

Assessment of correlation between markers of ambient monitoring and biological monitoring of dimethylformamide for workers in synthetic leather manufacturing factories in Korea

Yang In Hwang^{1, *}, Mi-Young Lee¹, Yun Kyung Chung² and Eun A Kim¹

¹Occupational Safety and Health Research Institute, Korea Occupational Safety and Health Agency

²Hallym University Sacred Heart Hospital, Anyang, 431-070, Korea

(Received September 2, 2013; Revised September 30, 2013; Accepted September 30, 2013)

국내 합성피혁제조업 근로자에 대한 디메틸포름아미드의 공기중 농도와 생물학적 노출지표간의 상관성 평가

황양인^{1, *} · 이미영¹ · 정윤경² · 김은아¹

¹한국산업안전보건공단 산업안전보건연구원, ²한림대학교병원

(2013. 9. 2. 접수, 2013. 9. 30. 수정, 2013. 9. 30. 승인)

Abstract: The possibility of acute hepatotoxicity caused by dimethylformamide (DMF) requires regular monitoring of the workers who are using DMF to prevent the occupational disease. The authors performed ambient and biological monitoring of workers involved in synthetic leather manufacturing processes using DMF to assess the correlation between the markers of ambient and biological monitoring of DMF. The authors monitored 142 workers occupationally exposed to DMF from 19 workshops in the synthetic leather and ink manufacturing industries located in northern region of Gyeonggi-do. The subjects answered questionnaire on work procedure and use of personal protective equipment to be classified by exposure type. DMF in air samples collected using personal air samplers, diffusive and active sampler, was analysed using gas chromatograph-flame ionization detector (GC-FID) with DB-FFAP column (length 30 m, i.d. 0.25 mm, film thickness 0.25 μ m). Urinary N-methylformamide (NMF) was analysed using gas chromatograph-mass selective detector (GC-MSD) at selected ion monitoring (SIM) mode with DB-624 column (length 60 m, i.d. 0.25 mm, film thickness 1.40 μ m). Geometric mean (GM) and geometric standard deviation (GSD) of the ambient DMF was 6.85 ± 3.43 ppm, and GM and GSD of urinary NMF was 42.3 ± 2.7 mg/L. The ratio of subjects with DMF level over 10 ppm was 44%, and those with urinary NMF over 15 mg/L was 87%. NMF in urine adjusted by DMF in air was 4.61 ± 2.57 mg/L/ppm and 9.50 ± 2.41 mg/L/ppm, respectively, with or without respirator. There was seasonal differences of NMF in urine adjusted by DMF in air, 7.63 ± 2.74 mg/L/ppm in summer and 4.53 ± 2.29 mg/L/ppm in winter. The urinary NMF concentration which corresponds to 10 ppm of ambient DMF was 52.7 mg/L ($r=0.650$, $n=128$). Considering the difference of the route of exposure which resulted from the compliance of wearing personal protective equipment, the estimated contribution of respiratory and dermal exposure route for DMF was 48.5% vs. 51.5%.

Key words: Dimethylformamide (DMF), N-Methylformamide (NMF), biological monitoring, occupational exposure, dermal exposure, personal protective equipment

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)32-510-0827 Fax : +82-(0)32-518-0862

E-mail : hw877@kosha.net

1. 서 론

합성피혁제조사업장에서 피혁코팅용 우레탄 수지의 용매로 사용되는 디메틸포름아미드(Dimethylformamide, DMF)는 인체에 대해 간독성이 있는 것으로 알려져 있으며, 우리나라에서는 1993년 DMF로 인한 독성 사례가 처음 보고된 후 독성 간염 중독 사례와 복통 등의 증상을 호소하는 사례가 지속적으로 발생하고 있다.^{1,2}

DMF 취급 근로자의 화학 물질에 의한 건강 장애를 예방하기 위하여 국내외에서 직업적 노출 기준을 정하였으며, 작업장 내 공기 중 노출기준(Threshold limit value, TLV)은 1 일 작업 시간 동안의 시간가중 평균 노출 기준(Time weighted average, TWA)으로 DMF의 노출 기준은 10 ppm (30 mg/m³)이다.^{3,4} DMF는 피부를 통해 흡수되어 진신에 영향을 끼치는 물질로 직업적 노출기준에 “피부”라고 주의 사항이 표시되어 있다. 또한 혈액이나 소변 등의 생체시료를 분석하여 근로자의 유해 물질 노출 정도를 파악하는 생물학적 노출 평가(Biological monitoring)를 위해서 DMF의 대사산물인 N-메틸포름아미드(N-Methylformamide, NMF)를 생물학적 노출 지표로 규정하고 있으며, 작업 종료 직후 채취한 소변 중 NMF의 국내 노출 기준은 15 mg/L으로 규정되어 있다.^{5,6}

DMF 노출의 생물학적 노출지표인 소변 중 NMF는 DMF에 노출된 근로자의 1 일 노출 지표이며, 공기 중 DMF의 농도, 노출 경로, 피부 흡수 조건에 따라 영향을 받는다.⁷ Lauwerys 등⁸은 공기 중 DMF 농도와 소변 중 NMF의 배설량은 유의한 상관관계를 보이며, 특히 아무런 개인 보호구가 없을 때에는 호흡보다는 피부 흡수가 더 중요하여 불투과성의 보호 장갑 착용이 DMF의 피부 흡수를 방지하는 방법이라고 제시하고 있다. DMF에 의한 피부 흡수는 취급 물질의 물리적 성상, 작업 환경에 영향을 받는다. DMF 용액에 한쪽 손을 10 분간 담그는 것은 8 시간 동안 10 ppm의 DMF에 노출된 것과 같으며, 온도와 습도가 증가함에 따라 피부 노출량은 증가하고,⁹ DMF 증기의 피부를 통한 흡수는 약 40%로 피부 흡수의 중요성이 강조되고 있다.¹⁰

DMF에 대한 국내 연구는 주로 건강 장애 및 사례,^{11,12} 생물학적 대사물질 측정에 관한 연구,^{13,14} 건강 장애 사례,¹⁴ 생물학적 노출 평가에 영향을 미치는 인자에 관한 연구,^{15,16} 작업환경 및 보건관리 실태¹⁷와 표준 환기 방안¹⁸ 등이 연구되었다. 또한 DMF 취급 근로자 노출실태에 대해 1998년 한국산업안전보건공

단 산업안전보건연구원에서 DMF를 취급하는 사업장을 대상으로 정밀 역학조사를 실시한 바 있으며¹⁹(한국산업안전보건공단, 1999), 합성피혁사업장에 대한 공기 중 노출실태 및 소변 중 NMF에 대한 연구가 있었다.²⁰ 그러나 이러한 연구에서 국내 근로자에 대해 공기 중 DMF 농도와 소변 중 대사물질간의 상관관계를 다룬 구체적인 사항이 부족하였으며 특히, 근로자 노출에 영향을 미치는 보호구 착용 여부, 계절 영향에 대한 조사가 미흡하였다. 본 연구에서는 DMF의 공기 중 농도와 소변 중 대사물질 농도 간 상관관계를 평가하고 보호구 착용에 의한 영향을 조사하여, 공기 노출 및 피부 노출이 생물학적 노출 평가에 미치는 영향을 제시하고자 하였다.

2. 연구방법

2.1. 연구 대상

DMF를 취급하고 있는 경기 북부 지역의 19 개(피혁 코팅 업체 16 개소 및 코팅용 잉크 제조업체 3 개소) 사업장에서 배합, 코팅, 합지·권취, 박리·포장, 잉크 생산 공정의 근로자 142명에 대하여 보호구 착용 실태 등 현장 조사를 실시하고 근로자의 공기 중 DMF와 생물학적 노출지표인 소변 중 NMF를 측정하였다. 본 연구는 가톨릭대학교 기관 윤리 심의위원회(Institutional Review Boards, IRB)의 승인(연구번호 CUMC10U130)을 받고 진행하였다.

2.2. 시료 채취

2.2.1. 공기 중 DMF

공기 중 DMF 노출 평가를 위하여 근로자 개인에게 능동형 및 수동형 개인시료 포집기를 장착하여 공기 중 DMF 시료를 채취하였다. 능동형 시료 포집을 위하여 개인 시료 채취기(personal low volume air sampler, Gillian, U.S.A.)에 실리카겔 흡착튜브(SKC Tube, silica gel 150 mg/75 mg, Cat. No. 226-10, U.S.A.)를 연결하여 유량 0.01~1.0 L/min으로 6 시간 이상 채취하였고, 채취한 시료는 양쪽 끝을 막은 후 냉장 상태로 운반하였다. 한편 작업자가 펌프 착용을 기피한 경우에는 수동 포집기(passive sampler, 3M, U.S.A.)를 사용하였다.

2.2.2. 소변 중 NMF

연구 대상 근로자의 소변은 공기 중 DMF 시료 채취를 실시한 날의 작업 종료 시에 채취하였다. 채취한

소변은 냉장 상태로 실험실로 운반하였다.

2.3. 분석 방법

2.3.1. 기구 및 시약

디메틸포름아미드, N-메틸포름아미드 표준시약은 Aldrich사(U.S.A.)의 특급시약을 사용하였고, 시료 전처리용 메탄올은 Merck사(U.S.A.)의 크로마토그래피급 용매를 사용하였다. 탈이온수는 Millipore사(U.S.A.)의 Milli-RO와 Milli-Q water system으로 실험실에서 제조하여 사용하였다. 시료 회석 및 여과를 위해 cluster tube (Corning사, U.S.A.), 96-well 여과장치(Varian, U.S.A.)를 사용하였으며, 여과용 filter plate는 0.45 μm 규격이었다. 시약 이동 및 시료 혼합에는 8-channel pipette (Vistalab, U.S.A.)을 사용하였다. 소변 중 NMF 분석 시 소량의 검액을 GC에 주입하기 위해 conical insert (Agilent, U.S.A.)를 2 mL GC용 바이알에 삽입하였다. 공기 중 DMF 분석에 사용한 장비는 Agilent 사(U.S.A.)의 6890 Series GC-FID (flame ionization detector)이며, 소변 중 NMF 분석에는 6890 Series GC/HP-5973 가스크로마토그래프-질량분석검출기를 사용하였다. 자동 시료 주입기는 7683 series (Agilent, U.S.A.)를 사용하였다. 분석용 컬럼으로 공기 중 DMF 분석에는 DB-FFAP column (길이 30 m, 내경 0.25 mm, 막두께 0.25 μm , J&W Scientific Inc., U.S.A.), 소변 중 NMF 분석에는 DB-624 (길이 60 m, 내경 0.25 mm, 막두께 1.40 μm , J&W Scientific Inc., U.S.A.)를 사용하였다. 이동상은 99.9999%의 초고순도 헬륨 (SeongGang, Korea)을 사용하였다.

2.3.2. 표준용액 제조

DMF 17 mg을 정밀하게 재어 10 mL 용량플라스크에 넣고 메탄올로 표선을 채워 1,700 mg/L 표준용액을 만들고 이것을 표준용액 원액으로 하였다. 표준용액 원액 1 mL를 취해 10 mL 용량플라스크에 넣고 메탄올로 표선을 채워 DMF 170 mg/L 표준용액을 만들었다. 이것을 다시 메탄올로 회석하여 DMF 1.7, 17, 85, 170 mg/L 용액을 만들었다. 공시료는 메탄올로 하였다.

NMF 52.3 mg을 정밀하게 재어 10 mL 용량플라스크에 넣고 NMF는 탈이온수로 표선을 채워 5,230 mg/L 표준용액을 만들고 이것을 표준용액 원액으로 하였다. 표준용액을 탈이온수로 단계적으로 회석하여 NMF 2.6, 7.9, 13.1, 26.2, 52.3 mg/L 용액을 만들었다. 공시료는 탈이온수로 하였다.

2.3.3. 시료 전처리

공기 중 DMF 시료는 NIOSH analytical method 2004의 분석 방법에 따라 분석을 수행하였다. 개인시료포집기로 채취한 흡착 튜브를 해체하여 2 mL GC용 바이알에 옮기고 1 mL의 메탄올을 가한 후 60 분간 시료 진탕기에서 탈착하였다. 수동 포집기로 채취한 시료는 수동 포집기에 2 mL의 메탄올을 가한 후 60 분간 진탕하여 탈착한 메탄올 용액을 2 mL GC용 바이알에 옮겨 검액을 제조하였다.

NMF 분석용 소변은 한국산업안전보건공단 안전보건기술지침의 분석 방법에 따라 전처리를 수행하였다.²⁰ 채취한 소변을 3 분간 잘 섞어준 후 50 μL 를 취하여 cluster tube에 옮긴 후 8-channel pipette을 사용하여 메탄올 450 μL 를 가한 후 8-channel pipette 혼합 모드를 이용하여 시료를 혼합하였다. 혼합한 시료를 그대로 96-well 필터 카트리지로 이동하여 진공에서 여과한 여액을 검액으로 하였다.

2.3.4. 회수율 시험

공기 중 DMF의 회수율을 구하기 위해 2.83 mg/L의 DMF 메탄올 용액을 제조한 후 이 용액을 메탄올로 1/3로 희석하여 0.94 mg/L DMF 표준용액을 제조하였다. 실리카겔 흡착 튜브에 0.94 mg/L DMF 메탄올 용액을 1, 3, 7 μL , 2.83 mg/L의 DMF 메탄올 용액을 10 μL GC 자동 시료 주입기용 주사기로 각각 1 μL 주입하고, 각 농도 당 2 개의 실리카겔 흡착 튜브 시료를 제조한 후 이를 메탄올 1 mL로 탈착한 시료를 분석하여 DMF의 회수율 및 정밀도를 구하였다. DMF 분석 결과를 회수율로 보정하여 공기 중 DMF 농도를 산출하였다.

2.3.5. 분석 조건

공기 중 DMF 분석을 위한 주입부 및 검출기 온도는 250 $^{\circ}\text{C}$ 로 설정하였고, 컬럼 온도는 80 $^{\circ}\text{C}$ 에서 2 분 유지하고 120 $^{\circ}\text{C}$ 까지 분당 10 $^{\circ}\text{C}$ 의 속도로 온도를 올린 후 120 $^{\circ}\text{C}$ 에서 3 분 유지하였다. 1 회당 분석 시간은 9 분이었다. 시료를 1 μL 주입하였고 분할비는 30:1, 유속은 1.0 mL/min이었으며, FID로 DMF를 7.3 분에 검출하였다.

소변 중 NMF 분석 조건은 분할비 20:1에서 컬럼 유속은 0.9 mL/min였으며, 검액 주입량은 1 μL 였다. 주입부와 검출기 온도는 250 $^{\circ}\text{C}$ 로 설정하였고, 컬럼 온도는 100 $^{\circ}\text{C}$ 에서 2 분 유지하고 분당 20 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도로 200 $^{\circ}\text{C}$ 까지 상승시킨 후 200 $^{\circ}\text{C}$ 에서 3 분 유지하

였다. 다시 분당 20 °C의 온도로 220 °C까지 상승시킨 후 220 °C에서 6 분 유지하였다. NMF는 8.6 분에 검출되었으며, 1회 분석에 소요된 시간은 17 분이였다. 질량분석검출기는 SIM 모드에서 m/z 59 단일 이온만을 선택하여 NMF를 검출하였다. 제 40 회 국제 독일 정도관리 시료를 기지 시료로 활용하여 소변 시료와 같은 방법으로 분석하고, 그 기준값에 대한 분석값의 백분율을 구하여 분석의 정확도를 산출하였다.

2.4. DMF 노출에 영향을 주는 요인

설문지를 통해 근로자들의 음주 및 흡연 정도를 파악하였으며, 보호구 착용 실태를 조사하기 위해 방독마스크와 불침투성 유기화합물용 안전장갑을 작업현장에서 실제 착용하였는지 여부를 현장에서 직접 확인하였다.

2.5. 자료 해석

공기 중 DMF 농도가 소변 중 NMF에 영향을 미치

므로 이 두 요인의 관련성을 조사하기 위해 두 값의 비(소변 중 NMF/공기 중 DMF)를 구하였다. 자료의 분포 특성을 파악하기 위하여 자료 수에 따라 Kolmogorov-Smirnov법(자료수 50 이상), Shapiro-Wilks법(자료수 50 미만)을 적용하여 정규성을 검정하였다. Unpaired t-test를 이용하여 보호구 착용 유무, 계절 등의 요인에 대한 각 집단의 평균을 비교 분석하였고, 직무와 같이 요인별 집단이 2 개를 초과하는 경우에는 분산 분석(ANOVA)을 실시하였다. 또한 공기 중 DMF 농도와 소변 중 NMF 농도간의 상관 관계 분석 및 회귀 분석을 실시하였으며 통계 처리는 SPSS (version 18) 통계 프로그램을 이용하였다.

3. 연구결과

3.1. 공기 중 DMF 노출 평가

본 연구에 적용한 공기 중 DMF 분석 방법은 시료

Table 1. Concentration and excess ratio of DMF in air

	n ^a	DMF in air (ppm)					p value [*]
		Excess ratio(n, %)		GM ^b	GSD ^c	Range	
		>10 ppm	>5 ppm				
Total	142	62(44%)	87(61%)	6.85	3.43	0.14-172.1	
Industry [†]							0.001
– Synthetic leather	124	54(44%)	73(59%)	6.19	3.56	0.14-172.1	
– Ink manufacture	18	11(61%)	17(94%)	13.75	2.09	3.96-50.70	
Process [‡]							0.099
– Mixing	35	17(49%)	21(60%)	6.05	3.17	0.14-48.73	
– Coating	52	22(42%)	29(56%)	6.74	3.53	0.45-172.1	
– Lamination	20	7(35%)	13(65%)	6.53	3.17	0.39-40.39	
– Desquamation & Packing	17	5(29%)	7(41%)	4.70	4.32	0.7-42.7	
– Ink process	18	11(61%)	17(94%)	13.75	2.09	3.96-50.70	
Mask [†]							0.859
– Wear	73	32(44%)	44(60%)	6.97	3.21	0.14-172.1	
– Did not wear	69	30(44%)	43(62%)	6.72	3.68	0.39-76.48	
Season [†]							<0.001
– Summer(May-Oct)	96	31(32%)	49(51%)	4.78	3.04	0.14-37.15	
– Winter(Nov-Mar)	46	31(67%)	38(83%)	14.48	3.12	0.83-172.1	
Method [†]							0.059
– Active sampler	85	31(36%)	50(59%)	5.77	2.81	0.14-37.15	
– Passive sampler	57	31(67%)	37(65%)	14.48	3.12	0.39-172.1	

^an: number of subject, ^bGM: Geometric mean, ^cGSD: Geometric standard deviation

^{*}p-value: p-value was calculated by unpaired t-test or ANOVA after log transformation of DMF concentration in air because the data of DMF showed log normal distribution.

[†]Industry, Mask, Season, Method assessed by unpaired t-test

[‡]Process was assessed by ANOVA test

당 0.04 mg의 검출 한계와 82-90%의 회수율을 나타내었다. DMF의 평균 회수율은 86%였으며, 종합 정밀도(overall precision)는 0.052였다.

경기북부지역 DMF 취급 19 개 업체 142명 근로자들의 공기 중 DMF 농도는 Kolmogorov-Smirnov 및 Shapiro-Wilks 정규성 검증을 실시한 결과 대수정규분포를 하였으며 업종별, 직무별, 마스크 착용 유무, 계절별 기하평균 농도 및 노출기준 초과율은 Table 1과 같다.

전체 근로자(n=142명)의 공기 중 DMF의 기하평균 농도는 6.85 ppm으로 62명(44%)이 노출기준(10 ppm)을 초과하였으며 87명(61%)이 노출기준의 0.5 배(5 ppm)를 초과하였다. 업종별로는 잉크 생산 업체(n=18명)의 기하평균농도는 13.75 ppm으로 11명(61%)이 노출기준(10 ppm)을 초과하였으며, 피혁 코팅 업체(n=124명)의 기하평균 농도는 6.19 ppm으로 54명(44%)이 노출기준을 초과하여 잉크 생산 업체가 피혁

코팅 업체보다 평균 농도가 2 배 높았으며 업종간에도 유의한 차이를 보였다(p=0.001). 직무별로는 기하평균농도가 4.70 ppm부터 13.75 ppm범위로, 잉크 생산 업무가 가장 DMF의 농도가 높았으며(13.75 ppm, n=18명), 이후 코팅(6.53 ppm, n=52명), 합지(6.53 ppm, n=20명), 배합(6.05 ppm, n=35명) 순으로 낮게 나타났고, 가장 DMF의 농도가 낮은 직무는 박리·포장 등 후처리 직무(4.70 ppm, n=17명)였으나, 직무간에 유의한 차이는 없었다(p=0.099).

호흡 보호구면에서는 보호구를 착용한 그룹(n=73명)의 기하평균 농도가 6.97 ppm이고, 미착용 그룹(n=69명)이 6.72 ppm으로 유의한 차이를 보이지 않았으나(p=0.859), 측정 시기면에서는 동절기(11월~4월)에 측정된 경우(n=46명)의 기하평균 농도가 14.48 ppm으로 하절기(5월~10월)에 측정된 경우(n=96명)인 4.78 ppm에 비해 3 배가량 높았으며 측정시기별로 유의한 차이를 보였다(p<0.001).

Table 2. Concentration and excess ratio of urinary NMF

	n ^a	Urinary NMF (mg/L)				Adjusted NMF (mg/L/ppm) ^d			
		Excess ratio (n, %)		GM ^b (GSD ^c)	Range	p value [*]	n ^a	GM (GSD)	p value
		>40 mg/L	>15 mg/L						
Total	135	72(53%)	117(87%)	42.3(2.7)	2.0-623.3		128	6.43(2.66)	
Industry [†]						0.231			0.025
- Synthetic leather	117	63(54%)	103(88%)	40.7(2.7)	2.0-623.3		110	6.95(2.68)	
- Ink manufacture	18	9(50%)	14(78%)	54.8(2.4)	12.0-219.0		18	3.98(2.28)	
Process [‡]						0.598			0.208
- Mixing	35	18(51%)	32(91%)	46.0(2.6)	10.0-400.2		33	7.77(2.44)	
- Coating	48	23(48%)	39(81%)	38.0(2.7)	5.0-623.3		47	6.33(2.93)	
- Lamination	21	12(57%)	17(81%)	44.4(2.9)	4.0-356.0		17	7.14(2.60)	
- Desquamation & Packing	13	7(54%)	12(92%)	33.6(3.1)	2.0-167.0		13	7.12(2.71)	
- Ink process	18	12(67%)	17(94%)	54.8(2.4)	12.0-219.0		18	3.98(2.28)	
Mask [†]						<0.001			<0.001
- Wear	70	26(37%)	57(81%)	30.7(2.4)	4.0-263.3		69	4.61(2.57)	
- Did not wear	65	46(70%)	60(92%)	59.8(2.7)	6.0-400.2		59	9.50(2.41)	
Season [†]						<0.001			0.004
- Summer	93	43(46%)	76(82%)	33.9(2.5)	2.0-356.0		86	7.63(2.74)	
- Winter	42	29(69%)	41(98%)	69.1(2.6)	12.0-263.3		42	4.53(2.29)	
Method [†]						<0.001			0.648
- Active sampler	76	31(41%)	64(84%)	33.0(2.4)	4.0-356.0		75	6.22(2.69)	
- Passive sampler	59	41(69%)	53(90%)	62.5(2.9)	2.0-623.3		53	6.74(2.64)	

^an: number of subject, ^bGM: Geometric mean, ^cGSD: Geometric standard deviation

^dAdjusted NMF (mg/L/ppm) is urinary NMF (mg/L) divided by DMF in air(ppm).

^{*}p-value was calculated by unpaired t test or ANOVA after log transformation of NMF concentration in urinary.

[†]Industry, Mask, Season, Method assessed by unpaired t test

[‡]Process was assessed by ANOVA test

한편 측정 방법별 차이 조사에서 근로자에게 확산 방식의 수동 채취 방법을 사용한 경우(n=57명)의 기하평균농도는 8.83 ppm으로 개인 시료 펌프를 사용한 능동 채취 방법(n=85명)의 5.77 ppm보다 높았으나 유의한 차이는 보이지 않았다(p=0.059).

3.2. 소변 중 NMF 노출 평가

본 연구에 적용한 소변 중 NMF 분석 방법의 검출 한계는 1.8 mg/L였으며(S/N=3), 독일 국제 정도관리 시료를 기지 시료로 이용하여 소변 중 NMF를 정량하고 그 회수율로 구한 NMF 분석의 정확도는 7.7-42.0 mg/L의 농도 범위에서 93-111%로, 기지시료의 적합 범위 내에 해당하였다.

작업 종료 후 측정된 생물학적 노출지표인 근로자의 소변 중 NMF 농도는 Kolmogorov-Smirnov 및 Shapiro-Wilks 정규성 검증을 실시한 결과 대수정규분포를 하였으며, 업종, 직무, 마스크 착용 여부, 계절별 기하평균 농도 및 생물학적 노출지표 초과율과 공기 중 DMF 농도를 보정한 보정비(소변 중 NMF/공기 중 DMF)는 Table 2와 같다.

전체 근로자(n=135명)의 소변 중 NMF의 기하평균 농도는 42.3 mg/L로 이 중 117명(87%)이 현재 노출지표인 15 mg/L를 초과하였으며, 72명(53%)이 2006년까지 적용되었던 노출지표인 40 mg/L를 초과하였다. 업종별로는 잉크 생산 업체(n=18명)의 기하평균 농도는 54.8 mg/L로 피혁코팅업체(n=117명)의 기하평균농도 40.7 mg/L보다 높았으나 유의한 차이를 보이지 않았으며(p=0.231), 공기 중 DMF 농도를 보정한 보정비의 기하평균은 각각 3.98 mg/L/ppm, 6.95 mg/L/ppm으로 피혁 코팅 업체가 높았으며 유의한 차이를 보였다(p=0.025).

직무별로는 소변 중 NMF의 기하평균 농도는 33.6 mg/L부터 54.8 mg/L범위로 잉크 생산 업무에서 가장 농도가 높았으며(54.8 mg/L, n=18명), 다음으로는 배합(45.5 mg/L, n=35명), 합지(44.4 mg/L, n=21명), 코팅(38.0 mg/L, n=48명), 박리·포장(33.6 mg/L, n=13명) 순으로 나타났으나 유의한 차이는 보이지 않았고(p=0.648), 공기 중 DMF 농도를 보정한 보정비의 기하평균은 피혁 코팅 업체의 직무가 6.33 mg/L/ppm부터 7.77 mg/L/ppm으로 잉크 생산 직무 3.98 mg/L/ppm보다 높았으나 직무 간에 유의한 차이는 없었다(p=0.208).

호흡보호구를 착용하지 않은 그룹(n=65명)의 기하평균농도가 59.8 mg/L으로, 보호구를 착용한 그룹

(n=70명)의 기하평균 농도 30.7 mg/L보다 약 2 배 가량 높았으며 공기 중 DMF 농도를 보정한 보정비의 기하평균도 각각 9.50 mg/L/ppm과 4.61 mg/L/ppm으로 유의한 차이를 보였다(p<0.001). 한편 측정 시기별로 보면 동절기(11월~4월)에 측정된 경우(n=42명)의 기하평균 농도가 69.1 mg/L로 하절기(5월~10월)에 측정된 경우(n=93명)의 기하평균 농도 33.9 mg/L보다 2 배 가량 높았으나(p<0.001), 공기 중 DMF 농도를 보정한 보정비의 기하평균은 각각 4.53 mg/L/ppm과 7.63 mg/L/ppm으로 하절기에 측정된 경우가 동절기보다 높았으며, 두 값은 유의한 차이를 보였다(p=0.004).

한편 측정 방법별로 확산 방식의 수동채취기를 사용한 근로자(n=59명)의 기하평균 농도가 62.5 mg/L으로 능동방식의 개인시료펌프를 착용한 근로자(n=76명)의 기하평균 농도 33.0 mg/L보다 약 2 배 높게 유의하게 나타났으나(p<0.001), 공기 중 DMF 농도를 보정한 보정비의 기하평균은 각각 6.74 mg/L/ppm과 6.22 mg/L/ppm으로 유의한 차이를 보이지 않았다(p=0.648).

3.3. 공기 중 DMF와 소변 중 NMF의 상관 관계

공기 중 DMF 농도와 소변 중 NMF 농도는 모두 대수정규분포를 하였으며 이에 공기 중 DMF 농도와 소변 중 NMF 농도는 로그 변환한 값으로 선형 회귀 관계를 가졌다. 전체 근로자(n=128명)에 대한 공기 중 DMF와 소변 중 NMF 농도 간의 상관관계는 $r=0.650$ 으로 상관성이 높았으며(p<0.001), 회귀관계식은 $\ln(\text{NMF}) = 0.506 \times \ln(\text{DMF}) + 2.800$ 으로 공기 중 10 ppm의 DMF에 노출된 근로자의 소변 중 NMF 농도는 52.7 mg/L으로 추정되었다(Table 3).

또한 소변 중 NMF에 영향을 미치는 호흡 보호구 착용 유무로 분석한 결과 마스크 착용 그룹(n=69명)의 경우 상관성은 $r=0.610$ 이었고(p<0.001), 공기 중 10 ppm의 DMF에 노출된 근로자의 소변 중 NMF 농도는 36.6 mg/L로 추정되었다. 반면 마스크를 착용하지 않은 그룹(n=59명)은 상관성이 $r=0.775$ 였고(p<0.001) 공기 중 10 ppm의 DMF에 노출된 근로자의 소변 중 NMF 농도는 79.9 mg/L로 마스크 착용 그룹에 비해 2 배 이상 높게 추정되었다(Fig. 1, Table 3).

땀 배출 등 피부 흡수에 영향을 미치는 계절별 요인에 따른 공기 중 DMF 농도와 소변 중 NMF 농도 간의 상관성은 하절기가 $r=0.533$ (p<0.001)이고 동절기가 $r=0.713$ (p<0.001)으로 동절기가 더 높았으며, 공기 중 10 ppm의 DMF에 노출된 근로자의 소변 중 NMF 농도는 각각 48.6 mg/L, 54.1 mg/L로 추정되었

Table 3. The correlation between DMF concentration in air and NMF concentration in urine and NMF in urine corresponding to 10 ppm DMF in air

Category	n	Regression parameter			Estimated NMF (mg/L) for DMF (10 ppm)	
		Regression equation	r ^c	p-value		
Total	128	Y ^a =0.506 × X ^b +2.800	0.650	<0.001	52.7	
Method	- Active sampler	75	Y=0.387 × X+2.850	0.481	<0.001	42.1
	- Passive sampler	53	Y=0.538 × X+2.936	0.752	<0.001	65.0
Industry	- Synthetic leather	110	Y=0.513 × X+2.807	0.665	<0.001	54.0
	- Ink manufacture	18	Y=0.560 × X+2.536	0.479	0.044	45.9
Process	- Mixing	33	Y=0.545 × X+2.859	0.714	<0.001	61.2
	- Coating	47	Y=0.427 × X+2.891	0.580	<0.001	48.1
	- Lamination	17	Y=0.648 × X+2.618	0.693	0.002	61.0
	- Desquamation & Packing	13	Y=0.560 × X+2.645	0.788	0.001	51.1
	- Ink process	18	Y=0.560 × X+2.536	0.479	0.044	45.9
Mask	- Wear	69	Y=0.443 × X+2.579	0.610	<0.001	36.6
	- Did not wear	59	Y=0.554 × X+3.105	0.775	<0.001	79.9
Season	- Summer (May-Oct)	86	Y=0.440 × X+2.870	0.532	<0.001	48.6
	- Winter (Nov-Mar)	42	Y=0.578 × X+2.660	0.713	<0.001	54.1
Method	- Active sampler	75	Y=0.387 × X+2.850	0.481	<0.001	42.1
	- Passive sampler	53	Y=0.538 × X+2.936	0.752	<0.001	65.0

^aY : log transformation of NMF concentration in urinary (Ln(NMF)).

^bX : log transformation of DMF concentration in air (Ln(DMF)).

^cr : Pearson correlation coefficient

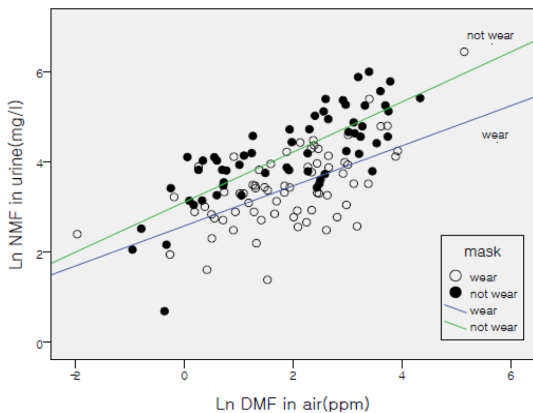


Fig. 1. Plot of urinary NMF and DMF in air for groups classified by wearing safety mask or not.

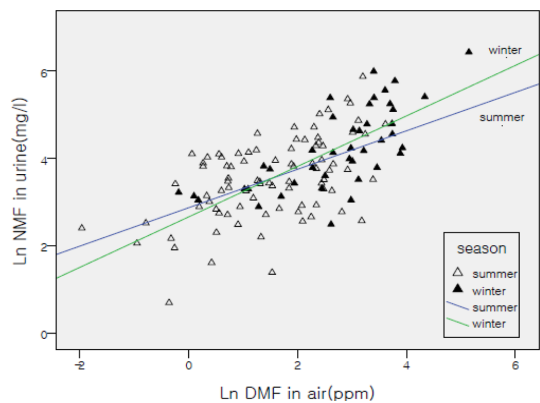


Fig. 2. Plot of urinary NMF and DMF in air for different seasons.

다(Fig. 2, Table 3).

4. 고 찰

본 연구 결과 DMF를 취급하는 경기북부지역 합성 피혁 코팅 업체 및 코팅용 잉크 생산 업체의 전체 근

로자(n=142명)의 공기 중 DMF의 노출 실태는 기하평균 농도가 6.85 ppm이며, 시간가중평균노출기준 10 ppm 초과율은 44%로 전체 근로자의 절반 가량이 노출기준을 초과하는 것으로 나타났다. 이는 최호춘 등이 수행한 경인지역 합성피혁 근로자(n=98명) DMF 노출에 대한 연구결과인 9.03 ppm, 40.8%와, 1998년

한국산업안전보건공단 산업안전보건연구원이 수행한 전국 단위의 DMF 취급사업장 역학조사 결과 합성피혁 제조업 사업장(n=136명)의 평균 DMF 농도인 0.8~20.9 ppm, 41.1%와 유사한 수준이었다. 이처럼 합성 피혁 관련 근로자들의 공기 중 DMF 노출이 높은 것은 작업 특성이 인력에 의존하며, 사업장 규모가 50인 미만으로 영세하고, 허수중 등이 작업장내 환기 실태를 평가한 결과 국소배기후드의 제어풍속 불합격률이 65.5%나 되는 등¹⁷ 작업장 환기관리가 이루어지지 못하였기 때문인 것으로 보인다. 공기 중 DMF 노출 수준에 따른 건강 영향 평가에서 혈청 간효소 증가는 대략 1-6 ppm 정도에서는 혈청 간효소의 증가가 나타나지 않았으나 7 ppm 이상의 높은 수준에서는 혈청 간효소가 증가한다는 점을 고려하였을 때 DMF에 의한 건강장애가 우려된다.²² 또한 동절기(11월~4월)가 14.48 ppm으로 하절기(5월~10월) 4.78 ppm에 비해 3 배 가량 높았는데 그 이유는 하절기의 경우 창문 및 출입문 등을 개방하지만 동절기는 창문 등을 모두 닫고 작업함에 따라 배기되지 못한 증기가 작업장내로 확산되기 때문이라 생각된다. 또한 합성 피혁 코팅 업체 및 코팅용 잉크 생산 업체는 모두 주간 근무(08:00~17:00)만 실시하고 있었으나, 작업 부량이 주문제 방식에 의존하는 경우가 많아 2 시간 정도의 잔업이 있는 경우가 잦았으며, 피혁 코팅 업체는 작업 설비가 컨베이어 형태로 운영되어 평균 노출시간은 6 시간 이상으로, 코팅 기계 가동시간에 의존하였다.

DMF 노출에 따른 근로자의 내부 노출을 평가하는 소변 중 NMF 노출 평가에서 전체 근로자(n=135명)의 기하평균농도는 42.3 mg/L였으며 생물학적 노출지표를 초과한 근로자의 비율은 현재 기준인 15 mg/L를 적용하였을 경우에는 87%, 2006년 이전 기준인 40 mg/L를 적용한 경우에는 53%였다. 이는 최호춘 등²⁰이 수행한 경인지역 합성 피혁 근로자(n=98명)의 소변 중 NMF 기하평균 농도 56.2 mg/L, 63%(40 mg/L 초과 근로자 비율)보다 다소 낮았으나, 최호춘 등의 연구 대상이 DMF의 고노출 집단(습식 코팅 및 습식 배합 등)에 대한 연구이므로 결국 유사한 경향을 나타낸 것으로 볼 수 있으며, 1998년 한국산업안전보건공단 산업안전보건연구원이 수행한 전국 단위의 DMF 취급사업장 역학조사 결과에서 나타난 합성피혁제조업 사업장(n=213명) 평균 9.8~127.7 mg/L, 29%(40 mg/L 초과 근로자 비율)보다 높았다. 따라서 이번 연구 결과에서 구한 생물학적 노출지표(소변 중 NMF)는 현재 기준인 15 mg/L를 초과한 근로자의 비율이

87%이며, 1998년 전국 DMF취급사업장 역학조사 결과 DMF가 7 ppm 이상인 고골로군에서 간기능 이상 발생률이 높아진다는 사실을 고려할 때 생물학적 노출지표인 소변 중 NMF 기준(15 mg/L)에 대한 재검토가 필요함을 시사한다.

이번 연구결과 DMF취급 근로자의 대다수가 피부 노출을 방지하기 위한 보호 장갑 및 보호복을 착용하지 않고 있었으며, 호흡기 노출을 방지하기 위한 방독 마스크 착용도 전체 142명 중 73명만 착용하고 작업하고 있어 착용률이 51% 정도에 불과했다. 보호구 착용유무에 따른 소변 중 NMF 노출실태를 살펴보면 방독마스크를 착용한 그룹(n=70명)의 기하평균농도는 30.7 mg/L이고, 착용하지 않은 그룹(n=65명)은 59.8 mg/L로 나타났으며, 공기 중 DMF 농도를 보정한 경우 기하평균농도가 각각 4.61 mg/L/ppm, 9.50 mg/L/ppm로 나타나 방독마스크를 착용하지 않은 그룹이 착용한 그룹보다 2 배 높게 나타났으며 통계적으로 유의하였다(p<0.001). 방독마스크를 착용한 그룹은 주로 피부로 노출되고 방독마스크를 착용하지 않은 그룹은 피부노출 및 호흡기노출에 기인한다고 볼 때, 피부노출과 호흡기노출 비는 48.5%:51.5%로 나타나 Nomiyama 등¹⁰의 DMF 증기의 피부를 통한 흡수 40%보다 다소 높으며 이는 실제 작업 중 증기를 통한 피부 흡수 이외에 액체 취급에 의한 피부 흡수가 영향을 미친 것으로 생각된다. 특히 본 연구에서 조사된 배합, 코팅, 박리, 권취포장, 잉크 제조 작업은 자동화되지 않은 인력작업으로 배합, 코팅 및 잉크 작업자는 DMF가 함유된 액체를 바가지 등 용기를 이용하여 작업을 수행함에 따라 작업자의 장갑, 작업복, 신발 등이 DMF 등 유기용제로 오염되어 있었으며, 박리 및 권취·포장 작업의 경우 DMF가 완전히 증발되지 않은 원단을 직접 손으로 취급하는 작업을 반복 수행함에 따라 DMF 증기 이외에도 과다한 피부노출이 있었던 것으로 추정된다.

한편 피부 흡수와 관련한 온도 및 습도에 대한 영향을 알아보기 위해 계절별 근로자의 소변 중 NMF 농도를 조사한 결과, 동절기(n=42명)의 소변 중 NMF 기하평균농도는 69.1 mg/L로 하절기(n=93명) 33.9 mg/L에 비해 2 배 높게 나타나(p<0.001) 이광영 등¹⁵이 하절기가 동절기보다 2.6 배 높았다는 점과 상이한 것으로 나타났으나, 본 연구 결과 계절별 공기 중 DMF 농도는 동절기(n=46명) 14.48 ppm이고 하절기(n=96명) 4.78 ppm으로 동절기가 하절기보다 3 배 높았기 때문이며, 공기 중 DMF 농도를 보정한 경우 기

하평균농도가 각각 4.53 mg/L/ppm, 7.63mg/L/ppm로 하절기가 동절기보다 1.7 배 높은 것으로 나타났으며 통계적으로 유의하였다($p=0.004$). 계절적 요인에 의한 DMF의 피부 흡수 역할과 관련하여 선행 연구를 검토한 결과 이광영 등¹⁵은 하절기가 동절기보다 2.6 배 높았으나 연구 대상 근로자들에게 모두 개인시료채취기를 부착하여 개개인 별로 노출된 DMF에 대한 소변 중 NMF의 배설량을 확인하지 못하여 작업환경중의 DMF 농도를 적절히 반영하지 못했다고 연구 제한점을 밝혔다. Mráz와 Nohova는 습도가 50%에서 100%로 상승하고 온도가 21 °C에서 30 °C 상승하면 DMF의 피부흡수는 3.5 배 증가한다고 하였으나 정인성 등¹⁶의 연구에서 작업장 내 하절기와 동절기 기온 차이가 10 °C이고, 습도 차이가 12%이었으며, 피부흡수에 의한 소변 중 NMF 비율이 전체 배설량의 50% 이내인 점을 고려하면 하절기가 동절기에 비해 2 배 정도 높을 것으로 추정된다.

DMF는 호흡기를 통한 흡수뿐만 아니라 점막이나 눈을 포함한 피부경로를 통해서도 쉽게 흡수된다. 따라서 DMF 노출에 대한 노출 평가는 외부환경 노출 평가(external dose monitoring)로 공기 중 DMF 농도 외에 내부 노출 평가(internal dose monitoring)로서 생물학적 노출 평가를 고려하여야 하며 소변 중 NMF가 DMF에 노출된 근로자의 1 일 노출지표라고 제시하고 있다.^{7,23} DMF 노출에 의한 소변 중 NMF 배설량은 공기 중 DMF 농도에 의존하는데 소변 중 NMF 배설율은 노출 초기부터 증가하여 작업 종료 후 채취한 소변에서 최고조에 이르렀으며 공기 중 DMF 노출수준과 24시 소변 중 NMF 배설량은 선형 회귀관계를 갖는다고 보고되었다.²⁴ 공기 중 DMF 농도와 대사산물인 소변 중 NMF농도와와의 상관 관계에 대한 선행 연구들을 검토한 결과 공기 중 DMF 10 ppm에 상응하는 소변 중 NMF 농도를 Imbriani 등은 39.9 mg/L (37.2 mg/g creatinine),²⁵ Wang 등은 38.4 mg/L (39.4 mg/g creatinine)로 제시하였으며,²⁶ 국내에서는 1998년 전국 DMF 취급 사업장 역학조사 결과를 바탕으로 양정선 등²⁷은 피부 및 호흡기 노출그룹의 소변 중 NMF를 39.1 mg/g creatinine ($r=0.424$, $n=178$ 명), 호흡기 노출그룹에서는 24.2 mg/g creatinine ($r=0.743$, $n=37$ 명)이라 하였고, 최호춘 등은 경기 일부 지역 합성 피혁 사업장(습식 및 건식 방식)을 대상으로 연구한 결과 DMF 10 ppm에 대응하는 소변 중 NMF를 58.6 mg/L ($r=0.452$, $n=98$ 명)로 제시하였다. 본 연구 결과 공기 중 DMF 농도와 소변 중 NMF 배설량과의 상관성은

양호한 상관 관계($r=0.650$, $n=128$ 명)를 가지는 것으로 나타났으며, 회귀관계식에 의거하면 공기 중 DMF 10 ppm에 상당하는 소변 중 NMF 배설량은 52.7 mg/L로 추정되었고, 피부 및 호흡기 노출그룹(방독마스크 미착용)에서는 79.9 mg/L ($r=0.775$, $n=59$ 명), 피부 노출그룹(방독마스크 착용)에서는 36.6 mg/L ($r=0.610$, $n=69$ 명)로 추정되었다.

이번 연구에서는 작업장 내 공기 중 DMF 농도를 평가하기 위하여 작업자에게 개인시료 채취 펌프를 착용한 능동식 시료 채취 방법 이외에도 펌프 착용을 거부하는 근로자에게는 3M 필름 배지를 사용한 확산 방식의 수동채취방법을 사용하였다. 시료채취방법에 따른 작업장내 공기 중 DMF 농도는 확산 방식의 수동채취방법을 사용한 농도가 8.83 ppm ($n=57$ 명)으로 개인 시료 펌프를 사용한 능동 채취 방법의 농도 5.77 ppm ($n=85$ 명)과 유의한 차이를 보이지는 않았으나 비교적 높은 것으로 나타났다. 하지만 수동채취방법을 사용한 근로자 및 능동 채취 방법을 사용한 근로자의 소변 중 NMF 농도를 DMF 농도로 보정한 경우 수동 채취 6.74 mg/L/ppm ($n=53$ 명), 능동 채취 6.22 mg/L/ppm ($n=75$ 명)으로 유의하지 않은 것으로 나타났으며, 선행연구에서 Baglioni 등은 확산방식의 수동 채취방법과 펌프 방식의 능동 채취 방법 사이의 상관성이 매우 높음을 보고하여($r=0.96$, $n=91$)²⁸ 확산 방식의 수동 채취 방법도 DMF 취급 근로자의 공기 중 노출평가로서 유용하다고 평가하였다.

본 연구 결과 DMF 노출은 피부 및 호흡기 경로를 통해 인체 내로 유입되며, 근로자의 작업 직후 채취한 소변 중 NMF는 DMF 노출에 대한 1일 노출지표로 유용함을 확인할 수 있었다. 한편, 방독마스크를 착용하고 작업한 근로자에게서도 요중 NMF 배설량이 30.7 mg/L로 높게 나온 것은 피부 노출에 의한 것으로 사료된다. 피부 노출에 대한 중재 효과를 알아보기 위하여 유기화합물용 안전 장갑이나 보호복을 착용한 근로자의 요중 NMF 배설량을 평가하지 못한 것은 본 연구의 제한점이며, 향후 작업 현장에서 피부노출에 대한 중재 효과에 대한 연구가 보완되어야 할 것이다.

5. 결 론

본 연구에서는 경기북부지역 DMF를 주로 취급하는 합성피혁제조관련 피혁 및 코팅업체와 잉크 생산업체 19개 사업장 및 142명의 근로자에 대하여 공기 중 DMF 농도와 생물학적 노출지표인 소변 중 NMF

노출수준을 업종, 직무, 보호구착용여부, 계절별로 조사하였다.

작업장 내 공기 중 DMF 농도 및 근로자의 소변 중 NMF 농도는 대수정규분포를 띄었으며 기하평균농도는 각각 6.85 ppm과 42.3 mg/L로 높게 나타났으며, 노출수준 초과율은 공기중 노출기준(10 ppm)에 비해 44%, 생물학적 노출지표인 소변 중 NMF 기준(15 mg/L)에 비해 87%를 초과하였다.

직무별 분석 결과에서, 공기 중 DMF 농도는 잉크 생산, 코팅, 합지, 배합, 박리·포장에서 각각 13.75 ppm, 6.74 ppm, 6.53 ppm, 6.05 ppm, 4.70 ppm이었으며 소변 중 NMF 농도는 잉크생산, 배합, 합지, 코팅, 박리·포장에서 각각 54.8 mg/L, 45.5 mg/L, 44.4 mg/L, 38.0 mg/L, 33.6 mg/L로 소변 중 NMF의 노출 기준인 15 mg/L 보다 높게 나타났으나 공기 중 DMF 농도 및 소변 중 NMF 농도는 직무별로 유의한 차이를 보이지 않았다.

보호구 착용에 따른 근로자의 소변 중 NMF 수준은 공기 중 DMF 농도를 보정한 경우 방독마스크 미착용 그룹(피부 및 호흡기 노출)이 9.50 mg/L/ppm으로 착용그룹(피부 노출) 4.61 mg/L/ppm 보다 2 배 높아 유의한 차이를 보였으며, DMF에 대한 피부 및 호흡기 노출 경로는 48.5% : 51.5%로 추정하였다.

DMF의 피부흡수와 관련한 온도 및 습도 등 계절별 요인에 의한 근로자의 소변 중 NMF 수준은 공기 중 DMF 농도를 보정한 경우 하절기(5월~10월)가 7.63 mg/L/ppm으로 동절기(11월~4월) 4.53 mg/L/ppm 보다 약 1.7 배 높아 유의한 차이를 보였다.

공기 중 DMF 농도와 소변 중 NMF 배설량과의 상관성은 양호한 상관 관계($r=0.650$, $n=128$ 명)를 가지는 것으로 나타났으며, 공기 중 DMF 10 ppm에 상당하는 소변 중 NMF 배설량은 52.7 mg/L로 추정되었다. 피부 및 호흡기 노출 그룹(방독 마스크 미착용)의 소변 중 NMF는 79.9 mg/L($r=0.775$, $n=59$ 명), 피부 노출 그룹(방독 마스크 착용)에서는 36.6 mg/L($r=0.610$, $n=69$ 명)로 추정하였다. 소변 중 NMF 농도는 공기 중 뿐 아니라 피부로 흡수되는 DMF의 노출수준을 잘 반영하는 지표로서, 이러한 노출 평가 연구는 국내 DMF 취급 근로자의 업무 환경 및 건강 개선에 활용성이 크다고 사료된다.

참고문헌

1. S. K. Kim, S. J. Lee and K. C. Chung, *Korean J. Occup.*

- Environ. Med.*, **7**(1), 186-190 (1995).
2. Korea Occupational Health and Safety Agency (KOSHA). Study on the management and prevention of rapid poisoning of DMF handling workers, 6-12, 58-61 (2006).
3. American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH), Documentation of the threshold limit values and biological exposure index, Cincinnati, 2013.
4. Ministry of Employment and Labor (MoEL). Permissible exposure limit of hazardous substance (MoEL Public Notice No. 2013-38) (2013).
5. American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH). Documentation of the threshold limit values and biological exposure index, Cincinnati (1999).
6. Korea Occupational Health and Safety Agency (KOSHA), Workers health examination guideline No. 1 - overview of specific health examination, 209-212 (2012).
7. T. Sakei, H. Kageyama, T. Araki, T. Yosida, T. Kuribayashi *et al.*, *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, **67**, 125-129 (1995).
8. R. R. Lauwerys, A. Kivits, M. Lhoir, P. Rigolet, D. Houbeau *et al.*, *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, **45**, 189-203 (1980).
9. J. Mraz and H. Nohova, *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, **64**, 79-83 (1992).
10. T. Nomiyama, H. Nakashima, L. L. Chen, S. Yamauchi, H. Miyauchi *et al.*, *Int Arch Occup Environ Health*, **74**, 224-228 (2001).
11. S. K. Kang, J. Y. Jang, K. Y. Rhee and H. K. Chung, *Korean J. Occup. Environ. Med.*, **3**(1), 58-64 (1991).
12. M. D. Joo, Y. D. Sohn and W. I. Choi, *J. Korean Soc. Emerg. Med.*, **17**(5), 515-518 (2006).
13. H. K. Chung, S. K. Kang, K. Y. Rhee and J. Y. Jang, *Korean J. Occup. Environ. Med.*, **4**(2), 144-150 (1992).
14. K. W. Kim, B. S. Choi, S. K. Kang and Y. H. Moon, *J. Occup. Environ. Med.*, **11**(1), 106-112 (1999).
15. K. Y. Lee, J. H. Byeon, H. R. Song, J. H. Kim, K. W. Ko *et al.* *Korean J. Occup. Environ. Med.*, **15**(2), 162-172 (2003).
16. I. S. Chung, J. G. Kim, S. K. Choi, J. Y. Bae and M. Y. Lee, *Korean J. Prev. Med.*, **39**(2), 171-176 (2006).
17. S. J. Hur, C. H. Suh, C. K. Lee, J. H. Kim, J. T. Lee *et al.*, *J. Korean Soc. Occup. Environ. Hyg.*, **20**(4), 225-235 (2010).
18. S. W. Lee, T. H. Kim, J. M. Kim and J. C. Kim, *J.*

- Korean Soc. Occup. Environ. Hyg.*, **19**(2), 113-126 (2009).
19. Korea Occupational Health and Safety Agency (KOSHA). Survey report on the exposure and health impairment of dimethylformamide in Korea, 53-92 (1999).
 20. H. C. Choi, G. Y. Kim, S. H. Ahn, Y. J. Lee and K. C. Chung, *J. Korean Soc. Occup. Environ. Hyg.*, **11**(2), 135-144 (2001).
 21. NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition, The National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) (1994).
 22. A. Fiorito, F. Larese, S. Molinari and T. Zanin, *Am. J. Ind.*, **32**, 244-260 (1997).
 23. J. Mraz and H. Nohova, *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, **64**, 85-92 (1992).
 24. J. Yonemoto and S. Sunuki, *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, **46**, 159-165 (1980).
 25. M. Imbriani, P. Marraccini, G. Saretto, L. Abatangelo, S. Ghittori *et al.*, *Med. Lav.*, **91**(2), 114-124 (2000).
 26. V. S. Wang, T. S. Shih, C. C. Cheng, H. Y. Chang, J. S. Lai *et al.*, *J. Occup. Environ. Med.*, **46**(7), 729-736 (2004).
 27. J. S. Yang, E. A. Kim, M. Y. Lee, I. J. Park and S. K. Kang, *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, **73**(7), 463-470 (2000).
 28. S. Baglioni, C. Cassinelli, G. Bongini, I. Cenni, N. Graziani, M. Landini, G. Tanturli, M. Brabec and P. Bavazzano, *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, **80**(3), 228-33 (2007).