

아파트 건축 작업장에서 사용되는 에피클로로하이드린-비스페놀A의 노출 평가: 파일럿 연구

신원호 · 문찬석*

부산가톨릭대학교 산업보건학과

Evaluation of Bisphenol A-Epichlorohydrin Exposure Workers in Apartment Building Construction: Pilot Study

Wonho Shin · Chan-Seok Moon*

Department of Industrial Health, Catholic University of Pusan

ABSTRACT

Objectives: The study is to evaluate biological monitoring and risk assessment for epichlorohydrin-bisphenol A resin exposed from waterproofing or finishing work in the apartment building construction.

Methods: Subjected workers were working on spray-painting and waterproofing work for 8 hours per day every 20 days. The urine samples were collected at the end of 20 days working period. For urinary bisphenol A as metabolite from epichlorohydrin-bisphenol A exposure, urine samples were analyzed with liquid chromatography mass-mass spectrometry(HPLC-MS/MS).

Results: Geometric means of urinary bisphenol A(BPA) with no hydrolysis and with enzymic hydrolysis(BPA-EH) in the workers were 1.10 $\mu\text{g/L}$ and 2.90 $\mu\text{g/L}$. BPA-EH was 4 times higher than that of control group. The factors for working period and ages did not affect the variation of BPA and BPA-EH. The levels for BPA and BPA-EH were not higher than 95th percentile for exposure on human-life environment.

Conclusions: The BPA and BPA-EH were therefore effective biological markers for epichlorohydrin-bisphenol A exposure workers, but not seem to hazardous exposure level. Waterproofing work in construction workshop is required to measuring work environment and health care management for the workers.

Key words: Bisphenol A, construction work, evaluation, urine, waterproof

I. 서 론

에폭시는 산소를 사이에 둔 화합물로서, 연결된 2개의 탄소에 산소가 함께 연결되어 삼각형과 같은 구조를 갖는 화합물을 총칭한다. 에폭시수지는 1960년대부터 우리나라의 각종 산업에 응용되었고 본격적으로 사용된 것은 산업 발전이 일어나는 70년대 이후이며, 경화제를 배합하여 사용목적, 용도, 조건 등에 적합한 다양한 수지를 만들어 사용한다(Ko et al.,

2014). 산업적인 용도로는 전기 절연재료, 섬유 강화 복합재료, 접착제, PCB기판, 반도체의 Packaging, 도료(공업용, 토목, 건축, 중방식, 선박) 등이다(Kim et al., 2009). 특히, 접착성과 내화학성이 우수하므로 건설 작업에서는 콘크리트 구조물의 표면부식 방지를 위한 도장재료, 균열이나 박리의 진행을 방지하기 위한 충전제, 탄소섬유 및 폴리섬유류 구조물 보강재의 접착제로 사용된다(Yu, 1996; Seo & Chae, 2013). 가장 흔히 사용되고 있는 형태는 페놀과 아세톤으로부터

*Corresponding author: Chan-Seok Moon, Tel: 051-510-0633, E-mail: csmoon@cup.ac.kr
Department of Industrial Health, Catholic University of Pusan, 57 Oryundae-ro, Geumjeong-gu, Busan 46252
Received: April 1, 2016, Revised: October 6, 2016, Accepted: November 11, 2016

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License(<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

터 제조된 비스페놀 A와 에피클로로하이드린을 60~120°C에서 수산화나트륨과 반응을 통해 제조된 에피클로로하이드린-비스페놀 A 수지이다(Hyoung, 2006).

건설 작업장의 작업 특성은 제조 사업장의 특성과는 달리 작업에 연속성이 없으며 개활지 또는 반개활지에서 작업이 흔히 이루어진다. 산업보건 측면에서 볼 때, 실내작업이며 환기가 필요하고 1일 연속적인 작업형태로서 장기간 동일 물질에 노출되는 작업장이 주 대상이므로 건설 현장의 경우는 현재까지 근로자의 보건관리적 측면에서는 관심이 높지는 않았다(Kim, 2005; Choi, 2007).

인체 노출 경로로서, 에폭시 레진(epoxy resin) 합성의 기본 원료로 사용되고 있는 비스페놀 A(bisphenol A; CAS No: 80-05-7, 4,4'-isopropylidenedi phenol, BPA)는 주로 에폭시 레진이나 폴리카보네이트 플라스틱에서 비스페놀 A가 유리되어 인체에 흡수되었을 때 에스트로겐 호르몬과 유사한 효과를 낼 수 있는 것으로 보고하고 있다.(Miao et al., 2015), 일반 생활 환경에서 인체 노출은 비스페놀 A를 포함하는 포장재와 접촉한 식품의 섭취를 통해서 일어나며, 유아의 경우에는 비스페놀 A가 포함되어 있는 제품을 만진 후 손-입의 경로로 노출이 가능하다(Korea Food & Drug Administration, 2010).

에피클로로하이드린-비스페놀 A 수지의 유해성 및 위험성으로는 피부에 자극을 일으키고, 알레르기성 피부반응을 유발시킬 수 있다고 보고하고 있으며, 호흡기관, 피부 및 눈을 자극시킬 수 있다(Jolanki et al., 1995; Kanerva et al., 2002; Isaksson et al., 2008; Hannu, 2009; Sriram et. al., 2014). 치사량은 Rat의 경우 경구 노출로서 $LD_{50} > 1000$ mg/kg이며, 경피 노출로서 $LD_{50} > 20,000$ mg/kg이다. 발암성에 대해서는 아직까지 연구된 자료가 없다(KOSHA, 2014).

현재까지의 연구에서 건설업 작업장에서 사용되는 에폭시 수지류인 에피클로로하이드린-비스페놀 A수지에 관한 작업장내 작업자들의 노출 상태나 생물학적 모니터링, 그리고 작업을 통한 노출의 유해성 유무에 관한 연구는 국내에 거의 보고되고 있지 않다(Wang et al., 2012). 그러므로 본 연구는 건설업 작업장의 아파트 건축공사의 바닥 방수 작업에 종사하는 근로자들을 대상으로 하여 에피클로로하이드린-비스페놀 A의 노출에 따른 요중 비스페놀 A의 농도

를 파악하고 작업자의 노출 수준에 대한 인체 유해성을 예비조사로서 검토하고자 한다.

II. 대상 및 방법

1. 연구 참여자 및 생체 시료 수집

본 연구는 울산 시내의 A사 아파트 신축 공사 마무리 공정에서 벽면에 스프레이를 이용한 페인팅으로 벽체를 마감하는 작업 및 방수 작업에 종사하는 근로자 16명을 대상으로 하였다. 이들은 에피클로로하이드린-비스페놀 A를 사용하여 1일 8시간씩 20일간 벽면 스프레이 페인팅 작업 및 방수작업을 실시하였다. 작업 시에는 호흡보호구 및 보호의를 착용하고 작업하였다. 이들 근로자들의 작업 경력은 최소 6개월에서 최대 35년이었으며 평균연령은 47.3세이었다. 16명 중 15명 근로자가 매일 음주를 하고 있었으며, 11명의 근로자는 흡연자로 조사되었다. 연구 참여자 대상자들에게는 사전 설명회를 통하여 본 연구의 의의와 내용을 주지시키었으며, 연구 참여 동의를 받았다. 이들 참여자로부터 20일간의 방수 작업을 마치는 날 오후 4시경에 대장 작업자의 요 시료를 수집하였다. 수집한 요시료는 즉시 냉장 보관하였고 외부오염에 유의하여 실험실로 운반하였으며, 정량 분석 전까지 냉장 보관하였다.

2. 분석방법

요 시료 분석은 우리나라의 국민환경보건기초조사에서 사용되고 있는 동일한 분석방법으로 분석 정량하였다. 액체크로마토그래피 질량분석기(Agilent 6410 Triple Quad LC-MS/MS, USA)를 이용하여 요중 비스페놀 A(BPA)와 요중의 비스페놀 A 포함체를 가수분해 효소를 이용하여 비스페놀 A로 분해한 후 정량화(BPA-EH)하였다. 소변으로 배설되는 비스페놀 A(BPA)를 분석하기 위하여 작업자들의 요시료를 잘 혼화하고 마이크로피펫을 이용하여 3 ml를 취하여 내부 표준물질을 첨가한 후 β -glucuronidase/aryl sulfatase enzyme으로 180 rpm, 37°C에서 16시간 가온하면서 가수분해하였다. BPA 표준용액은 100 mg/L 원액을 순차적으로 정제수로 희석하여 각각 최종 0.5 - 20 μ g/L의 농도 범위가 되도록 조제하였으며, 내부표준물질로는 비스페놀 B(Bisphenol B, BPB)를 사용하였고 표

Table 1. Analysis condition in urinary Bisphenol A.

Condition	
Column	Agilent Eclipse plus C18 3.5 μ m (2.1 \times 100 mm)
Flow-rate	0.3 mL/min
Temperature	30 $^{\circ}$ C
Mobile phase	Acetonitrile:Water=95:5, (v/v)
Injection volume	Partial loop 6 μ l
Quantification mode	MRM mode

Table 2. LC-MS conditions for SIM mode

MRM Mode	Analyte	RT	m/z	
			Precursor Ion	Product Ion
Standard Solution	Bisphenol A	17.114	227	133
Internal Standard(IS)	Bisphenol B	18.073	241	212

Ionization mode: Electron spray ionization(ESI) negative

준원액(100 mg/L)을 순차적으로 정제수 및 메탄올로 희석하여 최종 1 μ g/L가 되도록 조제하였다. 추출은 2N HCl 300 μ l와 ethyl acetate 4 mL 가하고 60분간 180 rpm으로 혼화하고 2500 rpm으로 5분간 원심분리 후 상등액을 취했다. 다음 질소를 이용하여 증발 농축 시킨 후 60% ACN에 다시 용해시킨 후 HPLC-MS/MS 로 분석하였다. 분석기기의 조건은 Table 1과 2에 나타 내었다. 분석용 LC 컬럼은 Agilent Eclipse plus C18 3.5 μ m(2.1 \times 100 mm)를 사용하였으며 유량은 0.3 mL/min이 며 컬럼 온도는 30 $^{\circ}$ C에 맞추었다. 이동상은 Acetonitrile

: Water = 95 : 5(v/v)를 사용하였고, 시료는 Partial loop 로 6 μ l를 주입하였다. 정량은 MRM mode를 이용하였 다. 검량곡선은 5점 이상 표준액을 작성하고 R²=0.995 이상이 되도록 관리하였다(NIER, 2009).

3. 요증 BPA의 노출 평가

작업자 16명을 조사군으로 하여 산술평균, 산술표 준편차, 기하평균, 기하표준편차, 95%신뢰구간 및 10, 25, 50, 75, 95 분위수를 요증 BPA 및 BPA-EH로 나누어 나타내었고, 대조군으로서 우리나라 국민환 경보건기초조사 1차년도 대상자 중 요증 BPA-EH를 분석 정량한 2088명의 결과를 바탕으로 하여 조사군 과 대조군을 비교하였다. 결과치의 분석에는 IBM SPSS Statistics 22를 사용하였다.

III. 결 과

1. 직업적 노출군의 요증 비스페놀 A 및 가수분해효 소 처리 후의 요증 비스페놀 A 농도

본 연구의 직업적 노출 작업자 16명의 요증 비스페 놀 A(BPA) 및 가수분해효소 처리 후 요증 비스페놀 A(BPA-EH)를 Table 3에 나타내었다. 노출 근로자의 BPA 산술평균 및 산술표준편차는 각각 1.33 μ g/L, 0.64 μ g/L이었으며 기하평균 및 기하표준편차는 1.10 μ g/L 및 2.22 μ g/L로 나타났다. 노출군의 BPA의 크레 아티닌 보정치의 산술평균과 표준편차는 1.71 μ g/g cr 및 1.44이며 기하평균 및 기하표준편차는 1.18 μ g/g cr 및 2.80이었다. 노출 근로자의 BPA-EH의 평균치는

Table 3. Geometric mean and geometric standard deviation between exposure and control group

	AM \pm ASD	GM(GSD)	95% CI	Percentiles				
				10th	25th	50th	75th	95th
BPA(μ g/L)	1.33 \pm 0.64	1.10(2.22)	1.01-1.64	0.62	1.04	1.21	1.76	2.27
BPA(μ g/g cr)	1.71 \pm 1.44	1.18(2.80)	1.00-2.41	0.41	0.96	1.37	2.20	3.76
BPA-EH(μ g/L) Exp.	3.15 \pm 1.43	2.90*(1.50)	2.45-3.85	1.89	2.05	2.92	3.48	5.34
BPA-EH(μ g/L) Cont.	1.89 \pm 7.31	0.73(3.34)	0.59-0.87	0.13	0.30	0.69	1.53	5.78
BPA-EH(μ g/g cr) Exp.	3.58 \pm 2.09	3.12*(1.71)	2.56-4.60	1.84	2.30	3.07	3.52	7.58
BPA-EH(μ g/g cr) Cont.	2.06 \pm 7.24	0.92(3.02)	0.78-1.06	0.25	0.43	0.87	1.69	6.25

Detection Limit for analysis of urinary bisphenol A is 0.112 μ g/L

The data for the BPA-EH of control group were cited from National Institute of Environmental Research(2009)

* $p < 0.05$ by student's t -test

Table 4. Variation of urinary Bisphenol A concentration according to ages [GM(GSD)]

	20-29	30-39	40-49	50-59	60-69	Total
BPA-EH($\mu\text{g/L}$) Exp	3.15(-)	3.65(1.79)	1.20(1.08)	2.83(1.47)	2.72(1.33)	2.90(1.50)
BPA-EH($\mu\text{g/L}$) Cont.	0.96(3.31)	1.00(3.35)	0.79(3.34)	0.67(3.34)	0.57(3.08)	0.73(3.34)
BPA-EH($\mu\text{g/g cr}$) Exp.	2.99(-)	3.00(2.31)	2.25(1.07)	3.79(1.60)	2.42(1.63)	3.12(1.71)
BPA-EH($\mu\text{g/g cr}$) Cont.	0.94(3.01)	1.16(2.90)	0.95(3.06)	0.87(3.12)	0.79(2.84)	0.92(3.02)

The numbers in parentheses refer to number of exposure workers and control group.

Detection Limit for analysis of urinary bisphenol A is 0.112 $\mu\text{g/L}$

The data for the BPA-EH of control group were cited from National Institute of Environmental Research(2009)

* $p < 0.05$ by student's t -test

산술평균이 3.15 $\mu\text{g/L}$ 이며, 기하평균이 2.90 $\mu\text{g/L}$ 이었고, BPA-EH의 크레아티닌 보정치에서는 산술평균이 3.58 $\mu\text{g/g cr}$, 기하평균이 3.12 $\mu\text{g/g cr}$ 이었다.

BPA-EH와 BPA를 비교하여 보았을 때, 기하평균치의 경우 2,64배(BPA-EH 2.90 $\mu\text{g/L}$, BPA 1.10 $\mu\text{g/L}$), 산술평균치의 경우 2.37배(BPA-EH 3.15 $\mu\text{g/L}$, BPA 1.33 $\mu\text{g/L}$) BPA-EH가 높게 나타났다. 요중 크레아티닌으로 보정하였을 때는 기하평균치의 경우 2,64배(BPA-EH 3.12 $\mu\text{g/g cr}$, BPA 1.18 $\mu\text{g/g cr}$), 산술평균치의 경우 2,09배(BPA-EH 3.58 $\mu\text{g/g cr}$, BPA 1.71 $\mu\text{g/g cr}$) BPA-EH가 높게 나타났다.

BPA-EH를 노출근로자군과 대조군으로 비교하였을 때, 노출근로자군은 대조군에 비하여 기하평균이 3.97배(노출근로자군 2.90 $\mu\text{g/L}$, 대조군 0.73 $\mu\text{g/L}$), 크레아티닌 보정치의 기하평균에서는 3.39배(노출근로자군 3.12 $\mu\text{g/L}$, 대조군 0.92 $\mu\text{g/L}$) 높게 나타났다.

백분위수의 경우, 노출근로자군의 10분위수는 1.89 $\mu\text{g/L}$, 95분위수는 5.34 $\mu\text{g/L}$ 이었으며, 대조군의 10분위수는 0.13 $\mu\text{g/L}$, 95분위수는 5.78 $\mu\text{g/L}$ 로서 대조군에 비하여 노출군이 전반적으로 고농도의 노출은 아니었으나, 분포가 대조군에 비하여 우편향된 형태로서 작업에 의한 일정량의 노출이 나타나고 있음을 확인할 수 있었다. 크레아티닌 보정치의 경우에서도, 노출근로자군의 10분위수는 1.84 $\mu\text{g/g cr}$, 95분위수는 7.58 $\mu\text{g/g cr}$ 이었으며, 대조군의 10분위수는 0.25 $\mu\text{g/g cr}$, 95분위수는 6.25 $\mu\text{g/g cr}$ 로서 크레아티닌 보정치의 경우에서도 노출근로자군이 대조군에 비하여 확연히 고농도로 노출이 나타나지 않았으며, 분포의 형태가 대조군에 비하여 우상향된 형태로서 에피클로로하이드린 비스페놀 A가 함유된 방수페인트의 작업에 의한 요중 비스페놀 A의 농도가 증가하는 것

으로 보이거나 작업자의 생체 노출은 고농도로 나타나지 않았다.

2. 연령에 따른 근로자군의 BPA-EH 농도 변화

노출 근로자의 BPA-EH의 무보정치와 요중크레아티닌 보정치의 기하평균과 기하표준편차를 Table 4에 나타내었으며, 각각의 기하평균을 연령별 일반인의 요중 비스페놀 A값인 국립환경과학원의 국민환경보건기초조사 결과치와 비교하였다. 20대, 30대, 40대, 50대, 60대의 BPA-EH의 무보정치는 3.15, 3.65, 1.12, 2.83, 2.72 $\mu\text{g/L}$ 로 나타났으며, 각 연령별 대조군의 무보정치는 0.96, 1.00, 0.79, 0.67, 0.57 $\mu\text{g/L}$ 를 나타내었다. 크레아티닌 보정치의 경우 근로자군은 2.99, 3.00, 2.25, 3.79, 2.42 $\mu\text{g/g cr}$ 을 나타내었고 크레아티닌 보정치의 대조군의 경우는 0.94, 1.16, 0.95, 0.87, 0.79 $\mu\text{g/g cr}$ 을 나타내었다. 근로자 노출군의 연령별 BPA-EH의 무보정치와 크레아티닌 보정치 모두 연령에 따른 점진적인 변화의 경향은 나타나지 않았다.

3. 작업경력에 따른 요중 비스페놀 A 농도

작업경력을 1년 이하군, 1-5년군, 6-10년군 및 10년 이상군으로 4개 군으로 나누고 BPA 및 BPA-EH의 무보정치와 크레아티닌 보정치의 기하평균치와 기하표준편차를 Table 5에 나타내었으며, 각 작업경력군에 따른 기하평균치의 변화를 관찰하였다. BPA의 경우 무보정치는 0.73 $\mu\text{g/L}$, 1.38 $\mu\text{g/L}$, 1.04 $\mu\text{g/L}$, 1.81 $\mu\text{g/L}$ 로 나타났으며, 요중 크레아티닌 보정치는 0.73 $\mu\text{g/L}$, 1.55 $\mu\text{g/L}$, 0.98 $\mu\text{g/L}$, 3.09 $\mu\text{g/L}$ 를 나타내었다. BPA-EH의 무보정치의 경우, 2.85 $\mu\text{g/L}$, 3.09 $\mu\text{g/L}$, 2.78 $\mu\text{g/L}$, 2.99 $\mu\text{g/L}$ 였으며, 크레아티닌 보정치

Table 5. Variation of geometric means of urinary Bisphenol A concentration according to work period

	Work period(Year)			
	<1	1-5	6-10	>10
No. of samples	4	4	6	2
BPA (µg/L)	0.73 (4.07)	1.38 (1.50)	1.04 (1.79)	1.81 (1.09)
BPA (µg/g cr)	0.73 (4.23)	1.55 (2.07)	0.98 (2.40)	3.09 (2.60)
BPA-EH (µg/L)	2.85 (1.36)	3.09 (1.83)	2.78 (1.45)	2.99 (1.90)
BPA-EH (µg/g cr)	2.84 (1.16)	3.47 (2.68)	2.62 (1.33)	5.09 (1.40)

Table 6. Variation of GM of urinary Bisphenol A concentration according to smoking factor

	Smoking	Non-smoking
No. of samples	11	5
BPA(µg/L)	1.10(2.22)	1.34(1.43)
BPA(µg/g cr)	1.18(2.80)	1.37(1.76)
BPA-EH(µg/L)	2.90(1.50)	3.04(1.61)
BPA-EH(µg/g cr)	3.12(1.71)	3.10(1.88)

의 경우 2.84 µg/g cr, 3.47 µg/g cr, 2.62 µg/g cr, 5.09 µg/g cr로 나타났다. BPA, BPA-EH의 무보정치, 크레아티닌 보정치 모두 작업경력에 따른 명확한 점진적인 증감의 변화는 확인할 수 없었다.

4. 흡연요인에 따른 요증 비스페놀 A 농도

근로자의 흡연요인에 따른 BPA 및 BPA-EH를 Table 6에 나타내었다. 흡연군 및 비흡연군의 BPA농도의 기하평균은 흡연군이 무보정치에서 1.10 µg/L, 비흡연군이 1.34 µg/L로 나타났으며, 요증 크레아티닌 보정치에서 1.18 µg/g cr, 1.37 µg/g cr로 나타났다. BPA-EH의 경우, 2.90 µg/L, 3.04 µg/L였으며, 요증

크레아티닌 보정치는 3.12 µg/g cr, 3.10 µg/g cr로 나타났다. BPA와 BPA-EH 모두 흡연군과 비흡연군의 명확한 차이는 확인되지 않았다.

IV. 고 찰

에폭시 수지는 경화제를 첨가하여 열경화성 플라스틱 상태로 사용되고 점도, 접착성, 내약품성 및 전기적 성질이 우수하다(Lee, 2003). 건설재료에서 사용되는 에폭시수지는 주로 비스페놀 A(bisphenol A) 즉, 페놀 2분자와 아세톤(acetone)의 축합(condensation)으로 생성된 화합물과 에피클로로하이드린(epichlorohydrin) 분자 속에 에폭시기를 갖는 화합물의 축합 생성물인 폴리글리시딜에테르(polyglycidylether)형 수지이다. 콘크리트 보강재중 충전재료로서 에폭시수지가 사용되어 노면의 미끄럼 저항을 높이고 콘크리트의 동결융해 작용에 대한 보호재 또는 제설재의 화학적 침해를 방지하는 보호용으로도 사용되며 도로포장의 콘크리트 상판과 윗층의 아스콘 포장 사이의 접착 및 분리용으로 사용된다(Im & Kim, 2002; Kim et al., 2009). 에피클로로하이드린-비스페놀 A수지는 건설작업장의 방수재료의 성분으로 포함되어 있다(Table 7). Table 7은 조사를 시행한 건설회사에서 사용하고 있는 방수 및 충전용 바닥재 제품에 포함되어 있는 물질들을 나열하여 나타내었다. 제품 A는 이산화타이타늄, 구리 프탈로시아닌, 비-석면형 활석 및 물과 함께 혼합되어 있었으며, 제품 B의 경우는 단순히 에피클로로하이드린-비스페놀 A수지와 물을 혼합하여 수용성 에폭시수지로 사용되고 있었고, 건축물 바닥재인 제품 C의 경우는 변형 폴리아미드, 아세톤, 물, 실록산, 실리콘이 함유되어 있어 에피클로로하이드린-비스페놀 A수지가 함유되어 있지는 않으나 Modified polyamide와 Siloxanes과 Silicones이 유사한 효과를 나타내는 것으로 생각된다.

에피클로로하이드린-비스페놀 A수지는 대기노출이 높거나 밀폐된 장소의 도장작업 등에서 급성독성

Table 7. Containing materials in the epoxy resin product used in the workplace for waterproofing and sealing.

Product	Containing materials			
A	Titanium dioxide	Copper Phthalocyanine	Talc, non-asbestos form	Bisphenol A-Epichlorohydrin
B	Bisphenol A- pichlorohydrin	Water	-	-
C	Modified polyamide	Acetone	Water	Silocanes and silicones

으로 호흡기관, 피부 및 눈을 자극한다(van Joost, 1988; Prens et al., 1986; Angelini et al., 1996; Kim et al., 2009). 도장, 충전 및 접착작업을 밀폐된 공간에서 하는 경우는 단시간 노출 농도가 높게 나타나며 개방지역에서는 작업의 면적이 넓을 경우, 작업 중 고농도로 지속적인 노출이 발생하기 쉽다(KOSHA, 2014). 본 연구에서는 콘크리트 건물 건설 작업장에서 사용되고 있는 에폭시수지의 경우 Table 7에 나타난 바와 같이 에피클로로하이드린-비스페놀 A는 A 제품 및 B 제품에서 20~30%의 에피클로로하이드린-비스페놀 A를 함유하고 있었으며 이 물질로 인하여 호흡기계, 피부 및 눈을 자극시키는 급성 독성을 나타낸다(KOSHA, 2014). 본 조사연구의 작업현장에서는 모든 작업자들이 보호구와 보호복을 착용하고 방수작업을 시행하였으며, 작업 중 에피클로로하이드린-비스페놀 A수지의 노출에 의하여 특별한 자극을 호소하는 작업자는 없었다.

본 연구에서 요중 비스페놀 A는 요중에 유리되어 있는 비스페놀 A(BPA) 및 요중 비스페놀 A 포함체들을 가수분해효소로 처리한 후 유리된 비스페놀 A와 가수분해 효소에 의해 환원시킨 비스페놀 A(BPA-EH)의 총계를 나타내었다. 즉, Table 3에 나타난 바와 같이 요중 유리된 BPA의 기하평균은 1.10 $\mu\text{g/L}$ (무보정치)이며, 요중 비스페놀 A 포함체들을 가수분해효소로 환원시킨 총계(BPA-EH)는 2.90 $\mu\text{g/L}$ (무보정치)로서 기하평균치로 볼 때, 약 62%의 비스페놀이 포함체로 형성되어 있음을 생각할 수 있었다. 요중 크레아티닌 보정치의 경우에서도, BPA는 1.18 $\mu\text{g/g cr}$ 이며, BPA-EH는 3.12 $\mu\text{g/g cr}$ 로 나타나 약 62%의 비스페놀 A가 대사과정에서 포함체로 형성되어 요중으로 배출된다고 생각된다. 그러므로 요중 BPA 모니터링에는 반드시 포함체로 형성된 BPA를 환원시켜서 결과치를 도출해야 한다고 생각된다.

BPA 및 BPA-EH 모두 직업적 노출군이 대조군에 비해 높게 나타났으며 방수 작업에 의한 에피클로로하이드린 비스페놀 A의 직업적 노출이 요중 비스페놀 A의 농도에 영향을 미치는 것으로 나타났다. 무보정치의 비교에서는 대조군의 BPA-EH 0.73 $\mu\text{g/L}$ 이며 노출군이 2.90 $\mu\text{g/L}$ 로서, 직업적 노출군이 대조군에 비하여 약 4배 높게 나타났으며 요중 크레아티닌 보정치의 경우에서도 직업적 노출군이 3.12 $\mu\text{g/L}$ 이며

대조군이 0.92 $\mu\text{g/L}$ 로서 약 3.4배 높게 나타났다. 무보정치 2.90 $\mu\text{g/L}$ 는 대조군(일반인)의 75-95분위수(1.53~5.78 $\mu\text{g/L}$) 사이에 위치하는 분포상의 상위 노출에 속하는 경우이며, 요중크레아티닌 보정치의 경우에서도 노출군의 기하평균 3.12 $\mu\text{g/g cr}$ 은 대조군(일반인)의 75-95분위수(1.69~6.25 $\mu\text{g/g cr}$) 사이에 위치하고 있으므로 일반인의 노출 분포에서 판단한다면 95분위수 이하이므로 일반인의 분포에 벗어난 고농도 노출로 판단할 수 없으나 분포상의 고농도에 위치하고 있으며 보호구를 착용하고 있다고 하더라도 작업상 다소간의 노출이 일어나고 있음을 알 수 있었다.

본 연구의 작업기간(Table 5)에서 나타난 바와 같이 작업의 기간이 길어지더라도 BPA-EH의 농도에 뚜렷한 증감의 변화는 보이지 않았다. Völkel의 연구에서 비스페놀 A의 생물학적 반감기는 낮은 농도(0.00028~0.00063 mg/kg body weight)의 D₁₆-bisphenol A에 노출된 경우, D₁₆-bisphenol A와 D₁₆-bisphenol A-glucuronide의 농도가 1시간에서 3시간 사이에 최고 농도에 도달하고 제거되는 반감기는 4시간으로 보고하였다(Völke et al., 2005). 본 연구의 작업기간이 1년 이하 군과 10년 이상의 군이 각각 2.85 $\mu\text{g/L}$, 2.99 $\mu\text{g/L}$ 로서 뚜렷한 차이를 나타내지 않고 있다. 즉, 체내 대사과정에서 비스페놀 A의 생체 내 반감기는 4시간 정도로 길지 않으며 이로 인해 인체 축적은 거의 나타나지 않을 것으로 보이므로 1년 이하 군과 10년 이상의 군에서 BPA-EH의 명확한 증감변화가 나타나지 않는 것으로 생각된다. 이것은 연령 군에서 나타난 바와 같이 20대-60대까지의 5개의 연령 군으로 나누었을 때, BPA-EH는 무보정치에서 3.15 $\mu\text{g/L}$, 3.65 $\mu\text{g/L}$, 1.20 $\mu\text{g/L}$, 2.83 $\mu\text{g/L}$, 2.72 $\mu\text{g/L}$ 이며, 요중 크레아티닌 보정치에서 2.99, 3.00, 2.25, 3.79, 2.42 $\mu\text{g/g cr}$ 로서 연령에 따른 뚜렷한 증감을 나타내지 않는 것도 상기의 작업기간과 부합되는 원인인 짧은 생체 반감기에 의하여 나타난 결과로 생각된다. 그리고 고농도 노출자에 관해서는 밀폐되지 않은 공간에서 작업을 진행한다고 하더라도 하루 중 정기적 휴식이나 작업을 일정 기간 쉬게하는 조치가 필요할 것으로 생각된다(Hehn, 2015). 요중 비스페놀 A의 농도와 관련하여 국가규모의 역학조사에서 수막종(meningioma)과의 관련성을 주장하고 있으며(Duan et al., 2013),

미국의 국민건강영양조사(NHANES, 2005-2006)에서 심층분석한 결과로 심장질환과 관련을 가지고 있는 것으로 보고하고 있다(Melzer et al., 2012). 그리고 비만을 촉진하기 위해 신체의 자연적인 체중 조절 메커니즘을 방해할 수 있음을 보고하고 있다(Takeuchi, 2004). 생식독성에 관한 보고에서 비스페놀 A의 반복적인 노출이 자연유산 및 남성의 성기능 장애와 관련을 가지고 있으므로 작업장에서는 비스페놀 A가 함유되거나 포함된 물질의 사용에는 각별한 주의가 필요하다(Li et al., 2010).

V. 결 론

건설작업현장에서 방수제로 성분으로 함유된 에피클로로하이드린 비스페놀 A의 직업적 노출과 생물학적 모니터링으로서 요중 비스페놀 A 농도를 일반인의 노출 농도와 비교하였다. 직업적 노출 군에 있어 BPA-EH는 2.90 µg/L로서 대조군(0.73 µg/L)에 비하여 약 4배 높게 나타나 직업적 노출이 일어나고 있음을 확인할 수 있었다. 노출군의 농도수준은 일반인의 노출분포의 75-95분위수 범위에 있으므로 작업 중 다소간의 직업적인 노출이 일어나고 있음을 확인하였다. 건설 작업장의 방수도장 작업을 밀폐공간에서 하는 경우에는 작업환경측정이 필요하고, 고농도 노출이 발생하는 작업에서는 작업자에 대한 충분한 휴식시간 제공, 배풍기 등의 환기시설 설치, 호흡용 보호구 및 보호복의 착용을 통한 작업자의 보건관리가 취해져야 할 것이다.

감사의 글

본 연구는 부산가톨릭대학교 2014년도 학술연구비 지원으로 수행되었음

References

- Angelini G, Rigano L, Foti C, Grandolfo M, Veña GA et al. Occupational sensitization to epoxy resin and reactive diluents in marble workers. *Contact Dermatitis* 1996; 35(1):11-16
- Choi SJ. A study on health protection methods for irregular construction workers at Yeosu National Industrial Complex. OSHRI 2007
- Duan B, Hu X, Zhao H, Qin J, Luo J. The relationship between urinary bisphenol A levels and meningioma in Chinese adults. *Int J Clin Oncol*. 2013;18(3):492-497
- Hannu T, Frilander H, Kauppi P, Kuuliala O, Alanko K. IgE-mediated occupational asthma from epoxy resin. *Int Arch Allergy Immunol* 2009;148(1):41-4
- Hehn RS. NHANES Data Support Link between Handling of Thermal Paper Receipts and Increased Urinary Bisphenol A Excretion. *Environ Sci Technol* 2015(in printing).
- Hyoung UJ. Developmental toxicity study of bisphenol A diglycidyl ether in Sprague-Dawley male rats during pregnancy and lactation. Thesis for doctor course, Major in Preventive Medicine Department of Medical Science, Graduate School, Chung-Ang University 2006
- Im CJ, Kim BI. An adhesive method of asphalt pavement for steel bridge deck using silica sand and epoxy resin. *Conference on Korean Society of Civil Engineering*. 2002;11:2005-2008 p. 4
- Isaksson M, Möller H, Pontén A. Occupational allergic contact dermatitis from epoxy resin in a golf club repairman. *Dermatitis* 2008;19(5):E30-32
- Jolanki R, Kanerva L, Estlander T. Occupational allergic contact dermatitis caused by epoxy diacrylate in ultraviolet-light-cured paint, and bisphenol A in dental composite resin. *Contact Dermatitis* 1995;33(2):94-99
- Kanerva L, Pelttari M, Jolanki R, Alanko K, Estlander T et al. Occupational contact urticaria from diglycidyl ether of bisphenol A epoxy resin. *Allergy* 2002; 57(12): 1205-1207
- Kim EJ. A study on self-reported status of multiple chemical sensitivity by job groups in construction worker and VOCs exposure rate. Thesis for master course, dept. of Interior Environmental Design The Graduate School of Human Environmental Science, Yonsei University 2005 p.12-13
- Kim M, Kim D, Hwang S, Park J, Seo C et al. A Case of Allergic Contact Dermatitis Caused by Epichlorohydrin and tris-DMP in an Epoxy Resin Worker. *Korean J Occup Environ Med* 2009;21(3):276-282
- Ko A, Hwang MS, Park J-H, Kang H-S, Lee H-S et al. Association between urinary bisphenol A and waist circumference in Korean adults. *Toxicol Res(Official Journal of Korean Society of toxicology)* 2014;30(1): 39-44
- Korea Food & Drug Administration. Bisphenol A Risk Profile. 2010. p.3
- KOSHA. Epichlorohydrin-bisphenol A resin, Material Safety Data Sheet. CAS No. 25068-38-6. 2014

- Lee HR. Development of epoxy resin-based chloride sensor. Thesis for master course, Dept. of Chemistry in Kwangwoon University 2003
- Li DK, Zhou Z, Miao M, He Y, Qing D et al. Relationship between urine bisphenol-A level and declining male sexual function. *J Androl.* 2010;31(5):500-506
- Melzer D, Osborne NJ, Henley WE, Cipelli R, Young A et al. Urinary bisphenol A concentration and risk of future coronary artery disease in apparently healthy men and women. *Circulation.* 2012 Mar 27;125(12):1482-1490
- Miao M, Yuan W, Yang F, Liang H, Zhou Z et al. Associations between bisphenol A exposure and reproductive hormones among female workers. *Int J Environ Res Public Health* 2015;12(10):13240-13250
- National Institute of Environmental Research(NIER). The first stage('09-'11) 1st year annual report on Korean national environmental health survey. 2009. p. 178
- Prens EP, de Jong G, van Joost T. Sensitization to epichlorohydrin and epoxy system components. *Contact Dermatitis* 1986;15(2):85-90
- Seo SK, Chae WB. Performance Evaluation of Coating for Concrete Surface Finishing Synthesized Waterborne Epoxy Resin and Silane Coupling Agent. *Journal of the institute of constructional technology.* 2013;32:No.2
- Sriram K, Jefferson AM, Lin GX, Afshari A, Zeidler-Erdely PC et al. Neurotoxicity following acute inhalation of aerosols generated during resistance spot weld-bonding of carbon steel. *Inhal Toxicol* 2014;26(12):720-732
- Takeuchi T, Tsutsumi O, Ikezaki Y, Takai Y, Taketani Y. Positive relationship between androgen and the endocrine disruptor, bisphenol A, in normal women and women with ovarian dysfunction. *Endocr J.* 2004;51(2):165-169
- van Joost T. Occupational sensitization to epichlorohydrin and epoxy resin. *Contact Dermatitis* 1988;19(4):278-280
- Völkel W, Bittner N, Dekant W. Quantitation of bisphenol A and bisphenol A glucuronide in biological samples by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Drug Metab Dispos* 2005;33:1748-1757
- Wang F, Hua J, Chen M, Xia Y, Zhang Q et al. High urinary bisphenol A concentrations in workers and possible laboratory abnormalities. *Occup Environ Med* 2012; 69(9):679-684
- Yu TH. A Study on the epoxy-coated reinforcement bar performance in marine concrete structures. Thesis for master course, Dept. of Civil Engineering in Hanyang University 1996