

Biphenyl 취급사업장의 작업환경 및 유해성 평가

†김현영

한국산업안전보건공단 산업안전보건연구원
(2014년 2월 21일 접수, 2014년 4월 28일 수정, 2014년 4월 29일 채택)

Working Environment and Risk Assessment of Biphenyl in Workplace

†Hyeon-Yeong Kim

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

(Received February 14, 2014; Revised April 28, 2014; Accepted April 29, 2014)

요 약

본 연구는 고무·화학제품의 제조에 연화제로 많이 사용되며 국제암연구소(IARC)에 발암추정물질(2A)로 등록되어 있는 Biphenyl에 대해 국내 취급사업장에 대한 작업환경 측정과 근로자 노출량 산출, 그리고 유해성에 따른 위험성을 결정하였다. 노출시나리오를 바탕으로 노출량 산출 결과는 각각 1.0×10^{-2} , 4.2×10^{-4} , 7.0×10^{-6} mg/m³이었으며, 유해성 분류에 따라 산출한 RfC_{work}는 발암성 0.21, 표적독성(경구) 2.13, 표적독성(흡입) 0.53, 발달독성 0.31 mg/m³으로 산출되었다. 유해성 및 노출평가의 결과를 바탕으로 한 위험성은 발암성 0.57, 비발암성(발달독성) 0.39로 도출되어, 1이하의 비교적 낮은 위험도로 나타났으나, Biphenyl은 일부 유해성이 확인되었으며 사용량이 많고 취급 부주의시 근로자에 직접 노출될 수 있어 취급근로자의 건강장해 예방을 위해 노출 감시가 필요한 물질로 판단되었다.

Abstract - In this study, we evaluated the measurement of working environment, the amount of exposure, the hazards and risks of biphenyl, that was registered as 2A in IARC. Based on the exposure scenario, it was calculated that the exposure amounts are 1.0×10^{-2} , 4.2×10^{-4} , 7.0×10^{-6} mg/m³, respectively, and the RfC_{work} is 0.21, 2.13, 0.53 0.31 mg/m³ as carcinogenicity, target toxicity (oral), target toxicity (inhalation), developmental toxicity, respectively. According to these hazards evaluation and risk assessments, it was estimated that 0.57, 0.39 as carcinogenicity and non-carcinogenicity (developmental toxicity), respectively. It was also estimated relatively lower risks below 1. But since biphenyl is hazardous used much amounts, and could be exposed to workers directly, it was determined to require exposure monitoring to protect workers' health.

Key words : biphenyl, risk assessment, dose-response

†Corresponding author:k89136@hanmail.net

Copyright © 2014 by The Korean Institute of Gas

I. 서론

최근 화학물질에 의한 근로자 건강장해는 지난날의 고농도 단시간 노출에 의한 급성중독에서 최근에는 저농도 장시간 노출에 의한 만성중독에 이르기까지 다양한 형태로 확대되고 있다. 관련 화학물질의 종류에 있어서도 벤젠을 포함 n-핵산, TCE(Trichlorethylene), DMF(Dimethylformamide) 등 다양한 물질들이 있으며, 화학물질에 의한 건강장해가 발생하는 산업현장도 전자산업, 자동차제조업, 고무제조업, 건설업 등 다양한 분야에서 일어나며, 건강장해의 원인 또한 취급물질과 작업환경 조건 및 근로시간, 작업조건 등 복합적인 사항이어서 직접적 원인을 규명하기에는 매우 어려움이 있다.

따라서 산업현장에서 취급하는 화학물질 중 휘발이나 비산에 의해 체내에 흡수되어 피부질환을 일으키거나 흡입독성, 신경독성, 생식기 장애를 일으키는 생식독성에 이르기까지 각종 근로자 건강장해 예방에 능동적 대처를 위해 독성미확인 물질의 유해성 규명과 작업환경, 근로조건을 고려한 유해성 평가 결과에 따른 유해성분류, 작업환경 관리를 위한 노출기준 제정, MSDS(Material Safety Data Sheets)자료의 보급 등 각종 관련규정의 지속적인 제, 개정을 통하여 대응하고 있다. 특히 근로자 건강장해 예방을 위한 산업안전보건법에서도 화학물질의 관리를 위해 화학물질 중 독성이 강한 물질의 경우 제조 등의 금지물질(66종), 제조 등의 허가물질(13종), 관리대상 유해물질(168종)로 지정하고, 유해성이 높은 642종의 화학물질에서 대해서는 노출기준을 별도로 분류하여 고시하고 있다[1].

본 연구에서 유해성 평가물질로 선정한 biphenyl (CAS No. 92-52-4)은 콜타르(coal tar)와 원유 및 천연가스의 구성성분으로서 polychlorinated biphenyl의 유기합성에 널리 사용되어져 왔다[2].

그동안 연구된 biphenyl의 생체에 미치는 영향으로는 신장 장애를 일으켜 방광암을 일으키고[3], 간독성 및 중추신경계에 악영향을 미치며[4], 심지어 수명을 단축시키기도 한다[5]. 또한 이를 취급하는 사업장에 대한 근로자 건강장해 역학조사에서 피로, 두통, 위장의 불편함, 팔의 마비와 통증, 그리고 일반적인 피로를 호소하였으며, 33명의 노동자 중 10명의 혈청에서 아스파르트산 아미노기 전달 효소(AST)와 간세포에 염증이거나 손상이 있음을 알려줄 수 있는 알라닌 아미노기 전달효소(ALT)가 증가되었음이 밝혀졌으며 유해성이 있는 물질로 알려져 있다[6].

Biphenyl은 타이어 등의 고무·화학제품의 제조에 연화제로 많이 사용되는 화학물질로 취급부주의에

의해 체내 흡수시 근로자의 건강장해가 우려되는 물질이나 유해성 평가와 관리방법에 대해서는 아직 미흡한 수준에 있어 이러한 화학물질의 산업안전보건법상 관리수준의 적절성을 검토하고 이에 따른 적절한 관리대책이 필요한 물질로 사료된다. 또한 물리·화학적 특성으로는 흰색이나 무색의 결정형 고체이며 일부 불순물에 의해 상용 시판되는 것은 노란색이나 미황색을 띤다. biphenyl은 버터나 제라늄과 비슷한 좋은 향을 가진 것으로 알려져 있다[7]. biphenyl은 69 °C에서 녹으며 증기압은 25 °C에서 1.19 Pa로, 환경에는 증기 형태로 배출된다. 본 연구에서는 biphenyl 취급에 의한 근로자를 대상으로 작업환경에서의 총 노출량을 Monte-Carlo simulation을 이용하여 평가하고, 이를 토대로 위험지수(hazard index)를 산출함으로써 노출량에 대한 건강 위험성을 예측하고, 용량-반응에 따른 작업장에서의 노출 및 위험성 평가를 통하여 근로자 건강장해 예방을 위한 작업환경 관리의 기초 자료로 활용하고자 한다.

II. 연구대상 및 방법

2.1. 연구대상 및 방법

국내 대표적 biphenyl 취급사업장 3개 업체 50명 근로자들을 대상으로 작업환경을 측정하였으며 측정 및 분석방법은 미국산업안전보건청[8] method PV2022를, 시료채취는 고체흡착튜브(XAD-7, SKC 226-95)를 이용하여 시료채취 유량 0.2 L/min으로 총 유량 20 L로 하였다.

시료의 전처리에는 미국 OSHA method PV2022 방법에 따라 고체흡착튜브(XAD-7, SKC 226-95)의 앞·뒤 층을 각각 구분하여 2ml 바이알에 넣고 내부표준물질(1,2-Dichloroethane)이 포함된 이황화탄소를 1ml씩 넣고 즉시 마개를 닫은 후 30분간 교반기를 이용하여 탈착 후 불꽃이온화검출기가 장착된 가스 크로마토그래프(GC/FID 7890A, Agilent)로 분석하였으며, 분석조건은 Table 1과 같다.

OSHA method PV2022방법에 따른 비페닐의 표준용액의 검량곡선은 Fig. 1과 같다. 회귀방정식 $y = 0.0030x + 0.0001$ 이고, 상관계수는 0.9999였다.

검출한계 및 정량한계는 AIHA(1988)방법에 의해 검량곡선을 이용하여 계산하였고 실험을 통해 농도와 면적간의 회귀방정식의 표준오차 값과 기울기 값을 이용하여 검출한계와 정량한계를 구하였다.

검출한계 $LOD = \frac{3 \times SE}{b}$ (SE: standard error, b: 표준검량곡선의 기울기 값)을 이용하여 산출하였으며, 검량한계 $LOQ = 3.3 \times LOD$ 을 이용하여 산출하였다.

Table 1. Gas chromatographic analysis of the condition

	Analysis conditions of the test machine
Testing Machine	GC-FID (Agilent 7890A)
Column	DB-WAX (30m × 0.25mm × 0.25 μ m)
Oven	80 $^{\circ}$ C (1 min hold, 20 $^{\circ}$ C/min) - 200 $^{\circ}$ C (3min hold)
Injector	230 $^{\circ}$ C (split: 10)
Detector	250 $^{\circ}$ C

Table 2. Biphenyl exposure scenarios for calculating the specific conditions

Virtual Condition	Daily use time	Ventilation	Protection. (Efficiency)
1	15min. Under	Local exhaust and general ventilation	O (95%)
2	1hr ~ 4hr	Local exhaust	O (90%)
3	4hr Over	X	X

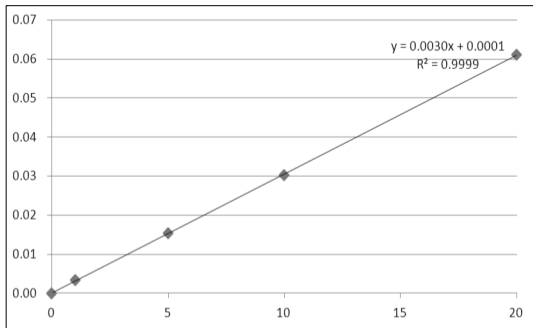


Fig. 1. The standard calibration curve of biphenyl.

검출한계는 0.215 $\mu\text{g/sample}$ 이고, 정량한계는 검출한계의 3.3배인 0.711 $\mu\text{g/sample}$ 로 계산되었다.

정확도평가를 위하여 실시한 탈착효율 실험은 4개 농도수준으로 3 set를 제조하여 24시간 냉장보관 후 내부표준물질을 함유한 이황화탄소로 탈착하여 분석하였다. 표 82는 비페닐의 탈착효율 평가를 나타낸 것으로 1 $\mu\text{g/sample}$, 5 $\mu\text{g/sample}$, 10 $\mu\text{g/sample}$, 20 $\mu\text{g/sample}$ 은 109.5%, 102.0%, 101.1%, 105.0%로 나타났고, 4개 농도수준의 전체 탈착효율은 104.4% 나타났다.

2.2. 가상 시나리오에 의한 유해도 평가

Biphenyl의 노출량 산출을 위한 가상 시나리오 1~3,

ECETOC TRA를 활용한 노출량 추정하기 위해, 작업자의 영향을 줄 수 있도록 Table 2와 같이 조건을 다르게 하여 선정하였다.

노출량 산출 시나리오 1~3에서 도출된 노출 추정량을 바탕으로 분포와 표준편차를 가정하여 Crystal ball을 통한 Monte carlo simulation을 실행하였다. 분포는 log-normal 분포로, 표준편차는 노출 추정량의 10%로 가정하였으며, 본 연구에서 biphenyl 취급 근로자의 총 노출량을 산출하기 위해 사용된 Monte carlo simulation 방법은 작업환경 노출 조건에 따라 실제 근로자에게 노출량이 달라지는 점은 고려 이의 결과를 예측하기 위해 확률모형(stochastic model)을 이용하였다. 즉, biphenyl을 취급하는 작업환경(biphenyl의 유해성, 노출농도 및 분포, 마스크 착용여부, 노출시간)에 따른 위험성을 고려 노출변수에 따른 수치적(numerical) 난수를 반복적으로 발생해서 시뮬레이션을 통해 biphenyl의 총량을 구하였다.

III. 연구결과 및 고찰

3.1. 노출량 산출

연구대상물질인 biphenyl을 취급하는 3개 업체에서 측정된 50개 시료농도 평균값은 0.006 ppm (0.038 mg/m^3), 표준편차는 0.010 ppm (0.066 mg/m^3)으로 산출되었다. 또한 기하평균은 0.015 mg/m^3 , 기하 표준편차는 1.81로 산출되었다. 산출된 median, 90

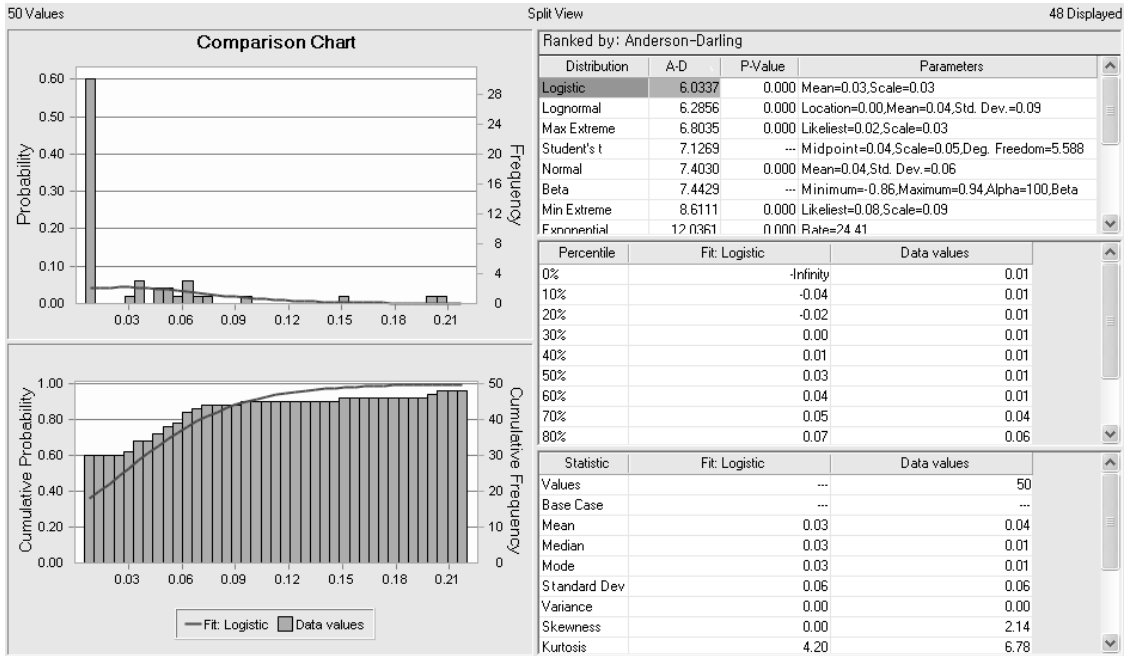


Fig. 2. The results of the data fitting biphenyl.

percentile, 95 percentile을 작업환경 참고치(RfC_{work})와 비교하여 위험성을 산정하였다.

1959년과 1971년에 이뤄진 측정은 여러 작업 지점에서의 biphenyl 공기 농도가 미국 정부기관 산업안전위생사협회[9]의 허용농도(TLV)인 0.2 ppm(1.5 mg/m³)을 훨씬 초과했다는 것이 알려졌다. biphenyl이 파라인 오일과 섞인 지점(the oil room)에서, biphenyl이 증기, 먼지 두 가지 모두의 형태로 발생했으며 이것은 피부로의 노출과 흡입으로의 노출의 가능성을 나타내었으며, 본 연구에서 사용된 노출경로의 추정 및 다양한 노출인자의 가정 등에 따라 불확실성(uncertainty)의 발생이 수반되지만, 수집된 자료와 가정이 타당하고 신뢰할 수 있다면 불확실성 분석을 위하여 Monte-Carlo simulation을 이용한 확률적 노출평가 추천되고 있어[10-11] 이를 활용하였다.

작업환경측정 결과자료를 Monte-Carlo simulation의 fitting method로 입력하여 최적의 함수를 유도하였다. biphenyl에 대한 data fitting 결과는 Fig. 2와 같으며, 최적합 분포는 Log-logistic 분포로 나타났었다.

Biphenyl의 측정 결과자료에 대한 Monte-Carlo simulation의 결과 median은 0.03 mg/m³, 90%에서는 0.1 mg/m³, 95%에서는 0.12 mg/m³로 나타났었다.

3.2. 위험성 결정

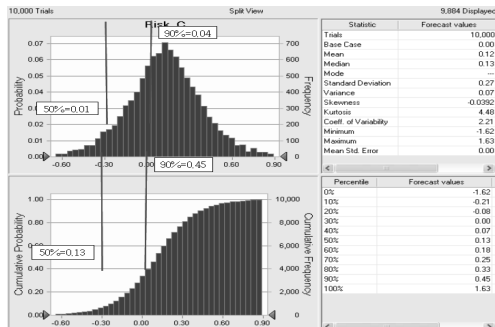
Biphenyl의 위험성은 노출평가를 통해 도출된 노출량과 용량-반응평가에서 도출된 RfC_{work}의 비에 대한 Monte-Carlo simulation을 통해 도출되었다. 실제 노출량에 대해서는 data fitting에 따라 도출된 분포 및 평균과 표준편차를 적용하였고, 가상의 노출량에 대해서는 분포는 log-normal 분포로, 표준편차는 노출 추정량의 10%로 가정하여 Monte-Carlo simulation을 실행하였으며, 이에 따른 결과를 Table 3에 정리하였다.

Biphenyl의 발암성의 위험성(risk)은 실제 노출량에 대해 95%에서 0.57로, 1을 초과하지 않았다. 또한 비발암성의 위험성(risk)도 실제 노출량과의 비에서 표적장기독성(경구 및 흡입), 생식독성 모두에서 1을 초과하지 않는 것으로 계산되었다. 실제 노출량에 대한 경로 별 위험성에 대한 simulation 과정을 아래 Fig. 3과 같이 나타내었다.

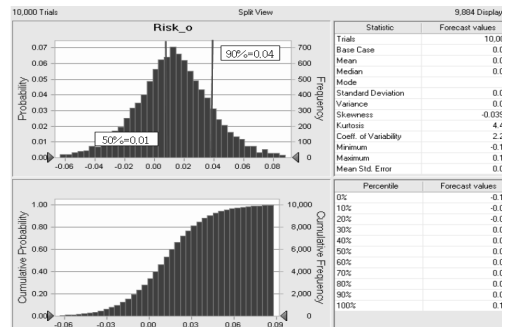
그러나 핀란드의 한 공장에서 biphenyl이 합침된 과일포장지를 생산하는 동안 biphenyl에 노출된 근로자들의 평가에 관한 자료에서 biphenyl이 합침된 포장지가 사용된 과일 포장 공장에서 25년 이상 일했던 24세의 여성으로 부터 간장 비대, 호중구 증가증, 간의 미세 변화를 나타내는 임상 화학물질 발견, 만성 간염을 나타내는 간 생체검사결과에 대해

Table 3. Calculation results of the risk biphenyl

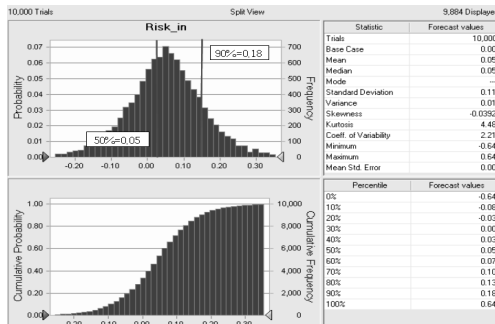
Health impacts	Amount of exposure	Risk		
		Median	90%	95%
Carcinogenic	Actual exposure	0.12	0.45	0.57
	Scenario 1	4.74×10^{-2}	5.39×10^{-2}	5.60×10^{-2}
	Scenario 2	1.99×10^{-3}	2.26×10^{-3}	2.34×10^{-3}
	Scenario 3	3.31×10^{-5}	3.77×10^{-5}	3.90×10^{-5}
Oral	Actual exposure	0.01	0.04	0.06
	Scenario 1	4.67×10^{-3}	5.31×10^{-3}	5.52×10^{-3}
	Scenario 2	1.96×10^{-4}	2.22×10^{-4}	2.31×10^{-4}
	Scenario 3	3.27×10^{-6}	3.71×10^{-6}	3.85×10^{-6}
Inhalation	Actual exposure	0.05	0.18	0.23
	Scenario 1	1.88×10^{-2}	2.13×10^{-2}	2.19×10^{-2}
	Scenario 2	7.87×10^{-4}	8.94×10^{-4}	9.27×10^{-4}
	Scenario 3	1.31×10^{-5}	1.49×10^{-5}	1.55×10^{-5}
Reproduction	Actual exposure	0.08	0.31	0.39
	Scenario 1	3.21×10^{-2}	3.65×10^{-2}	3.79×10^{-2}
	Scenario 2	1.35×10^{-3}	1.53×10^{-3}	1.59×10^{-3}
	Scenario 3	2.25×10^{-5}	2.55×10^{-5}	2.64×10^{-5}



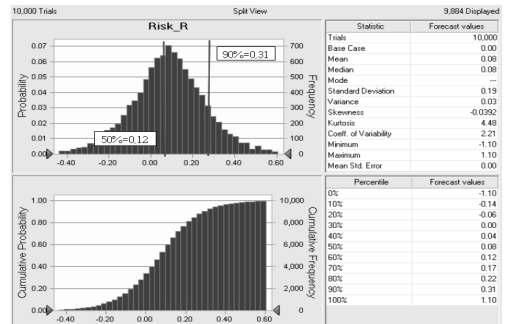
Carcinogenic



Oral toxicity



Inhalation Toxicity



Reproductive toxicity

Fig. 3. The actual dosage of biphenyl.

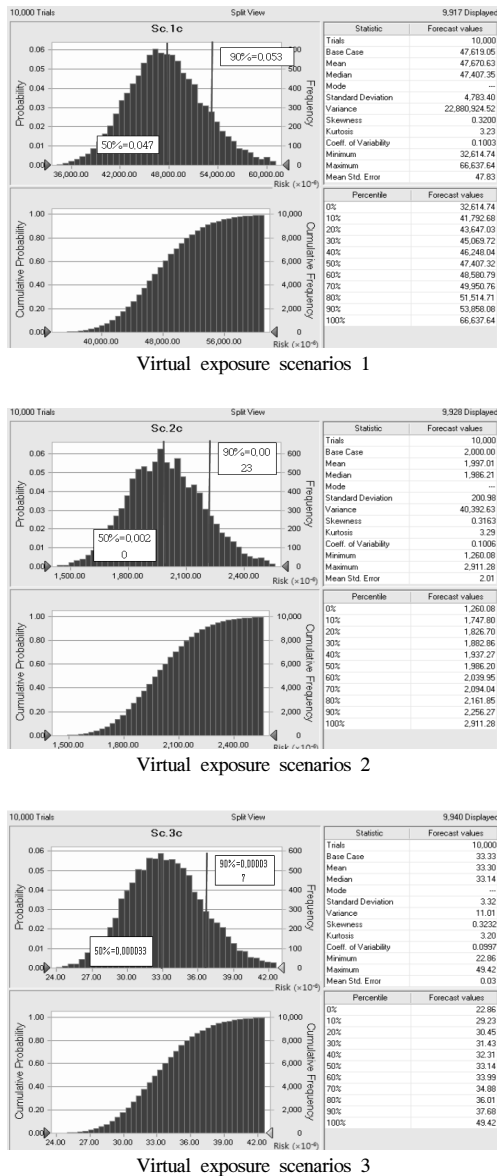


Fig. 4. Carcinogenic risk of exposure scenarios virtual.

발표했다[6]. 이후 갑골류 과잉 포장 노동 중단 이후에는 혈청 효소가 정상으로 돌아왔으며, 따라서 이는 biphenyl에 대한 직업적 노출이 주된 병인 요인이었다는 것으로 예측되었다.

Biphenyl의 발암성 RfC_{work}에 대하여 노출평가 시 가정한 시나리오 3가지의 값에 대한 비를 구한

결과, 노출량이 가장 큰 시나리오 1의 95% 값에 있어서도 5.60×10^{-2} 로, 1을 초과하지 않는다. 세 가지 가상의 노출량에 대한 위험성을 구하는데 활용된 simulation과정은 Fig. 4에 나타내었다.

Biphenyl의 RfC_{work}에 대하여 노출평가 시 가정한 시나리오 3가지의 값에 대한 비를 구한 결과, 노출량이 가장 큰 시나리오 1의 95% 값에 있어서도 5.52×10^{-3} 로, 흡입 RfC_{work}에 대하여 노출평가 시 가정한 시나리오 3가지의 값에 대한 비를 구한 결과, 노출량이 가장 큰 시나리오 1의 95% 값에 있어서도 2.19×10^{-3} 로, 생식독성 RfC_{work}에 대하여 노출평가 시 가정한 시나리오 3가지의 값에 대한 비를 구한 결과, 노출량이 가장 큰 시나리오 1의 95% 값에 있어서도 3.79×10^{-3} 로, 1을 초과하지 않는 것으로 확인되었다.

따라서 본 연구결과를 토대로 하면 biphenyl은 유해성 평가기준 1미만 인 0.57로 비교적 낮은 위험도가 존재하는 것으로 나타났으며, 3개 취급사업장의 작업환경 측정결과에서도 평균 0.038 mg/m^3 측정되어 고용부 고시 제2011-13호 “화학물질 및 물리적 인자의 노출기준(2011)”에서의 노출기준 1.5 mg/m^3 미만으로 나타났다. 그러나 장기간 노출시 일부의 근로자에서 만성간염 등이 확인되었으며, 사용량이 많고 취급부주의시 근로자에게 직접 호흡기나 피부로 노출 가능성이 있는 점을 고려 건강장해 예방을 위해 노출 감시의 필요성이 있는 물질로 판단되었다.

IV. 결론

Biphenyl은 고무·화학제품의 제조에 연화제로 많이 사용되는 화학물질로 국제암연구소에 발암 추정물질(2A)로 등록되어 있는 화학물질로 본 연구에서 각 유해성 분류에 따라 산출한 RfC_{work}는 발암성 0.21, 표적독성(경구) 2.13, 표적독성(흡입) 0.53, 발달독성 0.31 mg/m^3 으로 산출되었다. 노출 결과에 대해 data-fitting과 Monte-Carlo simulation을 실시한 결과 비페닐의 노출량은 중위수 0.03 mg/m^3 , 90분위수 0.10 mg/m^3 , 95분위수 0.12 mg/m^3 으로 산출되었으며, 유해성과 노출량의 비에 있어 각 노출에 따른 시나리오별로는 1.0×10^{-2} , 4.2×10^{-4} , $7.0 \times 10^{-6} \text{ mg/m}^3$ 의 단일 값으로 산출되었다. 유해성 및 노출평가의 결과를 바탕으로 한 biphenyl의 위험성은 가장 보수적인 값(95분위수)을 관찰하였을 경우에도 발암성 0.57, 비발암성(발달독성) 0.39로 나타나, 비교적 낮은 위험도가 존재하는 것으로 나타났다. 그러나 장기간 노출시 일부의 근로자에서 만성간염 등

이 확인되었으며, 사용량이 많고 취급 근로자에게 직접 호흡기나 피부로 노출이 확인되는 점을 감안하여 건강장해 예방을 위해 노출 감시의 필요성이 있는 물질로 판단되었다.

REFERENCES

- [1] Employment and Labor, Chemical Risk Assessment Regulations(Employment and Labor Regulations Chapter10), (2011)
- [2] Moody, JD., Doerge, DR., Freeman, JP., Cerniglia, CE., Degradation of biphenyl by *Mycobacterium* sp. strain PYR-1, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 58: 364-369, (2002)
- [3] Boehncke, A., Koennecker, G., Mangelsdorf, I., Wibbertmana, A., Biphenyl Concise International Chemical Assessment Document, 6, World Health Organization, Geneva, Switzerland, 1-31, (1999)
- [4] Sandmeyer, EE. *Aromatic Hydrocarbons*, Wiley, New York, 3325-3330, (1981)
- [5] Ambrose, AM., Booth, AN., DeEds, F., Cox, AJ. A toxicological study of biphenyl a citrus fungistat *Food Res*, 25, 328-336, (1960)
- [6] Häkkinen I., Jokinen M., Tast J., The winter breeding of the feral pigeon *Columba livia domestica* at Tampere in 1972/73, *Ornis Fennica*, 50: 83 - 88, (1973)
- [7] HSDB, 2-Chloro-1,3-Butadiene: Chemical/physical properties, Retrieved February 12, 2010 from <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen/HSDB>, (2009)
- [8] OSHA"Occupational Safety and Health Act," Pub. Law 91-596, Section 2193. 91st Congress, Dec. 29, 1970; as amended, Pub. Law 101-552, Section 3101, Nov. 5, (1990)
- [9] ACGIH, Documentation of the threshold limit values for chemical substances, (2006)
- [10] US EPA, Integrated Risk for Information System, Office of Research and Development, National Center for Environmental Assessment, Washington DC, Available from:URL:<http://www.epa.gov/iris>, (2003)
- [11] Nicas M., Hubbard A., A risk analysis approach to selecting respiratory protection against airborne pathogens used for bioterrorism, *Am I Ind Hyg Assoc*, 64(1):95 101, (2003)