

공기 중 Toluene diisocyanate
측정방법에 따른 포집농도 비교

연세대학교 보건대학원

산업보건학과

박 형 성

공기 중 Toluene diisocyanate
측정방법에 따른 포집농도 비교

지도 노 재 훈 교수

이 논문을 보건학석사학위 논문으로 제출함

2010년 6월

연세대학교 보건대학원

산업보건학과

박형성

박형성의 보건학석사 학위논문을 인준함

심사위원 _____ 인

심사위원 _____ 인

심사위원 _____ 인

연세대학교 보건대학원

2009년 6월 일

감사의 말씀

이 글을 쓰게 되는 날이 오면 무척이나 기쁠 것 같았지만, 겪어 보니 기쁨보다 아쉬움이 더 많이 남습니다. 많이 부족한 저였기에 항상 주위에서 많은 도움을 받기만 한 것 같아 기쁨보다 죄송스런 마음이 앞섭니다. 제가 좋은 결실을 맺을 수 있게 도와주셨던 세 분 교수님과 늘 함께해주었던 산업보건연구소 연구원들께 진심으로 감사의 말씀을 올립니다.

먼저, 부족한 저에게 산업보건의 길잡이가 되어주시고, 논문이 완성되도록 많은 조언과 진심어린 격려로 지도 해주신 노재훈 교수님께 감사드립니다. 그리고 부족한 저의 논문을 작은 부분까지 세심하게 지도해 주신 원종욱 교수님과 산업보건의 학문적인 지식과 더불어 산업위생의 자긍심을 심어주신 김치년 교수님께도 깊은 감사를 드립니다.

산업보건학에 처음 뜻을 품게 해주시고 끝까지 바른길로 갈 수 있도록 힘이 되어주신 허용 교수님, 윤충식 교수님, 양원호 교수님, 송영웅 교수님께 감사드립니다.

친동생처럼 아껴주고 믿어주었던 이현진 선생님과 연구소 생활동안 뒤에서 항상 저를 응원해주셨던 고옥재 선생님께 감사드립니다. 그리고 연구소의 선임연구원으로서 연구소 생활과 논문이 완성될 수 있도록 도와주신 황정호 선생님, 이신영 선생님, 이정배 선생님께도 감사의 마음을 전합니다. 철없는 후배를 끝까지 위로하며 지켜봐준 김성삼 선배님과 오랜 시간 연구소에서 함께하며 서로에게 힘이 되어준 김성호 선생님께도 진심으로 감사드립니다. 또한 자기 일처럼 논문이 완성될 수 있게 도와준 후배 박은숙 선

생님과 분석을 도와주며 논문이 완성될 시간을 만들어준 후배 이승민 선생님께 고맙다는 말을 전하고 싶습니다.

늦어진 분석결과에도 늘 웃음으로 격려해주신 방문규 선생님, 김용표 선생님께 감사의 마음을 전하고 싶습니다. 그리고 굳은 날씨에도 싫은 표정한 번 없이 축정을 도와준 서정욱 선배님과 이희명 선생님께 진심으로 감사드립니다. 작업환경축정팀 심규진 선생님, 손영훈 선생님, 홍기표 선생님을 비롯하여 항상 격려해주신 연세의료원 산업보건센터 직원분들께 감사의 마음을 전하고 싶습니다. 열정적으로 저에게 분석을 가르쳐 주시고 저의 부족한 점을 채워 주신 조명화 선생님께 감사드립니다.

낮선 대학원생활에 힘들고 지칠 때마다 용원을 아끼지 않았던 경훈, 규상, 수현, 경일, 윤혁이에게 고맙다는 말을 전하고 싶습니다.

마지막으로 저를 끝까지 믿어주시고, 공부를 마칠 수 있도록 사랑으로 지켜봐주신 아버지, 어머님께 고개 숙여 깊은 감사의 마음을 드립니다. 대학원 생활동안 든든한 후원자가 되어주신 누님과 매형께 감사드리며, 지칠 때마다 활력소가 되어준 조카 소윤이에게 고맙다는 말을 전하고 싶습니다..

제 목 차 례

| | |
|-----------------------------------------|----|
| I. 서론 | 1 |
| II. 연구대상 및 방법 | 5 |
| 1. 연구대상 | 5 |
| 2. 연구방법 | 6 |
| 가. 시료채취 방법 | 6 |
| 나. 측정 및 분석방법 | 7 |
| 다. 통계학적 분석방법 | 10 |
| III. 연구결과 | 11 |
| 1. 측정대상에 따른 TDI 측정값 | 11 |
| 2. 시료채취 방법에 따른 TDI 포집농도 비교 | 13 |
| 3. 필터포집방법과 액체포집방법에 따른 TDI 포집농도 비교 | 15 |
| IV. 고찰 | 17 |
| V. 결론 | 22 |
| 참고문헌 | 24 |
| Abstract | 30 |

표 차 례

| | |
|------------------------------------------|----|
| 표1. OSHA Method 42 분석조건 | 9 |
| 표2. NIOSH Method5522 분석조건 | 9 |
| 표3. 측정대상에 따른 TDI 측정 | 12 |
| 표4. 시료채취 방법에 따른 TDI 포집농도 | 14 |
| 표5. 필터포집방법과 액체포집방법에 따른 TDI 포집농도 비교 | 16 |

국 문 요 약

연구 목적: 스프레이 도장공정에서의 필터포집방법과 액체포집방법에 따른 TDI 포집농도차를 알아보고, 필터포집방법 사용시 시료채취방법 변화에 따른 TDI 포집농도를 비교하는 것이 본 연구의 목적이다.

연구 대상 및 방법: 인천지역내의 사업장 중 작업환경보고서를 토대로 TDI가 발생되었던 사업장 2곳을 선정하였다. 시료측정방법은 필터포집방법(OSHA#42)과 액체포집방법(NIOSH#5522)을 사용하였으며, 시료채취방법은 작업시간 1회시료 채취방법과 연속시료 채취방법을 사용하였다. 시료채취 위치는 스프레이 도장공정과 건조공정이다.

연구 결과: 스프레이 도장공정과 건조공정에서 필터포집방법과 액체포집방법으로 포집한 모든 시료에서 2,4-TDI보다 2,6-TDI가 많이 검출되었다. 시료채취방법에 따른 TDI 포집농도를 비교 하였을 때 스프레이 도장공정에서 필터포집방법과 액체포집방법 모두 연속 시료채취방법으로 채취한 2,4-TDI, 2,6-TDI 포집농도가 1회 시료채취방법으로 채취한 2,4-TDI, 2,6-TDI 포집농도 보다 높았으며 통계학적으로 유의하였다. 시료측정방법에 따른 TDI 포집농도를 비교 하였을 때 스프레이 도장공정에서 액체포집방법으로 채취한 2,4-TDI, 2,6-TDI 포집농도가 필터포집방법으로 채취한 2,4-TDI, 2,6-TDI 포집농도 보다 높았으며 통계학적으로 유의하였다. 건조공정에서는 2,4-TDI, 2,6-TDI 모두 두 측정방법에 따른 포집농도차가 없었다.

결론: 필터포집방법을 사용하여 TDI를 포집할 경우 1회 시료채취방법 보

다 연속 시료채취방법을 사용하는 것이 효율적인 TDI 시료채취방법이라 사료되며, 스프레이 도장공정에서는 액체포집방법이 필터포집방법보다 높은 포집농도를 보임에 따라 TDI가 발생하는 좀 더 다양한 공정에서 두 측정방법에 따른 포집농도를 비교하는 연구가 추가적으로 필요 하다고 생각한다.

핵심어 : 2,4-TDI, 2,6-TDI, 필터포집방법, 액체포집방법, 1회시료채취방법, 연속시료채취 방법

I. 서 론

Toluene diisocyanate(TDI)는 2,4-TDI와 2,6-TDI의 두 가지 이성질체가 존재하는 화학물질로서 접착제, 도장제, 광택제, 단열제 등에 사용되는 폴리우레탄의 한 구성성분으로 쓰인다. TDI를 포함한 이소시아네이트류의 물질은 폴리우레탄, 가구, 고무합성, 스프레이 도장 공장등에서 많이 쓰이며(Nordqvist 등, 2003), 그중 TDI는 코팅, 단성 중합체를 제조하는데 가장 많이 사용되는 이소시아네이트류 중의 하나로서 이소시아네이트 산업의 90%를 차지하고 있다. TDI에 의한 건강장해는 1951년에 처음으로 보고되었으며(Fuchs와Valade, 1951), 우리나라에서는1978년에 처음으로 보고되었다(강석영, 1978). TDI의 노출이 인체에 미치는 영향은 폐기능 감소, 과민성 폐렴, 직업성 천식이 있으며(Tsai 등, 2006), 저농도에 노출되더라도 눈, 코점막, 기도에 질병을 일으킬 수 있다(Littorin 등, 2007). TDI를 비롯한 이소시아네이트류의 물질은 직업성 천식의 가장 흔한 원인 물질로 알려져 있으며(Malo와Chan-Yeung, 2001), 이소시아네이트에 노출되는 근로자 중 5-10%는 직업성천식이 발생된다고 보고되었다(Baur 등, 1994; Bernstein 등, 1996). 국내에서도 TDI는 직업성천식의 대표적인 원인물질이며, 기존 연구에서 TDI에 의한 직업성 천식의 유병률은 0.58-21.6%이었다(김덕인 등, 2005; 김형렬 등, 2004; 최정근과김규상, 2000; Park 등, 1992).

TDI는 국립독성프로그램(National Toxicology Program)에서 Group B로 지정하고(NTP, 2005), 국제암연구기구(International Agency for Research

on Cancer)에서 Group 2B로 지정하여 인체 발암성가능 물질로 분류하여 관리하고 있다(IARC, 1999).

국내외 TDI 노출기준을 살펴보면 미국산업안전보건청(Occupational Safety and Health Administration)에서는 2,4-TDI를 0.02ppm으로 허용기준(Permissible Exposure Limit, PEL)을 설정하였고(OSHA 1996), 2,6-TDI에 대한 기준은 없다. 미국산업위생 전문가협회(American Conference of Governmental Industrial Hygienists)는 시간가중평균치(8-hr Time-Weighted Average, TWA)를 0.005ppm, 단시간 허용기준(Short-Term Exposure Limit, STEL)을 0.02ppm으로 설정하였다(ACGIH, 2009). 우리나라의 노출기준은 시간가중평균치 0.005ppm, 단시간 허용기준 0.02ppm으로 설정하고 2,4-TDI는 허용기준 제정물질로 선정하고 매우 엄격한 노출기준을 적용하여 관리하고 있다(노동부, 2010).

노동부 연구에서 TDI 노출 사업장을 대상으로 공정별 2,4-TDI를 측정된 결과 8시간-TWA와 단시간 측정 모두 도장공정에서 2,4-TDI에 가장 많이 노출되었다(노동부, 2005). TDI 노출 농도가 높은 도장공정의 근로자들은 TDI 노출에 의한 직업성질환 발생률이 높아 질수 있으므로 작업환경관리에 특별한 주의를 가져야 한다. TDI 시료채취의 기본적인 원리는 유도체 물질을 사용하여 포집하는 방법이다. 여러 가지 이차 아민류의 시약을 유도체화 물질로 사용하여 TDI를 포집한 뒤 HPLC(High Performance Liquid Chromatography)를 사용하여 분석하는 방법이 일반적이다(Sango와 Zimerson, 1980). 현재까지 2,4-TDI, 2,6-TDI를 모두 측정할 수 있는 것으로 알려진 측정방법 예는 OSHA Method42(OSHA, 1989), NIOSH Method5521(NIOSH, 1994), NIOSH Method5522(NIOSH, 1998),

MDHS25(HSE, 1999)등이 있다. 이들 방법 모두 1-2PP(1-(2-pyridyl)piperazine), 1-2MP(1-(2-methoxyphenyl)-piperazine in toluene)등과 같은 이차 아민류를 유도체 시약으로 사용하는 방법이다. 현재 우리나라의 TDI 측정은 노동부고시 제2009-3호의 작업환경측정 및 정도관리규정에 의해1-2PP((1-(2-pyridyl)piperazine))가 코팅된 37mm 유리섬유여과지를 사용 하는 필터포집 방법이다. 이 방법은 OSHA Method 42와 유사한 방법으로 코팅된 유도체 시약이 불안정하고 큰 aerosol이나 prepolymers의 이소시아네이트의 경우 충분히 유도체화 반응이 일어나지 못해 이소시아네이트 측정평가가 과소평가 될 수 있다는 단점이 있다(Czamecki, 1992). 또 다른 TDI 측정방법의 하나로 흡수액을 사용하는 액체포집법이 있으며, 스프레이 도장공정의 경우 임핀저를 사용하는 액체포집법이 더 효율적이라는 연구결과가 발표되었다(Bello 등, 2002). NIOSH에서는 이소시아네이트류의 측정방법으로 DMSO(Dimethyl sulfoxide)를 흡수액으로 사용하는 액체포집법을 제시하였다(NIOSH, 1998). 이 방법은 DMSO에 TRYP(Tryptamine)을 녹인 흡수액을 사용하며, 유도체 시약이 안정적이라는 장점이 있다. 하지만 임핀저를 이용한 액체포집법은 개인시료 측정이 불가능함 따라 작업환경측정평가에 이 방법을 적용할 수 없다는 단점이 발생된다. 이러한 단점에도 불구하고, 상대적으로 TDI 노출이 높은 스프레이 도장공정에서 높은 TDI 포집효율 나타내는 액체포집법을 배제할 수만은 없다.

따라서 본 연구에서는 스프레이 도장공정에서의 TDI 측정에 있어 필터포집방법과 액체포집방법을 이용하여 두 측정방법에 따른 TDI 포집농도를 비교하고, 필터포집방법 사용시 발생하는 유도체시약의 불안정성을 감소시키는 방안으로 시료채취방법을 달리 하여 채취한 시료의 농도를 비교평가

하였다. 본 연구의 결과로 바탕으로 실제 스프레이 도장공정에서 액체포집
법과 필터포집법을 사용하였을 때 측정방법간의 농도차를 알아보고, 시료
채취방법의 변화가 필터포집방법의 단점을 보완하는 하나의 방법이 될 수
있는지를 알아보는 것이 본 연구의 목적이다.

II. 연구대상 및 방법

1. 연구대상

연구대상은 작업환경측정보고서를 토대로 인천지역내의 사업장 중에서 2008-2009년에 TDI가 발생되었던 사업장들을 선정 하였다. 선정된 사업장 중 스프레이 도장공정과 비도장공정의 구분이 확실한 사업장을 연구대상 사업장으로 설정하였다.

연구대상 사업장은 가구제조공장 1곳과 악기제조공장 1곳이다.

2. 연구방법

가. 시료채취 방법

시료측정방법간의 차이에 따른 TDI 포집농도를 비교하고자 필터포집방법과 액체포집방법을 사용하였다. 필터포집방법으로 사용한 측정방법은 OSHA Method42을 사용하였으며, 액체포집방법은 NIOSH Method5522을 사용하였다. 시료채취는 가구공장과 악기제조공장에서 5일간에 걸쳐 16회 측정하였으며, 시료채취 위치는 스프레이 도장공정과 건조공정(비도장)으로 구분하여 TDI가 발생하는 작업장소와 가정 근접한 곳에서 지역시료를 채취하였다. 모든 시료채취는 필터포집방법과 액체포집방법을 사용하여 동일 장소에서 동시에 측정하는 것을 원칙으로 하였다. 시료채취방법은 시료 포집시 하나의 시료포집매체를 사용하는 작업시간 1회 시료채취방법(Full-period, single Sample)과 등간격으로 시료포집매체를 교환하며 시료를 채취하는 작업시간 연속 시료채취(Full-period, Consecutive Samples) 방법을 사용하였다. 시료채취 시간은 OSHA Method 42에서 최대 유량으로 제시하고 있는 1 l/min - 240분에 맞추어 작업시간 1회 시료채취시간은 240분, 작업시간 연속 시료채취 시간은 60분마다 시료포집매체를 교환 해주며 총 240분간 시료채취를 하였다.

나. 측정 및 분석방법

1) 필터포집방법

필터포집방법은 OSHA Method 42에서 제시하고 있는 측정 및 분석방법을 사용하였다. 시료포집매체는 유도체시약을 코팅한 37mm 유리섬유 여과지를 사용하였다. 유도체시약은 디클로로메탄에 1-2PP(1-(2-pyridyl)piperazine))를 0.2mg/ml 농도로 혼합한 것을 사용하였으며, 각 여과지에 0.5ml (OSHA 47 : 5ml)를 도포한 뒤 건조시켜 사용하였다. 시료 포집은 개인시료채취 펌프(MSA, Model Escort Elf U.S.A.)를 사용하였으며, 포집유량은 1 l/min으로 하였다. 시료채취에 사용한 유리섬유여과지는 제조당시부터 분석전까지 알루미늄호일에 싸서 햇빛을 차단하였으며, 시료채취 전·후에는 냉장 보관하였다. 포집된 시료의 분석은 자외선-가시광선 검출기(UV/VIS)가 장착된 고성능액체크로마토그래피(HPLC)를 사용하였으며, 분석조건은 표1과 같다. 이동상용매는 ACN(Acetonitrile)과 탈이온수를 37.5 : 62.5으로 혼합한 것을 사용하였으며, 초산을 첨가해 pH 6.2로 맞추어 사용하였다. 표준용액은 상업적으로 판매되고 있는 SUPBELCO제품(Bellefonte, PA)의 이소시아네이트 유도체를 구매하여 ACN에 희석하여 사용하였다.

2) 액체포집방법

액체포집방법은 NIOSH Method 5522에서 제시하고 있는 측정 및 분석 방법을 사용하였다. 시료포집매체는 DMSO(Dimethyl sulfoxide)에 tryptamine을 450 μ g/ml 농도로 제조한 흡수액 20mL을 사용하였다. 시료 포집은 개인시료채취 펌프(MSA, Model Escort Elf U.S.A)를 사용하였으며, 포집유량은 1 l/min으로 하였다. 시료채취에 사용한 흡수액은 제조시부터 분석전까지 20ml cap vial에 담아 알루미늄호일에 싸서 햇빛을 차단하였으며, 시료채취 전·후에는 상온 보관하였다. 시료의 분석은 형광 검출기 (fluorescence)가 장착된 고성능액체크로마토그래피(HPLC)를 사용하였으며, 분석조건은 표2와 같다. 이동상용매는 아세트산 나트륨 10.2g을 탈이온수 1L에 넣은후 빙초산을 첨가해 pH5.5를 맞추고 이를 ACN과 5:5로 혼합하여 사용하였다. 분석에 사용한 표준용액은 NIOSH Method 5522에서 제시한 표준물질 합성방법을 이용하여 제조한 뒤 ACN에 희석하여 사용하였다.

표1. OSHA Method 42 분석조건

| Parameters | Analytical conditions |
|------------------|-------------------------------------------------------------------|
| Instrument | HPLC (High performance liquid chromatograpg) |
| Detector | UV/VIS 254nm |
| Column | Alltima, C18 5 μ m particle size, 15cm x 4.6 mm |
| Injection volume | 25 μ l |
| Mobile phase | 0.01 M ammonium acetate in 37.5/62.5 ACN/water adjusted to pH 6.2 |
| Pump flow rate | 1 l /min |

표2. NIOSH Method5522 분석조건

| Parameters | Analytical conditions |
|------------------|------------------------------------------------------------------------|
| Instrument | HPLC (High performance liquid chromatograpg) |
| Detector | fluorescence: ex 275nm; em 320nm |
| Column | 3.9-mm IDx150mm atainless steel packed with 10- μ m u-Bondapak C18 |
| Injection volume | 25 μ l |
| Mobile phase | ACN (50%)/ 0.6% sodium acetate buffer (50%) |
| Pump flow rate | 1 l /min |

다. 통계학적 분석방법

자료 분석은 SAS 9.1 통계 프로그램을 사용하였다. 측정방법에 따른 TDI 포집 농도 차와 시료채취방법에 따른 TDI 포집 농도 차를 검정하기 위해 t-검정(Paired t - test)을 실시하였다. $p < 0.05$ 인 경우 통계적으로 유의한 것으로 판정하였다.

III. 연구 결과

1. 측정대상에 따른 TDI 측정값

필터포집방법과 액체포집방법으로 스프레이 도장공정과 건조공정에서 채취한 TDI 포집농도는 표3과 같다. 측정한 모든 시료에서 2,6-TDI가 2,4-TDI 보다 검출량이 많았다. 필터포집방법을 이용하여 포집한 모든 시료에서 연속시료채취한 시료의 농도가 1회시료채취한 시료의 농도보다 높았다. 액체포집방법을 이용한 시료는 일부시료를 제외하고 연속시료채취한 시료의 농도가 1회시료채취한 시료의 농도보다 높았다. 스프레이 도장공정에서 액체포집방법을 이용하여 채취한 시료의 농도가 필터포집방법을 이용하여 채취한 시료의 농도보다 높았으며, 건조공정에서는 두 측정방법간의 포집농도차를 보이지 않았다.

표3. 측정 대상에 따른 TDI 측정

| 공정 | 측정물질 | 측정 횟수 | 필터 포집방법 | | | | 액체 포집방법 | | | |
|--------------|-----------|----------|-------------------------|---------------------|--------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| | | | 1회시료 ^{a)} | | 연속시료 ^{b)} | | 1회시료 | | 연속시료 | |
| | | | Mean±S.D. ^{c)} | Range ^{d)} | Mean±S.D. | Range | Mean±S.D. | Range | Mean±S.D. | Range |
| 스프레이 도장공정 | 2,4 - TDI | 16 | 0.373±0.141 | 0.180-0.610 | 0.485±0.172 | 0.248-0.738 | 0.644±0.192 | 0.340-0.930 | 0.671±0.188 | 0.373-0.950 |
| | 2,6 - TDI | 16 | 0.616±0.141 | 0.390-0.880 | 0.754±0.146 | 0.533-0.978 | 1.023±0.164 | 0.800-1.380 | 1.053±0.153 | 0.798-1.380 |
| 건조공정 | 2,4 - TDI | 16 | 0.024±0.016 | 0.003-0.050 | 0.037±0.017 | 0.008-0.068 | 0.032±0.018 | 0.003-0.070 | 0.039±0.017 | 0.005-0.070 |
| | 2,6 - TDI | 16 | 0.048±0.023 | 0.003-0.080 | 0.073±0.029 | 0.025-0.120 | 0.055±0.023 | 0.010-0.100 | 0.063±0.020 | 0.025-0.100 |

N=16 ; Unit, ppb ; ^{a)}작업시간 1회 시료채취, 240분 ; ^{b)}작업시간 연속 시료채취, 60분 / 4회 = 240분 ; ^{c)}S.D., Standard Deviation ; ^{d)}Range, min-max.

2. 시료채취 방법에 따른 TDI 포집농도 비교

시료채취방법에 따른 TDI 포집농도 비교를 위해 작업시간 1회시료채취와 연속시료채취 방법을 통해 얻은 시료의 농도값에 대한 t-검정을 실시하였다. 통계 검정결과 필터포집방법은 2,4-TDI, 2,6-TDI 모두 연속시료 채취한 시료의 농도가 통계학적으로 유의하게 높았으며, 액체포집방법 또한 2,4-TDI, 2,6-TDI 모두 연속시료 채취한 시료의 농도가 통계학적으로 유의하게 높았다. 공정에 따라 분류 하였을 때 스프레이 도장공정에서 필터포집방법과 액체포집방법 모두 연속시료 채취한 시료한 시료의 농도가 통계학적으로 유의하게 높았으며, 건조공정 또한 필터포집방법과 액체포집방법 모두 연속시료 채취한 시료한 시료의 농도가 통계학적으로 유의하게 높았다(표4).

표4. 시료채취 방법에 따른 TDI 포집농도 비교

| 공정 | 측정물질 | 필터포집방법 | | | 액체포집방법 | | |
|--------------|-----------|-------------------------|--------------------|-----------|-------------|-------------|---------|
| | | 1회시료 ^{a)} | 연속시료 ^{b)} | p-value | 1회시료 | 연속시료 | p-value |
| | | Mean±S.D. ^{c)} | Mean±S.D. | | Mean±S.D. | Mean±S.D. | |
| 스프레이 도강공정 | 2,4 - TDI | 0.373±0.141 | 0.485±0.172 | <0.0001** | 0.644±0.192 | 0.671±0.188 | 0.0250* |
| | 2,6 - TDI | 0.616±0.141 | 0.754±0.146 | <0.0001** | 1.023±0.164 | 1.053±0.153 | 0.0130* |
| 건조공정 | 2,4 - TDI | 0.024±0.016 | 0.037±0.017 | <0.0001** | 0.032±0.018 | 0.039±0.017 | 0.0075* |
| | 2,6 - TDI | 0.048±0.023 | 0.073±0.029 | <0.0001** | 0.055±0.023 | 0.063±0.020 | 0.0198* |
| 종합 | 2,4 - TDI | 0.198±0.203 | 0.261±0.258 | <0.0001** | 0.338±0.339 | 0.355±0.347 | 0.0063* |
| | 2,6 - TDI | 0.332±0.306 | 0.413±0.361 | <0.0001** | 0.539±0.505 | 0.558±0.514 | 0.0027* |

N=16 ; Unit, ppb ; ^{a)}작업시간 1회 시료채취, 240분 ; ^{b)}작업시간 연속 시료채취, 60분 / 4회 = 240분 ; ^{c)}S.D., Standard Deviation ; p-value by paired t-test ;
*, p<0.05 **, p<0.0001.

3. 필터포집방법과 액체포집방법에 따른 TDI 포집농도 비교

필터포집방법과 액체포집방법을 이용하여 포집한 TDI 농도를 비교하기 위해 t-검정을 실시하였다. 통계검증 결과 스프레이 도장공정에서 액체포집방법을 이용하여 포집한 2,4-TDI, 2,6-TDI 농도가 필터포집방법을 이용하여 포집한 2,4-TDI, 2,6-TDI농도보다 통계학적으로 유의하게 높았다. 건조공정에서는 액체포집방법과 필터포집방법에 따른 TDI 포집농도차가 통계학적으로 유의하지 않았다(표5).

표5. 필터포집방법과 액체포집방법에 따른 TDI 포집농도 비교

| 물질 | 공정 | 필터포집방법 | 액체포집방법 | p-value |
|---------|--------|-------------------------|-------------|---------|
| | | Mean±S.D. ^{*)} | Mean±S.D. | |
| 2,4-TDI | 스프레이도장 | 0.463±0.191 | 0.660±0.253 | <0.0001 |
| | 건조 | 0.034±0.033 | 0.037±0.031 | 0.1988 |
| 2,6-TDI | 스프레이도장 | 0.726±0.198 | 1.046±0.250 | <0.0001 |
| | 건조 | 0.068±0.052 | 0.061±0.044 | 0.1027 |

N=80 ; Unit, ppb ; *)S.D., Standard Deviation ; p-value by paired t-test ; Statistically significant at p<0.05.

IV. 고 찰

TDI를 비롯한 이소시아네이트류의 물질은 직업성 천식의 대표적인 원인 물질이며, TDI 노출이 높은 스프레이 도장공정의 근로자들은 특히 TDI노출에 의한 직업성 천식의 발생률이 높아 질 수 있다. 우리나라에서 TDI측정에 사용하는 방법은 노동부고시 제2009-3호의 작업환경측정 및 정도관리규정에 의해 1-2PP를 코팅한 필터를 사용하는 필터포집방법을 이용하고 있다. 하지만 이 방법은 코팅된 유도체시약이 불안정하고 유도체반응이 충분히 일어나지 못해 TDI 측정평가에서 과소평가가 될 가능성이 있다. NIOSH에서는 이소시아네이트류의 포집방법으로 DMSO를 사용하는 액체포집방법을 제시 하였다. 이 방법은 유도체시약이 안정적이라는 장점이 있지만 개인시료채취가 불가능하다는 단점이 발생한다.

본 연구에서는 스프레이 도장공정에서 측정방법에 따른 TDI 포집농도를 비교하기 위해 필터포집방법과 액체포집방법을 이용하여 시료를 포집하고 그 농도를 비교 분석하였으며, 시료채취방법에 변화를 주어 필터포집방법 사용시 발생하는 단점을 보완하고자 하였다.

연구 대상 사업장은 가구제조공장과 악기제조공장이며, 시료채취 위치는 스프레이 도장공정과 건조공정이다. 사용한 시료포집매체는 1-2PP를 코팅한 37mm 유리섬유여과지와 DMSO에 TRYP를 녹인 흡수액이며, 시료채취 방법은 작업시간 1회시료 채취방법(240분)과 작업시간 연속시료 채취방법(60분/4회)을 이용하였다. 두 가지 측정방법을 이용해 채취한 시료의 포집

농도 성향을 살펴보면 2,6-TDI가 2,4-TDI 보다 많이 포집되었다. 이는 2,4-TDI보다 반응성이 큰 2,6-TDI가 공기중으로 더 많이 증발된다(Rando 등, 1984)는 기존연구결과와 동일하였다.

본 연구에서 필터포집방법의 단점을 보완하는 하나의 방법으로 시료채취 방법에 따른 TDI 포집농도를 알아보려고 하였으며, 시료채취 방법은 작업 시간 1회시료채취방법과 작업시간 연속 시료채취방법을 이용하였다. 연구 결과 필터포집방법을 사용하였을 때, 스프레이 도장공정에서 2,4-TDI($p < 0.0001$), 2,6-TDI($p < 0.0001$) 모두 연속시료채취 방법으로 측정된 농도 값이 높았으며, 통계학적으로 유의하였다. 건조공정에서도 2,4-TDI($p < 0.0001$), 2,6-TDI($p < 0.0001$) 모두 연속시료채취 방법으로 측정된 농도 값이 높았으며, 통계학적으로 유의하였다. 액체포집방법을 사용하였을 경우 스프레이 도장공정에서 2,4-TDI($p = 0.0250$), 2,6-TDI($p = 0.0130$) 모두 연속시료채취 방법으로 측정된 농도 값이 높았으며, 통계학적으로 유의하였다. 건조공정에서도 2,4-TDI($p = 0.0075$), 2,6-TDI($p = 0.0198$) 모두 연속시료채취 방법으로 측정된 농도 값이 높았으며, 통계학적으로 유의하였다. 시료채취방법에 따른 TDI 포집농도차는 액체포집방법보다 필터포집방법을 사용하였을 때 더 크게 나타났다. 기존 연구에서 액체포집방법을 사용할 때 유도체시약이 안정하다는 연구결과가 있었으며(Czamecki, 1992), 본 연구에서 액체포집방법이 필터포집방법에 비해 시료채취방법에 따른 TDI 포집농도차가 낮게 나타난 것은 필터포집방법 보다 유도체시약이 안정하기 때문이라고 생각할 수 있다. 이와 같은 본 연구의 결과는 시료채취방법을 달리하여 이소시아네이트류의 포집농도를 비교한 기존 연구들과 동일한 성향을 보였다. 기존연구에서 우레탄공장의 TDI를 측정된 뒤 시간 가중 평균 농도 값으로 비교 하였

을 때, 1분간 포집한 TDI 농도가 15분간 포집한 TDI 농도보다 높았다는 연구결과가 있었으며(Tsai 등, 2006), 챔버에서 1회시료채취와 연속시료채취 방법을 이용하여 포집한 TDI 농도를 비교한 결과 2,4-TDI($p < 0.001$), 2,6-TDI($p < 0.002$) 모두 연속시료채취방법을 이용한 시료에서 높은 TDI포집 농도를 보였다는 연구결과가 있다(Christian 등, 2008).

작업공정에 따른 이소시아네이트류 포집농도를 비교한 연구에서 타 공정에 비해 상대적으로 스프레이 도장공정에서 이소시아네이트류 포집농도가 높았다는 연구 결과와(강현경과 김현욱, 1999), TDI 노출 사업장에서 2,4-TDI를 측정 한 결과 스프레이 도장공장에서 2,4-TDI에 가장 많이 노출되고 있다는 연구결과가 있었다(노동부, 2005). 스프레이 도장공정에서 TDI가 많이 발생된다는 선행 연구결과를 바탕으로 본 연구에서는 스프레이 도장공정에서 이소시아네이트류의 포집효율이 높다고 알려진 액체포집방법과 현재 TDI포집에 주로 사용되는 필터포집방법을 이용하여 시료를 포집하고 그 농도를 비교분석 하였다. 필터포집방법으로 사용한 측정방법은 OSHA Method 42방법이며, 액체포집방법으로 사용한 방법은 NIOSH Method 5522방법이다. 연구결과 스프레이 도장공정에서 액체포집방법을 이용한 시료의 포집농도가 필터포집방법을 이용한 시료의 포집농도 보다 높았으며, 건조공정에서는 두 방법에 따른 포집농도 차를 보이지 않았다. 통계검증 결과 스프레이 도장공정에서 2,4-TDI($p < 0.0001$), 2,6-TDI($p < 0.0001$) 모두 액체포집방법이 필터포집방법 보다 포집농도가 높았으며 통계학적으로 유의하였다. 건조공정에서는 2,4-TDI ($p = 0.1988$), 2,6-TDI($p = 0.1027$) 모두 액체포집방법과 필터포집방법에 따른 포집농도차가 통계학적으로 유의하지 않았다. 이와 같은 연구의 결과는 이소시아네이트류의 측정에 있어 필터포

집방법과 액체포집방법의 포집농도를 비교한 기존 연구 결과와 동일한 성향을 보였다. 기존의 연구에서 IOM(Institute of Occupational Medicine)샘플러를 이용한 필터포집방법과 흡수액을 이용한 액체포집방법을 사용해 자동차 스프레이 도장공정에서 HDI를 측정하였을 때, 액체포집방법을 사용하여 포집한 HDI농도가 필터포집방법을 사용하여 포집한 HDI농도보다 높았다는 연구결과가 있었으며(Bello 등, 2002), 자동차 정비공장의 스프레이 도장공정에서 유도체 시약12MP(1-(2-methoxyphenyl)piperazine)을 코팅한 필터를 이용한 필터포집방법과 흡수액을 이용한 액체포집방법을 이용하여 HDI를 측정하였을 때, 액체포집방법을 이용하여 포집한 HDI농도가 더 높았다는 연구 결과가 있다(Maitre 등, 1996). 본 연구결과와 선행연구 결과를 보았을 때, 스프레이 도장공정에서 이소시아네이트류를 측정할 경우 액체포집방법이 필터포집방법보다 높은 TDI 포집농도를 보인다고 해석할 수 있다. 하지만 연구결과 필터포집방법보다 액체포집방법을 사용하였을 때, 스프레이 도장공정에서 높은 TDI포집농도를 보였지만, 시료채취장소를 스프레이 도장공정과 건조공정으로만 구분하였고, 건조공정에서는 TDI 발생량이 너무 미량이었기 때문에 공정에 따른 포집농도차를 설명하기에는 한계가 있다는 제한점이 발생한다.

본 연구에서는 스프레이 도장공정에서 액체포집방법이 필터포집방법보다 높은 TDI 포집농도를 보인다는 점을 확인할 수 있었으며, 시료채취방법 변화를 통하여 필터포집방법의 단점을 보완할 수 있다는 점을 알아낸 것에도 의의가 있다. 향후 타 공정에 비해 스프레이 도장공정에서 필터포집방법보다 액체포집방법을 사용하였을 때 TDI 포집농도가 높다는 것을 증명하는 연구가 필요하며, 이를 위해 TDI가 발생하는 좀 더 다양한 공정에서 필터

포집방법과 액체포집방법에 따른 포집농도를 비교하는 연구가 추가적으로 필요할 것이라 생각한다.

V. 결 론

본 연구는 TDI 측정방법과 시료채취방법에 따른 포집농도를 비교하고자 하였다. 사용한 측정방법은 필터포집방법 액체포집방법이며, 시료채취방법은 작업시간 1회시료채취방법과 작업시간 연속시료채취방법이다. 2가지 측정방법과 2가지 시료채취방법을 이용하여 포집된 시료의 농도를 비교분석한 본 연구의 결과는 다음과 같다.

1. 작업시간 1회시료 채취방법과 작업시간 연속시료 채취방법을 이용하여 포집한 TDI 농도를 비교하였을 때 필터포집방법과 액체포집방법 모두 연속시료 채취방법으로 포집한 2,4-TDI, 2,6-TDI의 농도 값이 통계학적으로 유의하게 높았다.

2. 필터포집방법과 액체포집방법에 따른 TDI 포집농도를 비교하였을 때, 스프레이 도장공정에서는 액체포집방법을 이용하여 채취한 시료의 농도가 필터포집방법으로 채취한 시료의 농도보다 통계학적으로 유의하게 높았으며 건조공정에서는 두 측정방법에 따른 포집농도차가 없었다.

그러므로 TDI를 필터포집방법으로 채취 할 경우 시료채취방법을 연속시료채취방법을 사용 것이 효율적인 시료채취방법이라 사료된다. 또한, 스프레이 도장공정에서 필터포집방법에 비해 액체포집방법이 높은 포집농도를

보입에 따라 스프레이 도장공정과 TDI가 발생하는 좀 더 다양한 공정과에서 두 측정방법에 따른 TDI 포집농도를 비교하는 연구가 추가적으로 필요하다고 생각한다.

참 고 문 헌

- 강석영. 폴리우레탄 흡입으로 발생한 직업성 기관지천식 1례. 대한알레르기 학회 제5회 학술대회 초록집 1978; 8-9
- 강현경, 김현욱. NIOSH와 OSHA 측정방법을 이용한 이소시아네이트류 발생 공정별 농도 분포 평가. 한국산업위생학회지 1999; 9(2); 1-18
- 김덕인, 김형렬, 박해심, 박신구, 임종한, 노재훈, 김정구, 윤병갑, 김철우. TDI 노출 작업자에서 직업성천식 및 항체반응. 대한천식 및 알레르기학회 2005; 25(4): 276-283
- 김형렬, 김철우, 홍윤철, 전형준, 김치년, 김현수, 이지나, 신주연, 고동희, 노재훈. 인천지역 TDI 노출 작업자에서 직업성천식 유병율. 대한산업의 학회지 2004; 16(2): 191-199
- 노동부. 화학물질노출기준 체계 정연구(TDI). 노동부 2005
- 최정근, 김규상. 직업성 천식 연구(Ⅰ). 한국산업안전공단 산업안전보건연구원 1999

American Conference of Governmental Industrial Hygienists(ACGIH).
2009 Threshold limit values for chemical substances and physical
agents & biological exposure indices, Cincinnati, Ohio, ACGIH, 2009

Baur X, Marek W, Ammon J, Czuppon AB, Marczynski B,
Raulf-heimsoth M, Roemmelt H, Fruhmann G. Respiratory and other
hazards of isocyanates. *International Archives of Occupational and
Environmental Health* 1994; 66: 141-152

Bello D, Streiche RP, Liu YC, Sparer J, Youngs E, Woskie SR. Field
comparison of impingers and treated filters for sampling of total
aliphatic isocyanates with the MAP reagent. *American Industrial
Hygiene Association Journal* 2002; 63: 790-796

Bernstein JA. An overview of diisocyanate-occupational asthma. *Journal
of Toxicology* 1996; 111: 181-189

Christian M, Christian HL, Hakan T. Underestimation of toluene
diisocyanate concentration using long-term sampling with
1-(2-methoxyphenyl) piperazine impregnated filters. *International
Journal of Hygiene and Environmental Health* 2008; 211: 458-462

Czamecki B. Polyisocyanate aerosol sampling using coated-filter vs. impinger collection system. Poster presented at American Industrial Hygiene Conference and Exposition, Boston, 1992

Maitre A, Leplay A, Perdrix A, Ohi G, Boinay P, Romazini S, Aubrun JC. Comparison between solid sampler and impinger for evaluation of occupational exposure to 1,6-hexamethylene diisocyanate polyisocyanates during spray painting. American Industrial Hygiene Association Journal 1996; 57: 153-160

Fuchs S, Valade P. Etude clinique et experimentale sur quelques cas d'intoxication par le desmodur T (diisocyanate de toluylene 1-2-4 et 1-2-6). Archives des Maladies Professionnelles 1951; 12: 191-196

Health and Safety Executive(HSE). Methods for the determination of hazardous substances #25/3 organic isocyanates in air (MDHS 25/3). HSE, 1999

International Agency for Research on Cancer(IARC). IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risk of chemicals to humans; Some chemicals used in plastics and elastomers. IARC 1999; 71: 865

Littorin M, Axmon A, Broberg K, Sennbro CJ, Tinnerberg H. Eye and airway symptoms in low occupational exposure to toluene diisocyanate. *Scandinavian Journal of Work, Environment & Health* 2007; 33(4): 280-285

Malo JL, Chan-Yeung M. Occupational asthma. *Journal of Allergy and Clinical Immunology* 2001; 108(3): 317-344

National Institute for Occupational Safety and Health(NIOSH). NIOSH Manual of analytical methods(NMAM). 4th Edition, Method 5521, Cincinnati, OH, NIOSH, 1994

National Institute for Occupational Safety and Health: NIOSH Manual of analytical methods(NMAM). 4th Edition, Method 5522, Cincinnati, OH, NIOSH, 1998

National Toxicology Program (NTP). Report on Carcinogens. U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, NTP, 2005

Nordqvist Y , Nilsson U, Colmsjo A. Evaluation of denuder sampling for a mixture of three common gaseous diisocyanates. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 2003; 375: 786-791

Occupational Safety and Health Administration(OSHA). Code of federal regulations. part 1910, 1000, table z-1 Limits for air Contaminants 1996

Occupational Safety and Health Administration(OSHA). OSHA Diisocyanate analytical methods. Method 42, OSHA, 1989

Park HS, Park JN, Kim JW, Kim SK. Clinical and immunological evaluation of isocyanate exposed workers. Journal of Korean Medical Science 1992; 7(2): 122-127

Rando RJ, Hassan M, Hammad YY. Isomeric composition of airborne TDI in the polyurethane foam industry. American Industrial Hygiene Association Journal 1984; 45: 199-203

Sango C, Zimerson E. A new reagent for determination of isocyanates in working atmospheres by HPLC using UV or Fluorescence detection. Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies 1980; 3(7): 971-990

Tsai CJ, Lin HC, Shin TS, Chang KC, Hung IF, Deshpande CG. Measurement of 2,4-toluene diisocyanate concentrations by different samplers. Journal of Hazardous Materials 2006; B137: 1395-1401

Tsai CJ, Lin HC, Lin KY , Shin TS, Chang KC, Hung IF, Deshpande CG. Sampling time effect on 2,4-toluene diisocyanate concentration by using different samplers. Separation Science and Technology 2006; 41: 1799-1812

= ABSTRACT =

A Comparison of Collection Concentrations Based
on the Airborne Toluene Diisocyanate
Measurement Methods

Hyung Sung Park
Graduate School of Public Health
Yonsei University

(Directed by Professor Jaehoon Roh, M.D., Ph.D.)

Study Objective: The aim of this study is to investigate the difference in the TDI collection concentrations based on the filter collection method and liquid collection method and to compare the TDI collection concentrations based on sampling method change when using the filter collection method in the spray painting process.

Subject and Method of Study: Based on work environment reports, two places of business where TDI was detected were chosen from establishments within the Incheon area. For the sample measurement, the filter collection method (OSHA#42) and liquid collection method

(NIOSH#5522) were used; and for the sampling method, the full-period single sampling method and full-period consecutive sampling method were used. The samples were collected in the spray painting and drying process locations.

Study Results: From all the samples collected in the spray painting and drying process locations through the filter collection and liquid collection methods, greater amounts of 2,6-TDI than 2,4-TDI were detected. When the TDI collection concentrations based on the sampling methods were compared, the concentrations of 2,4-TDI and 2,6-TDI collected by consecutive sampling method were higher than the concentrations of 2,4-TDI and 2,6-TDI collected by single sampling method for both the filter collection method and liquid collection method used in the spray painting process, and the differences were statistically significant. When the TDI collection concentrations based on the sample measurement methods were compared, the concentration of 2,4-TDI and 2,6-TDI collected by liquid collection method were higher than the concentration of 2,4-TDI and 2,6-TDI collected by the filter collection method, and the differences were statistically significant. In the drying process, no difference was shown in the collection concentrations of 2,4-TDI and 2,6-TDI for the two measurement methods.

Conclusion: When TDI is collected by using the filter collection method, using the consecutive sampling method is deemed to be more efficient

for TDI sampling than the single sampling method. In the spray painting process, since the liquid collection method shows higher collection concentration than the filter collection method, additional studies are needed to compare the collection concentrations based on the two measurement methods in more diverse processes where TDI is produced.

Key words: 2,4-TDI, 2,6-TDI, filter collection method, liquid collection method, single sampling method, consecutive sampling method