

공기 중 toluene diisocyanate와
요중 toluene diamine의 관련성

연세대학교 대학원

보건학과

박근철

공기 중 toluene diisocyanate와
요중 toluene diamine의 관련성

지도 노 재 훈 교수

이 논문을 석사 학위논문으로 제출함

2002년 12월 일

연세대학교 대학원

보건학과

박 근 철

박근철의 석사 학위논문을 인준함

심사위원 _____ 인

심사위원 _____ 인

심사위원 _____ 인

연세대학교 대학원

2002년 12월 일

감사의 글

2년간의 연구소 생활 동안 지식, 학문과 더불어 정신적으로 눈을 뜨게 해주시고 사랑으로 보살펴 주셨으며, 논문이 완성되기까지 끊임없이 지도와 조언을 아끼지 않고 해주신 노재훈 교수님께 고개 숙여 감사를 드립니다. 그리고 대학에서부터 대학원에 이르기까지 산업보건을 일깨워 주시고 아껴주신 조영봉 교수님께도 진심으로 감사 드리며, 바쁘신 중에도 시간을 내 주시어 항상 격려와 지도를 아끼지 않으신 김광중 교수님께도 진심으로 감사 드립니다.

연구소 생활에 어려운 점이나 힘든 점이 없도록 세심한 배려 아끼지 않고 늘 곁에서 보살펴 주셨으며 본 논문의 동기를 제공해 주셨던 김치년 선생님과 지금은 연구소에 안 계시지만 특히 부족한 의학적인 부분이나 보건학적인 부분을 자세히 지도해 주시고 아껴주셨던 원종욱 교수님과 송재석 선생님께서도 감사의 마음을 전하며, 연구소 내에서 많이 부족한 저를 잘 가르쳐주고 이끌어주고 돌봐준 현수형, 학문적으로 가장 많은 지도를 아끼지 않았으며 논문을 완성하는데 있어 누구보다 열심히 조언을 아끼지 않은 남구형, 지금은 공단에 있지만 대학선배로서 연구소 생활에 많은 도움을 준 영식형, 많은 일들을 챙겨준 옥재누나, 아는 것도 많지만 아는 것 이상 가르쳐주고 도와준 김형렬 선생님, 함께 의논하고 공부하며 의지가 되어 준 하현욱 선생님께 고마운 마음을 전합니다.

무엇보다 논문을 쓰는데 있어 최대한 배려해주시고, 격려해주신 베스트바이어 김용수 사장님께 진심으로 감사와 존경의 마음을 전하며, 논문을 완성하기까지 노심초사 애태우셨던 사랑하고 존경하는 부모님과 항상 뒤에서 지켜봐 주시고 길을 제시해 주셨던 작은아버지, 그리고 사랑하는 아내 김주혜에게 감사의 마음으로 이 논문을 바치며 졸업의 기쁨과 아쉬움을 함께 하고 싶습니다.

2002년 12월

박 근 철 올림

차례

표 차례	ii
그림 차례	iii
국문 요약	iv
I. 서론	1
II. 연구 방법	4
1. 연구 대상	4
2. 연구 방법	4
3. 통계 분석	10
III. 연구 결과	11
1. 연구대상자의 인적특성	11
2. 공기 중 TDI 농도	11
3. 요중 TDA 농도	16
4. 연구대상자의 인적특성별 요중 TDA 농도 비교	19
5. 요중 TDA 농도와 공기 중 TDI, 인적특성간의 상관관계	20
6. 요중 TDA 농도에 영향을 미치는 요인	23
IV. 고찰	26
V. 결론	31
VI. 참고 문헌	33
Abstract	38

표 차례

표 1. 공기 중 2,4- 및 2,6-TDI를 분석하기 위한 HPLC/UVD의 조건	8
표 2. 요중 2,4- 및 2,6-TDA 분석을 위한 GC/ECD의 조건	9
표 3. 연구대상자의 인적특성	12
표 4. 개방형 및 변형 2단 카세트 홀더로 포집한 공기 중 TDI 농도 비교	15
표 5. 연구대상자의 인적특성별 요중 TDA 농도 비교	20
표 6. 인적특성 및 공기 중 2,4-TDI 농도와 요중 2,4-TDA 농도의 상관관계	21
표 7. 인적특성 및 공기 중 2,6-TDI 농도와 요중 2,6-TDA 농도의 상관관계	22
표 8. 인적특성과 2,4-TDI 농도가 요중 2,4-TDA 농도에 미치는 영향	24
표 9. 인적특성과 2,6-TDI 농도가 요중 2,6-TDA 농도에 미치는 영향	25

그림 차례

그림 1. 개방형 카세트 홀더의 구조	5
그림 2. 변형 2단 카세트홀더의 구조	6
그림 3. 개방형 카세트 홀더와 변형 2단 카세트 홀더의 단면	6
그림 4. 기중 2,4- 및 2,6-TDI의 크로마토그램	13
그림 5. 2,4-TDI urea의 검량선	14
그림 6. 2,6-TDI urea의 검량선	14
그림 7. 요중 2,4-TDA의 크로마토그램	16
그림 8. 요중 2,6-TDA의 크로마토그램	17
그림 9. 요중 2,4-TDA의 검량선	17
그림 10. 요중 2,6-TDA의 검량선	18
그림 11. 요중 2,4- 및 2,6-TDA 농도의 상관성	19
그림 12. 공기 중 2,4-TDI 농도와 요중 2,4-TDA 농도의 관계	22
그림 13. 공기 중 2,6-TDI 농도와 요중 2,6-TDA 농도의 관계	23

국문 요약

톨루엔 디이소시아네이트(toluene diisocyanate, TDI)는 주로 산업용 폴리우레탄의 원료로 사용되며 직업성 천식을 유발하는 물질로 알려져 있고 인체에 흡입되었을 때 체내에서 대사되어 디아미노톨루엔(toluene diamine, TDA)의 형태로 배설된다. 본 연구는 공기 중 2,4- 및 2,6-TDI를 기존의 개방형 카세트 홀더와 변형 2단 카세트 홀더를 이용하여 포집한 후 그 농도를 비교하여 두 포집방법간의 효율을 검토해 보고자 하였다. 또한 각 측정방법으로 포집한 공기 중 TDI 농도와 근로자의 요중 TDA 농도간의 관련성을 검토하여 공기 중 TDI포집에 좀더 적합한 방법을 제시하고자 하였다. 그리고 연구대상자의 인적특성과 TDI 노출에 의한 TDA 배설에 미치는 영향을 파악하고자 하였다.

본 연구는 폴리우레탄 도료를 이용하여 도장작업을 하는 공장에서 근로자 22명을 대상으로 하여 연구를 진행하였는데, 설문지를 이용하여 인적특성을 조사하였고, 오전과 오후 각각 44개의 시료에서 TDI를 분석하였으며, 근로자 22명 중 17명의 소변시료를 채취하여 TDA를 분석하였다. 개방형 카세트 홀더는 3단 카세트 홀더의 상단 부분을 제거하여 필터를 외부와 직접 맞닿도록 제조한 것이며, 변형 2단 카세트 홀더는 중간 부분을 제거하고 상단 홀더의 위와 중간을 감싸는 필터를 만들어 부착한 홀더이다.

분석 결과, 공기 중 TDI 농도는 변형 2단 카세트 홀더로 포집한 TDI 농도가 개방형 카세트 홀더로 포집한 것에 비하여 높았다. 연구대상자의 인적특성에 따른 요중 TDA 농도의 차이는 없었다. 공기 중 TDI 농도는 포집방법에 상관없이 요중 TDA 농도와 관계가 있었는데 변형 2단 카세트 홀더를 이용해 포집한 경우가 개방형 카세트 홀더를 이용해 포집한것보다 상관성이 더 컸다. 연구대상자의 인적특성이 공기 중 TDI 농도에 따른 요중 TDA 농도에 미치는 영향을 확인하기 위해 다중회귀분석을 통해 인적특성을 통제한 결과에서도 각 카세트 홀더로 포집한 공

기 중 TDI 농도는 모두 요중 TDA 농도와 유의한 관계를 보였다.

핵심되는 말 : 톨루엔 디이소시에네이트, 디아미노톨루엔, 인적특성, 카세트 홀더

I. 서론

톨루엔 디이소시아네이트(toluene diisocyanate, 이하 TDI)는 무색이나 백색, 담황색 액체로 천연상태에서는 존재하지 않으며 주로 산업용 폴리우레탄(연질 및 경질, foam, 도료접착제, 고무 등)의 원료로 사용되고 그 외 도료 또는 접착제의 원료로 사용되는 물질이다. TDI를 원료로 한 폴리우레탄 foam은 자동차, 가구재료 또는 팩킹재료로 여러 산업현장에서 사용되고 있다. TDI는 2,4-TDI와 2,6-TDI의 2가지 이성질체가 존재하는데 상업적으로 주로 사용되는 TDI의 경우 2,4-TDI가 80%, 2,6-TDI가 20%의 비율로 섞여 있는 것이다(WHO, 1987).

TDI의 노출로 인한 인체에 미치는 영향에 관한 연구들에서는 폐기능의 감소 과민성 폐렴(Adams, 1975; Butcher 등, 1976), 특히 직업성 천식을 유발함을 보고하고 있다(White 등, 1980). TDI는 인체에 흡입되었을 때 체내에서 대사되어 디아미노톨루엔(toluene diamine; TDA)의 형태로 배설되는 것으로 알려져 있는데(Rosenberg와 Savolainen, 1986), 2,4-TDA의 경우는 동물실험에서 발암성이 입증되었으며 인체에도 유해한 것으로 알려져 있다(NTP, 1986).

미국산업위생전문가협회(U.S. American Conference of Governmental Industrial Hygienist, 이하 ACGIH)에서는 공기 중 2,4-TDI의 8시간 시간 가중 평균값(Time Weighted Average, TWA)으로 5 ppb를 권고하고 있으며 Ceiling 값으로 20 ppb를 권고하고 있다(ACGIH, 2002).

공기 중에 존재하는 이소시아네이트의 분석은 1957년 Marcali 방법이 처음 TDI의 분석에 사용된 이래로 많은 연구들이 공기 중 TDI 검출의 민감도나 특이도를 높이기 위해 노력해 왔다(Marcali, 1957). 초기에 TDI에 대한 연구들에서는 공기 중 TDI를 검출하기 위한 방법으로 분광광도계를 이용하였으나(Marcali, 1957), 현재는 대부분의 연구에서 크로마토그래피 분석법을 이용하고 있다(Scrima와 Salvadori, 1976; Mazur 등, 1986; Rosenberg와 Savolainen, 1986; Goldberg 등, 1981; Hakes 등, 1986). 그리고 공기 중 TDI의 포집 매체에 있어서

도 초기에는 임핀저 샘플링 방법을 사용하였으나(Marcali, 1957; Goldberg 등, 1981; Skarping 등, 1981) 근래에는 대부분 코팅 필터를 이용한 포집방법을 사용하고 있다(Mao 등, 2000).

혈액과 요중에서 TDA를 분석하는 방법은 HPLC(Synder와 Breder, 1982)와 GC(Rosenberg와 Savolainen, 1985; Persson 등, 1993; Rosenverg와 Savolainen, 1986; Sandstrom 등 1989)를 이용한 방법이 보고되고 있다. TDA를 분석하기 위해서는 heptafluoro butyric anhydride(HFAA)와 같은 할로겐화 물질을 이용하여 유도과정을 거치는데, 그 이유는 물질을 할로겐화 시킴으로써 검출기에서 분석감도를 높이고 열에 안정성을 유지시키도록 하기 위한 것이다(Rosenberg와 Savolainen, 1986).

미국산업안전보건청(U.S. Occupational Safety and Health Administration, 이하 OSHA)에서는 TDI 포집을 위해 Marcali액을 함유한 임핀저와 1-(2-pyridyl) piperazine(이하 1-2PP)를 코팅한 유리섬유 필터의 효율을 테스트하였으며, 0.1mg의 1-2PP를 코팅한 유리섬유를 부착한 개방형 카세트 홀더의 사용이 공기 중 TDI와의 반응성이 더 커서 유도화 하는데 적절하다고 권고하고 있다(OSHA, 1990). 하지만 OSHA에서 권고한 개방형 카세트 홀더 샘플러의 문제점은 개방형 설계이기 때문에 주변의 오염원으로부터의 직접적인 접촉이 가능하며 물리적인 손상 또한 가능하고 포집에 있어서도 유입된 TDI가 bottom filter에 맞고 튀겨나갈 가능성이나 벽면에 부착되는 등의 이유로 손실 될 가능성이 있다. 또한 TDI의 발생형태가 먼지형태이나 증기형태이나에 따라 정전기에 의해 벽면 부착 등에 의한 유실이 있을 수 있다(Mao 등, 2000). 그리고 스타이렌 재질의 37mm 3단 카세트 홀더를 이용한 제약분진 포집시 포집 된 전체 분진 중 카세트 홀더 내의 위 부분과 필터를 제거 한 아랫부분에서도 제약 분진이 포집됨을 보고한 연구도 있다(Puskar 등, 1991). 따라서 Mao 등은 주변 환경으로부터 필터를 보호하고 벽면에 부착하거나 홀더 밖으로 튕겨져 나가는 공기 중 TDI의 농도가 일정하지 못할 수 있다는 문제를 해결하기 위해 변형 2단 카세트 홀더를 이용하여 공기 중 TDI를 포집하는 실험을 하였다. 연구결과는 변형 2단 카세트 홀더가 개방형 카세트

홀더에 비하여 공기 중 TDI의 포집효율이 더 높았으며 또한 필터를 보호할 수 있으므로 움직임이 많고 다양한 오염원이 존재하는 사업장에서 더 적합함을 보여주고 있다(Mao 등, 2000). 그러나 전체적인 포집효율이 개선됨을 증명하였고, TDI의 발생형태에 따라 정전기 등에 의해 벽면 부착 등의 문제를 제기하기는 하였으나, 그 연구결과가 TDI 생산공장에서의 측정 결과이므로 TDI 사용공장에서 위 연구와 마찬가지로 TDI 포집효율이 향상되는 결과를 보이는지 검토해 보아야 할 필요가 있다. 그리고 개방형 카세트 홀더를 사용해 포집한 것과 변형 2단 카세트 홀더를 사용해 포집한 농도와 요중으로 배설된 TDA 농도와의 관련성을 검토하여 변형 2단 카세트 홀더를 이용한 포집 방법의 적절성을 검토해 볼 필요가 있다.

이에 본 연구는 공기 중 2,4- 및 2,6-TDI를 기존의 개방형 카세트 홀더와 변형 2단 카세트 홀더를 이용하여 포집한 후 각각의 공기 중 농도를 비교해서 두 포집 방법간의 효율을 검토해 보고자 한다. 그리고 개인샘플러를 착용한 연구대상자 중에서 소변시료를 채취한 자의 요중 2,4- 및 2,6-TDA 농도와 변형 2단 카세트 홀더로 포집한 TDI 농도와 개방형 카세트 홀더로 포집한 TDI 농도간의 관련성을 비교하여 적절한 시료채취방법을 검토해 보고자 하였다. 그리고 연구대상자의 흡연, 음주, 나이, 체질량지수(body mass index, 이하 BMI)와 같은 연구대상자의 인적특성을 조사하여 각 변수가 TDI 노출에 의한 TDA 배설에 미치는 영향을 확인하였다.

구체적인 목적은 다음과 같다.

첫째, 개방형 카세트 홀더와 변형 2단 카세트 홀더의 TDI 포집효율을 비교한다.

둘째, 각 방법으로 포집한 공기 중 TDI 농도와 근로자의 요중 TDA 농도의 관련성을 비교하여 적절한 시료채취방법을 검토해 보고자 한다.

셋째, 연구대상자의 인적특성이 공기 중 TDI 노출에 의한 TDA 배설에 미치는 영향을 파악한다.

II. 연구 방법

1. 연구 대상

TDI가 함유된 폴리우레탄 도료를 이용하여 도장작업을 하는 근로자 22명을 대상으로 연구를 진행하였다. 오전과 오후 각각 44개 공기 중 시료를 채취하여 TDI를 분석하였으며, 근로자 22명 중 17명에게서 작업 직후 소변시료를 채취하여 요중 TDA를 분석하였다. 그리고 소변시료를 채취한 근로자를 대상으로 설문지를 이용해 나이, 키, 몸무게, 근속연수, 흡연, 음주와 같은 인적 특성에 대해 조사하였다.

2. 연구 방법

가. 공기 중 시료 포집

공기 중 2,4-TDI와 2,6-TDI는 공장 내 근로자 22명에게 개인 샘플러를 착용시켜 오전과 오후로 나누어 총 44개의 시료를 포집하였다. 공장 내에서 사용되는 도료에 포함된 TDI는 2,4-TDI와 2,6-TDI가 80대 20의 비율로 혼합된 것이었다. 근로자들은 작업 중 어떠한 호흡용 보호구나 보호의도 착용하지 않은 상태로 작업을 하고 있었다.

포집을 위한 필터를 제조하기 위해 OSHA Sampling & Analytical Methods No. 42에 의하여 methylene chloride에 1-2PP를 0.2mg/ml의 농도가 되도록 조제한 후 0.5ml를 포집용 유리섬유 필터에 도포하였다. 개인 샘플러를 이용하였으며 유량보정기를 사용하여 펌프를 1L/min이 되도록 보정하였다. 개인 샘플러는 1인당 2개 씩 사용하였으며 사용된 카세트 홀더의 경우 하나는 기존 TDI를 포집할 때

사용하였던 개방형 카세트 홀더를 이용하였고(그림 1), 나머지 하나는 실험을 위한 변형 2단 카세트 홀더를 이용하였다(그림 2).

개방형 카세트 홀더는 3단 카세트 홀더의 상단 부분을 제거하여 필터를 외부와 직접 맞닿도록 제조한 것이며, 변형 2단 카세트 홀더는 중간 부분을 제거하고 상단 홀더의 위와 중간을 감싸는 필터를 만들어 부착한 홀더이다(그림 3).

포집시간은 오전과 오후 각각 2시간 씩 실시하였으며 오전과 오후 각각 새로운 필터를 사용하기 위하여 홀더 자체를 교환해 주었고 포집이 끝난 필터는 카세트 홀더에서 제거하지 않은 채로 드라이아이스에 얼린 상태로 실험실로 운반하였다. 운반한 필터는 전처리 전까지 -70°C 에서 냉동 보관하였다.

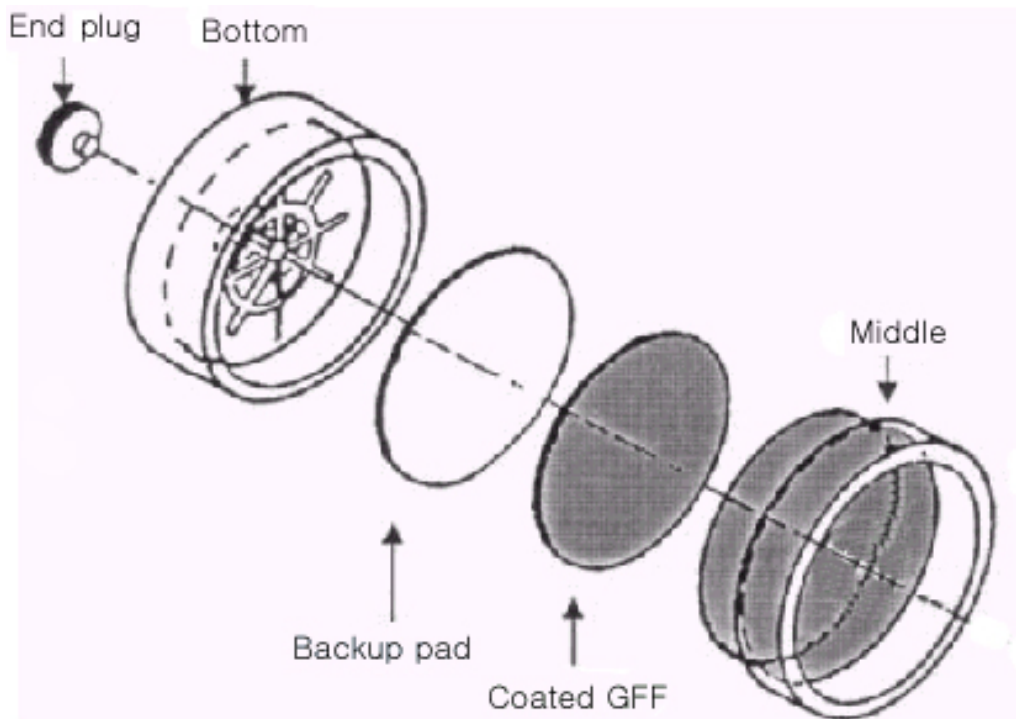


그림 1. 개방형 카세트 홀더의 구조

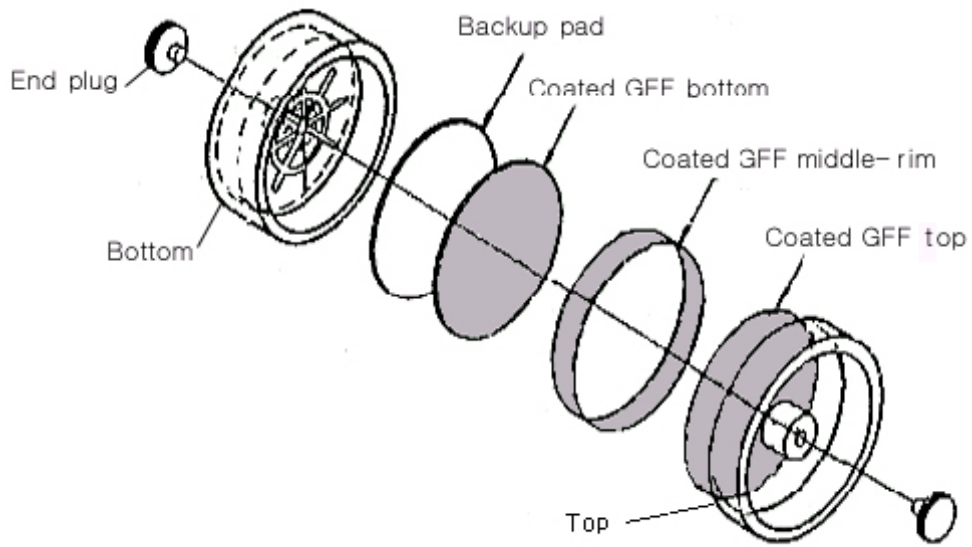


그림 2. 변형 2단 카세트홀더의 구조

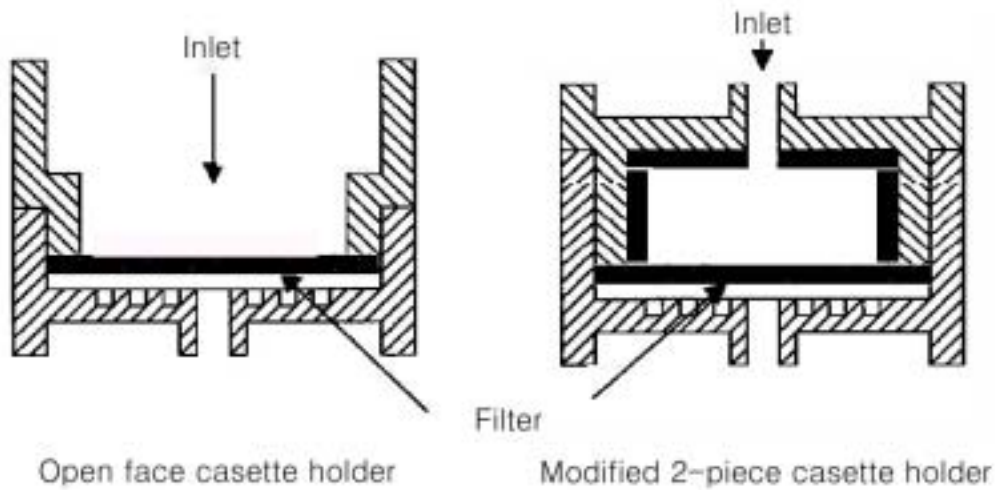


그림 3. 개방형 카세트 홀더와 변형 2단 카세트 홀더의 단면

나. 요중 시료 포집

개인샘플러를 사용하여 공기 중 시료를 채취한 근로자 중 시료채취에 응해준 근로자 17명을 대상으로 공기 중 시료 포집 직후 소변을 받았다. 채취한 소변은 현장에서 드라이아이스로 얼려 운반 후 전처리 전까지 -70°C 에서 냉동 보관하였다.

다. 시료 분석

1) 공기 중 TDI 시료 분석

TDI 분석에는 고성능 액체 크로마토그래피(High Performance Liquid Chromatography, 이하 HPLC)를 사용하였다. 구성은 231XL autosample injector, 306, 307 2대의 펌프, 805 manometric module, 811C dynamic mixer, 401C dilutor로 이루어져 있다. 그리고 UV-VIS spectrophotometer(160A, Shimadzu, Japan)를 사용하였고 검출기는 UV/VIS detector(119, Gilson, France)를 이용하였다. 컬럼은 polymer C_{18} (4.6×250mm, ALTECH, USA)을 사용하였다.

시료는 OSHA Sampling & Analytical Methods No. 42에 의하여 1-2PP를 도포한 필터로 포집한 시료를 HPLC/UVD를 이용하여 분석하였다. 분석조건은 표 1과 같다.

표 1. 공기 중 2,4- 및 2,6-TDI를 분석하기 위한 HPLC/UVD의 조건

구분	분석조건
Column	ALTECH Altima C ₁₈ , 4.6×250mm
Mobile phase	0.05M KH ₂ PO ₄ : Acetonitrile(60:40)
Flow rate	1.0 ml/min
Wave length	254 nm
Injection volume	20 ul

전처리를 위해 acetonitrile과 dimethyl sulfoxide를 90:10으로 혼합해 제조한 탈착용매 1ml를 필터에 가한 후 약 1시간 방치하여 필터내의 TDI를 탈착하였다.

표준 시료는 methylene chloride 100ml에 7.25g 1-2PP를 녹인 용액에 methylene chloride 25ml에 3.5g 2,4-TDI를 녹인 용액을 천천히 첨가한 후 10 분 동안 35℃에서 가열하였다. 10ml까지 methylene chloride양을 감소시키고 hexane을 가하여 침전시키고 여과한 후 침전물을 methylene chloride에 다시 용해 시킨 후 재 침전시켜 여과 후 침전물을 다시 hexane으로 세척하였다.

TDI urea 폼을 acetonitrile과 dimethyl sulfoxide를 90:10으로 혼합해 제조한 탈착용매에 희석하여 0.5, 1, 2.5, 5mg/ℓ로 표준용액을 제조하여 검량선을 작성하였다.

2) 요증 TDA 시료의 분석

소변의 분석은 전자포획검출기(Electron Capture Detector, ECD, Hewlett Packard, USA)가 부착된 기체크로마토그래피(Gas Chromatography, 이하 GC, 6890 Series, Hewlett Packard, USA)를 이용하였다. 컬럼은 UltraII 컬럼 (25m×0.2mm, 0.33μm, Hewlett Packard, USA)을 사용하였다. 운반기체(carrier gas)는 질소를 사용하였으며 표준시료는 2,4-diaminotoluene과 2,6-diaminotoluene

특급시약(Aldrich, USA)을 사용하였다.

2,4-TDA와 2,6-TDA 0.01g을 100ml volumetric 플라스크에 넣고 0.05M H₂SO₄ 소변용액으로 100ml 눈금까지 채워서 표준원액(0.1g/L)을 만들고, 이것을 역시 0.05M H₂SO₄ 소변용액으로 1, 2, 5, 10, 20 μ g/ ℓ 로 희석하여 표준용액을 만든 후 GC/ECD로 분석하여 2,4-TDA와 2,6-TDA의 검량선을 구하였다.

전처리를 위해 채취한 소변 모두를 1ml 씩 취하여 각각 황산 50 μ l을 가하고 가열한 후 실온에 1시간 동안 방치하였다. 0.5g NaCl, 2ml NaOH과 1.5ml toluene을 가하여 강하게 흔들고 원심분리하여 톨루엔층을 분리하였다. 분리한 톨루엔에 heptafluoro butyric anhydride 20 μ l를 가하고 흔들어서 10분간 방치한 후 1M dihydrogen phosphate buffer(pH7) 1ml를 가하여 흔들어 준 후 톨루엔층을 분리하였다.

마지막으로 GC/ECD에 ultra II 컬럼을 이용하여 시료를 분석하였으며 분석된 값을 요크레아티닌으로 보정하였다. 분석조건은 표 2와 같다.

표 2. 요중 2,4- 및 2,6-TDA 분석을 위한 GC/ECD의 조건

구분	분석조건
Column	Ultra II Column 25m 0.2mm, 0.33 μ m
Injection volume	2 μ l
Injector temperature	170 $^{\circ}$ C
Detector temperature	300 $^{\circ}$ C
Column-oven temperature	130 $^{\circ}$ C
Flow rate	1.0ml/min
Split ratio	5 : 1

3. 통계 분석

개방형 카세트 홀더와 변형 2단 카세트 홀더의 포집효율을 비교하기 위해 paired t-test를 실시하였으며, 조사된 근로자의 일반적 특성 및 공기 중 TDI 농도와 배설된 TDA 농도의 비교를 위해 분산분석, paired t-test 및 상관분석을 실시하였다. 그리고 TDI를 포집하는데 있어 좀더 설명력이 높은 방법을 알아보기 위해 개방형 카세트 홀더로 포집한 TDI 농도 및 변형 2단 카세트 홀더로 포집한 TDI 농도와 근로자의 요중 TDA 농도간에 회귀분석을 실시하였고, 인적특성이 TDI 노출에 의한 TDA 배설에 미치는 영향을 알아보기 위해 다중회귀분석을 실시하였다.

III. 연구 결과

1. 연구대상자의 인적특성

연구대상자에게 직접 기입식 설문지를 이용해 나이, 신장, 체중, 흡연, 음주, 근속연수와 같은 TDA 배설에 영향을 미칠 가능성이 있는 변수들에 대해 조사하였다(표 3).

근로자의 연령을 보면 40세 미만군이 4명, 40대군이 8명, 50대군이 5명이었으며 흡연자가 5명, 비흡연자가 12명으로 비흡연자가 많았고 음주자는 17명중 13명이었다. BMI 수치는 WHO 가이드라인에 따라 저체중으로 분류되는 18.5 이하에 해당하는 사람은 없었기 때문에 저체중에 의한 이상자는 없었으며, 미국 ‘대도시 생명보험협회’ 자료에서 제시한 권장치 21.0 이상 23.5 미만에 의거하여 23.5 이상과 23.5 미만으로 나누어 보았다. 그 결과 23.5 이상인 자가 10명이었고, 23.5 미만인 자가 7명이었다. 근속연수는 9년 이하가 4명, 10년에서 20년 미만이 8명, 20년 이상 종사한 자가 5명이었다.

2. 공기 중 TDI 농도

가. 2,4-TDI 및 2,6-TDI의 분석

공기 중 2,4-TDI 및 2,6-TDI를 전처리하여 분석한 결과 그림 4와 같은 크로마토그램을 얻었다.

2,6-TDI는 4.47분대에 검출되었고 2,4-TDI는 6.20분대에 검출되었다(그림 4).

표3. 연구대상자의 인적 특성

변수	구분	총(n=17)	
		n	%
연령(년)	<40	4	23.5
	40-49	8	47.0
	50≤	5	29.4
흡연여부	흡연	5	29.4
	비흡연	12	70.6
음주여부	음주	13	76.5
	비음주	4	23.5
BMI	<23.5	10	58.8
	23.5≤	7	41.2
근속연수	<9	4	23.5
	10-19	8	47.1
	20≤	5	29.4

BMI, 체질량지수(Body Mass Index)

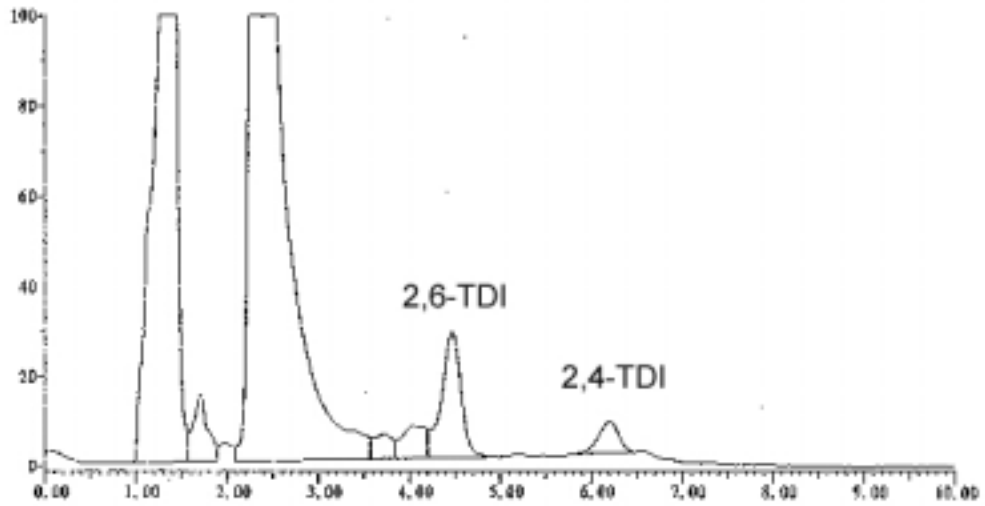


그림 4. 공기 중 2,4- 및 2,6-TDI의 크로마토그램

나. 2,4-TDI 및 2,6-TDI 검량선

개방형 카세트 홀더와 변형 2단 카세트 홀더를 이용하여 포집한 공기 중 2,4-TDI와 2,6-TDI를 분석하기 위해 검량선을 작성하였다.

2,4-TDI 및 2,6-TDI의 검량선은 그림 5, 그림 6과 같다.

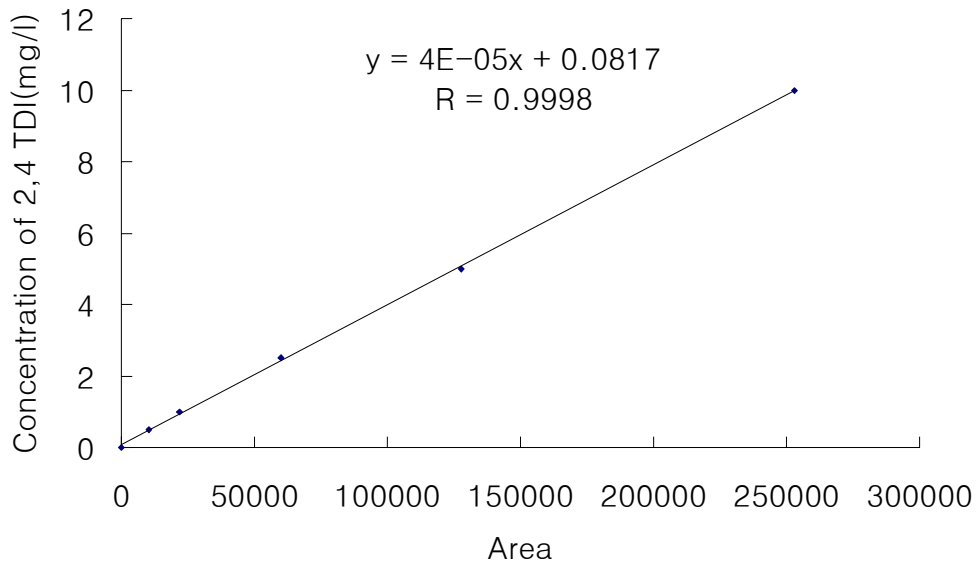


그림 5. 2,4-TDI의 검량선

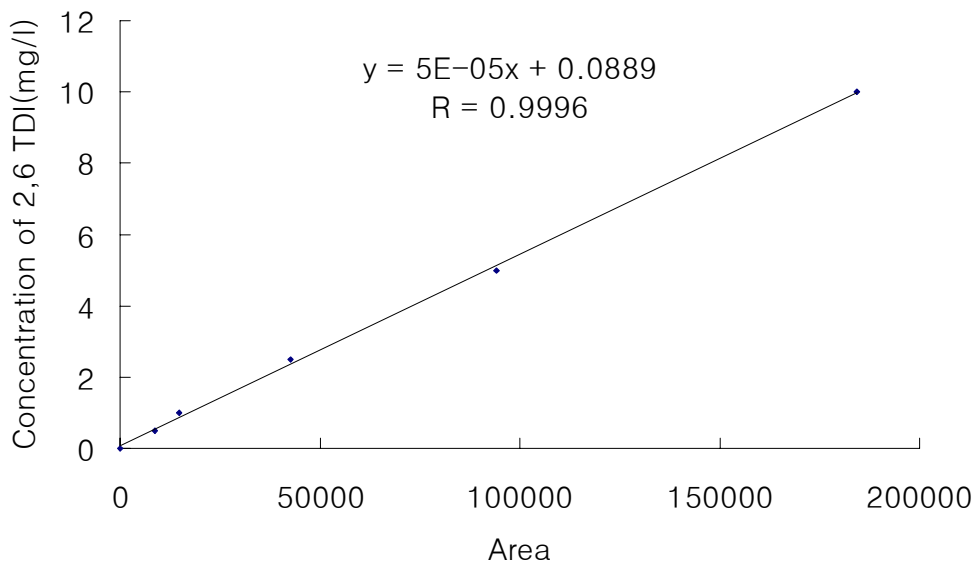


그림 6. 2,6-TDI의 검량선

다. 시료채취 방법별 공기 중 TDI농도

작업장에서 개인에게 22대의 펌프를 설치하였으며 오전과 오후에 카세트 홀더를 교환하여 개방형 카세트 홀더와 변형 2단 카세트 홀더 각각 44개의 시료를 포집해 분석을 실시하였다.

개방형 카세트 홀더를 이용해 포집한 공기 중 2,4- 및 2,6-TDI의 농도와 변형 2단 카세트 홀더를 이용해 포집한 2,4- 및 2,6-TDI 농도의 평균과 표준편차는 표 4와 같다.

두 농도를 이용하여 paired t-test를 실시한 결과 개방형 카세트 홀더를 이용하여 포집한 2,6-TDI 농도와 변형 2단 카세트 홀더를 이용하여 포집한 공기 중 2,6-TDI 농도의 차의 평균은 변형 2단 카세트 홀더를 이용하여 포집한 농도가 유의하게 높았다($p < 0.05$). 2,4-TDI 농도의 평균을 비교한 결과는 통계적으로 유의한 차이가 없었다.

표 4. 개방형 및 변형 2단 카세트 홀더로 포집한 공기 중 TDI 농도 비교

시료	시료수	농도	
		개방형 카세트 홀더	변형 2단 카세트 홀더
2,4-TDI	44	0.445±0.572 [†]	0.449±0.677
2,6-TDI	44	6.786±4.171	7.753±6.049*

* $p < 0.05$; 개방형 카세트 홀더와 변형 2단 카세트 홀더의 차이; † , $\mu\text{g}/\ell$

3. 요중 TDA 농도

가. 2,4-TDA 및 2,6-TDA의 분석

근로자의 요중 TDA를 분석한 결과 2,4-TDA의 경우 30.750분대에 검출되었으며(그림 7) 2,6-TDA의 경우 27.770분대에 검출되었다(그림 8).

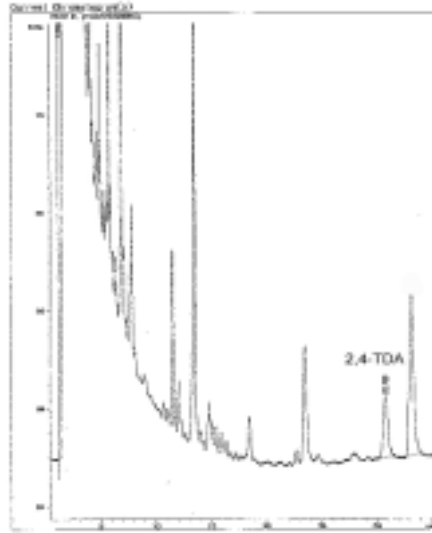


그림 7. 요중 2,4-TDA의 크로마토그램

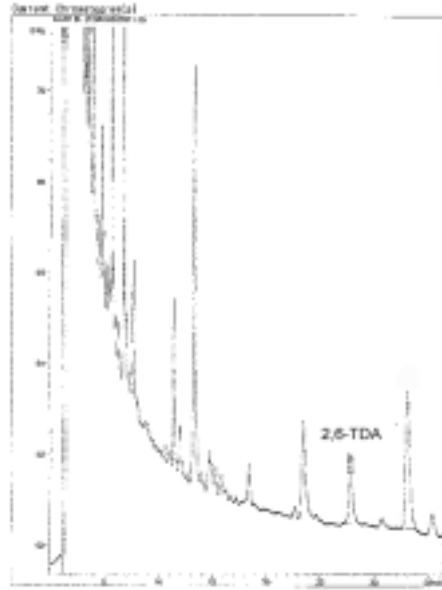


그림 8. 요중 2,6-TDA의 크로마토그램

나. 요중 2,4-TDA 및 2,6-TDA의 검량선

요중 2,4-TDA 및 2,6-TDA의 검량선은 아래와 같다(그림 9, 그림 10).

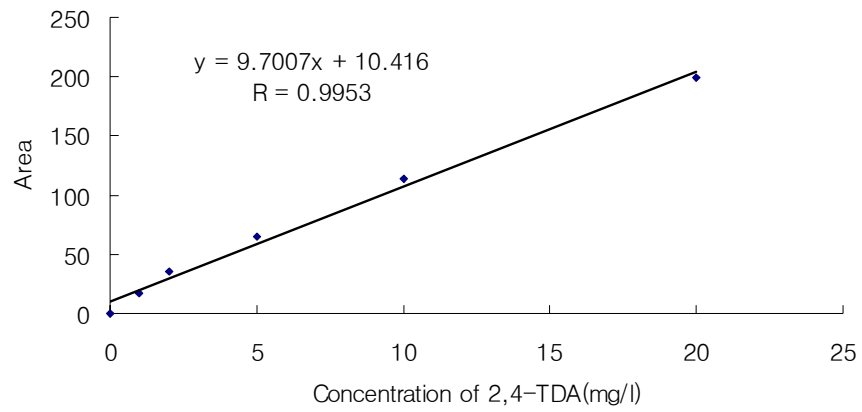


그림 9. 요중 2,4-TDA의 검량선

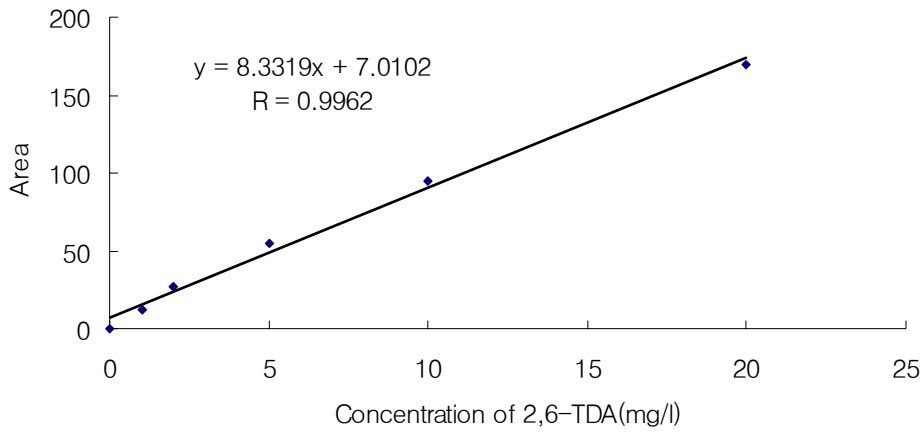


그림 10. 요중 2,6-TDA의 검량선

다. 요중 2,4-TDA 및 2,6-TDA의 농도

Rosenberg 등(1986)의 방법에 따라 요중 2,4-TDA 및 2,6-TDA의 농도를 구하였다. 그렇게 구한 농도는 각각의 요 크레아티닌 값으로 보정해 주었다. 보정한 농도의 평균은 2,4-TDA가 2.07 $\mu\text{g/g}$ creatinine이었고 2,6-TDA는 4.12 $\mu\text{g/g}$ creatinine이었다. 2,4-TDA와 2,6-TDA 농도의 상관성은 그림 11과 같다.

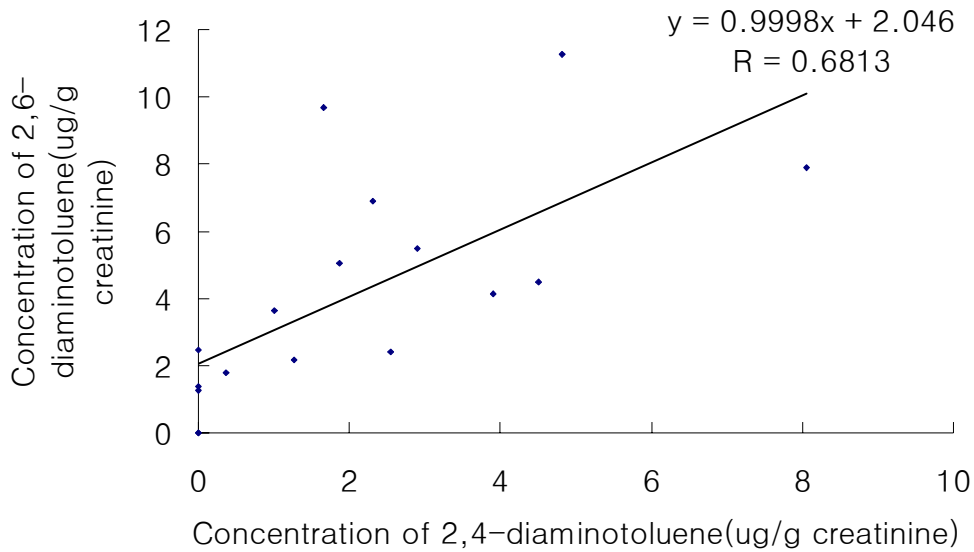


그림 11. 요중 2,4- 및 2,6-TDA 농도의 상관성

4. 연구대상자의 인적특성별 요중 TDA 농도 비교

개인 샘플러를 사용한 근로자 중 소변을 채취한 17명의 인적특성별 요중 2,4- 및 2,6-TDA의 결과는 표 5와 같다.

연령의 경우 요중 2,6-TDA 농도가 40세 미만에서는 3.11, 40대에서는 3.58, 50대에서는 $5.78\mu\text{g/g creatinine}$ 으로 연령이 높은 군일 수록 증가하는 경향을 보였으나 통계적으로 유의하지 않았다. 흡연의 경우에는 흡연군의 소변에서 검출된 2,4-TDA의 평균농도가 $2.44\mu\text{g/g creatinine}$ 으로 비흡연군의 평균농도 $1.91\mu\text{g/g creatinine}$ 보다 높았으나 역시 통계적으로 유의하지 않았다.

음주나 BMI수치에 따른 TDA 농도에서도 역시 통계적으로 유의한 차이가 없었다.

표 5. 연구대상자의 인적특성별 요중 TDA 농도 비교

변수	n(%)	2,4-TDA	2,6-TDA	
연령(년)	<40	4(23.5)	1.13 [†] ±1.29	3.11±1.59
	40~49	8(47.0)	2.59±2.96	3.58±2.78
	50≤	5(29.4)	1.99±1.42	5.78±4.74
흡연여부	흡연	5(29.4)	2.44±3.35	3.55±2.64
	비흡연	12(70.6)	1.91±1.76	4.35±3.59
음주여부	음주	13(76.5)	1.62±2.29	4.46±3.68
	비음주	4(23.5)	3.53±1.39	3.00±1.07
BMI	<23.5	10(58.8)	2.40±2.63	5.28±3.51
	23.5≤	7(41.2)	1.60±1.58	2.45±2.17
근속연수	<9	4(23.5)	0.40±0.60	3.32±1.73
	10-19	8(47.1)	2.87±2.72	4.46±3.41
	20≤	5(29.4)	2.12±1.63	4.20±4.42

.BMI 체질량지수(Body Mass Index); [†] , $\mu\text{g/g}$ creatinine; * $p<0.05$

5. 요중 TDA 농도와 공기 중 TDI, 인적특성간의 상관관계

연구대상자의 연령, 근속연수, BMI 등의 인적특성과 공기 중 2,4- 및 2,6-TDI 측정 농도를 요중 2,4- 및 2,6-TDA 농도간의 상관분석 해본 결과는 표 6 및 표 7 및 그림 14, 그림 15와 같다. 개방형 카세트 홀더로 포집한 2,4- 및 2,6-TDI와 변형 2단 카세트 홀더로 포집한 2,4- 및 2,6-TDI 농도는 요중 TDA 농도와 모두 양의 상관관계를 보였다(그림 12, 그림 13).

요중 2,4-TDA 농도와 개방형 카세트 홀더로 포집한 2,4-TDI 농도간의 상관계수는 0.784($p<0.05$), 변형 2단 카세트 홀더로 포집한 2,4-TDI 농도간의 상관계수는 0.888($p<0.05$)로 높은 상관관계를 나타냈다. 요중 2,6-TDA 농도와 각각의 방법으로 포집한 2,6-TDI 농도간의 상관계수는 변형 2단 카세트 홀더로 포집한 농도간에서 0.862($p<0.05$)로 개방형카세트홀더로 포집한 농도간의 0.829($p<0.05$)보다 높은 상관관계를 나타내었다.

표 6. 인적특성 및 공기 중 2,4-TDI 농도와 요중 2,4-TDA 농도의 상관관계

상관관계	나이	근속연수	BMI	Open 2,4-TDI	Modi 2,4-TDI	2,4-TDA
나이	1.000					
근속연수	0.894*	1.000				
BMI	0.051	0.248	1.000			
Open 2,4-TDI	0.020	0.032	0.025	1.000		
Modi 2,4-TDI	0.120	0.074	0.063	0.945*	1.000	
2,4-TDA	0.183	0.110	0.118	0.784*	0.888*	1.000

BMI, 체질량지수, Body Mass Index; Open 2,4-TDI, 개방형 카세트 홀더로 포집한 2,4-TDI 농도; Modi 2,4-TDI, 변형 2단 카세트 홀더로 포집한 2,4-TDI 농도; *, $p<0.05$.

표 7. 인적특성 및 공기 중 2,6-TDI 농도와 요중 2,6-TDA 농도의 상관관계

상관관계	나이	근속연수	BMI	Open 2,6-TDI	Modi 2,6-TDI	2,6-TDA
나이	1.000					
근속연수	0.894*	1.000				
BMI	0.051	0.248	1.000			
Open 2,6-TDI	0.122	0.022	0.212	1.000		
Modi 2,6-TDI	0.028	0.089	0.228	0.965*	1.000	
2,6-TDA	0.311	0.149	0.363	0.829*	0.862*	1.000

BMI, 체질량지수, Body Mass Index; Open 2,6-TDI, 개방형 카세트 홀더로 포집한 2,6-TDI 농도; Modi 2,6-TDI, 변형 2단 카세트 홀더로 포집한 2,6-TDI 농도; *, p<0.05.

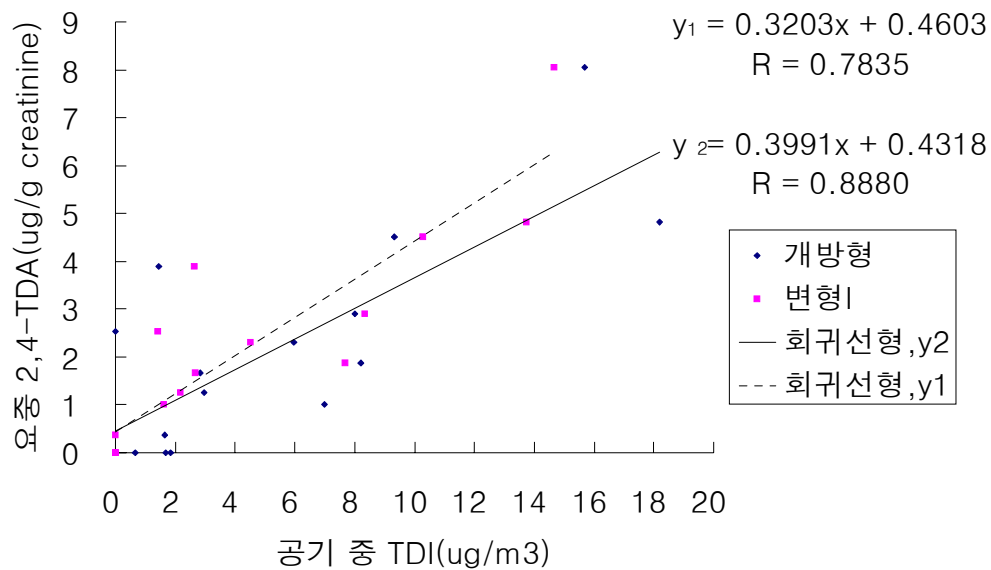


그림 12. 공기 중 2,4-TDI 농도와 요중 2,4-TDA 농도의 관계

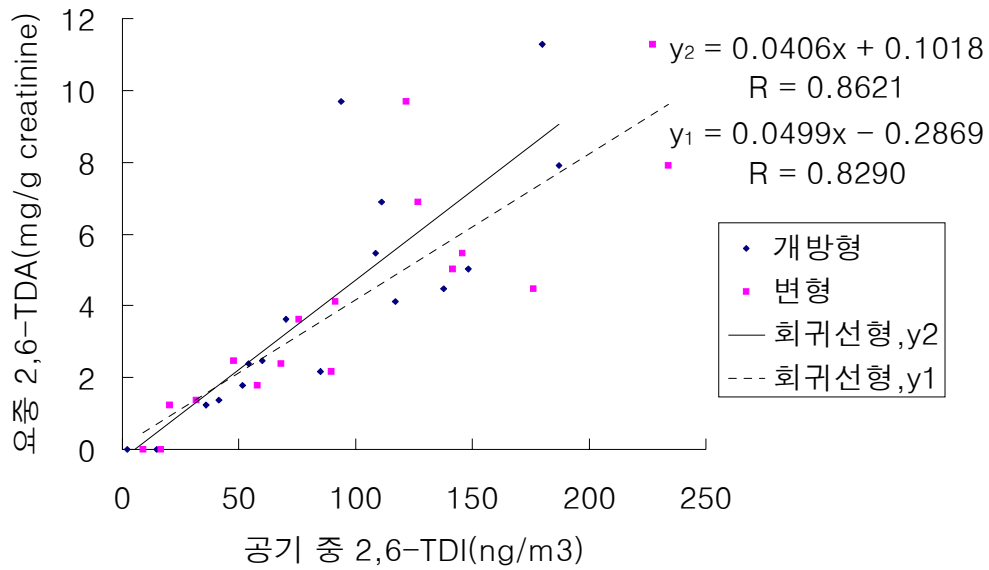


그림 13. 공기 중 2,6-TDI 농도와 요중 2,6-TDA 농도의 관계

6. 요중 TDA 농도에 영향을 미치는 요인

요중 TDA 농도에 영향을 미치는 관련요인인 연구대상자의 인적특성과 개방형 카세트 홀더 및 변형 2단 카세트 홀더로 포집한 공기 중 2,4- 및 2,6-TDI의 농도가 요중 2,4- 및 2,6-TDA 농도에 미치는 영향을 알아보기 위해 다중회귀분석을 실시하였다(표 8, 표 9). 그 결과 인적특성 및 공기 중 TDI와 요중 TDA의 상관관계에서 TDA 농도와 유의한 결과를 보였던 공기 중 TDI 농도는 인적특성에 의한 영향을 고려한 후에도 유의한 변수임이 확인되었다($p < 0.001$).

표 8. 인적특성, 공기중 2,4-TDI 농도와 요중 2,4-TDA 농도간에 다중회귀분석

구분	변수	Parameter estimate	Standard error	t	Adjusted R ²
Open 2,4-TDI	나이	0.041	0.129	0.317	0.5379
	근속연수	0.015	0.142	0.107	
	BMI	0.097	0.158	-0.613	
	2,4-TDI	0.317	0.070	4.555*	
Modi 2,4-TDI	나이	0.042	0.098	0.434	0.7324
	근속연수	-0.021	0.108	-0.196	
	BMI	-0.045	0.120	-0.375	
	2,4-TDI	0.392	0.059	6.675*	

*, p<0.001; Open 2,4-TDI, 개방형 카세트 홀더로 포집한 2,4-TDI 농도; Modi 2,4-TDI, 변형 2단 카세트 홀더로 포집한 2,4-TDI 농도.

표 9. 인적특성, 공기중 2,6-TDI 농도와 요중 2,6-TDA 농도간에 다중회귀분석

구분	변수	Paramete estimate	Standard error	t	Adjusted R ²
Open 2,6-TDI	나이	0.069	0.156	0.442	0.7027
	근속연수	0.042	0.171	0.249	
	BMI	-0.279	0.186	-1.497	
	2,6-TDI	0.460	0.087	5.287*	
Modi 2,6-TDI	나이	0.109	0.147	0.738	0.7296
	근속연수	-0.044	0.160	-0.275	
	BMI	-0.211	0.179	-1.177	
	2,6-TDI	0.368	0.065	5.651*	

*, p<0.001; Open 2,6-TDI, 개방형 카세트 홀더로 포집한 2,6-TDI 농도; Modi 2,6-TDI, 변형 2단 카세트 홀더로 포집한 2,6-TDI 농도.

IV. 고찰

TDI는 $C_9H_6N_2O_2$ 의 구조를 갖는 무색 또는 옅은 노란색의 액체로서 2,4-TDI와 2,6-TDI의 두가지 이성질체로 존재한다. 이소시아네이트류가 상업용으로 널리 사용되는 것은 이들이 포함하고 있는 $N=C=O$ 기가 반응성이 매우 크기 때문에 폴리우레탄 제조 시 중요한 중간체 역할을 하기 때문이다(Bernstein, 1982). 그러나 TDI는 발암성이 의심되고 있으며, 특히 직업성 천식을 유발한다고 알려져 있는데(White 등; 1980), 그 기전으로는 early-onset asthma는 IgE가 매개하는 Type I hypersensitivity reaction이, late-onset asthma는 IgG가 관련된 Type III hypersensitivity reaction이 관여하며, Dual-onset asthma는 이러한 Type I 과 III 이 조합된 기전을 보인다고 유추하고 있다(Baur 등, 1996; Roark, 1990).

현재 우리나라에서는 공기 중 TDI 농도를 측정하여 근로자의 직업적 TDI 노출을 평가하고 있으나, 일일 작업 중 TDI 측정은 많은 시간과 비용, 노력 등이 필요로 하며 근로자의 피부노출량의 측정이 불가능한 점 등 여러 한계가 있다. 그러나 그동안 국내에서는 TDI에 대해 주로 증례보고나 작업환경과 관련하여 호흡기 증상이나 폐기능에 대한 역학조사 등이 대부분이었다(박해심 등 1991; 이미경 등, 1986; 이세훈 등, 1992). 이에 국내 및 외국에서는 근로자 개개인의 노출을 평가하기 위해서 공기 중 TDI 측정이 아닌 그 대사산물인 TDA를 분석하는 생물학적 모니터링에 대해 연구가 있어 왔다(Bronson 등, 1991; Maitre 등, 1993; NTP, 1986; Persson 등, 1993; Rosenberg와 Savolainen, 1986; Skarping 등, 1991; Tinnerberg 등, 1997; 안연순 등, 1995; 이수일 등, 1998). 각 논문의 연구 결과는 상반되거나 같은 결과에서도 그 정도에서 차이가 있었는데, Rosenberg 등의 연구에서는 공기 중 포집한 2,4-TDI와 요중 2,4-TDA간에는 상관관계를 밝히지 못했고, 단지 2,6-TDI와 2,6-TDA간에 용량반응의 상관관계만 증명하였다(Rosenberg와 Savolainen, 1986). 폴리우레탄 제조공장 근로자 및 지원자를 대상으로 한 연구에서는 근로자를 대상으로 48시간 소변을 받아 TDI 노출에 따른 TDA의 누적배설농

도와의 관계를 밝혔으며(Persson 등, 1993), Maitre 등이 폴리우레탄 폼 생산공장의 근로자를 대상으로 TDI와 TDA와의 상관성을 분석한 결과에서는 상관계수가 0.9101로 매우 높게 나왔다(Maitre 등, 1993). 그리고 Tinnerberg 등의 연구결과를 보면 TDI에 노출된 근로자의 경우 노출 후 여러 단계에서 채취한 소변을 분석한 결과, 작업 직후 채취한 요중에서 TDA 농도가 높으며 시간이 지남에 따라 그 농도가 줄어드는 변화를 보인다고 하였다(Tinnerberg 등, 1997). 그러나 90년대 중반 국내에서 이루어진 두 연구에서는 공기 중 TDI 농도와 요중 TDA 농도 간의 상관관계가 통계적으로 유의하지 못한 결과가 나왔다(안연순 등, 1995; 이수일 등, 1998).

산업용으로 사용되는 TDI는 2,4-TDI와 2,6-TDI의 경우 약 95% 이상이 2,4-TDI가 80% 포함되어 있는 것인데(WHO, 1987), 본 연구에서 공기 중 포집한 TDI 농도를 분석한 결과는 2,6-TDI 농도가 2,4-TDI 농도보다 포집률에 관계없이 모두 10배 이상 검출되었고, 기존의 연구 결과에서도 역시 2,6-TDI가 더 많이 검출되었다. 이것은 메틸기에 대한 이소시아네이트기의 위치와 같은 입체적 요인에 의해 공기 중 온도에서 2,4-TDI에 비하여 2,6-TDI가 증기상태로 더 많이 기화하기 때문이다(Saunders, 1962; Rando, 1984; 안연순 등, 1995). 그러나 TDI에 대한 노출기준을 보면 OSHA에서는 2,4-TDI에 대한 노출기준만을(Ceiling 0.02 ppm) 설정하고 있으며, ACGIH와 우리나라의 노동부에서도 역시 2,4-TDI에 대해서만 TWA 0.005ppm, STEL 0.02ppm으로 설정하고 있다. 하지만 ACGIH에서는 2,6-TDI에 대해서도 2,4-TDI와 동일한 노출기준을 설정할 예정이며, 이미 홍콩, 일본, 네덜란드, 폴란드 및 스웨덴에서는 2,4-TDI와 2,6-TDI에 대해 모두 노출기준을 설정하고 있다(ACGIH, 2002). 또한 NIOSH에서는 2,4-TDI와 2,6-TDI에 대해 모두 '가능한 노출을 최대한 줄일 것(reduce exposure to lowest feasible)'이라고 권고하고 있다(NIOSH, 1989).

본 연구에서는 Mao 등의 연구에서 제시된 변형 2단 카세트 홀더와 기존의 개방형 카세트 홀더를 이용하여 TDI를 포집하였으며, Rosenberg 등의 연구에서 제시되고 이후 대부분의 연구들에서 적용하고 있는 TDA 분석법을 이용하였다(OSHA, 1990; Mao 등, 2000; Rosenberg와 Savolainen, 1986). 그리고 설문조사를

통해 요중 TDA 농도에 영향을 미칠 수 있는 인적특성을 조사하였는데, 근로자의 연령은 31세부터 56세까지였으며 30대, 40대, 50대로 나누어 분석하였고, BMI 수치는 WHO 가이드라인에 따라 저체중으로 분류되는 18.5 이하에 해당하는 사람은 없었기에 미국 '대도시 생명보험협회' 자료에서 제시한 권장치 21.0 이상 23.5 미만에 의거하여 23.5 이상과 23.5 미만으로 나누어 분석하였다(MLIC, 1983). 그리고 근속연수는 최저 4년부터 최고 27년까지 분포하였는데 10년 미만, 10에서 20년 미만, 20년 이상으로 나누어 분석하였으며, 흡연과 음주는 유무로 나누었다.

본 연구 중 먼저 공기 중 2,4- 2,6-TDI의 포집 효율에 있어서는 2,6-TDI의 경우 변형 2단 카세트 홀더로 포집한 농도가 기존의 개방형 카세트 홀더로 포집한 농도에 비해 15% 정도 더 많았다. 최근에 발표된 Mao 등의 연구에서도 기존의 TDI 포집용 카세트 홀더와 변형 2단 카세트 홀더를 이용하여 공기 중 TDI를 포집해 비교하였는데, 2,4-TDI의 경우 기존의 카세트 홀더를 이용해 포집한 농도보다 변형 2단 카세트 홀더를 이용해 포집한 농도가 21% 높았다. 그 이유로 연구자가 제시한 것은 작업자의 작업형태에 따라 TDI가 공기 중으로 발생하는 형태가 다른 것과 그 형태가 먼지형태일 경우에는 증기일 경우보다 정전기 효과가 커서 홀더의 벽면 등에 부착 될 가능성이 있다는 것이었다(Mao 등, 2000). 근로자의 인적특성과 요중 TDA 농도를 분석해본 결과는 연령이 증가할수록 요중 TDA 농도가 증가하는 경향을 보였으며 흡연자가 비흡연자에 비해 요중 2,4-TDA 농도가 높았으나 통계적으로 유의하지는 않았다($p < 0.05$). 인적특성 및 공기 중 TDI 농도와 요중 TDA 농도의 상관분석에서는 공기 중 TDI 농도는 요중 TDA 농도와 통계적으로 유의한 결과를 보였으나($p < 0.05$), 근로자의 인적특성 중에서 통계적으로 요중 TDA 농도와 유의한 결과를 나타낸 것은 없었다. 그리고 변형 2단 카세트 홀더와 개방형 카세트 홀더로 포집한 TDI 농도와 요중 TDA 농도 사이의 상관분석 결과에서 변형 2단 카세트 홀더를 사용한 경우가 요중 TDA와 관련성이 컸다. 이것은 공기 중 TDI를 포집할 때 같은 농도의 TDI를 포집하더라도 TDI의 발생 형태 중 증기와 먼지의 비율에 따라 홀더벽면에 부착되는 농도에 차이가 생기기 때문에, 개방형 카세트 홀더를 사용하였을 경우보다 벽면과 상단에도 필터를 설치한 변형 2단 카세트 홀더를 사용하였을 경우가 좀더 상관성이 크게 나온 것으로

보인다. 마지막으로 나이, 근속연수, BMI 수치가 공기 중 TDI 농도와 요중 TDA 농도 사이에 어떤 영향을 미치는지 조사하기 위해 다중회귀분석을 실시하였는데 그 결과 상관분석에서 요중 TDA 농도와 유의한 관계를 보였던($p < 0.05$) 개방형 카세트 홀더 및 변형 2단 카세트 홀더로 포집한 2,4- 및 2,6-TDI 농도는 연구대상자의 인적특성과 관계없이 모두 통계적으로 유의하였다($p < 0.001$). 다중회귀분석 결과 다중공선성의 우려가 있는 변수가 없었고, 보정한 설명력이 2,4-TDA에 대한 분석에서 개방형 카세트 홀더로 포집한 2,4-TDI 농도와의 분석은 53.79%, 변형 2단 카세트 홀더로 포집한 2,4-TDI 농도와의 분석은 73.24%였고, 2,6-TDA에 대한 분석에서는 각각 70.27%, 72.96%로 높은 것으로 볼때 공기 중 TDI 포집에 의한 TDA 배설에 있어 근로자의 나이 및 근속연수 BMI 수치 등이 미치는 영향이 적음을 알 수 있다.

결론적으로 인적특성 및 TDI 농도와 TDA 농도의 상관분석 결과에서 TDI 포집에 있어서 사용한 카세트 홀더에 관계없이 TDI 농도와 TDA 농도는 통계적으로 유의한 결과를 보였기에 TDA가 TDI 노출 평가를 위한 생물학적 지표로 적용이 가능함을 알 수 있다. 그리고 변형 2단 카세트 홀더의 경우 기존의 개방형 카세트 홀더에 비해 TDI의 포집효율이 더 높았고 상관성을 분석한 결과에서도 요중 TDA와 상관성이 높은 결과를 보여서 공기 중 TDI 포집에 있어 더 적합한 방법임을 확인 할 수 있었다. 연구대상자의 인적특성과 TDA 농도 사이에 관련성을 보기 위한 paired t-test나 분산분석을 통한 결과에서 통계적으로 유의한 관계를 보이지 못하였으며($p < 0.05$), 인적특성이 TDI 농도에 따른 TDA 농도에 미치는 영향을 보기 위해 다중회귀분석을 실시한 결과에서도 TDI 흡입에 따른 TDA 배설에 인적특성이 별 영향을 주지 못하는 것이 확인되었다. 그러나 Tinnerberg 등은 TDI에 노출된 근로자에게서 노출 후 여러 단계에서 소변을 채취하여 분석한 결과, 작업 직후 채취한 요중에서 TDA 농도가 가장 높았고 시간이 지남에 따라 그 농도가 줄어드는 변화를 보인다고 하였다(Tinnerberg 등, 1997). 따라서 본 연구와 같이 TDI에 노출 직후 소변을 채취하여 분석한 결과에서는 공기 중 TDI 농도가 요중 TDA 농도에 미치는 영향이 가장 큰 시점이기 때문에 근로자의 인적특성이 TDA 농도에 미치는 영향은 상대적으로 적을 수 있다.

이 연구에서는 작업현장에서 발생하는 TDI의 발생형태에 대해 정확한 조사가 이루어지지 못하였기 때문에 발생형태나 카세트 홀더의 형태에 따라 포집효율에 차이가 생겼다고 입증하기에는 무리가 있다. 그리고 연구대상자의 인적특성이 TDA 농도에 미치는 영향을 조사하기 위해서 연구대상자의 소변을 작업 전에도 채취하고 작업 후에도 시간대별로 채취하여 분석해 볼 필요도 있다. 또한 연구대상자 수가 적어 흡연이나 음주를 상관분석이나 다중회귀분석의 변수로 포함하지 못한 제한점이 있으므로 좀더 많은 근로자를 대상으로 조사 분석해야 할 것이다. 따라서 앞으로 TDI 발생 형태에 따른 기존의 카세트 홀더와 변형 2단 카세트 홀더의 포집효율을 확인 할 필요가 있으며, 인적특성이 TDI 흡입에 따른 TDA 배설에 미치는 영향에 대해 좀더 정확한 조사 및 연구가 수행되어야 할 것이다.

V. 결 론

TDI가 함유된 폴리우레탄 도료를 이용하여 도장작업에 종사하는 근로자 22명을 대상으로 변형 2단 카세트 홀더와 기존의 개방형 카세트 홀더를 이용하여 공기 중 TDI 농도의 차이를 비교하였다. 그리고 근로자 17명의 인적특성 및 공기 중 TDI 농도와 요중 TDA 농도간의 상관관계를 분석하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 개방형 카세트 홀더로 포집한 공기 중 2,4-TDI 농도의 평균은 $0.45 \pm 0.57 \mu\text{g}/\ell$, 2,6-TDI 농도의 평균은 $6.79 \pm 4.17 \mu\text{g}/\ell$ 이었고, 변형 2단 카세트 홀더로 포집한 2,4-TDI 농도의 평균은 $0.45 \pm 0.68 \mu\text{g}/\ell$, 2,6-TDI 농도의 평균은 $7.75 \pm 6.05 \mu\text{g}/\ell$ 이었다. 변형 2단 카세트 홀더로 포집한 2,6-TDI 농도는 개방형 카세트 홀더로 포집한 TDI 농도보다 높았다.

2. 연구대상자의 연령, 근속연수, BMI, 흡연, 음주 등의 인적특성과 요중 TDA 농도간의 상관관계는 통계적으로 유의하지 않았다.

3. 연구대상자의 인적특성, 공기 중 TDI와 요중 TDA 농도간의 상관관계를 분석해 본 결과 인적특성과 TDA 농도간에 상관성이 없었으며, 공기 중 TDI 농도는 포집방법에 관계없이 TDA 농도와 유의한 상관관계가 있었다. 2,4-TDI의 경우 변형 2단 카세트 홀더로 포집한 TDI 농도가 개방형 카세트 홀더를 이용해 포집한 농도보다 높은 상관관계가 있었으며, 2,6-TDI의 경우에도 변형 2단 카세트 홀더로 포집한 농도가 높은 상관관계가 있었다.

4. 연구대상자의 인적특성이 공기 중 TDI 농도에 따른 요중 TDA 농도에 미치는 영향을 확인하기 위해 다중회귀분석을 실시한 결과, 개방형 카세트 홀더와 변형 2단 카세트 홀더로 포집한 공기 중 TDI 농도는 요중 TDA 농도와 통계적으로

유의한 관계를 보였다.

이상의 경우에서 공기 중 TDI에 노출되는 근로자의 경우 요증 TDA 농도와 공기 중 TDI 농도간에 상관관계가 높음을 알 수 있으며, 특히 변형 2단 카세트 홀더를 사용하였을 경우 포집효율을 높일 수 있고 좀더 정확한 공기 중 TDI 노출 농도를 반영할 수 있음을 알 수 있다. 그리고 연구대상자의 인적특성은 TDI 흡입에 따른 TDA 배설에 미치는 영향이 없는 것으로 나왔으나, 인적특성이 TDA 배설에 미치는 영향에 대해 좀더 많은 근로자를 대상으로 흡연, 음주 등이 포함된 다양한 인적특성을 조사한 후 작업 시간대별로 소변을 채취하여 분석해 보아야 할 것이다. 또한, 포집효율에 있어서도 TDI 발생형태에 따른 정확한 노출평가가 따라야 할 것으로 보이며, TDI의 피부노출 등을 고려한 연구나 혈장 등 다양한 생물학적 시료를 이용한 연구들이 정확한 생물학적 모니터링을 위해 필요할 것이다.

VI. 참고 문헌

- 박해심, 박재남, 김재원. Toluene diisocyanate(TDI)에 노출된 근로자들에서 직업성 천식의 빈도 및 TDI 특이항체 측정. 알레르기 1991; 11: 562-569
- 안연순, 노재훈, 김치년, 박윤정, 정상혁. 톨루엔디이소시아네이트 폭로 근로자들의 생물학적 모니터링. 대한산업의학회지 1995; 7(2): 110-117
- 이미경, 박해심, 홍천수. TDI에 의한 천식 7예 및 유발검사방법. 알레르기 1986; 6: 219-225
- 이수일, 조병만, 황인경, 이철호, 박정래. 톨루엔 디이소시아네이트 폭로 근로자들의 작업방법에 따른 대사물질의 비교 및 면역능에 관한 연구. 대한산업의학회지 1998; 8(3): 320-332
- 이수일, 조봉수, 김영욱, 고광욱, 조원근, 김영실, 강수용, 황인경, 조병만, 김돈균. 용접공들의 면역능에 관한 연구. 대한산업의학회지 1998; 8(3): 301-319
- 이세훈, 이원철, 이강숙, 박정일, 김오식, 박주형. TDI 폭로 목재가구 근로자들의 호흡기 증상과 폐기능의 변화. 한국의 산업의학 1992; 31(3): 87-97
- Adams WG. Long-term effects on the health of men engaged in the manufacture of tolylene di-isocyanate. Br J Ind Med 1975; 32: 72-8
- American Conference of Governmental Industrial Hygienist. Toluene-2,4 or 2,6-Diisocyanate. ACGIH, 2002

- Baur X, Seemann U, Marczynski B, Chen Z, Raulf-Heimsoth M. Humoral and cellular immune response in asthmatic isocyanate workers: Report of two cases. *Am J Industr Med* 1996; 29: 467-473
- Bernstein I. Isocyanate-induced pulmonary disease: A current perspective. *J Allergy Clin Immunol* 1982;70:25-31
- Bronson T, Skarping G, Sang C. Biological monitoring of isocyanates and related amines: IV. 2,4- and 2,6-toluenediamine in hydrolysed plasma and urine after test-chamber exposure of humans to 2,4- and 2,6-toluene diisocyanate. *Int Arch Environ Health* 1991; 63: 253-259
- Butcher BT, Salvaggio JE, Weill H, Ziskind MM. Toluene diisocyanate (TDI) pulmonary disease: Immunologic and inhalation challenge studies. *J Allergy Clin Immunol* 1976; 58: 89-100
- Goldberg PA, Walker RF, Ellwood PA. Determination of trace atmospheric isocyanate concentrations by reversed-phase high-performance liquid chromatography using 1-(2-pyridyl) piperazine reagent. *J Chromatogr* 1981; 212: 93-104
- Hakes DC, Johnson GD, Marhevka JS. An improved high pressure liquid chromatographic method for the determination of isocyanates using "nitro reagent". *Am Ind Hyg Assoc J* 1986; 47: 181-184
- Maitre A, Berode M, Perdrix A, Romazini S, Savolainen H. Biological monitoring of occupational exposure to toluene diisocyanate. *Int Arch Occup Environ Health* 1993; 65: 97-100

- Mao IF, Chen ML, Lin YC. Sampling efficiency of a modified closed-face cassette sampler for airborne toluene diisocyanate determination. *Int Arch Occup Environ Health* 2000; 73: 570-574
- Marcali K. Microdetermination of toluene diisocyanates in atmosphere. *Anal Chem* 1957; 29: 552-558
- Mazur G, Baur X, Pfaller A, Rommelt H. Determination of toluene diisocyanate in air by HPLC and band-tape monitors. *Int Arch Occup Environ Health* 1986; 584: 269-76.
- National Institute for Occupational Safety and Health. Criteria for a recommended standard occupational exposure to diisocyanates. Rockville, Maryland, NIOSH, 1978
- National Institute for Occupational Safety and Health. Toluene diisocyanate (TDI) and toluenediamine (TDA); Evidence of carcinogenicity. *Current Intelligence Bulletin* 53. DHHS (NIOSH) Pub. No. 90-101, NTIS Pub. No. PB-90-192-915, National Technical Information Service, Springfield, VA, 1989
- NTP. Toxicology and carcinogenesis studies of commercial grade 2,4(80%)- and 2,6(20%)-toluene diisocyanate in F344/N rats and B6C3F1 mice (gavage studies). Research Triangle Park, North Carolina, US National Toxicology Program, 1986

- Persson P, Dalene M, Scarping G, Adamsson M, Hagmar L. Biological monitoring of occupational exposure to toluene diisocyanate: Measurement of toluenediamine in hydrolyzed urine and plasma by gas chromatography-mass spectrometry. *Br J Ind Med* 1993; 50: 1111-1118
- Puskar MA, Harkins JM, Moonmey JD, Hecker LH. Internal wall losses of pharmaceutical dusts during closed-face, 37-mm polystyrene cassette sampling. *Am Ind Hyg Assoc J* 1991; 52: 280-286
- Rando RJ, Hassan M, Hammad YY. Isomeric composition of airborne TDI in the polyurethane foam industry. *Am Ind Hyg Assoc J* 1984; 45: 199-203
- Roark MF. Occupational exposure to toluene diisocyanate and in vitro diagnosis of isocyanate-induced asthma. *Drug Monitoring and Toxicology* 1990; 11: 90-94
- Rosenberg C, Savolainen H. Detection of urinary amine metabolites in toluene diisocyanate exposed rats. *J Chromatogr* 1985; 323: 429-433
- Rosenberg C, Savolainen H. Determination of occupational exposure to toluene diisocyanate by biological monitoring. *J Chromatogr* 1986; 367: 385-392
- Saunders JH, Frisch KD. *Polyurethanes; Chemistry and Technology*. New York, Interscience, 1960, 174-176

- Scrima M, Salvadori P. TDI determination in polyurethane paints and in work environment. *Lav Um* 1976; 28(2): 48-59
- Skarping G, Sango C, Smith BEF. Trace analysis of isocyanates in industrial atmospheres using gas chromatography and electron-capture detection. *J Chromatogr* 1981; 208: 313-321
- Synder RC, Breder CV. High-performance liquid chromatographic determination of 2,4- and 2,6-toluenediamine in aqueous extracts. *J Chromatogr* 1982; 236: 429-440
- Tinnerberg H, Dalene M, Skarping G. Air and biological monitoring of toluene diisocyanate in a flexible foam plant. *Am Ind Hyg Assoc J* 1997; 58(3): 229-35.
- U.S. Occupational Safety and Health Administration. Analytical method manual, Utah, OSHA, 1990
- White WG, Morris MJ, Sugden E, Zapata E. Isocyanate-induced asthma in a car factory. *Lancet* 1980; 1: 756-60.
- World Health Organization. Environmental health criteria 75. Toluene diisocyanates. Geneva, WHO, 1987

Abstract

Correlation between toluene diisocyanate in air and urinary toluene diamine

Keun Chul Park
Dept. of Public Health
The Graduate School
Yonsei University

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

Toluene diisocyanate(TDI) has been known the materials which is induced occupational asthma, is mostly used by the materials of industrial poly urethane, excreted as toluene diamine(TDA) in case of occurring metabolism in the human body when it inhaled. This research is demonstrated to make a scrutiny into efficiency of two different ways of sampling in comparison with the concentration after make use of the open cassette holder and the modified 2-piece cassette holder which are originally existing to doing sampling 2,4-TDI as well as 2,6-TDI in the air, and to present more adequate way to TDI sampling in the air from comparing concentration TDA in a worker's urine with concentration of TDI which is being sampling each ways. And this study want to grasp the influence for TDA excretion by exposing TDI from the general character of workers.

The study was experimented on the 22 workers from the factory where is operated painting work using by paints from poly urethane. This study was performed to identify the personal character of workers by using the questionnaire, analysed TDI from 44 sample each in the middle of morning and

afternoon and TDA from the 17 workers by take their urine. Open cassette holder is manufactured to face the filter with the outside by remove the upper section out of the three division cassette holder and the modified 2-piece cassette holder eliminated the middle of section and stuck the filter which cover the middle and top of the upper holder.

As a result of analysis, the concentration of TDI in the air is higher on the open cassette holder than the modified 2-piece cassette holder for sampling. There was no different on the concentration of urinary TDA by personal character. The concentration of TDI in the air had a relation with the concentration of urinary TDA no matter what kind of sampling method used, but the sampling by modified 2-piece cassette holder had more relation than sampling by open face cassette holder. To confirm the influence what the personal character of workers will do the concentration of TDI in the air to the concentration of urinary TDA, did multiple regression analysis. As a result of this experiment, the concentration of TDI by sampling from the each cassette holder has shown to us a significant relation with the concentration of urinary TDA.

Key word : toluene diisocyanate, toluene diamine, personal character, cassette holder