한국산업위생학회지 제11권 제2호(2001년 8월)
J Korean Soc Occup Environ Hyg 2001;11(2):135-144

일부 합성피혁 근로자들의 Dimethylformamide, Methyl Ethyl Ketone, Toluene 노출에 따른 요중 대사물질

최호춘‡ · 김강윤 · 안선희 · 이영자[1] · 정규철

대한산업보건협회 산업보건연구소, 서울보건대학[1]

Urinary Metabolites of Dimethylformamide, Methyl Ethyl Ketone, and Toluene exposed Workers in Synthetic Leather Factories

Ho-Chun Choi · Kang Yoon Kim · Sun-Hee An · Young-Ja Lee[1] · Kyou-Chull Chung

Institute of Occupational Health, Korean Industrial Health Association, Seoul, Korea
Seoul Health College, Sung-Nam, Korea[1]

This study was performed to measure airborne dimethylformamide(DMF), methyl ethyl ketone(MEK) and toluene and their urinary metabolites concentrations and to determine the relationship between airborne and urinary concentration. Airborne samples and their urinary metabolites were measured 98 male workers who work for 8 synthetic leather factories in a portion of Kyoung-In area. Urine samples were collected at end-of-shift to estimate the exposure levels.

1. The concentration of airborne DMF by process was 8.81 ppm for wet-mixing, 15.05 ppm for wet-coating, 6.03 ppm for dry-mixing, 5.58 ppm for dry-coating, 5.37 ppm for printing, and 9.03 ppm for total. There was statistically significant difference by process. Urinary NMF concentrations of wet-mixing, wet-coating, dry-mixing, dry-coating and printing were 90.55㎎/ℓ, 79.80㎎/ℓ, 39.86㎎/ℓ, 25.23㎎/ℓ, and 38.15㎎/ℓ, respectively, and total geometric mean was 56.24 ㎎/ℓ. There was statistically significant difference by process.

2. The concentration of airborne MEK by process was 1.89 ppm for wet-mixing, 1.96 ppm for wet-coating, 10.33 ppm for dry-mixing, 29.24 ppm for dry-coating, 14.98 ppm for printing, and 4.87 ppm for total. There was statistically significant difference by process. Urinary MEK concentrations of wet-mixing, wet-coating, dry-mixing, dry-coating and printing were 0.93㎎/ℓ, 0.70㎎/ℓ, 3.29㎎/ℓ, 3.29㎎/ℓ, and 1.06㎎/ℓ, respectively, and total geometric mean was 1.25 ㎎/ℓ. There was statistically significant difference by process. Urinary MEK

3. The concentration of airborne toluene by process was 0.35ppm for wet-mixing, 0.42ppm for wet-coating, 2.95ppm for dry-mixing, 11.67ppm for dry-coating, 4.88ppm for printing, 1.24ppm for total. There was statistically significant difference by process. Urinary hippuric acid concentrations of wet-mixing, wet-coating, dry-mixing, dry-coating and printing were 0.24g/g creatinine, 0.21g/g creatinine, 0.34g/g creatinine, 0.52g/g creatinine, and 0.29g/g creatinine, respctively and total geometric mean was 0.28g/g creatinine. There was statistically significant difference by process.

4. No. of exceeded KPEL was 40 workers(40.8%) for DMF (10ppm), 1 worker(1.0%) for MEK(200ppm), and no worker for toluene(100ppm). No. of exceeded KBEI was 62 workers (63.3%) for urinary NMF(40㎎/ℓ), 29 workers(29.6%) for urinary MEK, 1 worker(1.0%) for urinary hippuric acid.

5. The regression equations were Log(NMF)=0.4094* Log (DMF)+1.3587(r=0.4516) for DMF, Log(MEKU)=0.1859* Log (MEK)-0.0324(r=0.3303) for MEK, Log(HA)=0.2106* Log (Toluene)-0.5685 (r= 0.4497) for toluene.

Synthetic leather factory workers expose to 3 kinds of organic solvents which are DMF, MEK and toluene. Their urinary NMF and MEK levels were higher than their concentration levels through respiratory. It seems that the urinary levels were affected skin absorption for working habit and alcohol intake.

Key Words : Synthetic leather factories, Dimethylformamide, Methyl ethyl ketone, Toluene, Urinary N-methyl formamide,

* 이 논문은 1999년 특수건강진단협의회 연구비에 의하여 연구되었음
접수일 : 2000년 10월 31일, 채택일 : 2001년 8월 18일
‡ 교신저자 : 최호준(서울 금천구 가산동 60-50 대한산업보건협회 산업보건연구소
Tel : 02-863-9322, Fax : 02-863-9320, E-mail : choihochun@wmail.kiha21.or.kr

I. 서 론

합성피혁을 제조하는 사업장에서 근로자에 대한 주 노출원이 되는 유기용제는 디메틸포름아미드(이하 DMF)인데, DMF는 체내 흡입 및 흡수시 인체에 간독성을 갖는다. 우리 나라에서는 직업병으로 전격성 간염을 일으켜 근로자가 사망에 이르는 경우도 있었다(강성규, 2000). IARC (the International Agency for Research on Cancer)에서는 DMF를 Group 2B Carcinogen으로 인간에게 암을 추정할 수 있는 물질로 분류하였다(ACGIH, 1999). 미국산업위생전문가협의회(ACGIH)는 DMF의 허용농도(TLV-TWA)를 10 ppm으로 규정했으며, 피부흡수에 대한 주의를 표시하였고, 발암물질 A4로 분류하여 인간이 아닌 동물에서 발암성을 추정할 수 있는 물질로 구분하였다.

합성피혁 제조시 코팅제로 DMF외 메틸에틸케톤(이하 MEK)과 toluene 등을 배합하여 사용하는데, 공정은 생산되는 제품의 성질에 따라 습식과 건식으로 나눌 수 있다. 습식 공정은 용제 및 수지의 배합 및 실제 부직포나 섬유에 수지용제를 코팅하는 코팅작업으로 나뉜다. 습식에서 사용되는 물질은 폴리우레탄과 100 % DMF를 사용한다. 반면 건식 배합은 폴리우레탄, MEK, toluene과 소량의 DMF를 혼합하여 주로 사용한다. 그러나 대부분 합성피혁 사업장은 습식과 건식 공정이 같이 있거나 서로 옆에 있기 때문에 실제 근로자가 작업할 때 노출되는 유기 용제는 공정에 따라 명확하게 구분되지는 않는 실정이다.

특히 국내의 합성피혁업체는 실생활에 다양하게 쓰이는 물질을 만들어 DMF의 사용량(1996년 현재 30,000 톤)이 많을 뿐만 아니라 동남아 지역 수출에까지 기여하고 있으며, 1970년대부터 발전해온 우리 나라의 섬유업체에서도 다량 사용하고 있는 물질로, 작업공정상 용제의 배합 및 코팅작업시 열린 작업공간에서 이루어져 근로자들에게 다량 흡입될 수 있으며, 작업시 용제가 손에 묻는 경우가 많아, 산업적 특성 및 산업보건에서 요구되는 근로자의 안전성에 매우 중요한 위치를 차지하고 있다.

DMF는 체내 흡수시 생체대사과정을 통해 N-Hydroxymethylformamide(이하 HMMF), N-methyl formamide(이하 NMF), Formamide, N-Acetyl-s-(N-methylcarbamoyl)cysteine(이하 AMCC) 등으로 분해되어 요로 배출된다. Lauwerys 등(1980)에 의하면 기중 DMF의 노출농도와 노출 후 요중 NMF 농도와 유의한 상관을 보이며, Kimmerle와 Eben(1975)은 기중 DMF에 노출된 근로자에 대한 생물학적 모니터링의 측정대상물질로 요중 NMF가 적당하다고 하였다.

1994-1995년 ACGIH(1994)에서의 DMF에 대한 허용농도(TLV-TWA)는 10 ppm이며, 요중 NMF의 생물학적 노출지수(BEI)는 작업종료 후 40 ㎎/g creatinine이었으나, 2000년 현재 DMF에 대한 허용농도는 10 ppm으로 같으나 요중 NMF의 농도는 작업종료 후 15 ㎎/ℓ로 개정하였다(ACGIH, 1999). 이는 BEI가 DMF의 허용농도(TLV-TWA)의 생체전이속도(kinetic basis)에 비해 낮게 개정된 것은 최근에 간기능 이상이나 알콜 불내성에 대한 발견이 작업종료 후 요중 40 ㎎ NMF/g creatinine 보다 낮은 농도에서 발견되기 때문이다. 그러나 우리 나라의 요중 NMF의 생물학적 지수는 40 ㎎/ℓ로 되어있다(한국산업안전공단, 1999).

toluene에 노출된 근로자의 생물학적 노출지수(BEI)로 ACGIH에서는 주로 요중 hippuric acid(1.6 g/g creatinine)를 측정하도록 하고 있으며, 혈중 toluene(0.05 ㎎/ℓ)과 요중 o-cresol(0.5 ㎎/ℓ)을 추가로 추천, 권고하고 있다(ACGIH, 1999).

메틸에틸케톤에 노출된 근로자의 생물학적 노출지수는 요중 메틸에틸케톤(2.0 ㎎/ℓ)을 권고하고 있다. 그러나 현재 우리 나라에는 요중 MEK에 대한 대사산물 측정이 Jang 등(1993)을 제외하고는 거의 이루어지지 않고 있는 실정이다.

본 연구에서는 첫째, 합성피혁 제조업에서 근로자들에게 노출되고 있는 주된 유기용제인 DMF를 포함하여 toluene, MEK에 대한 노출농도를 공정별로 알아보고, 생물학적 모니터링을 위하여 요중 NMF, MEK 및 hippuric acid를 측정, 분석하여 생물학적 모니터링을 통한 근로자의 총 노출정도를 파악하고자 하였다. 둘째, 물질간 작업환경농도와 생물학적 대사산물농도간 상관관계를 측정하였다. 셋째, 고농도 노출 근로자가 어느 정도인지 파악하는 것은 각 물질별 기하평균농도로는 짐작하기 어려운 문제가 있으므로 허용농도의 0.25, 0.5, 1.0배 수준의 물질별 분포를 파악하여 실제 고농도 노출 근로자에 대한 문제점을 도출하고자 하였다. 넷째, 측정 전날 알콜 섭취량을 90 g 이상(소주 1병)과 이하로 분류하여 작업환경중 DMF 노출농도와 요중 NMF농도간의 상관관계를 파악하여 알콜섭취량과 요중 NMF농도간 상관성을 파악하고자 하였다.

이를 바탕으로 합성피혁 제조업 근로자들이 다성분에 노출된 정도와 공정별로 어떤 종류의 유기용제가 많은 영향을 미치는지 비교하여, 합성피혁 제조사업장에서 작업환경 및 근로자들의 작업관리 및 건강관리에 참고자료로 이용하고자 하였다.

II. 연구대상 및 방법

1. 연구대상

경인지역의 8개 합성피혁 제조업체를 선정하여, 98명의 남자 근로자에게 개인시료 포집기를 장착하여 DMF, MEK, toluene을 측정하였다.

또 설문지 조사를 통하여 근로자의 연령, 근무기간, 유기용제의 피부접촉여부, 알콜 불내성 등을 조사한 결과 평균연령은 30.03±7.33세, 근무기간은 3.00±2.98년, 시료채취 전날 알콜 섭취량(소주 1병: 90 g기준)은 23.22±41.55 g로 나타났다. 대부분의 근로자가 DMF를 포함한 유기 용제 사용시 직·간접적으로 피부에 노출되고 있었고, 98명중 79명(79.59 %)이 작업시 용제가 묻는다고 응답했다. 또 합성피혁 제조업에서 근무한 이후 알콜을 섭취했을 때 예전보다 빨리 취한다고 응답한 사람

은 59명(60.20 %, 무응답 6명)이었다.

합성피혁 제조업 근로자의 작업환경 측정과 요 시료 채취시 전날 알콜 섭취량을 설문 조사하여, 섭취하지 않은 그룹(n=60), 소주 1 병(90g) 이하인 그룹(n=20), 1 병(90g) 이상인 그룹(n=12)으로 나누어 각 그룹별 기중 DMF와 요중 NMF의 상관관계와 회귀방정식을 비교하였다.

작업종료 후 근로자의 요를 채취하여 각 유기용제의 생물학적 모니터링을 실시하였다. 작업환경 중 DMF 노출과 관련된 생물학적 모니터링을 위해 요중 NMF를 측정하였고, 공기중 MEK 노출에 따른 생물학적 대사산물인 요중 MEK를 측정하였다. 또한 작업환경중 toluene에 노출된 근로자의 생물학적 모니터링을 위하여 요중 hippuric acid를 측정하였다.

2. 분석방법

작업환경 중 DMF, MEK 및 toluene의 농도측정은 실리카겔관(100 ㎎/50 ㎎, SKC #226-10, U.S.A.)과 활성탄관(100 ㎎/50 ㎎, SKC #226-01, U.S.A.)을 사용하여 개인시료 포집기로 0.05-0.10 ℓ/min의 유속으로 측정하였으며, 냉동 보관한 후 가능한 한 3일 내에 분석하도록 하였다. 실리카겔관에 포집된 DMF는 methanol 1 ㎖로 탈착시킨 후 초음파 세척기에서 1 시간동안 방치하여 GC에 주입하였다(NIOSH #2004). 분석조건은 표 1과 같다. 활성탄관에 포집된 MEK, toluene은 DMF/CS_2(3/97) 1 ㎖로 탈착한 후 진동기로 30분 정도 흔든 후 GC에 주입하였다(김강윤 등, 1996). 분석조건은 표 2와 같다.

요중 대사산물 분석을 위하여 약 20 ㎖ 시료를 채취하여 분석항목별로 분리하여 보관하였다.

요중 NMF는 요 시료를 잘 혼합한 후 1 ㎖ 취하여 10 ㎖ 시험관에 넣고, 에탄올 3 ㎖를 취한 다음, 무수 황산나트륨 0.5 g을 넣어 수분을 제거하였다. 시험관 마개를 막고 약 30 초 동안 Vortex mixing한 후 원심분리(3000 rpm, 5분간)하고, 상층액 1 ㎕를 FTD가 부착된 GC(Shimadzu, GC-17A)에 자동주입장치를 이용하여 주입하였다(김강윤 등, 1998). 요중 NMF의 GC 분석조건은 표 1과 같다.

요중 MEK 분석을 위하여 요 1 ㎖를 채취하여 헤드스페이스용 20 ㎖ 바이알에 옮겨 담은 후 표 3의 조건에서 분석하였다. 요중 MEK 분석에 사용된 컬럼은 DB-WAX(30 m×0.25 ㎜×0.25 ㎛, J & W)였다.

요중 hippuric acid 분석은 잘 혼합된 요를 증류수로 20 배 희석하여 HPLC/UVD (254 ㎚, Prostar 310, Varian, U.S.A.)에 10 ㎕주입하여 분석하였다. 이동상은 DW/Acetonitril/acetic acid (90/10/0.1)를 이용하였다(NMAM #8031, 표 4).

Table 1. Operating conditions of gas chromatograph for airborne DMF and urinary NMF

Variance		Conditions	
		Airborne DMF	Urinary NMF
Detector		FID	FTD
Column		AT-WAX(30 m×0.25 ㎜×0.25 ㎛)	
Injector temperature(℃)		230	250
Detector temperature(℃)		250	250
Column temperature program(℃)		150	120
Flow rate	He(kPa)	75	10
	H_2(kPa)	65	65
	Air(kPa)	60	60
	Column flow(㎖/min)	0.6	1.0
Split ratio		50:1	50:1

Table 2. Operating condition of gas chromatograph for airborne methyl ethyl ketone (MEK) and toluene

Variance		Conditions of airborne MEK and toluene analysis
Detector		FID
Column		AT-WAX(30 m×0.25 ㎜×0.25 ㎛)
Injector temperature(℃)		230
Detector temperature(℃)		250
Column temperature program(℃)		40 ℃(2 min)-5 ℃/min-80(0 min) -30 ℃/min-180 ℃(0 min)
Flow rate	He(kPa)	75
	H_2(kPa)	65
	Air(kPa)	60
	Column flow(㎖/min)	0.6
Split ratio		50:1

III. 결 과

1. 합성피혁 제조업 근로자들의 공정별 기중 DMF, MEK, toluene 노출농도 및 요중 NMF, MEK, hippuric acid 농도

경인지역의 8개 합성피혁 제조업체를 선정하여, 98명의 남자 근로자에게 작업환경중 DMF, MEK, toluene 농도와 생물학적 노출평가를 위해 요중 NMF, MEK, hippuric acid 농도를 측정한 결과를 얻었다.

공정을 습식 배합, 습식 코팅, 건식 배합, 건식 코팅, 인쇄로 분류했을 때 작업환경중 DMF의 기하 평균농도는 각각 8.81 ppm(1.00-33.00 ppm), 15.05 ppm(1.00-179.00 ppm), 6.03 ppm(1.89-14.00 ppm), 5.58 ppm(0.09-53.00 ppm), 5.37 ppm(1.00-13.28 ppm)이었으며, 전체 기하평균농도는 9.03 ppm(0.09-179.00 ppm)으로 공정별로 유의한 차이가 있었으며($P<0.01$), 습식 작업에서 일하는 근로자가 건식이나 인쇄 작업보다 DMF에 많이 노출되고 있었다. 연구대상 근로자의 생물학적 모니터링을 위해 측정된 요중 NMF의 기하평균농도는 습식 배합이 90.55 ㎎/ℓ(4.00-363.00 ㎎

Table 3. Operation conditions of gas chromatograph/mass spectroscopy detector/head space for urinary MEK

	Parameter	Conditions of urinary MEK analysis
Head-space	Platen temp.(℃)	80
	Sample equil. time(min.)	15
	Pressure(psi)	5
	Pressure time(min.)	1
	Valve temp.(℃)	120
	Line temp.(℃)	120
GC	Detector	MSD
	column	DB-WAX(30 m×0.25 ㎜×0.25 ㎛)
	column temperature	35(6 min)-25 ℃/min-180(15 min)
	column flow(㎖/min)	0.8
	split ratio	20:1

Table 4. Operating condition of high performence liquid chromatograph for urinary hippuric acid

Variance	Conditions
Detector	UVD(254 ㎚)
Column	ODS-80 TM(4.6×150 ㎜, 4 ㎛)
Pump flowrate(㎖/min)	1.0
Mobile phase	D.W./Acetonitril/acetic acid (90/10/0.1)
Injection volume(㎕)	10

/ℓ), 습식 코팅 79.80 ㎎/ℓ(10.84-328.24 ㎎/ℓ), 건식 배합 39.86 ㎎/ℓ(6.00-131.42 ㎎/ℓ), 건식 코팅 25.23 ㎎/ℓ(2.53-83.00 ㎎/ℓ), 인쇄 38.15 ㎎/ℓ(17.00-72.00 ㎎/ℓ)였고, 전체 기하평균농도는 56.24 ㎎/ℓ(2.53-363.00 ㎎/ℓ)로 공정별 유의한 차를 보였다(P<0.001). NMF 농도 역시 습식 작업을 하는 근로자가 건식이나 인쇄 작업보다 높게 나타났다(표 5).

작업 환경중 MEK의 기하평균농도는 습식 배합, 습식 코팅, 건식 배합, 건식 코팅, 인쇄 공정에서 각각 1.89 ppm(0.03-43.55 ppm), 1.96 ppm(0.03-75.42 ppm), 10.33 ppm(0.03-104.05 ppm), 29.24 ppm(0.03-245.99 ppm), 14.98 ppm(0.03-136.99 ppm)이었으며, 전체 기하평균농도는 4.87 ppm (0.03- 245.99 ppm)였다. 각 공정별로 유의한 차를 보였으며(P<0.001), 특히 건식과 인쇄 작업 근로자가 습식 작업공정에서 일하는 근로자보다 MEK에 많이 노출되고 있었다.

요중 MEK 농도는 습식 배합 0.93 ㎎/ℓ (0.15-5.10 ㎎/ℓ), 습식 코팅 0.70 ㎎/ℓ (0.07-12.92 ㎎/ℓ), 건식 배합 3.29 ㎎/ℓ (0.08-104.37 ㎎/ℓ), 건식 코팅 3.76 ㎎/ℓ (0.23-37.71 ㎎/ℓ), 인쇄 1.06 ㎎/ℓ(0.45-2.95 ㎎/ℓ)이었고, 전체 기하평균은 1.25 ㎎/ℓ(0.07-104.37 ㎎/ℓ)였다. 요중 MEK 농도는 공정별 유의한 차를 보였고 (P<0.001), 건식 작업 근로자의 요중 MEK 농도가 습식 작업 근로자보다 유의하게 높았다(P<0.001, 표 6).

작업 환경중 toluene은 습식 배합, 습식 코팅, 건식 배합, 건식 코팅, 인쇄 공정에서 각각 0.35 ppm(0.03-6.97 ppm), 0.42 ppm(0.03-19.62 ppm), 2.95 ppm(0.04-26.94 ppm), 11.67 ppm(1.05-53.77 ppm), 4.88 ppm(0.04-32.59 ppm)이었으며, 전체 toluene 농도는 1.24 ppm(0.03-53.77 ppm)였고, 각 공정간 통계적인 유의한 차이가 있었다(P<0.001). 특히 건식과 인쇄 작업 근로자가 습식 작업공정에서 일하는 근로자보다 toluene에 많이 노출되고 있었다. 근로자의 요중 hippuric acid 농도를 측정한 결과 습식 배합 0.24 g/g creatinine (0.05-0.93 g/g creatinine), 습식 코팅 0.21 g/g creatinine(0.00-1.21 g/g creatinine), 건식 배합 0.34 g/g creatinine(0.05-1.16 g/g creatinine), 건식 코팅 0.52 g/g creatinine (0.20-3.47 g/g creatinine), 인쇄 0.29 g/g creatinine(0.08-1.41 g/g creatinine)이었고, 근로자들의 평균 요중 hippuric acid 농도는 0.28 g/g creatinine(0.00-3.47 g/g creatinine)이었다. 각 공정간 통계적 유의한 차이를 보였으나(P<0.05), 대체로 저농도였으며, 건식 코팅작업에서 다

Table 5. Concentration of DMF in air and NMF in urine by process in synthetic leather industry workers

Processes	DMF in air(ppm)			NMF in urine(㎎/ℓ)		
	GM	GSD	Range	GM	GSD	Range
Wet mixing (n=22)	8.81	2.51	1.00- 33.00	90.55	2.56	4.00-363.00
Wet coating (n=37)	15.05	2.97	1.00-179.00	79.80	2.39	10.84-328.24
Dry mixing (n=9)	6.03	1.78	1.89- 14.00	39.86	2.50	6.00-131.42
Dry coating (n=21)	5.58	3.22	0.09- 53.00	25.23	2.43	2.53- 83.00
Printing (n=9)	5.37	2.25	1.00- 13.28	38.15	1.53	17.00- 72.00
Total	9.03	2.96	0.09-179.00	56.24	2.69	2.53-363.00

ANOVA table

Source	DF	F-value	DF	F-value
Process	4	4.47**	4	12.97***

** P<0.01

*** P<0.001

Table 6. Concentration of MEK in air and MEK in urine by process in synthetic leather industry workers

Processes	MEK in air(ppm)			MEK in urine(㎎/ℓ)		
	GM	GSD	Range	GM	GSD	Range
Wet mixing (n=22)	1.89	6.49	0.03- 43.55	0.93	2.50	0.15- 5.10
Wet coating (n=37)	1.96	6.82	0.03- 75.42	0.70	2.86	0.07- 12.92
Dry mixing (n=9)	10.33	29.28	0.03-104.05	3.29	9.96	0.08-104.37
Dry coating (n=21)	29.24	7.61	0.03-245.99	3.29	3.76	0.23- 37.71
Printing (n=9)	14.98	13.42	0.03-136.99	1.06	1.73	0.45- 2.95
Total	4.87	11.24	0.03-245.99	1.25	3.90	0.07-104.37

ANOVA table

Source	DF	F-value	DF	F-value
Process	4	7.20***	4	7.21***

*** P<0.001

Table 7. Concentration of toluene in air and hippuric acid in urine by process in synthetic leather industry workers

Processes	Toluene in air(ppm)			Hippuric acid in urine(g/g creatinine)		
	GM	GSD	Range	GM	GSD	Range
Wet mixing (n=22)	0.35	6.73	0.03- 6.97	0.24	2.25	0.05-0.93
Wet coating (n=37)	0.42	5.68	0.03-19.62	0.21	3.51	0.00-1.21
Dry mixing (n=9)	2.95	12.27	0.04-26.94	0.34	2.58	0.05-1.16
Dry coating (n=21)	11.67	2.89	1.05-53.77	0.52	2.14	0.20-3.47
Printing (n=9)	4.88	7.77	0.04-32.59	0.29	2.82	0.08-1.41
Total	1.24	9.65	0.03-53.77	0.28	2.91	0.00-3.47

ANOVA table

Source	DF	F-value	DF	F-value
Process	4	16.52***	4	2.98*

* P<0.05
*** P<0.001

른 공정 근로자들 보다 약간 높은 정도였다(표 7).

2, 공정별 기중 DMF, MEK, toluene 노출기준 및 요중 NMF, MEK, hippuric acid의 생물학적 모니터링 초과율에 대한 비교

작업공정별 기중 DMF 노출기준을 초과하는 근로자 수는 습식 배합, 습식 코팅, 건식 배합, 건식 코팅 및 인쇄에서 각각 10명(10.2 %), 23명(23.5 %), 2명(2.0 %), 2명(2.0 %), 3명(3.1 %)으로 습식 코팅에서 많은 초과비율을 보였으며, MEK는 건식 코팅에서 1명(1.0 %)이었고, toluene은 초과되는 근로자가 없었다. 요중 NMF의 생물학적 모니터링 초과율은 습식 배합, 습식 코팅, 건식 배합, 건식 코팅 및 인쇄에서 각각 20명(20.4 %), 29명(29.6 %), 5명(5.1 %), 5명(5.1 %), 3명(3.1 %)로 역시 습식 코팅에서 많은 초과비율을 나타냈으며 전반적으로 기중 노출기준 초과율보다 높은 값을 보였다. 요중 MEK는 공정별로 각각 6명(6.1 %), 3명(3.1 %), 6명(6.1 %), 13명(13.3 %), 1명(1 %)의 초과율을 보였고, 요중 hippuric acid는 건식 코팅에서 초과하는 근로자가 1명(1 %)이었다(표 8).

Table 8. Exceeded rates of Korean Criteria of airborne DMF, MEK and toluene and urinary NMF, MEK and hippuric acid by processes

Processes	n	No. of exceeded KPELs(%)			No. of exceeded KBEIs(%)		
		DMF	MEK	Toluene	NMF	MEK	Hippuric acid
Wet mixing	22	10(10.2)	-	-	20(20.4)	6(6.1)	-
Wet coating	37	23(23.5)	-	-	29(29.6)	3(3.1)	-
Dry mixing	9	2(2.0)	-	-	5(5.1)	6(6.1)	-
Dry coating	21	2(2.0)	1(1.0)	-	5(5.1)	13(13.3)	1(1.0)
Printing	9	3(3.1)	-	-	3(3.1)	1(1.0)	-
Total	98	40(40.8)	1(1.0)	-	62(63.3)	29(29.6)	1(1.0)

3. DMF, MEK, toluene의 0.25, 0.5, 1.0 배 노출기준 및 생물학적 모니터링 초과율에 대한 비교

연구대상 근로자 98명중 DMF의 노출기준인 10 ppm 이상에 노출된 경우는 40명(40.8 %), 5.0 ppm 이상에 68명(69.4 %), 2.5 ppm 이상에 90명(91.8 %)이 노출되었다. MEK는 노출기준 200 ppm이상에 1명(1.0 %)이 초과하였고, 노출기준 0.5 배, 0.25 배인 100 ppm, 50 ppm 이상에 노출된 근로자는 각각 6명(6.1 %), 20명(20.4 %)이었다. toluene은 우리나라 허용농도인 100 ppm이상(노동부, 1998)에 노출된 근로자는 없었고, ACGIH(1999)의 TLV 50 ppm 이상에는 1명(1.0 %), 25 ppm 이상은 9명(9.2 %)의 근로자가 노출되고 있었다. 표 9에서와 같이 합성피혁 제조업 근로자들은 MEK나 toluene에 노출되는 농도보다는 DMF에 노출되는 농도가 상대적으로 매우 컸다.

또 DMF 노출근로자의 요중 생물학적 대사산물인 NMF 농도가 우리나라 근로자 건강진단 실무지침(한국산업안전공단, 2000)에 제시된 40 ㎎/ℓ를 초과하는 근로자가 62명으로 63.3 %를 차지하였고, 40 ㎎/ℓ의 0.5 배, 0.25 배인 20 ㎎/ℓ, 10 ㎎/ℓ에 노출된 근로자는 각각 86명(87.8 %), 93명(94.9 %)였다. ACGIH(1999)에서 권고한 15 ㎎/ℓ를 초과한 경우는 91명으로 92.9 %를 차지하였다. 요중 MEK는 허용기준 2 ㎎/ℓ을 초과한 근로자가 29명(29.6 %), 0.5 배, 0.25 배인 1.0 ㎎/ℓ, 0.5 ㎎/ℓ 이상인 근로자는 각각 54명(55.1 %), 82명(83.7 %)였다. 요중 hippuric acid은 우리나라 근로자 건강진단 실무지침(한국산업안전공단, 2000)에서 권고한 농도인 2.5 g/g creatinine을 초과하는 근로자는 1명(1.0 %)이었고, ACGIH(1999)에서 권고한 1.6 g/g creatinine을 초과하는 근로자는 2명(2.0 %)으로 나타났다. 생물학적 모니터링에 있어서도 합성피혁 근로자의 주 노출원은 DMF(BEI 초과율, 63.3 %)임을 알 수 있었으며, 요중 MEK에 대한 BEI를 초과하는 근로자(29.6 %)도 많은 편이었다(표 9).

4. 알콜 흡수에 따른 기중 DMF와 요중 NMF의 상관관계

합성피혁 제조업 근로자의 작업환경 측정과 요 시료 채취시 전날 알콜 섭취량을 설문조사하여, 섭취하지 않은 그룹(n=60), 소주 1 병(90 g) 이하인 그룹(n=20), 1 병(90 g) 이상인 그룹(n=12)으로 나누어 각 그룹별 회귀방정식을 구했다(표 10). 시료채취 전날 음주를 하지 않은 근로자의 회귀방정식은 Log(NMF)=0.4119*Log(DMF)+1.2892(r=0.4649, P<0.001)이었고, 알콜 섭취량이 90 g 이하인 근로자들의 기중 DMF에 대한 요중 NMF의 회귀방정식은 Log(NMF)=0.5260*Log(DMF)+1.3622(r=0.5967, P<0.01)로 유의한 상관관계를 나타냈지만, 90 g 이상인 근로자 그룹에서는 Log(NMF)=0.2286*Log(DMF)+1.6896(r=0.2592, P>0.05)으로 유의한 상관관계를 보이지 않았다. 총 근로자에 대한 회귀 방정식은 Log(NMF)=0.4094*Log(DMF)+1.3587(r=0.4516, P<0.001)로, 공기중 10 ppm의 DMF에 노출된 근로자의 요중 NMF 농도는 58.62 ㎎/ℓ로 환산되었다.

요중 MEK의 경우는 Log(MEKU)=0.1859*Log(MEK)-0.0324(r=0.3303,P<0.001)의 회귀방정식을 보였고, 요중 hippuric acid는Log(HA)=0.2106*Log(Toluene)-0.5685(r=0.4497, P<0.001)였다.

IV. 고 찰

DMF에 노출된 근로자는 알콜에 의한 불내성과 안면 홍조 증상이 나타나고, 개인에 따라 치명적인 간 독성을 나타내기도 한다. DMF는 눈, 점막 및 피부에 자극을 주며, 복부산통, 구역 및 구토, 두통 등을 나타내며, 역학적 조사에서 고환암의 증거가 증가하는 추세이며, 구강암(buccal cavity cancer)과 인두암(pharynx cancer)의 발생율도 증가하였다(Bardodej와 Malonova, 1987; Redlich 등, 1990; Walrath 등, 1989; Wang 등, 1991). Koudela와 Spazier (1979)에 의하면 말초혈관 림프사이드에서 염색체 변형이 증가되는 것은 DMF 10 ppm보다 높은 50-60 ppm의 DMF 평균농도에 노출된 작업자에서 볼 수 있으며, Kommineni(1980)는 실험동물에서 DMF가 발암성임을 설명하였다. Lauwerys 등(1980)은 BEI 농도를 낮춰야 한다고 제안하였고, 요의 mercapturates는 DMF 대사산물 중간체의 알킬화로서, 생체중합의 알킬화는 사람에게 좋지 않은 결과로 설명하였다. 즉 DMF의 10-20 %가 NMF로

Table 9. Exceeded rates(%) of Korean Permissible Exposure Limits(KPELs) and Korean Biological Exposure Indices(KBEIs) of airborne DMF by industries

	Materials	Criteria	n	No. of exceeded sample(rate, %)		
				0.25 criteria	0.5 criteria	1.0 criteria
Air	DMF	10 ppm	98	90(91.8)	68(69.4)	40(40.8)
	MEK	200 ppm	98	20(20.4)	6(6.1)	1(1.0)
	Toluene	100 ppm(Korea)	98	9(9.2)	1(1.0)	0(0.0)
		50 ppm(ACGIH)		16(16.3)	9(9.2)	1(1.0)
Urine	NMF	40 ㎎/ℓ(Korea)	98	93(94.9)	86(87.8)	62(63.3)
		15 ㎎/ℓ(ACGIH)		97(99.0)	93(94.9)	91(92.9)
	MEK	2 ㎎/ℓ(Korea & ACGIH)	98	82(83.7)	54(55.1)	29(29.6)
	Hippuric acid	2.5 g/g creatinine(Korea)	98	19(19.4)	4(4.1)	1(1.0)
		1.6 g/g creatinine(ACGIH)		42(42.9)	14(14.3)	2(2.0)

Table 10. Regression equations of urinary NMF and airborne DMF concentration by category of alcohol intake

Dependent variable	Independent variable	Category	n	Regression equation	F	Correlation coefficient(r)
Log(NMF[1)])	Log(DMF[2)])	=0	66	Y=0.4119*X+1.2892	17.64	0.4649***
		<90 g	20	Y=0.5260*X+1.3622	9.96	0.5967**
		≥90 g	12	Y=0.2286*X+1.6896	0.72	0.2592
		Total	98	Y=0.4094*X+1.3587	24.59	0.4516***
Log(MEKU[3)])	Log(MEK[4)])	Total	98	Y=0.1859*X-0.0324	11.76	0.3303***
Log(HA[5)])	Log(Toluene)	Total	98	Y=0.2106*X-0.5685	24.32	0.4497***

1) NMF: N-methylformamide in urine, 2) DMF: dimethylformamide in air, 3) MEKU: methyl ethyl ketone in urine, 4) MEK: methyl ethyl ketone in air
5) HA: hippuric acid in urine ** P<0.01 *** P<0.001

배설되며 5-10 %는 mercapturates가 된다 하였고, 24 시간 요를 받는 것보다 작업종료 후 받는 것이 더 타당하며 NMF의 증가는 돌연변이이며 발암성인 대사산물의 중간체의 생성의 간접적인 증거로 해석하였다.

호흡기이외의 피부나 소화기로의 흡수 가능성이 있는 유기 용제 등의 화학물질에 대한 근로자의 노출농도를 파악하기 위하여 주로 작업환경 중 농도를 측정하지만, 그 외 생물학적 모니터링을 보조자료로 이용하여 근로자의 총 노출농도를 파악하는 것이 일반적이다(Mraz, 1987; Mraz, 1988; Mraz 등, 1989; Lareo 등, 1995a; Sakai 등, 1995). 특히 DMF는 피부에 의한 흡수가 많아 생물학적 모니터링에 대한 연구가 활발히 진행되고 있는 실정이다(Mraz 등, 1989; Mraz와 Nohova, 1992).

합성피혁 근로자들은 대부분 DMF에 노출되고 있지만, 그 외 MEK, toluene 등에도 노출되고 있다. 특히 작업공정에 따라 사용되는 용제의 사용 및 성분 비율이 달라 합성피혁사업장에서 DMF뿐 아니라 MEK와 toluene에 노출되고 있는 근로자에 관한 관리가 필요한 실정이다. 이에 대해서는 Yang 등(2000)에 의해 일부 연구가 이루어져 있으나, 합성피혁제조사업장을 중심으로 한 공정별 실태는 파악되지 않았고, 대부분의 연구는 DMF에 집중되어 있어 같이 사용되고 있는 MEK나 toluene 노출에 대한 실태 파악이 필요한 실정이다.

본 연구에서는 일부 경인지역 8개 합성피혁 업체의 남자 근로자 98명에 대하여 DMF를 비롯한 MEK, toluene에 대한 작업환경 감시와 더불어 피부흡수 등 호흡기 이외의 노출경로를 통해 흡수되고 있는 유기 용제의 노출정도를 파악하기 위하여 생물학적 모니터링을 위해 요중 NMF, MEK, hippuric acid를 측정하고자 하였다. 각 물질별 공기중 농도와 요중 대사산물간의 상관관계를 측정하고, 각 물질의 농도분포를 허용기준의 0.25, 0.5, 1.0배 수준에서 측정하였으며, 알콜에 의한 영향이 있는지를 파악하기 위하여 측정전날 섭취한 알콜량에 따른 NMF 농도와 기중 DMF 농도간의 상관관계를 측정하였다.

작업환경 중 DMF는 합성피혁사업장 각 공정에서 모두 포집되었으며, 습식 코팅에서 15.05 ppm으로 가장 높았다. 호흡기를 통해 노출된 DMF의 생물학적 대사산물의 농도는 기하평균농도 56.24 ㎎/ℓ (2.53-363.00 ㎎/ℓ)였고, 그중 습식 배합에서 90.55 ㎎/ℓ로 가장 높은 농도를 보였다(표 5). 이는 근로자의 작업습관에 따라, 손으로 흡수되거나 더운 온도나 습도에 의한 피부 흡수가 코팅 작업보다 쉽게 이루어졌기 때문으로 사료된다. Yang 등(2000)은 연구대상사업장의 DMF 기하평균농도가 2.62 ppm(기하표준편차 5.30), 이때 요중 NMF 농도는 14.50 ㎎/ℓ이라 하였고, Sakai 등(1995)은 작업환경중 DMF 농도가 2.5-10.4 ppm일 때, 24.7±5.4 ㎎/㎥로 보고하였다. 또 Lareo와 Perbellini (1995b)는 작업환경중 DMF 농도 10-20 ㎎/㎥일 때 요중 NMF 농도가 4-93 ㎎/ℓ라 하여 본 연구보다 낮은 결과를 보였다. 이는 작업장마다 사용하는 DMF의 양이 다르고, 같은 양을 사용한다고 하더라도 작업자의 일의 양, 작업습관, 온도와 습도 등이 다르기 때문에 근로자에게 노출되는 양이 다르기 때문인 것으로 생각된다(Mraz와 Nohova, 1992; Yang 등, 2000).

대부분의 합성피혁제조사업장은 습식과 건식 공정이 같이 있거나 형식상 분리되어 있더라도 구분이 명확하지 않아 DMF외 다른 유기용제를 사용하지 않는 곳이라 하더라도 약간의 농도에는 노출될 수 있는 환경이다. MEK와 toluene은 습식공정에서는 사용하지 않지만, 저농도의 MEK와 toluene에 노출되고 있는 것으로 나타났으며, 건식 코팅에서는 MEK와 toluene이 각각 29.24 ppm, 11.67 ppm으로 가장 높게 나타났다(표 6, 7). 그러나 toluene 노출에 대한 심각성은 DMF나 MEK에 비해 낮았다. 합성피혁 제조업 근로자들의 toluene에 노출되는 정도는 인쇄업이나 페인트 제조업 근로자들(최호춘 등, 1997)에 비해 미량으로 나타났다. 반면 생물학적 대사산물의 농도는 요중 MEK가 건식 배합 및 코팅시 모두 3.29 ㎎/ℓ였고, 기하표준편차가 각각 9.96과 3.76으로 나타나 배합 공정에서 심한 편차를 보였다. MEK는 건식 공정에서 많이 쓰이는 물질로 생물학적 모니터링에서도 다른 공정에 비해 높게 나타났다. 그러나 요중 hippuric acid 농도는 다른 요중 NMF나 요중 MEK보다 저농도로 나타났다.

결과적으로 공정별 기중 DMF 노출기준의 초과건수가 습식 배합, 습식 코팅, 건식 배합, 건식 코팅 및 인쇄에서 각각

10명(10.2 %), 23명(23.5 %), 2명(2.0 %), 2명(2.0 %), 3명(3.1 %)으로 습식 코팅에서 역시 가장 많은 초과비율을 보였으며, MEK는 건식 코팅에서 1명(1.0 %) 뿐이었고, toluene은 노출기준을 초과하지 않은 것으로 나타났다.

생물학적 모니터링의 초과율은 요중 NMF가 습식 배합, 습식 코팅, 건식 배합, 건식 코팅 및 인쇄에서 각각 20명(20.4 %), 29명(29.6 %), 5명(5.1 %), 5명(5.1 %), 3명(3.1 %)으로 역시 습식 코팅에서 많은 초과비율을 보였으며, 전반적으로 기중 노출기준 초과율보다 높은 값을 보였다. 요중 MEK는 공정별로 각각 6명(6.1 %), 3명(3.1 %), 6명(6.1 %), 13명(13.3 %), 1명(1 %)이 초과되었고, 요중 hippuric acid는 건식 코팅에서 초과건수는 1명(1 %)이었다. 작업환경 농도의 초과건수에 비해 생물학적 대사산물의 노출농도의 초과가 많은 것은 손이나 피부 등을 통해 노출되는 농도가 무시할 수 없는 것임을 반영하는 것이라 생각된다.

근로자들이 복합적인 유기용제에 노출되어 있고, 용제 종류에 따라 노출되고 있는 농도가 공정별로 달랐다. 여기에 전체적으로 노출기준이나 생물학적 모니터링에 대한 0.25 배, 0.5 배, 1.0 배 초과건수로 나눠 복합 유기용제에 노출된 정도를 살펴보았다(표 9). 작업환경중 DMF, MEK, toluene의 0.25, 0.5, 1.0 배 노출기준 및 생물학적 모니터링 초과율에 대한 비교를 보면, 기중 DMF는 근로자의 40.8 %가 노출기준을 초과하여 다른 유기용제에 비해 높은 비율로 노출되는 것을 알 수 있었고, MEK는 0.25 배 노출기준에 해당되는 건수가 20.4 %, toluene은 16.3 %로 나타내 전체 평균(4.87 ppm, 1.24 ppm)에 비해 돌출되는 노출 농도가 약 20 %에 해당하며, 편차가 심한 작업환경임을 보였다. 요중 NMF, MEK, hippuric acid의 생물학적 모니터링은 초과율이 각각 63.3 %, 29.6 %, 1 %로 기중 노출농도보다 높게 나타났다. 특히 요중 NMF는 15 ㎎/ℓ ACGIH의 기준 적용시 92.9 %가 초과하며, MEK는 0.5배 기준초과가 55.1 %, 0.25 배 초과가 83.7 %로 나타나 합성피혁제조 사업장에서 DMF뿐 아니라 MEK에 관한 환경관리가 필요할 것으로 생각된다.

MEK는 산업장에서 많이 쓰이는 물질로 흔히 다른 유기 용제와 복합적으로 사용되는 경우가 많다. 직업적으로는 흡입과 피부접촉에 의한 노출을 들 수 있으며 요중 결합대사산물(conjugated metabolites)을 형성할 뿐만 아니라 MEK 자체로 배설되기도 한다(Kezic과 Monster, 1988). ACGIH(1999)에서는 MEK에 대한 BEI로 요중 MEK를 추천하였다. 합성피혁 제조업에서 사용되는 유기용제의 노출기준은 DMF에 비해 MEK나 toluene이 높으나, 복합적으로 사용되는 공정과정에서 각 공정별 평균농도가 낮으나 0.25 배, 0.5 배 노출기준을 적용하여 근로자들의 노출정도를 비교할 때 MEK와 toluene 평균에 비해 높은 값을 나타내는 근로자의 수가 상당수 있었다. 합성 피혁제조 사업장의 노출농도는 개인에 따라 큰 변이를 보였고, 요중 생물학적 모니터링에 있어서도 같은 양상을 보였다. 특히 노출 농도보다 생물학적 모니터링에서 고농도를 나타낸 것은 작업 공정상 용제의 배합 및 코팅시 열린 작업공간을 형성하고 있고, 작업시 손이나 피부를 통한 DMF와 MEK의 흡수 때문일 것으로 사료된다.

또 하나 요중 NMF 농도에 영향을 미치는 요인으로 알콜 흡수를 들 수 있는데, 알콜 흡수에 따른 기중 DMF와 요중 NMF의 상관관계를 살펴본 결과 소주 1병에 해당되는 90 g 에탄올의 양을 경계로 하여 기중 DMF에 따라 요중 NMF의 상관성을 나타내는 상관계수는 시료 채취하기 전날 술을 먹지 않은 그룹은 상관계수가 0.4649, 1 병 이하로 섭취한 그룹은 0.5967로 두 그룹은 상관관계를 보였고, 1 병 이상 술을 섭취한 그룹은 상관계수가 0.2592로 통계적으로 유의하지 않았다. 1 병 이상의 술 섭취는 다음날 요중 NMF의 배설양에 영향을 미치는 것으로 보인다. Lyle 등(1979)은 DMF 2 mmol/㎏일 때 혈중 아세트알데히드 농도가 4-5 배 증가하는데, 이는 에탄올 2 g/㎏에 해당된다고 하였듯이 알콜에 의한 영향을 무시할 수 없다고 하였다. DMF에 노출된 후 술을 마시면 알데히드 탈수효소을 차단시켜 아세트알데히드를 축적시켜 피부의 홍조현상을 야기시킨다고 하였다. 그러나 시료채취전날 술을 섭취한 사람의 대상수가 적어 이에 대한 연구는 앞으로 좀더 이루어져야 할 것으로 생각된다. 작업 환경중 DMF와 요중 NMF의 상관관계에서 나타난 결과를 볼 때, 많은 양의 알콜 섭취는 요중 NMF 배설량에 영향을 줄 수 있는 것으로 보여 알콜 섭취 후 요중 NMF 측정을 위한 시료채취는 지양하는 것이 좋을 것으로 판단된다. ACGIH(1999)에서도 TLV 설정근거에서 시료채취하기 전날에는 알콜 섭취를 피하기를 권고하고 있다.

또 요중 NMF 배설량에 영향을 미치는 인자로는 호흡기로 흡입된 DMF 농도뿐 아니라, 근로자가 작업할 때 손 또는 피부를 통해 흡수되는 것이 또 하나의 변수가 될 것으로 생각된다. Kawai 등(1992)은 DMF와 NMF간 상관관계에서 DMF에만 노출된 자(r=0.723)가 DMF와 toluene에 노출된 자(r=0.443)보다 상관성이 높다고 하였다.

작업 환경중 DMF에 대한 요중 NMF의 회귀방정식은 Log(NMF)=0.4094* log(DMF)+1.3587로 작업 환경중 DMF 10 ppm에 상응하는 요중 NMF 농도는 58.63 ㎎/ℓ였으나, Bardoje와 Malonova(1987)는 기중 DMF 10 ppm에 상응하는 요중 NMF 농도는 10 ㎎/g creatinine이라 하여 본 연구보다 매우 낮은 결과를 보였다. Kawai 등(1992)은 DMF 10-20 ppm에 상응하는 NMF 농도는 15.8-29.6 ㎎/g creatinine이라 하여 Bardoje와 Malonova(1987)의 결과보다 높은 결과를 보였으나, 본 연구결과보다는 낮았다. Yang 등(2000)의 연구에서는 37.7 ㎎/ℓ(24.2 ㎎/g creatinine)로 나타나 본 연구결과보다 낮게 나타난 것은 각 사업장마다 작업환경이 다르고, 작업자마다 작업습관이 달라 호흡기뿐 아니라 피부 등을 통한 흡수량의 비율이 서로 다르기 때문인 것으로 생각된다. 본 연구의 결과에서 언급하지는 않았지만 설문조사 결과 근로자의 약 80 %가 작업시 손에 유기용제가 묻는다고 응답하였다. Mraz와 Nohova(1992)는 DMF 용액에 10 분간 한

손을 담그면 8 시간 동안 10 ppm 의 DMF에 노출된 것과 같다고 하였다.

DMF, MEK 및 toluene에 복합적으로 노출되는 합성피혁 제조업에서 근로자들의 작업환경 중 DMF 농도가 높게 나타나 작업환경 개선대책이 시급한 것으로 판단된다. 또 ACGIH에서는 DMF의 TLV-TWA 10 ppm에 대한 BEI로 15 ㎎/ℓ를 설정하여 권고하였으나, 본 연구에서는 58.63 ㎎/ℓ로 나타났다. DMF, MEK 및 toluene에 복합적으로 노출되는 합성피혁 제조업에서 근로자들의 작업환경중 DMF 노출기준 초과가 40.8 %, 요중 NMF는 63.3 % 초과하여 호흡기를 통한 노출농도도 높았지만, 생물학적 대사산물의 기준 초과율은 더 높았다. MEK 역시 생물학적 대사산물인 요중 MEK의 초과율이 높게 나타나 근로자의 작업습관에 의한 피부흡수, 알콜섭취 등에 의해 생물학적 대사산물 농도가 영향을 받는 것으로 보인다.

Ⅴ. 결 론

경인지역 일부 8개 합성피혁 제조업체 98명의 남자 근로자들을 대상으로 하여 작업환경 중 DMF, MEK, toluene의 노출농도를 측정하였고, 작업종료 후 근로자의 요를 채취하여 생물학적 모니터링을 실시하였다.

1. DMF농도는 습식 배합, 습식 코팅, 건식 배합, 건식 코팅, 인쇄에서 각각 8.81 ppm, 15.05 ppm, 6.03 ppm, 5.58 ppm, 5.37 ppm였고, 전체 기하평균 농도는 9.03 ppm으로 공정별 유의한 차이가 있었다. 요중 NMF 농도는 각각 90.55 ㎎/ℓ, 79.80 ㎎/ℓ, 39.86 ㎎/ℓ, 25.23 ㎎/ℓ, 38.15 ㎎/ℓ였고, 전체 기하평균농도는 56.24 ㎎/ℓ로 공정별 유의한 차이를 보였다.

2. MEK 농도는 습식 배합, 습식 코팅, 건식 배합, 건식 코팅, 인쇄공정에서 각각 1.89 ppm, 1.96 ppm, 10.33 ppm, 29.24 ppm, 14.98 ppm였고, 전체 기하평균농도는 4.87 ppm으로 각 공정별로 유의한 차이를 보였다. 요중 MEK 농도는 0.93 ㎎/ℓ, 0.70 ㎎/ℓ, 3.29 ㎎/ℓ, 3.29 ㎎/ℓ, 1.06 ㎎/ℓ이었고, 전체 기하평균은 1.25 ㎎/ℓ로 공정별 유의한 차이를 보였다.

3. Toluene 농도는 습식 배합, 습식 코팅, 건식 배합, 건식 코팅, 인쇄 공정에서 각각 0.35 ppm, 0.42 ppm, 2.95 ppm, 11.67 ppm, 4.88 ppm이었으며, 전체 toluene 농도는 1.24 ppm으로 공정간 통계적인 유의한 차이가 있었다. 요중 hippuric acid 농도는 0.24 g/g creatinine, 0.21 g/g creatinine, 0.34 g/g creatinine, 0.52 g/g creatinine, 0.29 g/g creatinine이었고, 전체 요중 hippuric acid 농도는 0.28 g/g creatinine으로 공정간 유의한 차이를 보였다.

4. DMF의 노출기준(10 ppm)을 초과하는 근로자는 40명(40.8 %), MEK의 노출기준(200 ppm)초과는 1명(1.0 %), toluene (100 ppm)은 초과 대상이 없었다. 요중 NMF 농도가 40 ㎎/ℓ를 초과하는 근로자는 62명(63.3 %), 요중 MEK는 허용기준(2 ㎎/ℓ) 이상 29명(29.6 %), 요중 hippuric acid는 2.5 g/g creatinine 이상이 1명(1.0 %)이었다.

5. 공기 중 DMF와 요중 NMF 농도간의 회귀직선 및 상관관계는 Log(NMF)= 0.4094* Log(DMF)+1.3587 (r=0.4516, P<0.001), MEK는 Log(MEKU)=0.1859* Log(MEK)-0.0324(r=0.3303, P<0.001), toluene은 Log(HA)=0.2106*Log(Toluene) -0.5685(r=0.4497, P<0.001)였다.

DMF, MEK 및 toluene에 복합적으로 노출되는 합성피혁 제조업에서 근로자들의 작업환경 중 DMF 농도가 높게 나타나 작업환경 개선대책이 시급한 것으로 생각된다. 작업환경중 DMF와 MEK 농도에 비해 요중 NMF나 MEK의 생물학적 대사산물 초과율이 높게 나타나 근로자의 작업습관에 의한 피부흡수, 알콜섭취 등에 의해 영향을 받는 것으로 보인다.

REFERENCES

강성규. 직업성 독성간염. 산업보건(대한산업보건협회). 2000; 3월호. 5-12

김강윤, 이준승, 최호춘. 기체크로마토그래프를 이용한 요중 N-메틸포름아미드 분석법. 산업보건 (대한산업보건협회). 1998. 3월호. 25-34

김강윤, 노인봉, 김현욱. 활성탄관에 포집된 혼합 유기용제의 보조 탈착용매 변화에 따른 탈착률 비교. 한국산업위생학회지. 1996; 6(2): 209-221

최호춘, 김강윤, 안선희, 정규철. 일부 그라비아 인쇄업 근로자의 혼합 유기용제 노출농도. 한국산업위생학회지 1997; 7(1): 66-80

한국산업안전공단. 생물학적노출지표검사(근로자건강진단실무지침). 2000. Available from: http://home.kosha.net/~pelle69/

ACGIH. The Documentation of TLVs and BEIs. 1999.

ACGIH. 1994-1995 TLVs and BEIs. 1994.

Bardodej Z, Malonova H. Exposure Tests for N,N-dimethylforamide. in Biologi- cal Monitoring of Exposure to Chemicals. Organic Compounds by Ho MH & Dillon HK, John Wiley & Sons; 1987. p. 289-296

Jang JY, Kang SK, Chung HK. Biological exposure indices of organic solvents for Korean workers. Int Arch Occup Environ Health. 1993; 65(1 Suppl): S219-222

Kawai T Yasugi T, Mizunuma K, watanabe T, Cai S-X, Huang M-Y, Xi L-Q, Qu J-B, Yao B-Z, Ikeda M. Occupational dimethylformamide exposure 2. Monomethylformamide excretion in urine after occupational dimethylformamide exposure. Int Arch Occup Environ Health 1992; 63(7): 455-460

Kezic S, Monster AC. Determination of methyl ethyl ketone and its metabolites in urine using capillary gas chromatography. J Chromatogr 1988; 428: 275-280

Kimmerle G, Eben A. Metabolism studies of N,N-Dimethylformamide. Int Arch Arbeitsmed 1975; 34: 109-136.

Kommineni GA. Toxikologisch-Arbeitsmedizinische begrundung von MAK-Werten,

Cincinnati, OH; 1980

Koudela K, Spazier K. Effects of dimethylformamide on human peripheral lymphocytes. Cesk Hyg. 1979; 24(9): 432-436

Lareo AC, Perico A, Bavazzano P, Soave C, Perbellini L. Biological monitoring of workers exposed to N,N-dimethylformamide. I. Method of analysis. Int Arch Occup Environ Health 1995a; 67: 41-46

Lareo AC, Perbellini L. Biological monitoring of workers exposed to N,N-dimethylformamide. II. Dimethylformamide and its metabolites in urine of exposed workers. Int Arch Occup Environ Health 1995b; 67: 47-52

Lauwerys RR, Kivits A, Lhoir M, Rigolet P, Houbeau D, Buchet JP, Roela HA. Biological surveillance of workers exposed to dimethylformamide and the influence of skin protection on its percutaneous absorption. Int Arch Occup Environ Health 1980; 45: 189-203.

Lyle WH, Spence TWM, Mckinneley WM, Duckers K. Dimethylformamide and alcohol intolerance, Brit J Ind Med 1979; 36: 63-66

Mraz J. Indentification of N-acetyl-S-(N-methylcarbamoyl)cystein, a human metabolite of N,N-dimethylformamide and N-methylformamide. J Chromatogr 1987; 414: 399-404

Mraz J. Gas chromatographic method for the determination of N-acetyl-S-(N-methyl carbamoyl)cystein, a metabolite of N, N-dimethylformamide and N-methylformamide, in human urine. J hromatogr 1988; 431: 361-368

Mraz J and Nohova H. Percutaneous absorption of N,N-dimethylformamide in humans. Int Arch Occup Environ Health 1992; 64: 64-79

Mraz J, Cross H, Gescher H, Shaw AJ, Flek J. Differeces between rodents and humans in the metabolic toxification of N,N-dimethylformamide. Toxicol Appl Pharmacol 1989; 98: 507-516

Redlich C, West AB, Fleming L, et al. Clinical and pathological characteristics of hepatotoxicity associated with occupational exposure to dimethylformamide. Gastroenterology 1990; 99: 748-757

Sakai T, Kageyama H, Araki T, Yosida T, Kuribayashi T, Masuama Y. Biological monitoring of workers exposed to N,N-dimethylformamide by determination of the urinary metabolite, N-methylforamide and N-acetyl-S-(N-methylcarbamoyl)cystein. Int Arch Occup Envion Health 1995; 67: 125-129

Walrath J, Fayerweather WE, Gilby PG, Pell S. A case control study of cancer among Du Pont employees with potential for exposure to dimethylformamide. J Occup Med 1989; 31: 432-438

Wang JD, Lai MN-Y, Chen J-S, et al. Dimethylformamide-induced liver damage among synthetic leather workers. Arch Environ Health 1991; 46: 161-166

Yang J-S, Kim EA, Lee MY, Park IJ, Kang S-K. Biological monitoring of occupational exposure to N,N-dimethylformamide-the effects of co-exposure to toluene or dermal exposure. Int arch Occup Environ Health 2000; 73: 463-470