

시료채취 방법에 따른 작업 공정별 Toluene diisocyanates 포집농도 비교

김성호¹ · 원종욱^{1,2,3} · 김치년^{1,3} · 정우진^{1,2,3} · 노재훈^{1,2,3*}

¹연세대학교 보건대학원 · ²연세대학교 의과대학 예방의학교실 · ³연세대학교 산업보건연구소

Comparison of Toluene Diisocyanate Concentrations Collected with Different Sampling Methods by Work Process

Sung Ho Kim¹ · Jong Uk Won^{1,2,3} · Chi Nyon Kim^{1,3} · Woo Jin Jung^{1,2,3} · Jaehoon Roh^{1,2,3*}

¹Graduate School of Public Health, Yonsei University

²Department of Preventive Medicine, Yonsei University

³Institute for Occupational Health, Yonsei University

ABSTRACT

Objectives: The aim of this study is to present an appropriate sampling method for individual exposure assessment based on a comparison of toluene diisocyanate (TDI) concentrations collected through different sampling methods by work process type.

Methods: Two plants handling TDIs in the Incheon area were selected. The samplings were taken during respective processes of spray painting, drying, grinding, and foaming, in which the production of TDIs took on different forms. For the sampling methods for airborne TDIs, open-face cassette holder, modified 2-piece cassette holder, and impinger were used, and the sampling was performed simultaneously at the same locations.

Results: The comparison of TDI collection concentrations by each process depending on the sampling method showed high concentrations in the order of the impinger, modified 2-piece cassette holder, and open-face cassette holder for spray painting and foaming. In all processes with the exception of drying, TDI collection concentrations were higher for sampling done with the modified 2-piece cassette holder than with the open-face cassette holder.

Conclusions: Based on these results, the modified 2-piece cassette holder was found to be a more appropriate sampling method than the open-face cassette holder when taking individual samples of TDIs from spray painting, grinding, and foaming processes. In particular, for individual exposure assessment of the spray painting process, which features comparatively high collection concentrations compared to the other processes, the use of a modified 2-piece cassette holder is considered appropriate.

Key words : 2,4-TDI, 2,6-TDI, open-face cassette, modified 2-piece cassette, impinger

I. 서 론

이소시아네이트는 기도 자극, 감작, 폐기능 감소 그리고 과민성 폐렴을 일으키며 직업성 천식의 원인이 되는 화학물질이다(Baur et al., 1994; Ott et al., 2003; Tsai et al., 2006). 이소시아네이트는 폴리우레탄, 가구, 고무합성, 스프레이 도장 공장 등에서 많이 쓰이고 있으며, 그중 방향족 이소시아네이트인 Toluene diiso-

cyanates(TDIs)는 달콤한 과일향의 자극성을 가지고 있는 무색 또는 옅은 노란색의 액체로서 Toluene 2,4-diisocyanate(2,4-TDI)와 Toluene 2,6-diisocyanate(2,6-TDI)의 두 가지 이성질체로 존재한다. TDIs는 접착제, 도장제, 광택제, 단열제 등에 사용되는 폴리우레탄의 구성 성분으로 이소시아네이트 산업의 90%를 차지하고 있다(Nordqvist et al., 2003).

TDIs에 의한 건강장해는 1951년에 처음으로 보고

*Corresponding author: Jaehoon Roh, Tel: 02-2228-1867, E-mail: jhroh@yuhs.ac

421 General classroom building, #50 Yonsei-ro, Seodaemun-ku, Seoul

Received: March 9, 2013, Revised: June 17, 2013, Accepted: June 18, 2013

되었으며(Fuchs & Valade, 1951), 우리나라에서는 1978년에 처음으로 보고되었다(Gang, 1978). 이소시아네이트에 의한 질환으로 고농도 노출 시 수분 내 기관지염, 기관지경련, 폐부종, 천식 등이 유발될 수 있다. 국내에서도 TDIs는 직업성 천식의 대표적인 원인물질이며, 기존 연구에서 TDIs에 의한 직업성 천식의 유병률은 0.58~21.6%이었다(Kim et al., 2005; Kim et al., 2004; Choi & Kim., 2000; Park et al., 2003).

TDIs에 대한 노출기준은 미국산업위생전문가협회(American Conference of Governmental Industrial Hygienists, ACGIH)에서 시간가중평균치(8-hr Time-Weighted Average, TWA)로 0.005 ppm, 단시간 노출기준(Short-Term Exposure Limit, STEL)을 0.02 ppm으로 권고하였고(ACGIH, 2013), 미국산업안전보건청(Occupational Safety and Health Administration, OSHA)에서는 2,4-TDI를 0.02ppm으로 허용기준(Permissible Exposure Limit, PEL)을 설정하였지만 2,6-TDI에 대한 기준은 없다. 우리나라의 노출기준은 TWA 0.005 ppm, STEL 0.02 ppm으로 설정하고 2,4-TDI는 허용기준 대상물질로 선정하여 매우 엄격하게 관리하고 있다(MoEL, 2012). 고용노동부의 연구에서 TDIs 노출 사업장을 대상으로 공정별 2,4-TDI를 측정된 결과 TWA와 STEL 모두 도장 공정에서 2,4-TDI에 가장 많이 노출되었다(MoEL, 2005). 그러나 TDIs는 저농도라도 장기간 노출될 경우 호흡곤란, 흉부압박감, 폐기능 저하, 기관지염, 천식 등이 일어나며(Woolish et al., 1990), 눈, 코점막, 기도에도 질병이 유발될 수 있다(Littorin et al., 2007).

TDIs의 측정과 분석방법은 일반적으로 이차 아민의 유도체화 시약과 반응시켜 유도체 물질을 HPLC(High Performance Liquid Chromatography)로 분석하며(Sang & Zimerson, 1980), 작업환경중 TDIs 평가 방법으로 OSHA Method 42와 NIOSH Method 5522를 주로 사용하고 있다. 현재 우리나라의 TDIs 측정은 고용노동부고시 제2011-25호의 작업환경측정 및 정도관리규정에 의해 1-(2-pyridyl)piperazine(이하 1-2PP)가 코팅된 37 mm 유리섬유여과지를 사용한다(MOEL, 2011). 이 방법은 OSHA Method 42와 유사하다. 또 다른 TDIs 채취 방법의 하나로 NIOSH에서는 Dimethyl sulfoxide(DMSO)에 Tryptamine(TRYP)을 녹인 흡수액을 임핀저에 담아 사용하는 Method 5522 제시하였다(NIOSH, 1998). 흡수액을 사용하는 임핀저는 유도체 시약이 안정적이라는 장점으로 미스트(mist)나 에어로졸 형태의 이소

시아네이트가 주로 발생하는 스프레이 도장작업의 경우에는 임핀저를 사용한 시료채취방법을 권고하고 있다(OSHA, 1989). Bello et al.(2002)의 연구결과 스프레이 도장공정의 경우 임핀저를 사용한 시료채취방법이 1-2PP를 코팅한 유리섬유여과지보다 포집농도가 더 높았다. 그러나 지역시료채취만 가능한 임핀저의 시료채취방법은 현행 작업환경측정시 정상적인 개인노출평가로 적용하기 어렵다. 한편, 1-2PP를 코팅한 유리섬유여과지를 사용한 시료채취방법의 특징은 코팅된 유도체 시약이 불안정하고 큰 에어로졸(aerosol)이나 프리폴리머(prepolymers)의 이소시아네이트의 경우 충분히 유도체화 반응이 일어나지 못해 이소시아네이트가 과소평가 될 수 있다(Czamecki, 1992). 또한 3단 카세트 홀더의 상단 부분을 제거한 개방형 카세트 홀더는 TDIs의 발생형태가 먼지 또는 증기형태에 따라 정전기에 의해 벽면 부착 등에 의해 유실이 있을 수 있으며, 유입된 TDIs가 bottom filter에 맞고 튀겨나갈 가능성이나 벽면에 부착되는 등의 시료 손실이 단점이다(Mao et al., 2000). 따라서 주변 환경으로부터 필터를 보호하고 벽면에 부착하거나 홀더 밖으로 튕겨져나가는 공기 중 TDIs의 농도가 일정하지 못할 수 있다는 문제를 해결하기 위해 변형 2단 카세트 홀더를 이용하여 TDIs 생산공장의 공기 중 TDIs 시료를 채취하는 실험을 하였으며, 연구결과 변형 2단 카세트 홀더가 개방형 카세트 홀더 보다 공기 중 TDIs의 포집농도가 더 높았다(Mao et al., 2000). 국내 연구에서는 TDIs 생산공장이 아닌 TDIs 사용공장에서 변형 2단 카세트 홀더를 사용한 공기 중 TDIs 시료를 채취한 실험결과도 유사하였다(Park et al., 2003). 그러나 TDIs 사용공장에서 실험은 폴리우레탄 도장 공정만을 대상으로 한 측정 결과이므로 TDIs를 취급하는 다른 공정에서도 위 연구와 마찬가지로 TDIs 포집농도가 높은 결과를 보이는지 검토할 필요가 있다.

따라서 본 연구의 목적은 실험결과를 바탕으로 공정별 농도 분포와 노출 실태를 파악하고, 시료채취방법에 따른 공정별 TDIs 포집농도를 비교하여 개인노출 평가 시 적합한 시료채취방법을 제시하는 것이다.

II. 연구 방법

1. 공기 중 시료포집

공기 중 2,4-TDI와 2,6-TDI는 인천지역 소재 약기

제조공장의 스프레이 도장 공정, 건조 공정, 연마 공정과 자동차시트 제조공장의 발포 공정에서 오전과 오후로 나누어 개방형 카세트 홀더와 변형 2단 카세트 홀더, 임핀저를 사용하여 각각의 방법에 따라 66개의 지역시료를 채취하였다.

개방형 카세트 홀더와, 변형 2단 카세트 홀더에 사용되는 시료포집 여과지는 OSHA Method 42에 의하여 methylene chloride에 1-2PP를 0.2 mg/mL가 되도록 조제한 후 유리섬유여과지에 0.5mL를 도포한 뒤 건조하여 사용하였으며, 임핀저를 사용한 시료채취방법은 NIOSH Method 5522에 의하여 DMSO에 TRYP을 450 µg/mL 농도로 제조한 흡수액 20 mL을 사용하였다. 시료 채취는 오전과 오후 각각 3시간 동안 개인시료 채취기를 사용하여 포집하였고, 유량 보정기를 사용하여 펌프의 유량을 1 L/min이 되도록 보정하였다.

개방형 카세트 홀더를 이용한 측정은 3단 카세트 홀더의 상단 부분을 제거하여 여과지와 외부 공기가 직접 맞닿을 수 있도록 제작되었고. 변형 2단 카세트 홀더는 개방형 카세트 홀더의 중간 부분을 제거하고 상단 홀더의 윗면과 중간을 감싸는 여과지를 만들어 부착하여 제작하였다. 개방형 카세트 홀더와 변형 2단 카세트 홀더를 비교한 단면도는 Figure 1과 같다.

개방형 카세트 홀더와 변형 2단 카세트 홀더는 시료채취 종료 후 플라스틱 마개로 시료의 앞과 뒤를 막고 분석 전까지 냉동 보관하였으며, 임핀저를 사용한 시료는 분석 전까지 20 mL cap vial에 담아 알루미늄호일에 싸서 햇빛을 차단하였으며 분석 전까지 상온에서 보관하였다.

2. 시료 분석

개방형 카세트 홀더와 변형 2단 카세트 홀더로 포

Table 1. Operating condition of HPLC used for analysis

Descriptions	Conditions	
	Condition for open-face and modified 2-piece cassette	Condition for impinger
Detector	UV/VIS 254 nm	Fluorescence: ex 275 nm; em 320 nm
Column	Alltima, C18 5 µm particle size, 15 cm x 4.6 mm	3.9-mm ID×150mm stainless steel packed with 10-µm u-Bondapak C18
Injection volume	25 µl	25 µl
Mobile phase	0.01 M ammonium acetate in 37.5/62.5 ACN/water adjusted to pH 6.2	ACN (50%)/ 0.6% sodium acetate buffer (50%)
Flow rate	1 L/min	1 L/min

집한 시료의 분석은 자외선-가시광선 검출기(UV/VIS detector)가 장착된 HPLC(모델명, 제조사, 제조국)를 사용하였다. 이동상용매는 ACN(Acetonitrile)과 탈이온수를 37.5 : 62.5로 혼합한 것을 사용하였으며, 초산을 첨가해 pH 6.2로 맞추어 사용하였다. 임핀저로 포집한 시료의 분석은 형광 검출기(fluorescence)가 장착된 HPLC를 사용하였다. 이동상용매는 아세트산 나트륨 10.2 g을 탈이온수 1 L에 넣은 후 빙초산을 첨가해 pH 5.5를 맞춘 후 이를 ACN과 5:5로 혼합하여 사용하였다. 분석방법에 따른 기기조건은 Table 1과 같다.

3. 통계 분석

개방형 카세트 홀더와 변형 2단 카세트 홀더, 임핀저의 공정별 포집효율을 비교하기 위해 분산분석을 실시하였고, 시료채취방법에 따른 2,4-TDI와 2,6-TDI의 농도를 비교하기 위해 t-test를 실시하였다. 통계 분석은 통계 프로그램 SAS v9.2(IBM, USA)을 활용하였다.

III. 연구 결과

1. 공정에 따른 2,4-TDI, 2,6-TDI의 농도 비교

2,4-TDI 농도는 스프레이 도장 공정에서 임핀저 0.896 ppb, 변형 2단 카세트 홀더 0.341 ppb, 개방형 카세트 홀더 0.225 ppb 순으로 통계학적 유의한 차이가 있었으며(p<0.0001), 발포 공정에서 공기 중 2,4-TDI 농도는 임핀저 0.381 ppb, 변형 2단 카세트 홀더 0.266 ppb, 개방형 카세트 홀더 0.247 ppb 순으로 통계학적으로 유의한 차이가 있었다(p=0.025). 건조공정과 연

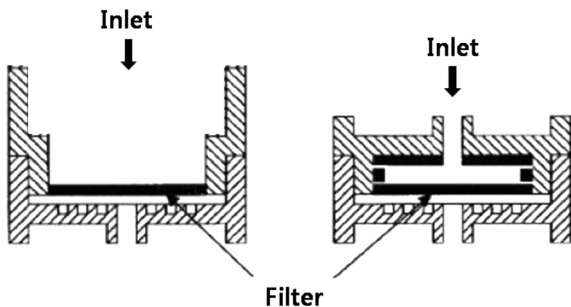


Figure 1. Cross-sections of the open-face and modified 2-piece cassette holder

마공정의 공기 중 2,4-TDI 농도는 모두 통계학적 유의한 차이를 보이지 않았다. 공기 중 2,6-TDI 농도는 모든 공정의 측정값에서 임핀저, 변형 2단 카세트 홀더, 개방형 카세트 홀더 순이었고, 스프레이 도장 공정(p<0.0001), 연마공정(p=0.023), 발포 공정(p<0.0001)로 통계학적으로 유의한 차이가 있었다(Table 2).

2,4-TDI, 2,6-TDI 모두에서 스프레이 도장 공정의 임핀저 방법이 가장 높은 농도를 보였으며, 높은 농도에서 시료채취 방법에 따른 더 큰 차이가 있었다(Figure 2).

2. 시료채취 방법에 따른 2,4-TDI, 2,6-TDI의 농도 비교
 개방형 카세트 홀더, 변형 2단 카세트 홀더, 임핀저 방법에 따른 2,4-TDI와 2,6-TDI의 농도는 통계학

적으로 유의한 차이를 보였으며 모든 측정 자료에서 2,4-TDI 보다 2,6-TDI의 농도가 높은 수준을 보였다(Table 3).

IV. 고 찰

이소시아네이트가 사용되는 산업은 현재까지 급격히 확장되고 있는 추세이며, 이로 인해 TDIs 사용량 또한 계속 증가하고 있다. 직업성 천식의 원인이 되는 TDIs는 기도 자극, 감각과 폐기능 감소 및 과민성 폐렴을 일으킨다. TDIs에 의한 천식 발병에 있어서 유도 기간은 매우 다양하다. TDIs에 의해 직업성 천식이 유발한 작업자들의 50%가 초기 노출로부터 2년 정도가 경과한 시점이었다. 전형적으로 직업성 천

Table 2. Comparison of collection concentrations of 2,4-TDI, 2,6-TDI by the process

Substances	Manufacturing types	Process	No. of samples	Mean(ppb) ± S.D.			p-value [†]
				Method 1*	Method 2	Method 3	
2,4-TDI	Musical instrument	spray painting	16	0.225 ± 0.119	0.341 ± 0.158	0.896 ± 0.566	<0.0001
		drying	16	0.110 ± 0.067	0.094 ± 0.069	0.094 ± 0.062	0.735
		grinding	18	0.180 ± 0.126	0.214 ± 0.134	0.213 ± 0.125	0.666
2,6-TDI	Car seat	foaming	16	0.247 ± 0.114	0.266 ± 0.106	0.381 ± 0.156	0.025
		spray painting	16	0.681 ± 0.257	0.989 ± 0.298	1.878 ± 0.716	<0.0001
	Musical instrument	drying	16	0.203 ± 0.123	0.282 ± 0.183	0.366 ± 0.222	0.074
		grinding	18	0.330 ± 0.187	0.397 ± 0.254	0.565 ± 0.311	0.023
Car seat	foaming	16	0.514 ± 0.197	0.678 ± 0.188	0.981 ± 0.302	<0.0001	

*method 1: sampled by open-face cassette, method 2: sampled by modified 2-piece cassette, method 3: sampled by Impinger, †p-value: calculated by ANOVA test

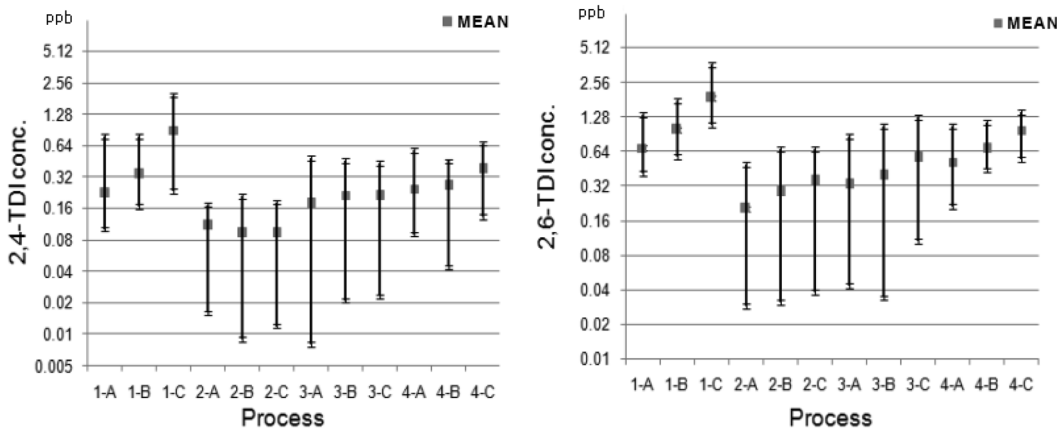


Figure 2. Comparison of TDIs concentrations by each process
 Process : 1=spray painting, 2=drying, 3=grinding, 4=foaming
 Conc. : A=Open-face cassette, B=Modified 2-piece cassette, C=impinger

Table 3. Comparing of the concentrations of 2,4-TDI, 2,6-TDI by the sampling methods.

Sampling methods	No of samples	Mean(ppb) ± S.D.		p-value [†]
		2,4-TDI	2,6-TDI	
Method 1	66	0.190 ± 0.1190	0.429 ± 0.263	<0.0001
Method 2	66	0.228 ± 0.1480	0.581 ± 0.357	<0.0001
Method 3	66	0.390 ± 0.4210	0.936 ± 0.716	<0.0001

*method 1: sampled by open-face cassette, method 2: sampled by modified 2-piece cassette, method 3: sampled by Impinger, † p-value: calculated by t-test test

식은 20 ppb 수준의 이소시아네이트에 15분간 노출된 작업자에서 유발된다(Lemiere et al., 1996). 그러나 O'Brien et al.(1979a; 1979b)이 실시한 연구에 의하면 과거에 감작된 경험이 있는 작업자들은 1 ppb 수준의 낮은 농도에서도 천식이 발병한다고 보고하였다.

TDIs에 대한 공기 중 시료채취 및 분석방법은 그동안 다양하게 제시 되었으며, 공기 중 TDIs 농도는 국소배기장치와 같은 공학적인 관리로 노출을 줄일 수 있다. 그러나 공기 중 이소시아네이트의 농도가 매우 저농도 이거나 검출되지 않는 작업장에서 직업성 천식이 발생하는 사례들이 조사되었다(Bello et al., 2007). 현재 우리나라에서 작업환경측정평가 시 TDIs 개인시료 채취방법으로 사용하는 방법은 1-2PP를 코팅한 유리섬유여과지를 사용하여 시료를 채취하며, OSHA Method 42와 유사하다(MoEL, 2011). 하지만 이 방법은 코팅된 유도체시약이 불안정하고 유도체반응이 충분히 일어나지 못해 TDIs 측정평가에서 과소평가가 될 가능성이 있다. Mao et al.(2000)은 공기 중 TDIs 채취 시 개방형 카세트 홀더의 단점을 보완하기 위해 변형 2단 카세트 홀더를 사용한 실험결과 개방형 카세트 홀더보다 포집농도가 21% 더 높은 결과로 보고하였다. 개방형 카세트 홀더보다 변형 2단 카세트 홀더의 포집농도가 더 높다는 선행 연구결과를 바탕으로 유도체시약이 안정적이고 이소시아네이트류의 포집농도가 높다고 알려진 임핀저 시료채취방법과 함께 현재 작업환경측정에서 개인노출 평가 시 주로 사용되는 개방형 카세트 홀더를 이용한 시료 채취와 개방형 카세트 홀더보다 포집농도가 높은 변형 2단 카세트 홀더를 사용하여 TDIs 발생 형태가 다른 스프레이 도장, 건조, 연마, 발포 공정에서 시료를 채집하고 그 농도를 공정별로 비교분석하였다.

세 가지 시료채취방법을 이용한 측정 결과 모든 시

료에서 2,6-TDI가 2,4-TDI 보다 많이 포집되었다. 이는 2,4-TDI보다 반응성이 큰 2,6-TDI가 공기 중으로 더 많이 증발된다(Rando et al., 1984)는 기존 연구결과와 동일하였다. 공정별 포집농도의 분포에서 스프레이 도장 공정, 발포 공정, 연마공정, 건조공정 순으로 높았다. 작업공정에 따른 이소시아네이트류 포집농도를 비교한 연구에서 타 공정에 비해 상대적으로 스프레이 도장 공정에서 이소시아네이트류 포집농도가 높았다는 연구결과와(Kang & Kim, 1999), TDIs 노출 사업장에서 2,4-TDI를 측정된 결과 스프레이 도장공장에서 2,4-TDI에 가장 많이 노출되고 있다는(MoEL, 2005) 기존 연구결과와 동일하였다. TDIs 농도로 공정별 노출실태 파악을 위해 상가 작용을 고려한 노출기준 초과 여부 평가 결과 모든 공정과 채취방법에서 노출기준을 초과하는 시료는 없었다. 현재 국내 작업환경측정기관에서 실시하는 TDIs 평가는 2,4-TDI, 2,6-TDI 각각으로 노출기준치를 적용하여 평가하고 있다. 그러나 실제 작업환경에서 이들은 혼합물로 존재하고 인체에 대한 표적장기가 호흡기로서 작업환경에 대한 평가는 상가작용을 고려하여 평가하여야한다.

스프레이 도장 공정에서 시료채취방법에 따른 TDIs 포집농도의 통계 검정 결과 2,4-TDI, 2,6-TDI 모두 임핀저, 변형 2단 카세트 홀더, 개방형 카세트 홀더 순으로 포집농도가 통계학적으로 유의하게 높았으며(p<0.0001), 2,4-TDI와 2,6-TDI 모두 변형 2단 카세트 홀더의 농도가 개방형 카세트 홀더보다 포집농도가 더 높았다. 기존의 연구에서 개방형 카세트 홀더와 변형 2단 카세트 홀더를 이용하여 TDIs 생산 공장내 도장 공정에서 TDIs를 측정하였을 때, 변형 2단 카세트 홀더가 개방형 카세트 홀더보다 포집농도가 더 높았다는 연구 결과가 보고되었다(Mao et al., 2000; Park et al., 2003). 또한, IOM(Institute of Occupational Medicine)채취기를 이용한 여과지 채취방법과 흡수액을 이용한 임핀저 방법을 사용해 자동차 스프레이 도장 공정에서 HDI(hexamethylene di-isocyanate)를 측정하였을 때, 임핀저를 사용하여 포집한 HDI 농도가 개방형 카세트 홀더를 사용하여 포집한 HDI 농도보다 높았다는 연구결과가 있었으며(Bello et al., 2002), 자동차 정비공장의 스프레이 도장 공정에서 유도체시약 1-2MP(1-(2-methoxyphenyl) piperazine)을 코팅한 여과지를 이용한 채취방법과 흡수액을 이용한 액체채취방법을 이용하여 HDI를 측정하였을 때, 임핀저

을 이용하여 포집한 HDI농도가 더 높았다는 연구 결과가 있다(Maitre et al., 1996). 본 연구결과와 선행연구 결과를 보았을 때, 스프레이 도장 공정에서 세 가지 측정방법에 따른 TDI의 포집 농도는 기존연구결과와 동일하였다. 건조공정과 연마공정의 경우 2,4-TDI는 세 가지 시료채취 방법 간에 통계학적으로 유의한 차이를 보이지 않았으며, 개방형 카세트 홀더의 농도가 가장 높거나 변형 2단 카세트 홀더의 농도 보다 더 높았다. 하지만, 2,6-TDI는 연마공정에서만 임핀저, 변형 2단 카세트 홀더, 개방형 카세트 홀더 순으로 포집농도가 통계학적으로 유의하게 높았으며 ($p=0.023$), 변형 2단 카세트 홀더의 농도가 개방형 카세트 홀더보다 포집농도가 더 높았다. 기존 선행연구에서 연마 작업을 하는 동안 발생하는 열로 인해 이소시아네이트의 배출이 증가하며, 예로 자동차 정비 공장에서 연마와 용접 작업을 하는 동안 많은 양의 열이 발생하는 동안 이소시아네이트의 배출이 많이 발생하였다(Karlsson et al., 2000). 이소시아네이트가 발생하는 형태는 가스와 입자 형태로 발생되며 이소시아네이트류를 측정하였을 때, 임핀저를 이용한 이소시아네이트의 포집농도가 더 높았다는 연구 결과가 있었다(Henriks-Eckerman et al., 2002). 또한, 다른 연구에 따르면 온도의 변화에 따라 이소시아네이트가 공기 중으로 이동한다는 것이 보고되었다(Boutin et al., 2006). 이번 연구 결과 2,6-TDI의 결과는 동일한 성향으로 선행연구와 일치하였으나 2,4-TDI는 일치하지 않았다. 발포 공정의 경우 시료채취방법에 따른 TDI의 농도의 통계 검정 결과 2,4-TDI, 2,6-TDI 모두 임핀저, 변형 2단 카세트 홀더, 개방형 카세트 홀더 순으로 포집농도가 통계학적으로 유의하게 높았으며 ($p<0.05$), 2,4-TDI와 2,6-TDI 모두 변형 2단 카세트 홀더의 농도가 개방형 카세트 홀더보다 포집농도가 더 높았다. Dahlin et al.(2008)의 연구결과 폴리우레탄의 열분해 시 TDI는 가스와 입자형태 사이에 분포를 보이고 있으며, 오랜시간 동안 공기중에 남아 있었다. TDI는 열분해 초기 가스형태 또는 매우 작은 입자 형태이나 몇분후 입자형태로 나타난다. 응집과 응축과정을 거쳐 입자의 성장이 이루어지며, 시간이 경과됨에 따라 가스 형태의 TDI는 감소했다. 위와 같은 연구결과로 건조, 연마, 발포 공정에서도 가스나 입자형태의 유도체 결합이 안정적인 임핀저가 가장 높은 농도이었다. 또한 카세트 홀더 벽면에 부

착하거나 홀더 밖으로 튕겨져 나가는 단점을 보완한 변형 2단 카세트 홀더의 포집농도가 개방형 카세트 홀더 보다 높았다. 본 연구의 결과로 스프레이 도장공정, 연마공정, 발포공정에서 TDI를 측정할 경우 유도체 시약이 안정적인 흡수액을 사용한 임핀저를 사용한 시료채취방법의 포집농도가 가장 높으나 현행 작업환경 측정 제도는 개인시료채취를 원칙으로 하고 있다. 하지만, 임핀저 시료채취방법은 DMSO 노출 위험으로 인해 NIOSH에서는 지역시료채취로 제한을 두고 있어 개인노출평가의 적용이 어렵다.

위 결과에 따라 개인노출 평가 시 개방형 카세트 홀더 보다 포집농도가 높은 변형 2단 카세트 홀더의 사용이 적절하다고 해석할 수 있다. 특히, 개방형 카세트 홀더와 변형 2단 카세트 홀더의 농도 관계에서 타공정에 비해 상대적으로 포집농도가 높은 스프레이 도장공정의 시료채취방법은 변형 2단 카세트 홀더를 사용한 채취방법이 바람직하다. 하지만, 본 연구의 대상 공정이 4개 공정만을 대상으로 하였으며, TDI 발생형태가 다른 여러 공정에서의 측정은 이루어지지 않았다. 또한 개방형 카세트 홀더와 변형 2단 카세트 홀더의 시료채취방법이 지역시료채취로 이루어졌으며, 건조 공정의 2,4-TDI의 경우 변형 2단 카세트 홀더의 포집농도가 오히려 개방형 카세트 홀더 포집농도 보다 낮다는 한계도 발생한다. 향후 TDI가 발생 하는 타공정에서 2,4 및 2,6-TDI 모두 변형 2단 카세트 홀더가 개방형 카세트 홀더 보다 포집 농도가 높다는 것을 증명한다면 움직임이 많고 다양한 오염원이 존재하는 사업장에서 변형 2단 카세트 홀더의 활용이 개인시료 채취 시 더욱 적합한 측정방법임을 뒷받침 할 것이다. 이를 위해 TDI가 발생하는 더욱 다양한 공정에서 시료채취방법에 따른 포집농도를 비교하고 향상시키는 연구가 추가적으로 필요할 것이라 생각한다.

V. 결 론

본 연구는 발생형태에 따른 공정별 TDI 시료채취 방법에 의한 포집농도를 비교 평가 하였다. 사용한 시료채취 방법은 개방형 카세트 홀더(OSHA 42), 2단 변형 카세트 홀더와 임핀저(NIOSH 5522)를 사용하여 공기 중 시료를 채취하였으며, 스프레이 도장공정, 건조공정, 연마공정, 발포 공정 4개소를 대상으로 세 가지 시료채취방법을 이용하여 포집된 시료의 농도를

비교분석한 결과는 다음과 같다.

1. 대상공정 4개소 모든 시료에서 2,6-TDI가 2,4-TDI 보다 많이 포집되었다. 공정별 노출실태 파악을 위해 혼합물의 노출기준 초과여부를 평가한 결과 모든 공정에서 노출기준을 초과하는 시료는 없었다.

2. 공정별 TDIs 포집농도 비교 결과 스프레이 도장공정의 경우 변형 2단 카세트 홀더로 포집한 2,4 및 2,6-TDI의 농도는 0.341, 0.989 ppb로 임핀저로 포집한 TDIs의 농도 0.896, 1.878 ppb의 38%와 53%이어서 개방형 카세트 홀더로 포집한 TDIs의 농도(0.225, 0.681 ppb) 25%와 36% 보다 높았다.

3. 건조공정의 경우 2,6-TDI만 변형 2단 카세트 홀더로 포집한 2,6-TDI의 농도가 0.282 ppb로 임핀저로 포집한 2,6-TDI의 농도 0.353 ppb의 80%로 개방형 카세트 홀더로 포집한 2,6-TDI의 농도(0.203 ppb) 58% 보다 높았다. 2,4-TDI의 경우 개방형 카세트 홀더로 포집한 2,4-TDI의 농도가 0.110ppb로 임핀저와 변형 2단 카세트 홀더 농도(0.094 ppb) 보다 더 높았다.

4. 연마공정의 경우 변형 2단 카세트 홀더로 포집한 2,4 및 2,6-TDI의 농도는 0.214, 0.397 ppb로 임핀저로 포집한 TDIs의 농도 0.213, 0.565 ppb의 101%와 70%이어서 개방형 카세트 홀더로 포집한 TDIs의 농도 (0.180, 0.330 ppb) 85%와 58% 보다 높았다.

5. 발포공정의 경우 변형 2단 카세트 홀더로 포집한 2,4 및 2,6-TDI의 농도는 0.266, 0.678 ppb로 임핀저로 포집한 TDIs의 농도 0.381, 0.981 ppb의 70%와 69%이어서 개방형 카세트 홀더로 포집한 TDIs의 농도(0.247, 0.514 ppb) 65%와 52% 보다 높았다.

이상의 결과로 보아 세 가지 시료채취방법 중 임핀저(NIOSH Method 5522)를 사용한 채취방법의 포집농도가 가장 높았다. 해당 시료채취방법은 공기 중 TDIs 채취 시 농도의 과소평가를 막을 수 있으나, NIOSH에서는 DMSO의 노출 위험이 있어 임핀저 채취방법을 지역시료채취로 제한을 두고 있다. 건조공정을 제외한 3개소의 공정에서 변형 2단 카세트 홀더 포집농도가 개방형 카세트 홀더 보다 높았다. 위 결과에 따라 스프레이 도장 공정, 연마공정, 발포 공정의 TDIs 개인시료 채취 시 개방형 카세트 홀더 보다 변형 2단 카세트 홀더를 사용한 시료채취가 더욱 적절한 측정방법이다. 특히, 타 공정에 비해 상대적으로 포집농도가 높은 스프레이 도장공정의 개인노출 평가 시 시료채취방법은 변형 2단 카세트 홀더를 사용한 채취방법

이 바람직하다.

참고문헌

American Conference of Governmental Industrial Hygienists(ACGIH). 2013 Threshold limit values for chemical substances and physical agents & biological exposure indices, Cincinnati, Ohio, ACGIH, 2013

Baur X, Marek W, Ammon J, Czuppon AB, Marczynski B, Raulf-Heimsoth M, Roemmelt H, Fruhmann G. Respiratory and other hazards of isocyanates. *Int Arch Occup Environ Health* 1994;66:141-152

Bello D, Sparer J, Redlich CA, Ibrahim K, Stowe MH, Liu Y. Slow curing of aliphatic polyisocyanate paints in automotive refinishing. *J Occup Environ Hyg* 2007; 4:406-411

Bello D, Streiche RP, Liu YC, Sparer J, Youngs F, Woskie SR. Field comparison of impingers and treated filters for sampling of total aliphatic isocyanates with the MAP reagent. *Am Ind Hyg Assoc J* 2002;63:790-796

Boutin M, Dufresne A, Ostiguy C, Lesage J. Determination of airborne isocyanates generated during the thermal degradation of car paint in body repair shops. *Ann Occup Hyg* 2006;50(4):385-393

Choi JK, Kim KS. Study of occupational Asthma(II). Korea occupational safety and health agency, 1999

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

Dahlin J, Spanne M, Karlsson D, Dalene M, Skarping G. Size-separated sampling and analysis of isocyanates in workplace aerosols-Part II: Aging of aerosols from thermal degradation of polyurethane. *Ann Occup Hyg* 2008;52(5):375-383

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;12:19119-6

Gang SY. Occupational asthma cases caused by inhalation of Polyurethane. *Korean J Asthma Allergy Clin Immuno Abstracts* 1978;8-9

Henriks-Eckerman ML, Välimaa J, Rosenberg C, Peltonen K, Engström K. Exposure to airborne isocyanates and other thermal degradation products at polyurethane-processing workplace. *J Environ Monit* 2002; 4:717-721

Kang HK, Kim HW. Assessment of total isocyanates by

- OSHA and NIOSH analytical methods : accuracy and precision and air borne concentrations by process. J Korean Soc Occup Environ Hyg 1999;9(2):1-18
- Karlsson D, Spanne M, Dalene M, Skarping G. Airborne thermal degradation products of polyurethane coatings in car repair shops. J Environ Monit 2000; 2:462-469
- Kim DI, Kim HR, Park HS, Park SG, Leem JH, Roh J, Kim JG, Yoon BK and Kim CW. TDI-induced Asthma and Immune Responses in TDI-exposed Workers. Korean J Asthma Allergy Clin Immunol 2005;25(4):276-283
- Kim HR, Kim CW, Hong YC, Chun HJ, Kim CN, Kim HS, Lee JN, Shin JY, Koh DH, Roh J. The Prevalence of Occupational Asthma in TDI-Exposed Workers. Korean J Occup Environ Med 2004;16 (2):191-199
- Lemière C, Cartier A, Dolovich J, Chan-Yeung M, Grammer L, Ghezzi H, L'Archevêque J, Malo JL. Outcome of specific bronchial responsiveness to occupational agent after removal from exposure. Am J Resp Crit Care Med 1996;154:329-333
- Maitre A, Leplay A, Perdrix A, Ohi G , Boïnay 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. Am Ind Hyg Assoc J 1996;57:153-160
- 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(8):570-574
- Ministry of Employment and Labor(MoEL). Exposure limits of chemical and physical factors(notice 2012-13). The Ministry of Employment and Labor, 2012
- Ministry of Employment and Labor(MoEL). Occupational environment measurement and quality control regulations(notice 2011-25). The Ministry of Employment and Labor, 2011
- Ministry of Employment and Labor(MoEL). The Enacting or Amending Occupational Exposure Limit of Chemical Substances(TDI). The Ministry of Employment and Labor, 2005
- National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH). NIOSH Manual of analytical methods (NMAM). 4th Edition, Method 5522, Cincinnati, OH, NIOSH, 1998
- National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH). NIOSH Manual of analytical methods (NMAM). 4th Edition, Method 5521, Cincinnati, OH, NIOSH, 1994
- Nordqvist Y , Nilsson U, Colmsjo A. Evaluation of denuder sampling for a mixture of three common gaseous diisocyanates. Anal Bioanal Chem 2003;375:786-791
- O'Brien IM, Harries MG, Burge PS, Pepys J. Toluene diisocyanate induced asthma I. Reactions to TDI, MDI, HDI and histamine. Clin Allergy 1979a;9:1-6
- O'Brien IM, Newman Taylor A J, Burge PS, Harries MG, Fawcett IW, Pepys J. TDI induced asthma II. Inhalation challenge tests and bronchial reactivity studies. Clin Allergy 1979b;9:7-15
- 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
- Ott MG, Diller WF, Jolly AT. Respiratory effects of toluene diisocyanate in the workplace: Crit Rev Toxicol 2003;33:1-59
- Park HS, Park JN, Kim JW, Kim SK. Clinical and immunological evaluation of isocyanate exposed workers. J Korean Med Sci 1992;7(2):122-127
- Park KC, Kim CN, Kim HS, Kim HR, Roh J. Correlation between toluene diisocyanate in air and urinary toluene diamine by air sampling methods. J Korean Soc Occup Environ Hyg 2003;13(1):82-89
- Rando RJ, Hassan M, Hammad YY. Isomeric composition of airborne TDI in the polyurethane form industry. AIHA J 1984;45:199-203
- Tsai CJ, Lin HC ,Shin TS, Chang KC , Hung IF , Deshpande CG. Measurement of 2,4-toluene diisocyanate concentrations by different samplers. J Hazard Mater 2006; B137: 1395-1401
- Woolish PF, Cralley LJ, Cralley LV. In in-plant practices for job related health hazards control. John Willey and Sons Inc, New York, 1990