μ mol/mol creatinine, GM : 기하평균, GSD : 기하표준편차

〈표 4〉 흡연유무에 따른 1-OHP

| 흡연여부 | 조사자수 | 작업 전 | | 작업 후 | |
|------|------|------|--------|-------|--------|
| | | GM | GSD | GM | GSD |
| 흡연자 | 92 | 9.94 | (4.60) | 21.31 | (4.49) |
| 비흡연자 | 32 | 4.36 | (5.02) | 10.39 | (6.51) |

단위 : μ mol/mol creatinine, GM : 기하평균, GSD : 기하표준편차

2. 소변 중 1-OHP

전체 조사대상에서 1-OHP 수준은 작업 전에 $8.0 \mu\text{mol/mol creatinine}$ 이었고, 작업 후에는 $17.4 \mu\text{mol/mol creatinine}$ 으로 통계학적으로 유의하게 증가되었다.

업종별로는 강관제조업에서 작업 전 $14.3 \mu\text{mol/mol creatinine}$, 작업 후에 $48.0 \mu\text{mol/mol creatinine}$ 으로 가장 높은 농도를 보였고, 이는 통계학적으로 유의하였다(표 2).

선박제조업에서는 붓도장, 소지, 배합 등의 업무에서 작업 전후의 1-OHP가 각각 $12.66 \mu\text{mol/mol creatinine}$, $29.06 \mu\text{mol/mol creatinine}$ 으로 사수보다 높았다.

강관제조업에서는 도복작업 작업 전·후에 각각 $28.88 \mu\text{mol/mol creatinine}$, $78.90 \mu\text{mol/mol creatinine}$ 로 다른 업무보다 더 높았다.

도료제조업에서는 포장작업에서 $3.46 \mu\text{mol/mol creatinine}$ 으로 공기 중 PAHs

〈표 5〉 공기 중 PAHs 노출수준에 따른 1-OHP 농도

| 검사 시기 | 총 PAH 노출수준 | 조사 수 | GM | GSD | 범위 | |
|-------|--------------------------|------|------|-----|-----|-------|
| 작업 전 | 0.2 mg/m ³ 이하 | 63 | 5.3 | 4.7 | 0.2 | 81.1 |
| | 0.2 mg/m ³ 이상 | 44 | 18.5 | 4.6 | 0.8 | 812.8 |
| 작업 후 | 0.2 mg/m ³ 이하 | 63 | 9.8 | 5.0 | 0.2 | 150.0 |
| | 0.2 mg/m ³ 이상 | 44 | 48.4 | 3.0 | 5.2 | 665.0 |

단위 : μ mol/mol creatinine, GM : 기하평균, GSD : 기하표준편차

노출수준에서의 경향과 유사하였다〈표 3〉.

3. 흡연의 영향에 대한 분석

흡연에 의해 1-OHP의 농도가 차이를 보이는지 검토한 결과, 조사당일 현재 흡연자에서는 작업 전 9.94 μ mol/mol creatinine, 작업 후 21.31 μ mol/mol creatinine이었다. 비흡연자는 작업 전 4.36 μ mol/mol creatinine, 작업 후 10.39 μ mol/mol creatinine이었다〈표 4〉.

4. 공기 중 PAHs 노출 수준에 따른 1-OHP

작업 전·후의 소변검사가 모두 시행된 사람만 대상으로 공기 중 PAHs 노출 수준에 따른 1-OHP의 평균을 살펴본 결과, 공기 중 총 PAHs 노출수준이 높을수록 소변 중 1-OHP의 농도가 증가하였다.

공기 중 총 PAHs가 0.2 mg/m³ 이하인 경우 작업 전 1-OHP는 평균 5.3 μ mol/mol creatinine에서 작업 후 1-OHP는 9.8 μ

mol/mol creatinine으로 나타나, 작업 전 보다 작업 후에 약 1.7배 증가하였다.

공기 중 총 PAHs가 0.2 mg/m³ 이상인 경우, 작업 전 1-OHP는 평균 18.5 μ mol/mol creatinine이었는데, 작업 후 1-OHP는 48.4 μ mol/mol creatinine으로 2.6배 증가하였다〈표 5〉.

맺음말

콜타르 도료를 취급하는 근로자에서 발암물질 노출을 보기 위해 조사한 결과, 콜타르 도료를 사용하여 도장작업을 하는 경우, 상당량의 PAH에 노출되는 것을 알 수 있었다.

조사대상 사업장에서 사용하는 도료에는 PAHs가 도료 원시료 1g당 총 PAHs 함량은 평균 2.6%였으며, 0.4-6.2% 범위를 보였다.

실제 국내외에서 PAH는 코크스 제조업에서 가장 많이 노출되는 것으로 알려져 있다. 국내에서도 코크스 제조업에서 PAH가 검출되어 보고된 적이 있었다.

그런데 본 역학조사 결과, 코크스 도료를 사용하는 도장공들은 공기 중 PAH 노출수준이 평균 0.092 mg/m³으로 국내에서 보고된 코크스 제조업 근로자에서의 총 PAHs 농도보다 높았다.

코크스 도료의 노출수준은 업종별로는 선박제조업에서 0.117 mg/m³, 강관제조업에서 0.520 mg/m³으로, 강관제조업에서 더 높았다. 특히 강관제조업은 평균 PAHs 노출수준이 콜타르 피치 휘발물질 노출기준인 0.2 mg/m³을 초과하였고, 선박제조업에서도 일부 작업자에서는 이 기준을 초과하였다.

1999년에 조사된 조선업 도장공의 폐암 사례에서 시작된 의문, 즉, 도장공의 PAH 노출수준은 얼마나 될까라는 의문은 2001년

의 콜타르 도료 취급 근로자 역학조사에서 답을 얻을 수 있었다.

콜타르 함유도료를 취급하는 근로자, 특히 강관제조업 및 선박제조업에서는 발암물질인 PAHs의 노출수준이 콜타르 피치 휘발물질 노출기준인 0.2 mg/m³ 이상인 근로자가 상당수 있었다.

콜타르 도료에 함유된 발암물질은 이후 도장업계에서 지속적으로 문제가 제기되어 다른 도료로 대체되었고, 최근에는 콜타르 도료를 취급하는 근로자의 수는 현격히 감소하였다. 그러나 최소한 2000년대 초반까지 우리나라에서는 콜타르 함유 도료에 노출되는 근로자가 상당수 있었으며, 이로 인한 건강장해가 발생하고 있었다.

본 역학조사는 우리나라 도장공의 주요 발암물질인 PAH의 노출수준을 밝혔는데 의미를 찾을 수 있다. ☺