

공기 중 Toluene diisocyanates 측정방법에 따른 포집농도 비교

박형성¹ · 원종욱³ · 김치년² · 노재훈^{3*}

¹기아자동차 광주공장 안전환경팀 · ²연세대학교 보건대학원 및 산업보건연구소 ·

³연세대학교 의과대학 예방의학교실 및 산업보건연구소

A Comparison of Collection Concentrations Based on Airborne Toluene Diisocyanates Measurement Methods

Hyung-Sung Park¹ · Jong-Uk Won³ · Chi-Nyon Kim² · Jaehoon Roh^{3*}

¹Safety and Environment Team, Kia motors Gwangju Plant

²Institute for Occupational Health & Graduate School of Public Health, Yonsei University

³Institute for Occupational Health & Department of Preventive Medicine, Yonsei University College of Medicine

ABSTRACT

Objectives: The aim of this study is to investigate the differences in airborne TDI concentrations based on the filter collection method and liquid collection method and to compare airborne TDIs concentrations by sampling method change when using the filter collection method in the spray-painting process.

Methods: For the sample measurement, the filter collection method(OSHA#42) and liquid collection method(NIOSH#5522) were used; for the sampling method, the full-period single sampling and full-period consecutive sampling methods were used. The samples were collected in spray-painting and drying process locations.

Results: In all samples collected from 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 the consecutive sampling method were higher than the concentrations of 2,4-TDI and 2,6-TDI collected by the single sampling method for both the filter collection method and liquid collection method used in the spray-painting process. These differences were statistically significant.

Conclusions: When TDI collection concentrations based on the sample measurement methods were compared, the concentration of 2,4-TDI and 2,6-TDI collected through the liquid collection method were higher than the concentrations 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 with the two measurement methods.

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

I. 서 론

Toluene diisocyanates(TDIs)는 2,4-TDI와 2,6-TDI의 두 가지 이성질체가 존재하는 화학물질로서 접착제, 도장제, 광택제, 단열제 등에 사용되는 폴리우레탄의 한 구성성분으로 쓰인다. TDIs를 포함한 이소시아네

이트류의 물질은 폴리우레탄, 가구, 고무합성, 스프레이 도장공장 등에서 많이 쓰이며(Nordqvist et al., 2003), 그 중 TDIs는 코팅, 탄성 중합체를 제조하는데 가장 많이 사용되는 물질 중의 하나로서 이소시아네이트 산업의 90%를 차지하고 있다.

TDIs의 노출이 인체에 미치는 영향은 폐기능 감

*Corresponding author: Jaehoon Roh, Tel: 02-2228-1905, E-mail: jhroh@yuhs.ac
Institute for Occupational Health, Yonsei University College of Medicine, Seoul, Korea.
50 Yonsei-ro, Seodaemun-gu, Seoul 120-749, Korea

Received: December 4, 2013, Revised: December 20, 2013, Accepted: December 23, 2013

소, 과민성 폐렴, 직업성 천식이 있으며 저농도에 노출될 경우에도 눈, 코점막, 기도에 질병을 일으킬 수 있다(Littorin et al., 2007). TDIs를 비롯한 이소시아네이트류의 물질은 직업성 천식의 가장 흔한 원인물질로 알려져 있으며 이소시아네이트에 노출되는 근로자 중 5~10%는 직업성천식이 발생된다고 보고되었다(Baur et al., 1994; Bernstein, 1996). 국내에서도 TDIs는 직업성 천식의 대표적인 원인물질이며, 기존 연구에서 TDIs에 의한 직업성 천식의 유병률은 0.58~21.6%이었다(Park et al., 1992; Kim et al., 2004; Kim et al., 2005).

TDIs는 국립독성프로그램(National Toxicology Program, NTP)에서 Group B로 지정하고(NTP, 2005), 국제암연구기관(International Agency for Research on Cancer, IARC)에서는 Group 2B로 지정하여 인체발암가능물질로 분류하여 관리하고 있다(IARC, 1999).

국내외 TDIs 노출기준을 살펴보면 미국 산업안전보건청(Occupational Safety and Health Administration, OSHA)의 허용기준(Permissible Exposure Limit, PEL)은 2,4-TDI가 C0.02 ppm으로 규제되고 있으며, 2,6-TDI에 대한 허용기준은 없다. 미국정부산업위생전문가협회(American Conference of Governmental Industrial Hygienists, ACGIH)는 8시간 시간가중평균(Time Weighted Average, TWA)을 2,4-TDI와 2,6-TDI를 각각 또는 혼합물로서 0.005 ppm 그리고 단시간노출기준(Short Term Exposure Limit, STEL)은 0.02 ppm으로 권고하고 있다(ACGIH, 2013). 우리나라의 노출기준은 8시간 시간가중평균치로 0.005 ppm, 단시간 허용기준은 0.02 ppm으로 설정하고 2,4-TDI는 허용기준 제정물질로서 매우 엄격한 노출기준을 적용하여 관리하고 있다(MoEL, 2013).

TDIs 노출 농도가 높은 도장공정의 근로자들은 TDIs 노출에 의한 직업성질환 발생률이 높아질 수 있으므로 작업환경관리에 특별한 주의를 기울여야 한다. TDIs 시료채취는 주로 유도체 물질을 사용하여 포집하는 방법을 사용한다. 여러 가지 2차 아민류의 시약을 유도체화 물질로 사용하여 TDIs를 포집한 뒤 고성능액체크로마토그래피(High Performance Liquid Chromatography, HPLC)를 사용하여 분석하는 방법이 일반적이다(Sango & Zimerson, 1980). 현재까지 2,4-TDI, 2,6-TDI를 모두 측정할 수 있는 것으로 알려진 측정방법에는 OSHA

Method 42(OSHA, 1989), 미국 국립산업안전보건연구원(National Institute for Occupational Safety and Health, NIOSH) Method 5521(NIOSH, 1994), NIOSH Method 5522(NIOSH, 1998), Methods for the Determination of Hazardous Substances(MDHS) 25(HSE, 1999)등이 있다. 이들 방법 모두 1-2PP(1-(2-pyridyl)piperazine), 1-2MP(1-(2-methoxyphenyl)-piperazine in toluene)등과 같은 2차 아민류를 유도체시약으로 사용하는 방법이다. 현재 우리나라의 TDIs 측정은 고용노동부고시 제2013-38호의 작업환경측정 및 정도관리규정에 의해 1-2PP(1-(2-pyridyl)piperazine)가 코팅된 37 mm 유리섬유여과지를 사용하는 필터포집방법이다. 이 방법은 OSHA Method 42와 유사한 방법으로 코팅된 유도체 시약이 불안정하고 큰 Aerosol이나 Prepolymers의 이소시아네이트의 경우 충분히 유도체화 반응이 일어나지 못해 측정평가가 과소평가 될 수 있다는 단점이 있다(Czamecki, 1992). 또 다른 TDIs 측정방법의 하나로 흡수액을 사용하는 액체포집법이 있으며, 스프레이도장공정의 경우 임핀저를 사용하는 액체포집법이 더 효율적이라는 연구결과가 발표되었다(Bello et al., 2002). NIOSH에서는 이소시아네이트류의 측정방법으로 Dimerhyl sulfoxide(DMSO)를 흡수액으로 사용하는 액체포집법을 제시하였다(NIOSH, 1998). 이 방법은 DMSO에 Tryptamine을 녹인 흡수액을 사용하며, 유도체 시약이 안정적이라는 장점이 있다. 하지만 임핀저를 이용한 액체포집법은 개인시로 측정에 있어 제한점이 있고, 이는 작업환경측정평가에 적극 활용하기엔 어려움이 있다. 이러한 단점에도 불구하고, 상대적으로 TDIs 노출이 많은 스프레이 도장공정에서 높은 TDIs 포집효율을 나타내는 액체포집법을 배제할 수만은 없다.

따라서 본 연구에서는 스프레이도장공정의 TDIs 측정에 있어 필터포집방법과 액체포집방법을 이용하여 두 측정방법에 따른 포집농도를 비교하고, 필터포집방법 사용 시 발생하는 유도체시약의 불안정성을 감소시키는 방안으로 시료채취형태를 달리하여 채취한 후 시료의 농도를 비교평가 하였다. 본 연구의 결과를 바탕으로 실제 스프레이도장공정에서 액체포집법과 필터포집법을 사용하였을 때 측정방법간의 농도 차이를 알아보고, 시료채취형태의 변화가 필터포집방법의 단점을 보완하는 하나의 방법이 될 수 있는지를 파악하고자 하였다.

II. 연구대상 및 방법

1. 연구대상

연구대상은 작업환경평가를 위해 실시한 작업환경 측정결과서를 토대로 인천지역내의 사업장 중에서 TDIs가 발생하는 가구제조공장과 약기제조공장을 선정하였다. 선정된 사업장 중 스프레이 도장공정과 비도장공정이 구분되어 있는 사업장을 연구대상으로 최종 선정하였다.

2. 연구방법

1) 시료채취 및 분석

(1) 필터포집방법

필터포집방법은 OSHA Method 42에서 제시하고 있는 측정 및 분석방법을 사용하였다. 시료포집매체는 유도체시약을 코팅한 37 mm 유리섬유 여과지를 사용하였다. 유도체시약은 디클로로메탄에 1-2PP(1-2-pyridyl)piperazine)를 0.2 mg/mL농도로 혼합한 것을 사용하였으며, 각 여과지에 0.5 mL를 도포한 뒤 건조시켜 사용하였다. 시료채취는 개인시료채취 펌프(Model Escort Elf, MSA, USA)를 사용하였으며, 포집유량은 1 L/min으로 하였다.

시료채취에 사용한 유리섬유여과지는 제조당시부터 분석 전까지 알루미늄호일에 싸서 햇빛을 차단하였으며, 시료채취 전·후에는 냉장 보관하였다. 포집된 시료의 분석은 자외선-가시광선검출기(UV/VIS)가 장착된 HPLC를 사용하였다. 이동상용매는 Acetonitrile (ACN)과 탈이온수를 37.5 : 62.5로 혼합한 것을 사용하였으며, 초산을 첨가해 pH 6.2로 맞추어 사용하였

다. 표준용액은 상업적으로 판매되고 있는 SUPELCO 제품(Bellefonte, PA)을 구매하여 ACN에 희석하여 사용하였다(Table 1).

(2) 액체포집방법(임핀저법)

액체포집방법은 NIOSH Method 5522에서 제시하고 있는 측정 및 분석방법을 사용하였다. 시료포집매체는 DMSO에 Tryptamine을 450 µg/mL농도로 제조한 흡수액 20 mL을 사용하였다. 시료채취는 개인시료채취 펌프(Model Escort Elf, MSA, USA)를 사용하였으며, 포집유량은 1 L/min으로 하였다. 시료채취에 사용한 흡수액은 제조시부터 분석전까지 20 mL cap vial에 담은 뒤, 알루미늄호일에 싸서 햇빛을 차단하였으며, 시료채취 전·후에는 상온 보관하였다. 시료의 분석은 형광 검출기가 장착된 HPLC를 사용하였다. 이동상용매는 아세트산나트륨 10.2 g을 탈이온수 1 L에 녹인 후 빙초산을 첨가해 pH 5.5를 맞춘 뒤 이를 ACN과 5:5로 혼합하여 사용하였다. 분석에 사용한 표준용액은 NIOSH Method 5522에서 제시한 표준물질 합성방법을 이용하여 제조한 뒤 ACN에 희석하여 사용하였다(Table 1).

2) 시료채취형태 및 조건

시료채취는 가구공장과 약기제조공장에서 5일간에 걸쳐 16회 측정하였으며, 시료채취 위치는 스프레이 도장공정과 건조공정(비도장)으로 구분하여 TDIs가 발생하는 작업장소와 가장 근접한 곳에서 지역시료를 채취하였다. 모든 시료채취는 필터포집방법과 액체포집방법을 사용하여 동일한 장소에서 동시에 측

Table 1. Operating conditions of HPLC used for filter method(OSHA Method 42, NIOSH Method 5522)

Parameters	Analytical conditions	
	OSHA Method 42	NIOSH Method 5522
Instrument	HPLC(High performance liquid chromatography)	HPLC(High performance liquid chromatography)
Detector	UV/VIS 254 nm	Fluorescence: ex 275 nm; em 320 nm
Column	Alltima, C18 5 µm particle size, 15cm x 4.6 mm	3.9-mm ID×150 mm atainless 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

Table 2. Comparison of TDIs concentrations by the sampling methods in the spray painting process

(Unit : ppb)

TDIs Derivatives	Process	N	Filter collection method		Liquid collection method	p-Value
			Mean±S.D.*		Mean±S.D.	
2,4-TDI	Spray	80	0.463±0.191		0.660±0.253	<0.0001
	Dry	80	0.034±0.033		0.037±0.031	0.1988
2,6-TDI	Spray	80	0.726±0.198		1.046±0.250	<0.0001
	Dry	80	0.068±0.052		0.061±0.044	0.1027

*Mean±S.D., Arithmetic mean±standard deviation; p-Value by paired t-test; statistically significant at p<0.05

정하였다. 시료채취형태는 하나의 시료포집매체를 사용하는 작업시간 1회 시료채취방법(Full-period, single sample)과 등간격으로 시료포집매체를 교환하는 작업 시간 연속 시료채취(Full-period, consecutive samples) 방법을 사용하였다. 시료채취 시간은 작업시간 1회 시료채취방법을 이용하였을 때에는 유량 1 L/min으로 240분간 채취하였고, 작업시간 연속 시료채취방법을 이용하였을 때에는 유량 1 L/min으로 60분마다 시료포집매체를 교환해주며 총 240분간 채취하였다.

3) 통계학적 분석방법

측정결과 자료의 분포를 알아보기 위하여 표본수가 적을 때 일반적으로 사용하는 Shapiro & Wilk 검정기법을 사용하였다. 자료 분석은 SAS(Ver 9.2, Institute Inc., Cary, NC, USA) 통계 프로그램을 사용하였다. 측정방법에 따른 TDIs 포집농도의 차이와 시료채취형태에 따른 TDIs 포집농도의 차이를 검정하

기 위하여 t-검정(Paired t-test)을 실시하였다. p<0.05인 경우 통계적으로 유의한 것으로 판정하였다.

III. 연구결과

1. 시료채취방법에 따른 TDIs 포집농도 비교

공정별로 나누어 차이를 확인한 결과 도장공정에서 액체포집방법을 이용하여 채취한 TDIs 농도가 필터포집방법을 이용하여 채취한 농도보다 통계적으로 유의하게 높았다. 건조공정에서는 액체포집방법과 필터포집방법에 따른 TDIs 포집농도의 차이는 통계적으로 유의하지 않았다(Table 2).

2. 시료채취형태에 따른 공기중 TDIs 농도 비교

필터포집방법과 액체포집방법으로 스프레이도장공정과 건조공정에서 채취한 TDIs 포집농도는 Table 3과 같다. 채취한 모든 시료에서 2,6-TDI가 2,4-TDI

Table 3. Comparison of airborne TDIs concentrations by the processes and sampling types

(Unit : ppb)

Process	TDIs Derivatives	N	Filter collection method			Liquid collection method		
			Single Sample*	Consecutive Samples†	p-Value	Single Sample	Consecutive Samples	p-Value
			Mean±S.D.‡	Mean±S.D.		Mean±S.D.	Mean±S.D.	
Spray	2,4 - TDI	16	0.373±0.141	0.485±0.172	<0.0001	0.644±0.192	0.671±0.188	0.0250
	2,6 - TDI	16	0.616±0.141	0.754±0.146	<0.0001	1.023±0.164	1.053±0.153	0.0130
Dry	2,4 - TDI	16	0.024±0.016	0.037±0.017	<0.0001	0.032±0.018	0.039±0.017	0.0075
	2,6 - TDI	16	0.048±0.023	0.073±0.029	<0.0001	0.055±0.023	0.063±0.020	0.0198
Total	2,4 - TDI	32	0.198±0.203	0.261±0.258	<0.0001	0.338±0.339	0.355±0.347	0.0063
	2,6 - TDI	32	0.332±0.306	0.413±0.361	<0.0001	0.539±0.505	0.558±0.514	0.0027

*: Full-period, single sample(240min);

†: Full-period, consecutive samples(4sets, 240min);

‡: Mean±S.D., Arithmetic mean±standard deviation; p-Value by paired t-test; Statistically significant at p<0.05

보다 많이 검출되었다. 필터포집방법을 이용하여 채취한 모든 시료에서 연속 채취한 시료의 농도가 1회 채취한 시료의 농도보다 높았다. 액체포집방법을 이용한 시료는 일부시료를 제외하고 연속 채취한 시료의 농도가 1회 채취한 시료의 농도보다 높았다.

시료채취형태에 따른 TDIs 포집농도를 비교한 결과 두 가지 포집방법 모두 연속시료 채취한 시료의 농도가 통계적으로 유의하게 높았다. 공정에 따라 분류 하였을 때 스프레이도장공정에서 필터포집방법과 액체포집방법 모두 연속시료 채취한 시료의 농도가 통계적으로 유의하게 높았으며, 건조공정 또한 필터포집방법과 액체포집방법 모두 연속시료 채취한 시료의 농도가 통계적으로 유의하게 높았다.

IV. 고 찰

TDIs를 비롯한 이소시아네이트류의 물질은 직업성 천식의 대표적인 원인물질이며, TDIs 노출이 높은 스프레이 도장공정의 근로자들은 특히 직업성 천식의 발생률이 높아질 수 있다. 우리나라에서 TDIs 측정에 사용하는 방법은 고용노동부고시 제2013-38호의 작업환경측정 및 정도관리규정에 의해 1-2PP를 코팅한 필터를 사용하는 필터포집방법을 이용하고 있다.

본 연구에서는 스프레이 도장공정에서 측정방법에 따른 TDIs 포집농도를 비교하기 위해 필터포집방법과 액체포집방법을 이용하여 시료를 채취한 뒤, 그 농도를 비교분석하였으며, 시료채취형태에 변화를 주어 필터포집방법 사용 시 발생하는 단점을 보완하고자 하였다.

연구 대상 사업장은 가구제조공장과 약기제조공장이며, 시료채취위치는 스프레이도장공정과 건조공정이다. 사용한 시료포집매체는 1-2PP를 코팅한 37 mm 유리섬유여과지와 DMSO에 TRYP를 녹인 흡수액이며, 시료채취형태는 작업시간 1회 시료채취방법(240분)과 작업시간 연속시료 채취방법(60분/4회)을 이용하였다.

필터포집법과 액체포집법을 이용해 채취한 시료의 포집농도성향을 살펴보면 2,6-TDI가 2,4-TDI보다 많이 포집되었다. 이는 2,4-TDI보다 반응성이 큰 2,6-TDI가 공기중으로 더 많이 증발된다(Rando et al., 1984)는 기

존 연구결과와 동일하였다.

작업공정에 따른 이소시아네이트류 포집농도를 비교한 연구에서 타 공정에 비해 상대적으로 스프레이 도장공정에서 이소시아네이트류 포집농도가 높았다는 연구 결과와(Kang & Kim, 1999), 스프레이 도장공정에서 TDIs가 많이 발생된다는 선행 연구결과를 바탕으로 본 연구에서는 스프레이 도장공정에서 이소시아네이트류의 포집효율이 높다고 알려진 액체포집방법과 현재 TDIs 포집에 주로 사용되는 필터포집방법을 이용하여 시료를 채취하고 그 농도를 비교분석 하였다. 필터포집방법으로 OSHA Method 42, 액체포집방법으로 NIOSH Method 5522을 사용하였다. 연구결과 스프레이 도장공정에서 액체포집방법을 이용한 시료의 포집농도가 필터포집방법을 이용한 시료의 포집농도보다 높았으며, 건조공정에서는 두 방법에 따른 포집농도의 차이를 보이지 않았다. 통계검증결과 스프레이 도장공정에서 2,4-TDI($p < 0.0001$), 2,6-TDI($p < 0.0001$) 모두 액체포집방법이 필터포집방법보다 포집농도가 높았으며 통계적으로 유의하였다. 건조공정에서는 2,4-TDI ($p = 0.1988$), 2,6-TDI($p = 0.1027$) 모두 액체포집방법과 필터포집방법에 따른 포집농도의 차이가 통계적으로 유의하지 않았다. 이와 같은 연구의 결과는 이소시아네이트류의 측정에 있어 필터포집방법과 액체포집방법의 포집농도를 비교한 기존 연구 결과와 동일한 성향을 보였다. 기존의 연구에서 Institute of Occupational Medicine(IOM) 샘플러를 이용한 필터포집방법과 흡수액을 이용한 액체포집방법을 사용해 자동차 스프레이도장공정에서 HDI를 측정하였을 때, 액체포집방법을 사용하여 포집한 HDI농도가 필터포집방법을 사용하여 포집한 HDI농도보다 높았다는 연구결과가 있었으며(Bello et al., 2002), 자동차 정비공장의 스프레이 도장공정에서 유도체 시약 1-2MP(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 et al., 1996). 본 연구결과와 선행연구 결과를 보았을 때, 스프레이 도장공정에서 이소시아네이트류를 측정할 경우 액체포집방법이 필터포집방법보다 더 높은 TDI 포집농도를 보인다고 해석할 수 있다. 그러나 연구결과 필터포집방법보다 액체포집방법을 사용하였을 때, 스프레이 도장공정에서 높

은 TDI스포집농도를 보였지만, 시료채취장소를 스프레이도장공정과 건조공정으로만 구분하였고, 건조공정에서는 TDI스 발생량이 너무 미량이었기 때문에 공정에 따른 포집농도의 차이를 설명하기에는 한계가 있다는 제한점이 발생한다.

본 연구에서는 필터포집방법의 단점을 보완하는 방법으로 시료채취형태에 따른 TDI스 포집농도를 알아보 고자 하였다. 시료채취형태는 작업시간 1회 시료채취 방법과 작업시간 연속 시료채취방법을 이용하였다. 연구결과 필터포집방법을 사용하였을 때, 스프레이 도장 공정에서 2,4-TDI($p<0.0001$), 2,6-TDI($p<0.0001$) 모두 연속시료채취 방법으로 측정 한 농도 값이 높았으며, 통계적으로 유의하였다. 건조공정에서도 2,4-TDI($p<0.0001$), 2,6-TDI($p<0.0001$) 모두 연속시료채취 방법으로 측정 한 농도 값이 높았으며, 통계적으로 유의하였다. 액체 포집방법을 사용하였을 경우, 스프레이 도장공정에서 2,4-TDI($p=0.0250$), 2,6-TDI($p=0.0130$) 모두 연속시료 채취 방법으로 측정 한 농도 값이 높았으며, 통계적으로 유의하였다. 건조공정에서도 2,4-TDI($p=0.0075$), 2,6-TDI($p=0.0198$) 모두 연속시료채취 방법으로 측정 한 농도 값이 높았으며, 통계적으로 유의하였다. 시료 채취형태에 따른 TDI스 포집농도의 차이는 액체포집방법보다 필터포집방법을 사용하였을 때 더 크게 나타났다. 기존 연구에서 액체포집방법을 사용할 때 유도체 시약이 안정하다는 연구결과가 있었으며(Czamecki, 1992), 본 연구에서 액체포집방법이 필터포집방법에 비해 시료채취형태에 따른 TDI스 포집농도의 차이가 낮 게 나타난 것은 필터포집방법 보다 유도체시약이 안정 하기 때문이라고 생각할 수 있다. 이와 같은 본 연구의 결과는 시료채취형태를 달리하여 이소시아네이트류의 포집농도를 비교한 기존 연구들과 동일한 경향을 보였다. 기존연구에서 우레탄공장의 TDI스를 측정 한 뒤 시간 가중 평균 농도 값으로 비교 하였을 때, 1분간 포집 한 TDI스 농도가 15분간 포집한 TDI스 농도보다 높았다는 연구결과가 있었으며(Tsai et al., 2006), 챔버에서 1회 시료채취와 연속시료채취 방법을 이용하여 포집 한 TDI스 농도를 비교한 결과 2,4-TDI($p<0.001$), 2,6-TDI($p<0.002$) 모두 연속시료채취방법을 이용한 시료에서 높은 TDI스 포집 농도를 보였다는 연구결과가 있다(Christian et al., 2008).

본 연구에서는 스프레이 도장공정에서 액체포집방

법이 필터포집방법보다 높은 TDI스 포집농도를 보인다는 점을 확인할 수 있었으며, 시료채취형태 변화를 통하여 필터포집방법의 단점을 보완할 수 있다는 점을 확인한 것에 의의가 있다. 본 연구에서 시료채취 형태에 따른 TDI스 포집농도의 변화가 통계적으로 유의하게 나타났으나 농도변화의 일반적 성향을 증명하기에는 시료 채취 회수가 다소 부족하였다는 제한점이 있다. 향후 다수의 시료채취 및 농도비교를 통해 스프레이 도장공정에서 필터포집방법보다 액체포집방법을 사용하였을 때 TDI스 포집농도가 높다는 것과 필터포집방법 사용 시 연속시료채취방법이 효율적이 방법임을 증명하는 연구가 추가적으로 필요하며, 이를 위해 TDI스가 발생하는 좀 더 다양한 공정에서 필터포집방법과 액체포집방법에 따른 포집농도를 비교하는 연구가 필요할 것이라 생각한다.

V. 결 론

본 연구는 TDI스 측정방법과 시료채취형태에 따른 포집농도를 비교하고자 하였다. 사용한 측정방법은 필터포집방법 액체포집방법이며, 시료채취형태는 작업시간 1회 시료채취방법과 작업시간 연속시료채취 방법이다. 2가지 측정방법과 2가지 시료채취형태를 이용하여 채취한 시료의 농도를 비교분석한 본 연구의 결과는 다음과 같다.

1. 필터포집방법과 액체포집방법에 따른 TDI스 포집농도를 비교하였을 때, 스프레이 도장공정에서는 액체포집방법을 이용하여 채취한 시료의 농도가 필터포집방법으로 채취한 시료의 농도보다 통계적으로 유의하게 높았으며 건조공정에서는 두 측정방법에 따른 농도 차이가 없었다.

2. 작업시간 1회 시료채취방법과 작업시간 연속시료 채취방법을 이용하여 포집한 TDI스 농도를 비교하였을 때 필터포집방법과 액체포집방법 모두 연속시료 채취방법으로 포집한 TDI스의 농도값이 통계적으로 유의하게 높았다.

그러므로 TDI스를 필터포집방법으로 채취 할 경우 시료채취형태를 연속 시료채취방법을 사용하는 것이

효율적인 시료채취방법이라 사료된다. 또한, 스프레이 도장공정에서 필터포집방법에 비해 액체포집방법이 높은 포집농도를 보임에 따라 스프레이 도장공정과 TDIs가 발생하는 좀 더 다양한 공정에서 두 측정방법에 따른 TDIs 포집농도를 비교하는 연구가 추가적으로 필요하다고 생각한다.

References

- ACGIH. 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, 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. *J Occup Environ Hyg* 2002;63:790-796
- Bernstein JA. An overview of diisocyanate-occupational asthma. *J Toxicol* 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. *Int J Hyg Environ Health* 2008;211:458-462
- Czamecki B. Polyisocyanate aerosol sampling using coated-filter vs. impinger collection system. Poster presented at AIHCEs, 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. *J Occup Environ Hyg* 1996; 57:153-160
- HSE. Methods for the determination of hazardous substances #25/3 organic isocyanates in air (MDHS 25/3). HSE, 1999
- IARC. Monographs on the evaluation of carcinogenic risk of chemicals to humans; Some chemicals used in plastics and elastomers. IARC 1999; 71: 865
- Kim DI, Kim HR, Park HS, Park SG, Lim JH, Roh JH, Kim JG, Yoon BK, Kim CW. TDI-induced Asthma and Immune Responses in TDI-exposed Workers. *Korean J Allergy Clin Immunol* 2005;25(4):75-85
- Kang HK, Kim HU. Assessment of total isocyanates by OSHA and NIOSH analytical methods: accuracy and precision and airborne concentrations by process. *Korean Ind Hyg Assoc J* 1999;9(2):1-18
- Kim HR, Kim CW, Hong YC, Chun HJ, Kim CN, Kim HS, Lee JN, Shin JY, Koh DH, Roh JH. The Prevalence of Occupational Asthma in TDI-Exposed Workers. *Korean J Occup Environ Med* 2004;16(2):191-199
- Littorin M, Axmon A, Broberg K, Sennbro CJ, Tinnerberg H. Eye and airway symptoms in low occupational exposure to toluene diisocyanate. *Scand J Work Environ Health* 2007;33(4):280-285
- MoEL. Exposure limits for chemical substances and physical Agents(MoELPublic Notice No. 2013-38); 2013
- NIOSH. NIOSH Manual of analytical methods(NMAM). 4th Edition, Method 5521, Cincinnati, OH, NIOSH; 1994
- NIOSH. NIOSH Manual of analytical methods(NMAM). 4th Edition, Method 5522, Cincinnati, OH, NIOSH; 1998
- 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. *Anal Bioanal Chem* 2003;375:786-791
- OSHA. Code of federal regulations. part 1910, 1000, table z-1 Limits for air Contaminants; 1996
- OSHA. Diisocyanate analytical methods. Method 42, OSHA; 1989
- 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
- Rando RJ, Hassan M, Hammad YY. Isomeric composition of airborne TDI in the polyurethane form industry. *J Occup Environ Hyg* 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. *J Liq Chromatogr* 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. *J Hazard Mater* 2006;137:1395-1401