

일부 그라비아 인쇄업 근로자의 혼합 유기용제 노출농도

대한산업보건협회 산업보건연구소

최호춘 · 김강윤 · 안선희 · 정규철

— Abstract —

Exposures of Organic Solvent Mixtures to Rotogravure Printing Workers.

Ho-Chun Choi · Kangyoon Kim · Sun-Hee An · Kyou-Chull Chung

Institute of Occupational Health, Korean Industrial Health Association, Seoul, Korea

The purpose of this study was to evaluate concentrations of organic solvent mixtures in air of rotogravure printing workplaces. Qualitative and quantitative analysis of organic solvents contained in the gravure inks used at rotogravure factories had been done.

The results obtained were as follows:

1. The gravure inks mainly consist of toluene, methyl ethyl ketone(MEK), and ethyl acetate(EA), and traces of isopropyl alcohol(IPA), xylene, 2-butanol, cyclohexane, cellosolve etc were also contained in them.
2. Thinner used as a diluent consist of toluene, MEK, and EA.
3. Geometric mean concentration of toluene in ambient air were 23.81 ppm at gravure printing of packing material, 42.10 ppm at gravure printing of wallpaper, 16.95 ppm at gravure printing of plastic bottle for beverage and 4.31 ppm at gravure printing of plywood printing or floor covering. Concentrations of toluene in ambient air showed statistically significant difference between types of printing.
4. Concentrations of MEK in ambient air were 12.43 ppm at gravure printing of packing material, 5.47 ppm at gravure printing of wallpaper, 16.78 ppm at gravure printing of plastic bottle for beverage and 16.44 ppm at gravure printing of plywood printing or floor covering. MEK concentrations in ambient air showed no significant difference.
5. Concentrations of EA were 14.30 ppm at gravure printing of packing material, 1.92 ppm at gravure printing of wallpaper and 21.12 ppm at gravure printing of plywood printing or floor covering. EA concentrations in ambient air shown significant difference.
6. Percentage of the workplaces where the ambient air concentration of organic solvent mixtures exceeded the Korean Permissible Exposure Level(KPEL) amounted to 18.03%.
7. Toluene concentrations in ambient air of rotogravure printing workplaces ranged from 0.69 to 156.02 ppm and urinary hippuric acid excretion ranged from 0.10 to 1.32 g / %.

이 논문은 1996년 작업환경측정기술협의회의 지원으로 연구되었음.

I. 서 론

오늘날 산업·문화의 발달과정에서 인쇄는 우리에게 매우 밀접하고 유용한 도구로써 이용되고 있다. 그라비아 인쇄에 사용되는 피인쇄물체는 종이, 셀로판, 염화비닐, 폴리에틸렌, 금속박 등 다양하며, 사진기술의 발달 및 회화의 재현성이 높은 장점때문에 출판, 잡지, 연포장공업 등 여러 분야에서 사용되고 있으며 인쇄업의 1/3 이상을 차지하고 있다(신재성, 1993).

그라비아 인쇄방식은 오목(凹)판에 의한 제판인쇄로 잉크를 원지나 피인쇄물체에 찍어 전이시키는 방식으로 인쇄용 잉크의 주원료로는 착색료, 첨가제, 전색제, 용기용제 등을 사용하게 된다. 사용되는 잉크의 40-80%는 혼합 유기용제이며, 각 사업장마다 용도에 맞는 잉크액을 제조·사용하기 위하여 희석제를 사용하며, 세척제로도 유기용제가 사용되어 근로자들이 고농도의 혼합 유기용제에 노출되는 사업장 중의 하나이다. 또 그라비아 인쇄는 잉크층의 두께가 12-15 μ 로 일반 옴셋(5-7 μ)보다 잉크층이 두꺼워(안병렬, 1982) 근로자들의 유기용제에 대한 노출이 많다.

그라비아 인쇄 사업장에서 사용되고 있는 유기용제의 종류는 매우 다양한 것으로 보고되고 있다. 그라비아 인쇄에 사용된 유기용제의 성분 중 초기에는 벤젠과 같은 유독한 물질이 사용되었던 것으로 보여진다(Greenburg et al., 1939). 신재성(1993)은 그라비아 잉크에 사용되는 유기용제의 종류가 크실렌(xylene), 노말헥산(n-hexane), 노말헵탄(n-heptane), 메탄올(methanol), 에탄올(ethanol), n-부틸알콜(n-butyl alcohol), 아세톤(acetone), 시클로헥사논(cyclohexanone), 메틸아세테이트(methyl acetate), 에틸아세테이트(ethyl acetate), 부틸아세테이트(butyl acetate), 메틸셀로솔브아세테이트(methyl cellosolve acetate) 등 많은 성분을 포함하고 있다고 하였다.

그라비아 인쇄 사업장은 대부분 사업장 규모가 작고 작업환경이 열악하여 산업보건분야에서 톨루엔에 관한 연구 대상이 되어 왔다(박은미 등, 1987; 한국산

업안전공단a, b, 1991). 그러나 작업환경중 톨루엔에 관한 연구만이 집중적으로 이루어졌을 뿐 그라비아 인쇄 사업장에서 근로자에게 노출될 가능성이 있는 성분에 대한 고찰이나 혼합 유기용제에 대한 노출정도에 대한 평가는 미비한 실정이다. 외국의 경우도 많은 연구가 이루어져 있지만 톨루엔에 관한 보고가 대부분이다(Ovrum et al., 1978; De Rosa et al., 1985; Nise & Øbaek, 1988; Svensson et al., 1992; Abbate et al., 1993; Murata et al., 1993; Monster et al., 1993; Araki et al., 1994). 그러나 그라비아 인쇄 사업장에서 주로 사용되고 있는 유기용제는 톨루엔 단일 물질만이 아니라 여러가지 혼합 유기용제가 사용되고 있어 근로자에게 노출될 가능성이 있는 작업장의 농도는 혼합 유기용제에 대한 상가작용을 고려한 평가여야 한다.

본 연구에서는 그라비아 인쇄에서 사용되는 잉크 및 희석제의 유기용제 성분을 가스크로마토그래프-질량분석기(gas chromatograph/mass selective detector, GC/MSD)로 확인하여 근래에 그라비아 인쇄에 사용되고 있는 유기용제의 성분을 파악하고자 하였다. 주로 노출되고 있는 유기용제는 가스크로마토그래프(gas chromatograph, GC)를 이용하여 그라비아 인쇄에 사용되는 피인쇄물체에 따른 제품용도별 성분 및 농도차이를 알고자 하였으며, 작업환경농도는 혼합 유기용제 노출에 따른 상가작용을 고려하여 평가하였다. 그리고 근로자에게 가장 많이 노출되고 있는 기중 톨루엔은 톨루엔의 주요 대사산물인 마요산을 분석하여 그라비아 인쇄사업장 근로자들의 체내 유기용제의 흡수에 의한 대사산물의 농도를 파악하고자 하였다.

II. 재료 및 방법

1) 연구대상

본 연구는 경인, 경남, 전남, 충청지역에 위치한 32개 사업장에서 그라비아 인쇄가 행해지고 있는 근로자 중 233명을 대상으로 하였다. 작업환경측정은 1996년 3월 부터 6월까지 실시하였으며, 생산품의 종류에 따라 비닐이나 알루미늄 포장지 등을 인쇄하는 사업장

(gravure printing of packing materials which are oriented poly propylene(OPP), poly propylene (PP), nylon film etc.), 벽지인쇄 사업장(gravure printing of wallpapers), 우유팩 등 음료용기 사업장(gravure printing of plastic bottles for beverage), 장판이나 가구 무늬목을 인쇄하는 사업장(gravure printing of floor coverings or plywoods)으로 분류하였다.

2) 시료포집 및 분석

a. 기중 유기용제의 시료포집

기중 혼합 유기용제의 측정은 활성탄관(100 mg/50 mg, SKC, U.S.A.)에 개인시료포집기(personal air sampler, SKC & Gillian, U.S.A.)를 이용하여 약 0.2 Lpm의 유량으로 근로자의 호흡기 영역에 부착하여 포집하였다(NMAM #1500). 측정시간은 오전, 오후로 나누어 부분적인 단기간 포집(partial period consecutive sample)으로 시료를 채취하였으며 인쇄, 배합, 발포 등의 공정에서 유기용제에 노출된 근로자를 대상으로 하여 측정하였다. 작업장의 실내온도 및 습도는 각각 $20.2 \pm 5.9^\circ\text{C}$, $50 \pm 14\%$ 였다. 포집된 유기용제 시료는 활성탄관의 양끝을 완전히 밀봉한 후 냉동보관하였고 늦어도 1주일 이내에 분석하였다.

b. 원액시료채취 및 성분분석

근로자에게 노출될 가능성이 있는 물질을 파악하기

위하여 그라비아 인쇄에 사용되는 잉크 및 희석제를 원액상태로 채취하여 질량분석기(HP 5971, Hewlett Packard, U.S.A.)로 성분분석을 하였다. 희석제(thinner)는 미량주사기를 이용하여 주입하였으며, 잉크는 Head space sampler(HP 19395A, Hewlett Packard, U.S.A.)로 유기용제를 기화시켜 주입하였다. GC/MSD를 이용한 분석조건은 표 1과 같다.

c. 유기용제의 정성 및 정량 분석

활성탄관의 양끝을 절단하여 활성탄을 앞층과 뒷층으로 나눈 후 각각의 바이알에 CS_2 (Waco, Japan) 1 ml를 넣었다. 마개를 완전히 밀봉한 다음 교반기(agitator)를 이용하여 약 30 분 교반하고 약 30분간 정지한 후 microsyringe($10\mu\text{l}$, Hamilton, U.S.A.)를 사용하여 상층액 1 μl 를 FID가 장착된 GC에 주입하여 분석하였다.

그라비아 인쇄사업장의 작업환경중 주로 근로자에게 노출될 가능성이 있는 유기용제를 GC로 분석한 표준용액의 크로마토그램은 그림 1과 같다. 불꽃 이온화 검출기(flame ionization detector, FID)가 장착된 GC(Perkin Elmer Autosystem GC, U.S.A.)에 ATWAX capillary column($30\text{ m} \times 0.25\text{ mm} \times 0.25\text{ }\mu\text{m}$)을 설치하여 분석하였다. 주입구의 온도는 220°C , 검출기의 온도는 250°C 였으며, 칼럼의 오븐온도는 40°C 에서 3분간 머문 후 $40 \sim 80^\circ\text{C}$ ($10^\circ\text{C}/\text{min}$), $80 \sim 150^\circ\text{C}$ ($20^\circ\text{C}/\text{min}$)로 승온하고 150°C 에서 3분 동안 머물도록 하였다.

d. 상가작용을 고려한 혼합 유기용제 노출 평가방법

혼합 유기용제 노출에 대한 평가는 노동부 고시 95-25호(1995)에 의해 상가작용을 고려하여 계산하였다.

e. 요증 마노산 분석

경인지역 그라비아 인쇄 사업장에서 작업하는 근로자중 톨루엔에 노출된 근로자 274명과 직업적으로 톨루엔에 노출된 적이 없는 사무직 근로자 131명을 대상으로 일시뇨를 폴리에틸렌관에 채취하여 20배 희석한 후 HPLC(Hitachi, Japan)로 분석하였으며 요비중으로 보정하였다. 분석조건은 표 2와 같다.

Table 1. Analytical condition for qualitative analysis of organic solvents by GC/MSD with head space sampler

| Parameters | |
|------------------------|--|
| Split ratio | 1 : 300 |
| Column oven temp. | 70°C |
| Detector temp. | 320°C |
| Injector temp. | 330°C |
| Column | HP-1($0.2\text{ mm} \times 50\text{ m}$) |
| Column head pressure | 40 psi |
| Bath temperature | 70°C |
| Valve/Loop temperature | 75°C |

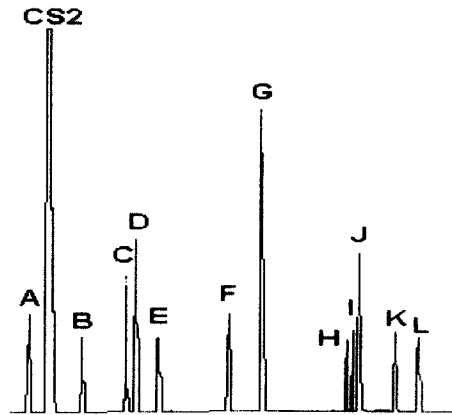


Fig 2. Chromatogram of organic solvents in rotogravure factories(A: n-Hexane; B: Acetone; C: Ethyl acetate; D: Methyl ethyl ketone; E: Isopropyl alcohol; F: Methyl isobutyl ketone; G: Toluene; H: Ethyl benzene; I: m-Xylene; J: p-Xylene; K: o-Xylene; L: Cellosolve).

Table 2. Analytical condition of hippuric acid in urine by HPLC

| Parameters | |
|------------------|---|
| Detector(UV-VIS) | 254 nm |
| Injection volume | 10 μ l |
| Pump | Flow: 1.0 ml/min |
| Column | ODS-80 TM |
| Mobile phase | Distilled Water/Acetonitrile/Acetic acid(90/10/0.1) |

3) 통계분석

수집된 자료는 SAS 통계 프로그램을 이용하여 각 물질별, 생산품별 기준 유기용제의 농도는 기하평균, 기하표준편차, 최소, 최대값을 산출하였다. 생산품별 농도차를 알아보기 위해 분산분석을 실시하였으며, 다중비교(multiple comparison)는 SNK(Student-Neuman-Keul)를 이용하였다. 뇨중 마요산의 농도는 SPSS 통계프로그램을 이용하여 비모수 분석방법(Mann-Whitney test)을 시행하였다.

III. 결 과

1) 그라비아 인쇄에 사용되는 잉크원액중 유기용제의 성분분석

그라비아 인쇄에 사용되는 잉크의 원액을 제품별로 채취하여 그라비아 인쇄과정에서 근로자에게 노출될 가능성이 있는 유기용제의 성분을 파악하였다(표 3, 4).

피인쇄물체가 OPP, Nyl, PP 등인 포장지 인쇄에서, OPP 잉크는 톨루엔이 13.4%, 메틸에틸케톤이 31.0%, 에틸아세테이트가 33.1% 그리고 미량성분으로 3-메틸펜탄(3-methyl pentane), 2-메틸-1-펜탄

Table 3. Qualitative analysis of organic solvents in rotogravure inks

| Solvent | Product(% concentration) | | | | | | |
|---------------------|---|-----------------------|----------------------|---------------------|--------------------------------------|-------------------|----------------------|
| | Packing | | | Wallpaper | | Beverage | Plywood |
| | OPP Ink ¹⁾ | Nyl Ink ²⁾ | PP Ink ³⁾ | V-Ink ⁴⁾ | L-Ink ⁵⁾ | PAK ⁶⁾ | BL Ink ⁷⁾ |
| Toluene | 13.4 | 16.6 | 98.6 | - | 95.2 | 19.5 | 50.4 |
| Methyl ethyl ketone | 31.0 | 39.1 | - | - | - | - | 17.9 |
| Ethyl acetate | 33.1 | 44.3 | - | - | - | 36.9 | - |
| Isopropyl alcohol | - | - | 1.4 | - | - | 35.6 | 31.7 |
| Others | 3-methyl pentane(2.9) 2-methyl-1-pentane(2.6) Cyclohexane(17.1) | - | - | Xylene (100.0) | 2-Butenoic acid methyl ester(4.8) | Cellosolve(8.0) | - |

- : Not detected.

1) OPP ink: used of oriented poly propylene film.

2) Nyl ink: used of Nylon film.

3) PP ink: used of poly propylene film.

4) V-Ink: Inks for high quality wallpaper.

5) L-ink: Inks for low quality wallpaper.

6) PAK: Inks for polyethylene coated carton packs.

7) BL ink: Inks for floor coverings or plywood printing.

Table 4. Qualitative analysis of main organic solvents in rotogravure thinners

| Solvent | Product(% concentration) | |
|---------------------|--------------------------|-------------|
| | Packing | |
| | OPP thinner | Nyl thinner |
| Toluene | 49.2 | 31.7 |
| Methyl ethyl ketone | 24.1 | 18.3 |
| Ethyl acetate | 26.7 | 50.0 |
| Isopropyl alcohol | - | - |
| Others | - | - |

(2-methyl-1-pentane), 시클로헥산(cyclohexane)이 포함되어 있었다. Nyl 잉크에서는 톨루엔이 16.6%, 메틸에틸케톤이 39.1%, 에틸아세테이트가 44.3%이었고, PP 잉크에서는 톨루엔이 98.6%, 이소프로필알콜이 1.4%였다. 벽지인쇄 사업장에서 사용되는 잉크는 고급벽지에 사용되는 V-Ink에는 크실렌만이 이성질체 종류별로 있었으며, 저급벽지에 사용되는 L-Ink에는 톨루엔이 94.2%, 메틸에스테르 2-부테논산(2-butenic acid methyl ester)이 4.8%이었다. 음료용기 사업장에서 사용되는 잉크는 주로 에틸아세테이트와 이소프로필알콜이 30% 이상이었고, 18.6%의

톨루엔과 셀로솔브 7.7%가 포함되어 있었다. 장판이나 가구의 무늬목을 생산하는 사업장에서 사용되는 3L 잉크는 톨루엔이 50.4%, 이소프로필알콜(31.7%), 메틸에틸케톤(17.9%)순으로 많이 사용되고 있는 것으로 나타났다.

포장지 인쇄 사업장중 피인쇄물체인 OPP에 인쇄시 희석제(thinner)의 성분은 톨루엔이 49.2%, 메틸에틸케톤이 24.1%, 에틸아세테이트가 26.7%였으며, Nyl 희석제는 톨루엔이 31.7%, 메틸에틸케톤이 18.3%, 에틸아세테이트가 50.0%이었으며 그 외 다른 유기용제는 사용되지 않고 있는 것으로 나타났다(표 4).

2) 인쇄제품별 근로자들의 유기용제 성분 및 노출 분포

Table 5. Distribution of organic solvents in rotogravure printings by product

| Solvent | Product | No. of workplace | No. of sample | No. of detection(%) |
|---------------------|-----------|------------------|---------------|---------------------|
| Toluene | Packing | 22 | 111 | 109(98.2) |
| | Wallpaper | 3 | 27 | 27(100.0) |
| | Beverage | 4 | 38 | 33(86.8) |
| | Plywood | 3 | 57 | 55(96.5) |
| | Total | 32 | 233 | 224(96.1) |
| Methyl ethyl ketone | Packing | 22 | 111 | 59(53.2) |
| | Wallpaper | 3 | 27 | 18(66.7) |
| | Beverage | 4 | 38 | 15(39.5) |
| | Plywood | 3 | 57 | 53(93.0) |
| | Total | 32 | 233 | 145(62.2) |
| Ethyl acetate | Packing | 22 | 111 | 55(49.5) |
| | Wallpaper | 3 | 27 | 10(37.0) |
| | Beverage | 4 | 38 | 23(60.5) |
| | Plywood | 3 | 57 | - |
| | Total | 32 | 233 | 88(37.8) |
| Isopropyl alcohol | Packing | 22 | 111 | 20(18.0) |
| | Wallpaper | 3 | 27 | - |
| | Beverage | 4 | 38 | 15(39.5) |
| | Plywood | 3 | 57 | - |
| | Total | 32 | 233 | 35(15.0) |
| Acetone | Packing | 22 | 111 | 26(23.4) |
| | Wallpaper | 3 | 27 | - |
| | Beverage | 4 | 38 | 11(28.9) |
| | Plywood | 3 | 57 | - |
| | Total | 32 | 233 | 37(15.9) |
| n-Hexane | Packing | 22 | 111 | 22(19.8) |
| | Wallpaper | 3 | 27 | - |
| | Beverage | 4 | 38 | 6(15.8) |
| | Plywood | 3 | 57 | - |
| | Total | 32 | 233 | 28(12.0) |

32개 사업장에서 그라비아 인쇄로 인한 혼합유기용제의 기중농도 평가를 실시한 결과 인쇄제품별 사업장수 및 각 유기용제 성분의 검출분포는 표 5와 같다. 피인쇄물체에 의한 제품별 사업장은 포장지인쇄 사업장이 22개, 벽지인쇄 사업장이 3개, 음료용기 사업장이 4개, 장판이나 가구무늬목 사업장이 3개였다. 톨루엔은 벽지인쇄 사업장 100%, 포장지인쇄 사업장에서 98.2 %, 장판이나 가구무늬목 사업장에서 96.5%, 음료용기 사업장에서 86.8% 검출되었다. 메틸에틸케톤은 장판이나 가구무늬목 사업장(90.3%), 벽지인쇄 사업장(66.7%), 포장지인쇄 사업장(53.2%), 음료용기 사업장(39.5%)순으로 검출되었으며, 에틸아세테이트는 음료용기 사업장에서 60.5%, 포장지인쇄 사업장에서 49.5%, 벽지인쇄 사업장에서 37.0% 검출되었으며 장판이나 가구무늬목 사업장에서는 에틸아세테이트가 검출되지 않았다. 이는 그라비아 인쇄에 사용되는 잉크의 원액에 대한 성분분석에서도 밝혀진 바 있다(표 3). 나머지 이소프로필알콜, 아세톤, 노말헥산은 포장지인쇄 사업장과 음료용기 사업장에서 약간 발생되었다.

그라비아 인쇄사업장에서 피인쇄물체의 생산품별로 발생하는 기중 유기용제의 농도는 표 6과 같다. 작업장의 기중 톨루엔의 농도는 포장지인쇄 사업장에서 기하평균 23.81 ppm(0.67-317.35 ppm), 벽지인쇄 사업장에서 42.10 ppm(2.33-230.44 ppm), 음료용기 사업장은 16.95 ppm (0.15-119.10 ppm), 장판이나 가구무늬목 사업장은 4.31 ppm(0.03-107.77 ppm)으로 SNK 다중비교결과 톨루엔은 벽지인쇄 사업장과 포장지인쇄 사업장이 같은 높은 농도그룹을 형성하였으며, 포장지인쇄 사업장과 음료용기 사업장이 중간 농도그룹이었고, 장판이나 가구무늬목 사업장이 낮은 농도그룹을 형성하여 각 농도그룹간에 매우 유의한 차를 보였다($P<0.001$).

메틸에틸케톤의 노출농도는 포장지인쇄 사업장이 12.43 ppm(1.32-196.37 ppm), 벽지인쇄 사업장은 5.47 ppm(0.69-91.84 ppm), 음료용기 사업장은 16.78 ppm(1.11-111.18 ppm), 장판이나 가구무늬목 사업장에서는 16.44 ppm(0.05-201.38 ppm)이었

으며 사업장별 유의한 농도차가 없었다($P>0.05$).

에틸아세테이트의 작업장 기중농도는 포장지인쇄 사업장에서 14.30 ppm(0.68-162.39 ppm), 벽지인쇄 사업장은 1.92 ppm(0.22-12.55 ppm), 음료용기 사업장은 21.12 ppm(4.10-86.49 ppm)였고 장판이나 가구무늬목 사업장에서는 근로자에게 노출되지 않았으며 음료용기 사업장과 포장지인쇄 사업장이 높은 농도그룹을 형성하고 벽지인쇄 사업장이 낮은 농도그룹을 형성하여 다중비교결과 두 농도그룹간에 유의한 차를 나타냈다($P<0.001$).

또 이소프로필알콜은 포장지인쇄 사업장(14.01 ppm)과 음료용기 사업장(3.25 ppm)에서 근로자에게 노출되었으며 두 사업장간에 유의한 농도차는 없었다($P>0.05$). 아세톤은 포장지인쇄 사업장(16.28 ppm), 음료용기 사업장(3.25 ppm)에서 발생되어 두 사업장간에 유의한 농도차를 보였고($P<0.01$), 노말헥산은 포장지인쇄 사업장(1.84 ppm)과 음료용기 사업장(0.14 ppm)에서 낮은 농도가 발생되었고 두 사업장간에 유의한 농도차가 있었다($P<0.01$).

사업장의 보건관리 담당자가 알고 있는 유해물질과 실제 작업환경측정을 통해 근로자에게 노출된 물질간의 결과를 비교하였다(표 7). 그 결과 보건관리자가 알고 있는 물질과 작업환경측정을 통해 얻은 결과가 상당히 다름을 알 수 있었으며, 따라서 보건관리시 더욱 철저를 기하여야 할 것으로 사료된다.

A 사업장은 보건관리자가 알고 있는 물질중 이소프로필알콜이 작업환경측정시 나타나지 않았으며, 반면에 B 사업장은 작업환경측정을 통해 메틸에틸케톤, 시클로헥산, 메틸이소부틸케톤이 더 발견되었다. C 사업장은 보건관리자가 알고 있는 물질 중 메틸에틸케톤, 아세톤, 이소프로필알콜이 검출되지 않았으며, D 사업장은 n-부틸아세테이트 대신 에틸아세테이트에 노출되고 있었다. E 사업장은 이소프로필알콜 대신 아세톤에 노출되었다.

Table 6. Concentrations of organic solvents to exposed workers in rotogravure printings by product

| Solvent | Product | n | Concentration(ppm) | | | |
|------------------------------|-----------|-----|--------------------|------|------|--------|
| | | | GM | GSD | Min. | Max. |
| Toluene ^{***} | Packing | 109 | 23.81 | 5.31 | 0.67 | 317.35 |
| | Wallpaper | 27 | 42.10 | 3.39 | 2.33 | 230.44 |
| | Beverage | 33 | 16.95 | 5.00 | 0.15 | 119.10 |
| | Plywood | 55 | 4.31 | 6.69 | 0.03 | 107.77 |
| | Total | 224 | 15.96 | 6.30 | 0.03 | 317.35 |
| Methyl ethyl ketone | Packing | 59 | 12.43 | 4.06 | 1.32 | 196.37 |
| | Wallpaper | 18 | 5.47 | 3.60 | 0.69 | 91.84 |
| | Beverage | 15 | 16.78 | 4.57 | 1.11 | 141.18 |
| | Plywood | 53 | 16.44 | 6.69 | 0.05 | 204.38 |
| | Total | 145 | 12.81 | 5.05 | 0.05 | 204.38 |
| Ethyl acetate ^{***} | Packing | 55 | 14.30 | 3.97 | 0.68 | 162.39 |
| | Wallpaper | 10 | 1.92 | 4.06 | 0.22 | 12.55 |
| | Beverage | 23 | 21.12 | 2.23 | 4.10 | 86.49 |
| | Plywood | - | - | - | - | - |
| | Total | 88 | 12.68 | 4.18 | 0.22 | 162.39 |
| Isopropyl alcohol | Packing | 20 | 14.01 | 2.20 | 1.99 | 57.97 |
| | Wallpaper | - | - | - | - | - |
| | Beverage | 15 | 13.46 | 2.32 | 3.46 | 55.70 |
| | Plywood | - | - | - | - | - |
| | Total | 35 | 13.74 | 2.23 | 1.99 | 57.97 |
| Acetone ^{**} | Packing | 26 | 16.28 | 4.85 | 0.51 | 333.62 |
| | Wallpaper | - | - | - | - | - |
| | Beverage | 11 | 3.25 | 1.82 | 1.55 | 11.47 |
| | Plywood | - | - | - | - | - |
| | Total | 37 | 10.07 | 4.66 | 0.51 | 333.62 |
| n-Hexane ^{**} | Packing | 22 | 1.84 | 8.08 | 0.06 | 18.73 |
| | Wallpaper | - | - | - | - | - |
| | Beverage | 6 | 0.14 | 1.95 | 0.07 | 0.38 |
| | Plywood | - | - | - | - | - |
| | Total | 28 | 1.06 | 8.67 | 0.06 | 18.73 |

^{**}: P<0.01, ^{***}: P<0.001

Table 6. Comparison of known and exposed organic solvents in rotogravure printing factories

| Factory | Product | Organic Solvents | |
|---------|----------|---|--|
| | | Known Material | Exposed Material |
| A | Packing | Toluene, Ethyl acetate, MEK ^a , IPA ^b | Toluene, Ethyl acetate, MEK |
| B | Beverage | Toluene, Acetone | Toluene, Acetone, MEK, Cyclohexane, MIBK ^c |
| C | Packing | Toluene, Ethyl acetate MEK, Acetone, IPA | Toluene, Ethyl acetate |
| D | Packing | Toluene, MEK, n-Butyl acetate, | Toluene, MEK, Ethyl acetate, |
| E | Packing | Toluene, Ethyl acetate, IPA | Toluene, Ethyl acetate, Acetone |

- ^a MEK: methyl ethyl ketone
^b IPA: isopropyl alcohol
^c MIBK: methyl isobutyl ketone

3) 혼합 유기용제에 노출된 근로자의 허용농도 초과율

그라비아 인쇄사업장에서 작업환경농도에 대한 초과율을 단일물질에 대한 노출평가와 상가작용을 고려한 노출평가 방법에 따라 계산하여 비교하였다(표 8). 각각의 측정점에 대해 평가한 결과 각각의 단일물질에 대한 허용농도 초과율은 9.44%로, 총 223명중 22명의 근로자가 톨루엔(KPEL=100 ppm) 단일물질에 초과되고 있는 것으로 나타났다. 그 중 포장지인쇄 사업장에서 17명(13.01%), 벽지인쇄 사업장에서 4명(14.81%), 음료용기 사업장에서 1명(2.63%)이 초과

되었다.

반면 상가작용을 고려하여 평가한 결과 포장지인쇄 사업장은 111명의 근로자중 29명(26.13%)이 관리한계를 초과하였으며, 벽지인쇄 사업장은 27명의 근로자중 5명(18.52%)이 초과하였다. 또 음료용기 사업장은 38명의 근로자중 3명(7.89%)이 관리한계를 초과하였으며, 장판이나 가구무늬목 사업장은 57명의 근로자중 5명(8.77%)이 초과되었다. 전체 233명의 근로자 가운데 42명이 초과되어 18.03%의 초과율을 보였다. 각 생산품별 허용농도 초과율이 낮은 곳은 장판이나 가구무늬목 사업장이었다.

Table 8. Comparison ratio of exceeded KPEL evaluation method by single organic solvent and additive effect of organic solvent mixtures

| | N | The No. of exceeded KPEL of single organic solvent | | | | | | The No. of exceeded KPEL by additive effect of organic solvent mixtures |
|-----------|-----|--|---------------------|---------------|-------------------|---------|----------|---|
| | | Toluene | Methyl Ethyl Ketone | Ethyl Acetate | Isopropyl Alcohol | Acetone | n-Hexane | |
| Packing | 111 | 17(15.32) | - | - | - | - | - | 29(26.13) |
| Wallpaper | 27 | 4(14.81) | - | - | - | - | - | 5(18.52) |
| Beverage | 38 | 1(2.63) | - | - | - | - | - | 3(7.89) |
| Plywood | 57 | - | - | - | - | - | - | 5(8.77) |
| Total | 233 | 22(9.44) | - | - | - | - | - | 42(18.03) |

() : %

Table 9. Concentrations of toluene in air and hippuric acid in urine by group

| Group | Toluene in air(ppm) | | | | | Hippuric acid in urine(g/ℓ) | | | | Mean rank | U-Value | Z-Value |
|-------------|---------------------|-------|------|------|--------|-----------------------------|-------------|------|------|-----------|---------|-----------|
| | n | GM | GSD | Min | Max | n | Mean ± SD | Min | Max | | | |
| Exposed | 42 | 10.28 | 5.21 | 0.69 | 156.02 | 274 | 0.59 ± 0.24 | 0.10 | 1.32 | 244.04 | 6701.5 | -10.2068* |
| Non-exposed | | | | | | 131 | 0.30 ± 0.27 | 0.00 | 1.25 | 117.16 | | |

* Significant difference of toluene exposed workers and non-exposed workers($P < 0.001$, Mann-Whitney test)

4) 톨루엔에 노출된 근로자의 기중 톨루엔 농도와 요중 마요산 농도

경인지역에 위치한 5개 사업장중 그라비아 인쇄에 의한 유기용제 노출이 있는 42명의 근로자로 부터 기중 톨루엔 농도를 개인별 시료포집방법에 따라 채취하였다. 또 같은 사업장 근로자 274명의 요중 대사산물인 마요산 농도를 측정하였다(표 9).

근로자에게 노출되고 있는 톨루엔의 농도는 10.28 ppm(0.69-156.02 ppm)이었고, 근로자의 요중 마요산의 농도는 0.59 g/ℓ였다. 톨루엔에 노출된 적이 없는 정상인의 요중 마요산 농도는 0.30 g/ℓ으로 톨루엔에 노출된 근로자의 요중 마요산 농도와 통계적으로 유의한 차가 있었다($P < 0.001$).

IV. 고 찰

인쇄출판업을 하고 있는 사업장은 1993년 4월 현재 2,040개로써 여기에 종사하는 근로자수는 39,798명인 것으로 알려져 있다(노동통계연감, 1994). 그러나 대부분이 옅색인쇄이며 스크린 인쇄나 그라비아 인쇄가 그 나머지로 그라비아 인쇄는 전체 인쇄업의 약 1/3을 차지하고 있다.

작업환경측정기술협의회(1993)의 보고에 의하면 1993년 인쇄업의 측정사업장수는 상반기에 205개, 하반기에 199개였으며 측정건수는 각각 3,850건, 3,677건이었다. 이중 유기용제(톨루엔, 크실렌, 노말헥산, 이소프로필알콜, 메틸에틸케톤 등)의 측정건수는 톨루엔, 크실렌, 이소프로필알콜, 메틸에틸케톤, 노말헥산의 순이었으며 그라비아 인쇄 사업장만을 따로

분류해 놓은 보고는 없었다.

그라비아 인쇄의 특징은 첫째 판이 오목(凹)판이기 때문에 잉크의 전이량이 많고 농담의 재현성이 풍부하며, 둘째 앤드레스(endless) 제판이 가능하여 전자재, 벽지같은 앤드레스무늬의 인쇄가 가능하고, 셋째 건축성잉크를 사용하기 때문에 고속인쇄가 가능하다. 또한 휘발성이 강한 유기용매를 인쇄 잉크에 사용하기 때문에 환기에 어려움이 있고(안병렬, 1995) 각 색도별로 유기용제가 발생하여 근로자들이 유기용제에 노출될 가능성이 많다. 작업장에서 유기용제의 발생은 주로 인쇄공정에서 일어난다.

유기용제는 일반적으로 눈, 피부 및 호흡기 점막의 자극증상과 함께 중추신경계 억제증상으로 어지러움증, 두통, 구역, 지남력상실, 도취감, 혼돈에 이어 농도가 증가됨에 따라 점진적인 의식의 상실, 마비, 경련, 사망에까지 이르게 된다. 중추신경계 억제 증상은 유기용제가 갖는 중추신경계의 지방조직에 대한 친화성 때문이며 일반적으로 한꺼번에 다량을 흡입하면 마취작용을 나타내지만 마취되지 않을 정도의 적은 양을 장기간 반복하여 흡입하면 만성중독을 일으킨다. 그 외 만성독성뇌병증(chronic toxic encephalopathy) 혹은 정신기질증후군(psychoorganic syndrome)으로 불리는데 그 증상으로는 감각이상같은 지각장애가 있고 기억력저하, 혼돈 등의 인지장애, 신경질, 불안, 우울, 무관심 등의 정서장애, 사지무력감, 작업수행능력저하, 협조운동 저하, 피로, 떨림 등과 같은 운동장애를 들 수 있다(조규상, 1991).

이에 근로자의 건강에 유해한 영향을 일으키는 유기용제의 성분 및 근로자의 노출농도를 파악하여 그라비아 인쇄 사업장 근로자의 작업환경에 대한 좀 더 정

확한 평가를 위한 기초자료로 삼고자 본 연구를 실시하였다.

그라비아 인쇄에 사용되는 유기용제는 주로 톨루엔과 관련된 연구가 대다수를 차지하지만(Ovrum et al., 1978; De Rosa et al., 1985; Nise & Øbaek, 1988; Svensson et al., 1992; Abbate et al., 1993; Murata et al., 1993; Monster et al., 1993; Araki et al., 1994), 그라비아 인쇄가 시작된 초기에는 벤젠에 의한 심각한 중독보고(Greenburg et al., 1939; Vigliani, 1976)가 있을 정도로 벤젠이 널리 이용되고 있었던 것으로 추측된다. 그러나 벤젠에 의한 유해성이 확인된 이후 그라비아 인쇄에서 벤젠의 사용은 보고되지 않지만 Petraruolo 등(1992)과 Jang 등(1993)에 의해 메틸에틸케톤에 대한 보고가 있었고 Hall과 Hammond(1973)는 그라비아 인쇄에 사용된 유기용제로 메탄올, 에탄올, 에틸아세테이트, 톨루엔, 이소프로필 아세테이트, 이소프로필 알콜, 옥시톨, n-프로판올, 메틸에틸케톤, 크실렌이 포장지를 만드는 그라비아 인쇄사업장에서 사용되었다고 보고하였으며, King(1973)은 톨루엔, n-헵탄, 메틸 시클로hex산, 2-메틸hex산, 3-메틸hex산, 노말hex산, 이소옥탄등이 그라비아 인쇄 사업장에서 사용되는 유기용제라고 보고하였다.

본 연구에서 그라비아 인쇄에 사용되는 유기용제의 성분 분석결과 톨루엔, 메틸에틸케톤, 에틸아세테이트, 이소프로필알콜, 크실렌등이 사용되었고 그 외 미량의 3-메틸펜탄, 2-메틸-1-펜탄, 시클로hex산, 2-부탄올, 메틸에스테르 2-부테논산, 셀로솔브 등이 있었다(표 3). 또한 희석제가 첨가된 그라비아 잉크의 성분에는 톨루엔, 메틸에틸케톤, 에틸아세테이트만이 검출되었다(표 4). 본 연구에서도 벤젠은 잉크 성분에 포함되어 있지 않았다.

그런데 벽지인쇄 사업장의 경우 톨루엔이나 크실렌만이 원액에 대한 성분분석에서 검출되었지만 실제 측정결과에서는 톨루엔외에 메틸에틸케톤, 에틸아세테이트도 검출되었다. 그 이유로는 벽지인쇄 사업장에서 사용되는 희석제의 성분분석은 수행하지 않았지만 포장지인쇄 사업장에서 사용된 희석제의 성분결과로

부터 추정해 볼 때 희석제 첨가과정에서 메틸에틸케톤, 에틸아세테이트가 사용되었을 가능성이 있다고 생각된다. 희석제는 인쇄용도에 따라 다르지만 약 25-40 % 정도 사용되고 있다고 한다. 또 원액에 대한 성분분석에서 장판이나 가구무늬목 사업장의 경우 이소프로필알콜이 많이 함유되어 있었으나 실제 작업 환경측정결과에서는 근로자에게 노출되지 않고 있는 것으로 나타났다. 이는 작업환경측정시료는 일부 지방에 소재한 사업장에서만 채취가 가능했고, 시료중 약 85 %가 300인 이상 대규모 사업장에 집중되어 있었기 때문에 경인지역에서 채취된 원액시료에 대한 성분분석과는 차이가 있었던 것으로 생각된다. 원액의 성분분석에서는 검출되지 않았던 노말hex산은 백화(白化)방지용으로 드물게 사용되며, 아세톤은 PP나 PVC에 활성용액(active solution)으로 5%이내에서 사용된다(Leach et al., 1988). 본 작업환경측정결과에서도 111개 포장지인쇄 사업장중 26개소, 38개 음료용기 사업장중 11개소로 약 20 %정도가 미량 검출되었다(표 5). 에틸아세테이트의 경우 포장지인쇄 사업장이나 벽지인쇄 사업장, 음료용기 사업장에서는 사용되고 있었지만 장판이나 가구무늬목 사업장에서는 사용되지 않았으며 이는 작업환경측정결과에서도 톨루엔이나 메틸에틸케톤은 장판이나 가구무늬목 사업장에서 발생되었지만 에틸아세테이트는 검출되지 않은 것으로도 알 수 있다. 가장 다양한 물질을 사용하고 있는 곳은 포장지인쇄 사업장으로써 6종의 유기용제가 다량 검출되었다.

그라비아 인쇄 사업장에서 노출되는 가장 주된 물질은 톨루엔이었는데 원액성분중에서도 톨루엔이 많이 포함되어 있었지만 희석제인 신나성분중에도 톨루엔이 사용되어 작업환경중 톨루엔 농도가 높아졌다고 보여진다. 그의 메틸에틸케톤과 에틸아세테이트도 근로자에게 많이 노출되고 있는 것으로 나타났다.

작업환경중 유기용제의 기하평균농도를 살펴보면 톨루엔이 15.96 ppm(0.03-317.35 ppm), 메틸에틸케톤은 12.81 ppm(0.005-204.38 ppm), 에틸아세테이트는 12.68 ppm(0.68-170.72 ppm), 이소프로필 알콜은 13.74 ppm(1.99-57.97 ppm), 아세톤은 10.07

ppm (0.51-333.62 ppm), 노말헥산은 1.06 ppm (0.06-18.73 ppm)의 농도가 발생되었다(표 6). 또한 톨루엔, 에틸아세테이트, 아세톤, 노말헥산의 기중 농도는 피인쇄물체에 따른 생산품별로 유의한 농도차를 보였으며, 톨루엔의 농도는 포장지인쇄 사업장과 벽지인쇄 사업장이 소규모 사업장이 많아 작업환경이 작절하게 유지되지 못한 곳이 많았던 이유로 농도가 높았던 것으로 생각된다.

반면 외국의 보고를 살펴보면 De Rosa 등(1985)은 이태리 그라비아 사업장의 톨루엔 농도가 37-229 mg/m³(10-61 ppm)였으며, Nise와 Øbaek(1988)은 스웨덴에서 그라비아 인쇄사업장의 작업환경중 톨루엔의 농도가 8-1,080 mg/m³(2-286 ppm)이었다. 또 Auchinger 등(1982)은 200-300 ppm의 톨루엔 농도를 보고하였고, Svensson 등(1992)은 36ppm(8-111 ppm), Nise(1992)는 8-496 mg/m³(2-132 ppm), Monster 등(1993)은 톨루엔 농도를 30-60 mg/m³(8-16 ppm)으로 보고하였다. 이와 같은 농도는 본 연구의 결과와 비슷하거나 조금 낮은 결과를 보여주는 것이다.

국내에서 연구된 결과를 살펴보면 박은미(1987)의 그라비아 인쇄사업장에 대한 측정결과 인쇄부서에서의 톨루엔 농도가 544.13±7.75 ppm, 배합부서에서는 463.27±5.24 ppm으로 본 연구보다 상당히 높은 결과를 보여주었다. 또 한국산업안전공단(1991)은 톨루엔이 75.9 ppm, 에틸아세테이트의 농도가 25.9 ppm, 메틸에틸케톤의 농도가 49.61ppm으로 본 연구보다 높은 농도를 보였다. 이는 1987년이나 1991년 당시의 그라비아 사업장에 대한 측정에서 나타난 농도에 비해 1996년 현재의 작업환경이 많이 개선된 결과라고 보여진다. 실제로 본 연구의 조사대상이었던 사업장은 모두 환기시설이 설치되어 있었다.

그러나 환기시설이 설치되어 있었던 결과로는 작업환경중 유기용제의 농도가 일부 사업장의 경우 높은 것으로 판단되는데 이는 본 연구에서 결과로 표에 제시하지는 않았지만 환기시설이 설치되어 있더라도 잘 가동이 되지 않았거나 환기시설의 효율이 부적절한 곳이 많았던 점을 들 수 있다. 또 대부분 사업장이 잉크

의 배합과정이나 인쇄도중 잉크통을 열어둔 채 작업하는 곳이 많았다. 환기시설을 설치해 놓고도 잘 가동시키지 않거나 국소배기시설의 후드의 제어속도가 낮은 이유는 그라비아 인쇄의 특성상의 이유도 있는데 후드의 흡입속도가 너무 크면 피인쇄체에 인쇄된 잉크가 채 마르기도 전에 날아가 버리는 문제점이 있다(Leach et al., 1988). 이런 이유 때문에 때때로 고농도의 유기용제에 근로자들이 노출되고 있음을 알 수 있었다.

또 각 사업장마다 보건관리 담당자가 알고 있는 유기용제가 작업환경측정을 통해 나타난 물질과 다르거나, 사용되고 있다고 알고 있는 물질이 작업환경측정결과 근로자에게 노출되지 않은 경우도 있었다. 표 7에서와 같이 A 사업장의 경우 사업장의 담당자로부터 알게 된 이소프로필알콜이 작업환경측정을 통해 얻은 분석결과에서는 나타나지 않은 것을 알 수 있다. 이는 작업장에서 사용되지 않을 수도 있지만 근로자에게 노출되지 않을 만큼 미량이거나 CS₂에 의한 탈착과정에서 100% 탈착되지 않아 검출한계이하일 것으로 생각된다. 또 B 사업장의 경우에는 실제 작업환경측정을 통해 메틸에틸케톤과 시클로헥산, 메틸이소부틸케톤의 더 발견된 경우였다. C 사업장은 담당자가 알고 있는 물질중 거의 다수(메틸에틸케톤, 아세톤, 이소프로필알콜)가 검출되지 않았으며, D 사업장의 경우는 사업장에서 알고 있는 n-부틸아세테이트는 사용되지 않았으며 대신 에틸아세테이트가 검출되었다. E 사업장의 경우도 D 사업장과 비슷한 경우인데 사업장에서 알고 있는 이소프로필알콜대신 아세톤이 검출되었다. 이렇게 사업장에서 보건관리자가 알고 있는 물질과 작업환경측정결과가 차이가 있는 것은 사업장의 담당자가 사용되고 있는 물질의 성분에 대해 잘못된 지식을 갖고 있는 경우인데 우리나라에서 1996년 7월부터 시행된 물질안전보건자료(material safety data sheet, MSDS)를 각 사업장마다 효율적으로 활용한다면 이러한 문제점은 어느 정도 해결될 수 있을 것으로 생각된다.

본 연구에서 일부 경인지역 그라비아 인쇄 사업장의 기중 톨루엔 농도는 10.28 ppm(0.69-156.02 ppm)이었고, 근로자의 요중 마요산의 농도는 0.59 g/

ℓ (0.10-1.32 g/ℓ)였다. 정상인의 요중 마요산 농도는 0.30 g/ℓ (0.00-1.25 g/ℓ)으로 직업적으로 톨루엔에 노출된 근로자의 요중 마요산의 농도가 통계적으로 유의하게 높았다(표 9).

반면 박은미 등(1987)은 기중 톨루엔의 농도가 544.13±7.75 ppm일 때 요중 마요산 농도는 6.03±1.30 g/ℓ, 463.27±5.24 ppm일 때는 4.80±0.78 g/ℓ, 393.56±45.69 ppm에서는 2.88±0.70 g/ℓ, 248.38±45.16 ppm에서는 1.45±0.91 g/ℓ, 159.38±18.51 ppm에서는 0.60±0.30 g/ℓ였다고 하였으나 본 연구에서는 기중 톨루엔의 농도가 약 10 ppm일 때의 요중 마요산 농도가 0.59 g/ℓ였다. 이성수 등(1989)은 기중 톨루엔 농도가 100 ppm 이하에서 요중 마요산 농도는 1.0g/ℓ 이하라고 하였으며 IKeda와 Ohtsui (1969)은 기중 톨루엔의 농도가 18 ppm일 때 0.90 g/ℓ (0.60-1.24 g/ℓ), 20 ppm일 때 1.18 g/ℓ (0.85-1.64 g/ℓ)였다.

그라비아 인쇄 사업장에서 근로자에게 노출되고 있는 물질은 톨루엔뿐만 아니라 메틸에틸케톤, 에틸아세테이트, 이소프로필알콜, 아세톤, 노말헥산등 혼합 유기용제였다. 종전에는 그라비아 인쇄 사업장에서 주로 톨루엔 단일물질에 대한 연구가 진행되어 왔다. 그러나 혼합 유기용제에 노출되고 있는 근로자의 노출평가를 정확히 하기 위해서는 상가작용을 고려한 노출평가가 필요하다. 본 연구에서는 작업환경을 평가함에 있어 혼합 유기용제에 대한 평가를 실시하기 위하여 노동부 고시(1995) 제95-25호의 작업환경측정실시규정에 의거하여 평가한 결과 표 8과 같이 233명의 근로자중 18.03 %인 42명이 허용농도를 초과하는 결과를 얻었으며 생산품별로는 포장지인쇄 사업장과 벽지인쇄 사업장, 음료용기 사업장의 경우 약 20% 정도의 초과율을 보였으나, 음료용기 사업장과 장판이나 가구 무늬목 사업장의 경우 약 8 %만이 초과되었다. 그러나 단일물질에 대한 노출농도 초과여부를 알아본 결과에서는 기중 톨루엔의 경우에만 허용기준인 100 ppm을 초과하는 근로자가 전체적으로 22명(9.44%) 있었을 뿐이었다. 이러한 결과는 혼합 유기용제의 형태로 노출되고 있는 근로자의 노출평가인 경우에는 상가작용

을 고려한 노출평가가 필요함을 설명해 준다고 하겠다.

본 연구결과 그라비아 인쇄사업장에 대한 작업환경 측정·분석·평가를 함에 있어 측정시에는 측정대상으로 삼아야 할 유기용제는 톨루엔뿐만 아니라 메틸에틸케톤, 에틸아세테이트, 이소프로필알콜, 아세톤, 노말헥산 등을 가장 중점적으로 측정해야 하고 나머지 크실렌(에틸벤젠, o, m, p-크실렌), 메틸이소부틸케톤, 셀로솔브 등의 존재여부도 고려하여 측정해야 할 것으로 생각된다. 이 때에는 각각의 피인쇄물체에 따른 생산품에 따라 사용되는 유기용제가 다른 것을 고려하여야 할 것이다. 또한 분석에 있어서도 이러한 항목의 분석을 기본으로 분석조건과 크로마토그램은 그림 1을 참조하여 표준용액을 결정하는 것이 좋으리라 생각되며, 근로자에게 노출될 가능성이 있는 작업환경 농도에 대한 평가에 있어서는 각각의 단일물질에 대한 평가만으로는 부족하므로 혼합 유기용제에 대한 상가작용을 고려하여 노출평가를 해야 할 것으로 사료된다.

V. 결 론

일부 그라비아 인쇄사업장 233명 근로자들의 혼합 유기용제 노출농도에 대한 평가를 위해 그라비아 잉크 및 희석제의 유기용제 성분을 확인하였으며, 작업환경 측정은 피인쇄물체에 따른 제품생산별 성분 및 노출 농도를 평가하였다. 또한 혼합 유기용제에 대한 노출 허용기준 초과율을 보았으며, 그라비아 인쇄업 근로자들의 기중 톨루엔 농도가 생물학적 감시농도지표인 마요산 농도에 어느 정도 영향을 미치는지 알아보았다. 그 결과는 아래와 같다.

1. 그라비아 인쇄에 사용되는 잉크의 주성분은 톨루엔, 메틸에틸케톤, 에틸아세테이트였고, 그 외 미량성분은 이소프로필알콜, 크실렌, 2-부탄올, 시클로헥산, 셀로솔브 등이었다.
2. 그라비아 잉크의 희석제인 신나의 성분은 톨루엔, 메틸에틸케톤, 에틸아세테이트였다.
3. 그라비아 인쇄사업장 톨루엔의 기하평균농도가

포장지인쇄 사업장은 23.81 ppm, 벽지인쇄 사업장은 42.10 ppm, 음료용기 사업장은 16.95 ppm, 장판이나 가구무늬목 사업장은 4.31 ppm으로 각 제품별 사업장간에 유의한 농도차가 있었다.

4. 메틸에틸케톤의 기하평균은 포장지인쇄 사업장은 12.43 ppm, 벽지인쇄 사업장은 5.47 ppm, 음료용기 사업장은 16.78 ppm, 장판이나 가구무늬목 사업장은 16.44 ppm으로 각 사업장간에 유의한 농도차가 없었다.
5. 에틸아세테이트의 기하평균농도가 포장지인쇄 사업장은 14.30 ppm, 벽지인쇄 사업장은 1.92 ppm, 음료용기 사업장은 21.12 ppm으로 각 사업장간에 유의한 차가 있었다.
6. 작업환경중 혼합 유기용제에 의한 노출 허용기준 초과율은 혼합 유기용제의 상가작용을 고려하여 평가한 결과 전체 사업장중 18.03%가 허용농도를 초과한 것으로 나타났다.
7. 기중 톨루엔의 농도가 0.69 to 156.02 ppm인 사업장에서 근로자의 요중 마뇨산 농도는 0.10 to 1.32 g/l 었다.

(감사의 글: 본 연구를 수행하는데 있어 작업환경측정 등에 많은 도움을 주신 산재의료원 안산중앙병원의 안영수 실장님께 감사드립니다.)

VI. 참 고 문 헌

노동부. 작업환경측정실시규정. 노동부고시 제 95-25호. 1995

노동부. 제 24회 노동통계연감. 1994. 70-173.

박은미 노재훈, 문영한. 톨루엔에 노출된 근로자의 뇨중 마뇨산량에 관한 연구. 예방의학회지. 1987; 20(2): 228-235

신재성. 그라비아 인쇄와 연포장 기술, 서울, 기문당. 1993.

안병렬. 인쇄공학, 1995, 세진사

이성수, 안규동, 이병국, 남택승. 톨루엔 사용 근로자의 폭로량과 요중 마뇨산 배설량. 예방의학회지. 1989;

22(4): 480-485

작업환경측정기술협의회. 작업환경측정종합연보.

1993. pp. 21-143

조규상. 산업보건학. 서울, 수문사. 1991. 273-284

한국산업안전공단a. 유해위험공정개선대책. 1991; 91-112-3: II3-II35

한국산업안전공단b. 업종별 작업환경관리기법. 1991; 91-112-4:1-31

Abbate C, Giorgianni C, Munao F, Brecciaroli R. Neurotoxicity induced by exposure to toluene-An electrophysiologic study. Int Arch Occup Environ Health. 1993; 64(6): 389-392

Araki S, Murata K, Yokoyama K. Application of neurophysiological methods in occupational medicine in relation to psychological performance. Ann Academy Med. 1994; 23(5): 710-718

Bauchinger M, Schmid E, Dresch J, Kolin-Gerresheim J, Suhr E. Chromosome changes in lymphocytes after occupational exposure to toluene. Mutation Research 1982; 102(4): 439-445

De Rosa E, Brugnone F, Bartolucci GB, Perbellini L, Bellomo ML, Gori GP, Sigon M, Chiesura Corona P. The validity of urinary metabolites as indicators of low exposure to toluene. Int Arch Occup Environ Health. 1985; 56(2): 135-145

Greenburg L, Mayers MR, Goldwater L, Smith AR. Benzene(Benzol) poisoning in the rotogravure printing industry in New York city. J Ind Hyg Tox 1939; 21(8): 31

Hansen DJ et al. The influence of task and location on solvent exposures in a printing plants. Am Ind Hyg Assoc J 1988; 49(5): 259-265

Ikeda M, Ohtsuiji H. Significance of urinary hippuric acid determination as an index of toluene exposure. Brit J Ind Med. 1969; 26: 224-246

Jang JY, Kang SK, Chung HK. Biological exposure indices of organic solvents for Korean workers. Int Arch Occup Environ Health 1993; 65(1): S219-S222

King E. Photogravure solvent survey. Ann Occup Hyg.

1973; 16(2): 167-173

Leach RH, Armstrong C, Brown JF, Mackenzie MJ, Randall L, Smith HG. *The printing ink manual* 4th ed. London, Van Nostrand Reinhold, 1988, 368-434

Monster AC, Kezic S, Van de Gevel I, de Wolff FA. Evaluation of biological monitoring parameters for occupational exposure to toluene. *Int Arch Occup Environ Health*. 1993; 65(1): S159-S162

Murata K, Araki S, Yokoyama K, Tanigawa T, Yamashita K, Okajima F, Sakai T, Matsunaga C, Suwa K. Cardiac autonomic dysfunction in rotogravure printers exposed to toluene in relation to peripheral nerve conduction. *Ind Hlth*. 1993; 31(3): 79-90

NIOSH, *NIOSH manual of analytical manual*. 4th ed. NMAM #1500. DHHS(NIOSH) Publication, Cincinnati, Ohio, 1994

Nise G. Urinary excretion of o-cresol and hippuric acid after toluene exposure in rotogravure printing. *Int Arch Occup Environ Health* 1992; 63(6): 377-381

Nise G, Øbaek P. Toluene in venous blood during and after work in rotogravure printing. *Int Arch Occup Environ Health* 1988; 60(1): 31-35

Övrum P, Hultengren M, Lindqvist T. Exposure to toluene in a photogravure printing plant-Concentration in ambient air and uptake in the body. *Scand J Work Environ Health*. 1978; 4:237-245.

Petrarulo M, Pellegrino S, Testa E. High- performance liquid chromatographic microassay for methyl ethyl ketone in urine as the 2,4-dinitrohy- drazone derivative. *J Chromatogr* 1992; 579(2): 324-328

Pezzagno G et al. Urinary concentration Environmental concentration and respiratory uptake of some solvents: Effect of the work load. *Am Ind Hyg Assoc J* 1988; 49(11): 546-552

Svensson BG, Nise G, Erfurth EM, Nilsson A, Skerfving S. Hormon status in occupational toluene exposure. *Am J Ind Med*. 1992; 22(1): 99-107

Vigliani EC. Leukemia Associated with benzene exposure. *Ann N.Y. Acad Sci*. 1976; 271: 143-151

Whitehead LW et al. Solvent vapor exposures in booth spray painting and spray glueing, and associated operations. *Am Ind Hyg Assoc J* 1984; 45(11): 767-772