

노출기준 적용을 위한 세탁소용 석유계 솔벤트 특성규명

정지연[‡] · 이광용 · 이나루 · 전홍진 · 김성진 · 이인섭 · 김광중

한국산업안전공단 산업안전보건연구원

Characterization of petroleum-based dry cleaning solvents used in commercial dry cleaning shops for occupational exposure limit application

JeeYeon Jeong[‡] · GwangYong Yi · NarooLee · HongJin Jeon · SungJin Kim · InSeop Lee · Kwang Jong Kim

Occupational Safety and Health Research Institute, Korea Occupational Safety and Health Agency

Although in the U.S. perchloroethylene is the most commonly used in commercial dry cleaning shops, petroleum based dry cleaning solvent is the most frequently used in Korea. The solvent is a mixture of hydrocarbons, straight or branched chain paraffins, naphthenes, and aromatic hydrocarbons. Exposure assessment at the cleaning shop was mainly focused on highly toxic substances, especially benzene, toluene, xylene, ethylbenzene, and 2-butoxyethanol in the solvents. However the contents of the toxic substances in the solvents are very small. Not only the exposure assessment for highly toxic substances is important, but also exposure for the petroleum based solvent itself is more important in dry cleaning shop.

The specific aim of the present study was to identify the physical and the chemical properties of petroleum based dry cleaning solvents and to investigate the possibility of using occupational exposure standard of stoddard solvent for overall exposure assessment of petroleum based solvent.

Four different petroleum based solvent(solvent A ~ solvent D), commonly used in Korea were analyzed and investigated

for identifying the physical and chemical properties of those solvents. Molecular species of those solvents were C8 ~ C12, and predominant molecular species were C10 ~ C11 for solvent A, solvent C, solvent D, C9 ~ C10 for solvent B. The proportion of paraffin, aromatic, naphthenic, and olefin compounds in dry cleaning solvents was 45.5 ~ 54.5%, 16.0 ~ 21.4%, 7.9 ~ 15.8%, and 0.8 ~ 1.0%, respectively. The range of boiling point, specific gravity, flash point found in material safety and data sheet made by the solvent manufacturing company was 150 ~ 210°C, 0.76 ~ 0.79, and 30 ~ 44°C, respectively.

We conclude that petroleum based solvents used in dry cleaning shop is almost similar to stoddard solvent defined by ACGIH and NIOSH, and the occupational exposure standard of stoddard solvent could be used in total exposure assessment of those solvents.

Key Words : Dry cleaning shop, Petroleum based solvent, Stoddard solvent, Exposure assessment

접수일 : 2003년 3월 3일, 채택일 : 2003년 4월 1일

‡ 교신저자 : 정지연 (인천시 구산동 34-6, 산업안전보건연구원 산업보건위생연구실)

Tel : 032-5100-902, Fax : 032-518-0864, E-mail : Jeong@kosha.net)

I. 서 론

세탁업에 있어서 세탁공정의 일반적인 과정은 전처리 → 분세 → 탈액 → 건조 → 다림질 과정을 거치게 되는데, 전처리라 함은 세탁물을 세탁기에 넣기 전에 제거하기 어려운 오점이나 심한 오염부분에 전처리용 화학물질을 묻힌 솔로 두드리거나 가볍게 문질러 냄으로서 분세 할 때의 부담을 적게 하는 작업을 말하고, 분세라 함은 전처리가 끝난 세탁물을 세탁기에 넣고 세탁용제를 사용하여 세척하는 것을 말하며, 탈액이라 함은 세척 후 세탁물에 묻어 있는 세탁용제를 제거하기 위해 원심분리 하는 과정을 말한다.

세탁업에 있어서 건강장해와 관련된 주요 유해인자는 세탁용매와 관련된 화학적 인자와 주로 다림질 공정에서의 근골격계 질환과 관련된 인간공학적 인자임이 여러 연구자에 의해 보고되고 있다.(Earnest et al., 2002; Ewers et al., 2002; Goldenhar et al., 1999; NIOSH, 1997a).

미국의 경우 세탁용매의 90%정도가 퍼클로에틸렌이며 약 10% 미만은 석유계 솔벤트이다(NIOSH 1997a). 우리나라는 퍼클로에틸렌을 사용하고 있는 세탁소는 10% 미만이고 90% 이상의 세탁소가 석유계 솔벤트를 사용하고 있다.(장병규, 1994)

퍼클로에틸렌과 같이 단일물질로 구성된 세탁용매에 대한 노출평가 경우는 비교적 어렵지 않게 할 수 있지만, 석유계 솔벤트와 같은 복합물질 노출평가의 경우 필요에 따라서는 주요 유해 구성성분을 중심으로 평가하는 것이 필요한 경우도 있지만, 전체를 대상으로 평가해야 하는 경우도 있다. 지금까지 국내에서 세탁소를 대상으로 실시한 연구는 이경우(1988)와 안선희등(1994)의 퍼클로에틸렌의 노출평가 자료와 노영만등(2001)과 Jo & Kim(2001)의 석유계 솔벤트의 노출평가 자료가 있다. 석유계 솔벤트에 대한 세탁업 작업자들의 노출평가 연구의 경우 석유계 솔벤트에 함유된 물질 중 유해성이 크다고 알려진 benzene, toluene, xylene, ethylbenzene, 2-butoxy ethanol 같은 개별 물질을 중심으로 한 노출평가가 이루어졌

고, 석유계 솔벤트 전체를 대상으로 한 노출평가 연구자료는 아직까지 발표된 적이 없다.

미국의 경우 세탁업에서 사용되는 석유계 솔벤트는 stoddard 용제로 분류하고 있으며, 우리나라는 stoddard 솔벤트를 산업안전보건법에서 제 3종 유기용제로 분류하여 관리하고 있다(노동부, 2002a). 그러나 우리나라 세탁업에서 사용되고 있는 석유계 솔벤트가 stoddard 용제로 분류할 수 있는지에 대한 연구자료는 보고 된 바가 없다.

5인 미만의 영세사업장에 대한 작업환경관리를 위해 2002년 7월부터 본격적으로 이들 사업장에 대한 작업환경측정이 실시되고 있다. 우리나라 세탁소의 대부분이 5인 미만 사업장임을 고려해 보면 이들 작업장에 대한 석유계 솔벤트 측정 및 평가시 적용할 수 있는 노출기준이 있는지 여부를 정립할 필요성 있다고 판단된다.

본 연구에서는 세탁작업 공정에 따른 작업자 노출특성 및 세탁기 종류에 따른 세탁기에서의 용매배출 특성 평가에 앞서 우리나라 세탁업에서 널리 사용되는 있는 혼합물질인 석유계 솔벤트의 구성성분에 확인을 통해 stoddard 솔벤트의 노출기준을 적용할 수 있는지 여부를 규명하고자 한다.

II. 대상 및 방법

1. 대상

우리나라 세탁소에서 사용하는 세탁용제는 원유를 구성하고 있는 탄화수소를 비등점 차이로 분류하는 증류과정을 통해 얻어지는 휘발유, 등유, 경유, 중유 등의 제품 중에서 등유에 해당하는 석유계 용제로서, 일부제품은 용제를 구성하고 있는 성분 중에 방향족 함량을 줄이기 위해 수소첨가 공정을 추가하여 방향족 성분을 나프텐(naphtene)으로 전환시키는 과정을 거치는 것으로 조사되었다.

우리나라 세탁업에서 사용중인 석유계

세탁용제 종류 확인을 위해 세탁소 및 세탁업 유관기관을 방문하여 확인한 결과 대표적인 세탁용매 종류는 국내 주요 정유회사에서 생산된 3종과 외국 정유회사에서 생산된 제품 1종이 수입되어 사용되고 있는 것으로 나타났다. 따라서 이들 4종의 제품을 대상으로 구성 성분에 대한 분석을 실시하였다.

2. 방법

등유계열의 석유계 탄화수소를 정성분석하기 위해서는 탄소수 14개 정도까지 물질별로 분리가 가능해야 하고 또한 해당물질에 대한 정성이 가능해야 한다. 일반적으로 고온에서 기화가 가능한 유기화합물의 정성분석은 가스크로마토그래피-질량분석기를 사용하나 이번 연구에 사용된 장비는 탄소수 14개까지의 석유계 탄화수소를 전문적으로 정성 및 정량분석할 수 있도록 개발된 DHA(detailed hydrocarbon analyser) 가스크로마토그래피를 사용하였다(AC, Model DHA analyser, Netherlands).

DHA 가스크로마토그래피(DHA GC)는 캐필러리 칼럼이 장착된 가스크로마토그래피로서, 석유계 용제 중심의 정성분석을 위한 라이브러리가 내장되어 있으며 시료분석 전에 기기 제조사에서 제공하는 표준물질을 사용하여 라이브러리의 정성분석의 정확도를 확인한 후 시료를 주입하여 정성 및 정량 분석하는 방법을 취하고 있다. DHA GC의 경우 캐필러리 칼럼과 불꽃이온화 검출기(FID)를 사용하여 분석한다는 점에 있어서는 기존의 가스크로마토그래피와 차이가 없으나 기존 가스크로마토그래피가 정성분석의 지표로 머무름 시간(RT: retention time)을 사용하는 반면, DHA GC는 retention index 인 Kovats index를 사용한다는 점과 종류가 많은 혼합물질을 분리하기 위해 일반 가스크로마토그래피보다는 훨씬 길이가 긴 캐필러리 칼럼(보통 100 m 칼럼 사용)을 사용한다는 점에 있어서 차이가 있다.

Kovats index란 각 물질이 해당칼럼에서 분리되는 고유의 머무름 시간이 분석

조건 또는 기기의 상태에 따라 약간씩 달라지는 정도를 보정하여 나타내는 지수로서(식 1) 그 값은 분석조건이 약간 변한다 할지라도 일정하기 때문에 보다 정확하게 정성 및 정량분석을 할 수 있는 장점이 있다.

$$RIt = n * 100 + 100 \frac{(\log(Tr) - \log(Tr, n))}{(\log(Tr, n+1) - \log(Tr, n))} \quad \text{식 1}$$

RIt : Retention index of component at time, t
n : Carbon number of previous n-paraffin
n+1 : Carbon number of second n-paraffin
Tr : Net retention time of component
Tr,n : Net retention time of previous n-paraffin
Tr,n+1 : Net retention time of second n-paraffin

이번 연구에서 사용된 DHA GC의 분석 조건은 Table 1과 같고 split ratio 100:1 조건에서 시료원액 0.2 μ l를 주입하여 정성 및 정량분석을 실시하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 석유계 솔벤트 종류별 정성 및 정량분석 결과

4가지 종류의 석유계 세탁용제(석유계 솔벤트 A ~ 석유계 솔벤트 D)를 분석한 결과 약 180여종의 탄화수소 물질을 분리할 수 있었으며, 이중 성분이 확인된 물질은 약 83%인 150여종이었다. 함량이 많은 주요물질은 n-paraffin 계열인 n-decane(9.9 ~ 15.4%, mass%), n-undecane(6.7 ~ 10.4%,

mass%), n-nonane(1.0 ~ 5.7%, mass%)으로 나타났다. Figure 1은 석유계 솔벤트 B의 DHA GC의 크로마토그램을 나타낸 것이다.

솔벤트를 구성하는 탄화수소는 탄소와 수소와의 결합 및 구조에 따라 크게 4 가지 계열 즉 paraffin(파라핀) 계열, olefin(올레핀) 계열, aromatic(방향족) 계열 그리고 naphthene(나프텐) 계열로 분류할 수 있는데, 이 분류방식에 따라 4 가지 석유계 솔벤트의 구성 성분 함량을 비교하여 보았다(그림 2).

솔벤트 4종에 대한 분석결과 4 가지 계열 중 함량이 가장 많은 것은 파라핀 계열로서 45.5 ~ 54.5% 였으며, 방향족 계열 16.0 ~ 21.4%, 나프텐 계열 7.9 ~ 15.8%, 올레핀 계열 0.8 ~ 1.0% 순이었다. 그림 2에 제시된 바와 같이 4가지 석유계 솔벤트에 대한 각 화학물질 조성간의 비교결과를 보면 솔벤트 D의 나프텐 함량이 다른 3종류에 비해 낮게 나타나는 특징이 있지만 전체적인 구성 성분에서는 솔벤트 별로 차이는 크지 않았다.

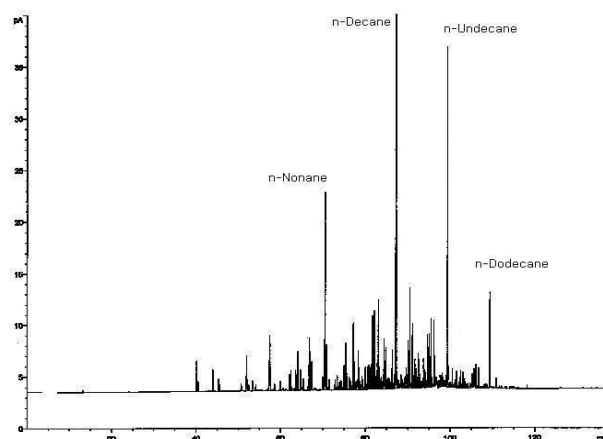


Figure 1. Chromatogram of petroleum based solvent B.

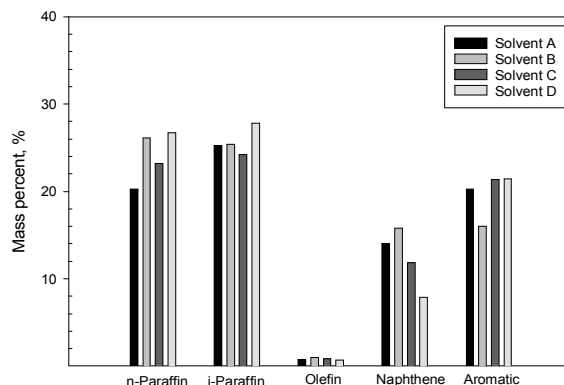


Figure 2. Chemical composition of petroleum based dry cleaning solvents.

4가지 솔벤트의 구성성분을 노말-파라핀, 이소-파라핀, 올레핀, 나프텐, 방향족 성분으로 구분 한 후, 다시 해당물질의 탄소수에 따라 재분류해 본 결과 Table 2 ~ Table 5와 같은 결과를 얻을 수 있었다.

Table 2 ~ Table 5에 제시된 결과에서 알 수 있듯이 세탁소에서 사용되고 있는 석유계 솔벤트의 탄소 수 범위는 99.4% 이상이 C8 ~ C12 였으며, 이중 가장 많은 함량을 보이고 있는 탄소수는 C10로 나타났다. C14이상의 탄소수를 가진 물질을 함유하고 있는 솔벤트는 A와 D로서 그 함량도 각각 0.6%와 0.5%에 불과했다.

지금까지 국내에서 석유계 솔벤트를 사용하고 있는 세탁업과 관련된 노출평가의 경우 노영만등(2001)과 Jo & Kim(2001)이

Table 1. DHA GC analytical conditions for petroleum based dry cleaning solvents

| Item | Condition |
|------------------|--|
| Instrument | AC DHA analyzer |
| Injection volume | 0.2 μ l |
| Split ratio | 100 : 1 |
| Column | DHA classic(HP-1), 100m x 250 μ m x 0.50 μ m |
| Carrier gas rate | He(1.5 ml/min) |
| Temperature | Injector : 250 $^{\circ}$ C, Detector : 250 $^{\circ}$ C Oven : at 35 $^{\circ}$ C, 13 min \rightarrow 45 $^{\circ}$ C(1.0 $^{\circ}$ C/min) \rightarrow at 45 $^{\circ}$ C, 2 min \rightarrow 60 $^{\circ}$ C(1.0 $^{\circ}$ C/min) \rightarrow 200 $^{\circ}$ C(1.9 $^{\circ}$ C/min) \rightarrow at 200 $^{\circ}$ C, 20 min |
| Detector | FID |

실시한 2편의 논문이 있으며, 이들은 benzene, toluene, xylene, ethylbenzene, 2-butoxy ethanol를 대상으로 노출평가를 실시하였고, 노출평가 결과를 보면 벤젠을 제외하고는 모두 0.5 ppm이하로 노출기준에 비해 훨씬 낮은 수준을 보이고 있었다. 벤젠의 경우 노출기준이 2002년 7월 1일을 기준으로 기존의 10ppm에서 1ppm으로 강화된 물질이다(노동부, 2002b). Jo

& Kim(2001)의 연구결과에서는 솔벤트 벌크시료에서 벤젠함량이 0.01 ~ 0.02%이었으며, 공기 중 벤젠농도는 최고 3.7ppb으로 보고하고 있다. 노영만등(2001)의 연구결과에서는 솔벤트 벌크시료 중의 벤젠함량은 미검출 ~ 1.28% 이었으며, 개인노출량으로는 기하평균값이 1.43ppm 이었다. 본 연구에서 대상인 4종의 석유계 솔벤트는 비록 제품이 개선되어 제품명이

약간 달라 졌지만 앞서 기술한 Jo & Kim(2001)과 노영만등(2001)에 의해 각각 1999년과 2000년에 분석된 솔벤트를 생산하는 업체를 모두 포함하고 있다. 그러나 이번 조사에서 실시한 4종 벌크시료를 대상으로 한 정성 및 정량분석 결과 지금까지 평가된 5가지 물질 중 검출된 물질은 xylene 뿐이었으며, 그 함량도 0.02 ~ 0.08%(mass %)에 불과했다. 이는 석유계

Table 2. The analysis of petroleum based dry cleaning solvent A

(unit : mass %)

| Molecular species | n-Paraffin | i-Paraffin | Olefin | Naphthene | Aromatic | Total |
|-----------------------------|------------|------------|--------|-----------|----------|--------|
| C1 | * | | | | | 0.00 |
| C2 | - | | - | | | 0.00 |
| C3 | - | | - | | | 0.00 |
| C4 | - | - | - | | | 0.00 |
| C5 | - | - | - | - | | 0.00 |
| C6 | - | - | - | - | - | 0.00 |
| C7 | - | - | - | - | - | 0.00 |
| C8 | 0.53 | - | - | 2.28 | 0.05 | 2.86 |
| C9 | 1.30 | 2.00 | 0.05 | 6.34 | 3.10 | 12.79 |
| C10 | 9.89 | 13.78 | 0.18 | 2.11 | 14.10 | 40.06 |
| C11 | 8.42 | 9.08 | 0.54 | 2.35 | 2.52 | 22.91 |
| C12 | 0.11 | 0.38 | - | 0.98 | 0.48 | 1.95 |
| C13 | - | - | - | - | - | 0.00 |
| C14 | - | - | - | - | - | 0.00 |
| Total | 20.25 | 25.25 | 0.77 | 14.06 | 20.24 | 80.57 |
| Total heavies [†] | | | | | | 0.60 |
| Total unknowns [‡] | | | | | | 18.83 |
| Grand total | | | | | | 100.00 |

* : not detected, † : more than C15, ‡ : unidentified components in C1 ~ C14

Table 3. The analysis of petroleum based dry cleaning solvent B

(unit : mass %)

| Molecular species | n-Paraffin | i-Paraffin | Olefin | Naphthene | Aromatic | Total |
|-----------------------------|------------|------------|--------|-----------|----------|-------------------|
| C1 | * | | | | | 0.00 |
| C2 | - | | - | | | 0.00 |
| C3 | - | | - | | | 0.00 |
| C4 | - | - | - | | | 0.00 |
| C5 | - | - | - | - | | 0.01 [†] |
| C6 | - | - | - | - | - | 0.00 |
| C7 | - | - | - | - | - | 0.00 |
| C8 | 0.31 | - | - | 2.94 | 0.08 | 3.33 |
| C9 | 5.71 | 4.16 | 0.40 | 9.19 | 3.48 | 22.94 |
| C10 | 11.59 | 15.22 | 0.29 | 1.24 | 9.35 | 37.69 |
| C11 | 6.69 | 5.52 | 0.26 | 1.75 | 1.53 | 15.75 |
| C12 | 1.79 | 0.52 | - | 0.68 | 1.56 | 4.55 |
| C13 | - | - | - | - | - | 0.00 |
| C14 | - | - | - | - | - | 0.00 |
| Total | 26.09 | 25.41 | 0.96 | 15.80 | 16.00 | 84.27 |
| Total heavies [‡] | | | | | | 0.00 |
| Total unknowns [§] | | | | | | 15.73 |
| Grand total | | | | | | 100.00 |

* : not detected, † : mass % of oxygenate, MTBE which is not included above classification categories, ‡ : more than C15, § : unidentified components in C1 ~ C14

솔벤트를 생산하고 있는 국내 정유업자들이 방향족 특유의 냄새 성분을 제거하기 위해 수소첨가 공정을 추가하여 가능하면 방향족 화합물을 납센 화합물로 전환시키기 때문이다.

이번 조사대상 석유계 솔벤트에서 분리해낸 150여종의 물질 중 현재 노동부

(MOL, Ministry of labour)의 노출기준, ACGIH의 TLV, NIOSH의 REL, OSHA의 PEL 그리고 독일(DFG, Deutsche Forschungsgemeinschaft)의 MAK(maximum concentration value)과 같은 허용기준이 설정된 물질은 5종이었으며, 이번 조사대상 5종의 솔벤트에서 이들이 차지하는 함량

및 각 기관에서 권고하고 있는 노출기준은 Table 6과 같다.(ACGIH, 2002b).

2. 석유계 솔벤트의 물리·화학적 특성

4종의 석유계 솔벤트에 대한 비중, 끓는점, 그리고 인화점에 대한 정보와 정성분

Table 4. The analysis of petroleum based dry cleaning solvent C

| (unit : mass %) | | | | | | |
|-----------------------------|------------|------------|--------|-----------|----------|--------|
| Molecular species | n-Paraffin | i-Paraffin | Olefin | Naphthene | Aromatic | Total |
| C1 | * | | | | | 0.00 |
| C2 | - | | - | | | 0.00 |
| C3 | - | | - | | | 0.00 |
| C4 | - | - | - | | | 0.00 |
| C5 | - | - | - | - | | 0.00 |
| C6 | - | - | - | - | - | 0.00 |
| C7 | - | - | - | - | - | 0.00 |
| C8 | 0.53 | 0.07 | - | 1.92 | 0.03 | 2.55 |
| C9 | 0.98 | 0.91 | 0.02 | 4.37 | 3.23 | 9.51 |
| C10 | 10.90 | 13.35 | 0.19 | 2.16 | 15.01 | 41.61 |
| C11 | 10.60 | 9.52 | 0.61 | 2.38 | 2.51 | 25.62 |
| C12 | 0.16 | 0.37 | - | 1.01 | 0.55 | 2.09 |
| C13 | - | - | - | - | - | 0.00 |
| C14 | 0.02 | - | - | - | - | 0.02 |
| Total | 23.19 | 24.22 | 0.82 | 11.84 | 21.33 | 81.40 |
| Total heavies [†] | | | | | | 0.00 |
| Total unknowns [‡] | | | | | | 15.73 |
| Grand total | | | | | | 100.00 |

* : not detected, † : more than C15, ‡ : unidentified components in C1 ~ C14

Table 5. The analysis of petroleum based dry cleaning solvent D

| (unit : mass %) | | | | | | |
|-----------------------------|------------|------------|--------|-----------|----------|--------|
| Molecular species | n-Paraffin | i-Paraffin | Olefin | Naphthene | Aromatic | Total |
| C1 | * | | | | | 0.00 |
| C2 | - | | - | | | 0.00 |
| C3 | - | | - | | | 0.00 |
| C4 | - | - | - | | | 0.00 |
| C5 | - | - | - | - | | 0.00 |
| C6 | - | - | - | - | - | 0.00 |
| C7 | - | - | - | - | - | 0.00 |
| C8 | 0.05 | - | - | 0.17 | 0.02 | 0.24 |
| C9 | 3.45 | 0.68 | 0.25 | 2.73 | 7.39 | 14.50 |
| C10 | 15.44 | 19.91 | 0.17 | 1.74 | 11.65 | 48.91 |
| C11 | 7.08 | 6.92 | 0.30 | 2.32 | 1.61 | 18.23 |
| C12 | 0.65 | 0.32 | - | 0.92 | 0.75 | 2.64 |
| C13 | - | - | - | - | - | 0.00 |
| C14 | 0.03 | - | - | - | - | 0.03 |
| Total | 26.70 | 27.83 | 0.72 | 7.88 | 21.42 | 84.55 |
| Total heavies [†] | | | | | | 0.50 |
| Total unknowns [‡] | | | | | | 14.95 |
| Grand total | | | | | | 100.00 |

* : not detected, † : more than C15, ‡ : unidentified components in C1 ~ C14

Table 6. TLV list of chemicals defined by several agencies and content of those chemicals in petroleum dry cleaning solvents.

| Chemical | Content(%) | TLV-TWA(ppm) | | | | |
|-------------------------------|-------------------|--------------|------|-------|-------|-----|
| | Mean(range) | MOL | OSHA | ACGIH | NIOSH | DFG |
| Naphthalene | 0.04(0.02 ~ 0.07) | 10 | 10 | 10 | 10 | - |
| n-Nonane | 2.86(0.98 ~ 5.70) | 200 | - | 200 | 200 | - |
| n-Octane | 0.36(0.05 ~ 0.53) | 300 | 500 | 300 | 75 | 500 |
| Trimethyl benzene(all isomer) | 1.08(0.48 ~ 2.44) | 25 | - | 25 | 25 | 20 |
| Xylene(all isomer) | 0.05(0.03 ~ 0.08) | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |

석결과에서 확인한 석유계 솔벤트의 구성 화학물질의 탄소수, 그리고 함량비율이 높은 화학물질, 즉 우세화학물질의 탄소수에 대한 정보를 정리한 것이 Table 7이다.

비중, 끓는점, 그리고 인화점에 대한 정보는 해당 석유계 솔벤트를 생산하고 있는 제조회사로부터 입수한 물질안전보건자료(MSDS)에 의한 것이다.

4종의 석유계 솔벤트는 모두 150 ~ 210 °C 사이의 끓는점을 가지고 있었으며, 비중은 0.76 ~ 0.79, 그리고 인화점은 30 ~ 44 °C정도로 물리적 특성면에서 솔벤트간 차이가 크지 않았다.

구성화학물질의 탄소수에 있어서도 솔벤트 4종 모두 대부분 C8 ~ C12 범위의 탄화수소류였으며, 우세 화학물질의 탄소수에 있어서는 솔벤트 B는 C9 ~ C10이, 나머지 3종은 모두 C10 ~ C11 범위의 탄

화수소류가 주요 구성물질이었다. 이러한 결과를 종합해 볼 때 4가지 종류의 석유계 솔벤트 경우 그 구성 성분의 함량에 있어서는 약간씩 차이가 있으나 전체적으로는 비슷한 혼합물질의 특성을 가지고 있음을 알 수 있었다.

미국 등지에서 주로 사용되고 있는 석유계 세탁용제인 stoddard 솔벤트에 대한 ACGIH의 분류정의를 살펴보면 mineral spirit 및 white spirit과 동일한 물질로 간주하고 있고, 분자량이 140 정도, 비중 0.79, 그리고 끓는점이 150 ~ 210 °C 사이의 탄화수소류로 규정하고 있다(ACGIH, 2001). Mineral spirit은 stoddard 솔벤트와는 달리 주로 산업현장에서 사용되고 있는데 이들 물질간의 끓는점(stoddard solvent : 160 ~ 210 °C, mineral spirit : 150 ~ 200 °C)이 거의 같고, 구성 성분이 비슷하기 때문에 많은

연구자들은 mineral spirit과 stoddard solvent라는 용어를 서로 혼용하여 사용한다(NIOSH, 1977).

NIOSH의 stoddard 솔벤트 분류 정의를 살펴보면 stoddard 솔벤트를 mineral spirit의 한 종류로 간주하고 있으며, 구성하고 있는 탄화수소류의 탄소수 범위는 C7 ~ C12이고, 이중에서 함량이 높은 탄소수 범위는 C9 ~ C11 이며, 끓는점은 160 ~ 210 °C 범위의 탄화수소류로 구성된 것이라고 제시하고 있다. ACGIH 및 NIOSH에서 제시하고 있는 stoddard 솔벤트에 대한 분류 기준을 정리한 것이 Table 8이다(ACGIH, 2001; NIOSH, 1977).

Table 7에서 제시한 국내 세탁소에서 사용중인 석유계 솔벤트에 대한 물리·화학적 특성 즉, 구성화학물질의 탄소수 범위(C7 ~ C12), 우세 화학물질의 탄소수 범

Table 7. Physical and chemical properties of petroleum based dry cleaning solvent

| Item | Solvent A | Solvent B | Solvent C | Solvent D |
|-------------------------------|-----------------------|-----------|-------------|-----------------------|
| Molecular species | C8 ~ C12 [†] | C8 ~ C12 | C8 ~ C12 | C8 ~ C12 [†] |
| Predominant molecular species | C10 ~ C11 | C9 ~ C10 | C10 ~ C11 | C10 ~ C11 |
| Boiling range(°C) | 155 ~ 210 | 150 ~ 205 | 155 ~ 205 | 159 ~ 194 |
| Specific gravity | 0.76 ~ 0.79 | 0.778 | 0.77 ~ 0.79 | 0.778 |
| Flash point(°C) | 30 | 44 | 41 | 42 |

† : Mass content of molecular species above C14 is 0.6%(sol. A), 0.5%(sol. D).

Table 7. Physical and chemical properties of stoddard solvent by ACGIH and NIOSH

| Item | NIOSH | ACGIH |
|---------------------------------|---|---|
| Molecular species | C7 ~ C12 | - |
| Predominant molecular species | C9 ~ C11 | >C10 : 65% |
| Molecular weight(approximately) | 141 | 140 |
| Boiling range(°C) | 160 ~ 210 | 152 ~ 210 |
| Specific gravity | 0.75 ~ 0.80 | 0.79 |
| Flash point(°C) | 39 ~ 60 | 39 ~ 60 |
| General chemicals composition | Paraffin : 30% ~ 50% Naphthene : 30% ~ 40% Aromatic : 10% ~ 20% | Paraffin(C9 ~ C12):48% Naphthene : 38% Aromatic : 14% |

위(C9~C11), 끓는점 범위(150~210℃), 비중(0.76~0.79), 인화점(30~44℃)이 거의 모두 Table 8에 제시한 stoddard 솔벤트 분류범위에 들어가는 것을 알 수 있으며, 또한 Figure 2에서 제시한 국내 석유계 솔벤트의 paraffin 등 4개 계열로 분류하여 제시한 각각의 함량 역시 Table 8에서 제시된 stoddard 솔벤트의 일반적인 화학적 조성과 별 차이가 없음을 확인할 수 있었다.

Stoddard 솔벤트의 경우 산업안전보건법에서 제 3종 유기용제로 분류하여 노출기준을 100ppm(TWA)으로 관리하고 있는 물질이다(노동부, 2002b). NIOSH의 경우 61ppm(TWA), 312ppm(C)으로 설정되어 있으며(NIOSH, 1997b), ACGIH의 경우 100ppm(TWA)으로 설정하고 있다(ACGIH, 2002a).

지금까지 살펴본 결과를 종합해보면, 국내 세탁소에서 주로 사용중인 석유계 솔벤트의 경우 stoddard 용제로 보아야 하며, 따라서 이들 물질에 노출되는 근로자 역시 stoddard 용제에 대한 노출기준을 적용해야 할 것으로 판단된다.

세탁업의 노출평가와 관련하여 비교적 자세히 연구가 이루어진 NIOSH 노출평가 관련 연구결과는 미국세탁소의 90% 이상을 차지하고 있는 퍼클로에틸렌 세탁업을 대상으로 실시한 결과이다. 그러나 우리나라는 석유계 솔벤트를 사용하는 세탁소가 90%이상인 것으로 나타나고 있고, 또한 퍼클로에틸렌 세탁기와 석유계 솔벤트 세탁기가 다르기 때문에 세탁용제의 배출특성이 다를 것으로 판단된다. 따라서 향후 우리나라 석유계 솔벤트를 사용하고 있는 세탁업을 대상으로 한 세탁기의 솔벤트 용제 배출특성 규명과, 작업자들의 직무특성에 따른 노출평가가 필요하다고 판단된다.

IV. 결 론

본 연구는 우리나라 90%이상의 세탁소에서 사용중인 석유계 솔벤트에 대한 정성 및 정량분석 등 물리·화학적 특성 규명으로 통해 동 물질에 대한 노출평가지 필요한 노출기준을 ACGIH등에서 규정하고 있는 stoddard 용제에 대한 노출기준을 적용할 수 있는지 여부를 규명하고자 실시하였으며 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 우리나라 세탁소에서 널리 사용중인 4가지 종류의 석유계 솔벤트를 현장에서 수거하여 분석한 결과, 180여종의 탄화수소 물질을 분리할 수 있었으며, 이중 성분이 확인된 물질은 약 83%인 150 여종이었다. 분리된 탄화수소류 물질의 99.4% 이상이 C8~C12 였으며, C14 이상의 탄화수소를 가진 물질을 함유하고 있는 솔벤트는 A와 D로서 그 함량도 각각 0.6%와 0.5%에 불과했다.

2. 성분이 확인된 150여종의 물질 중 노동부, ACGIH, NIOSH, DFG등에서 허용기준이 설정되어 있는 물질은 5종이었으며, 이는 n-octane, xylene, n-nonane, trimethylbenzene, naphthalene이었고 이들이 전체 솔벤트에서 차지하고 있는 평균 함량은 각각 0.36%, 0.05%, 2.86%, 1.08%, 0.04% 이었다.

3. 탄소와 수소와의 결합형태 및 구조에 따라 석유계 솔벤트의 구성성분을 분류해 본 결과 함량이 가장 많은 것은 paraffin 계열로서 45.5~54.5% 였으며, aromatic 계열 16.0~21.42%, naphthene 계열 7.9~15.8%, olefin 계열 0.77~0.96% 순이었다.

4. 4가지 종류의 석유계 솔벤트는 모두 150~210℃ 사이의 끓는점을 가지고 있었으며, 비중은 0.76~0.78, 그리고 인화점은

30~44℃ 정도로 물리적 특성면에서 솔벤트간 차이가 별로 크지 않은 것으로 나타났다. 구성화학물질의 탄소수에 있어서도 솔벤트 4종 모두 대부분 C8~C12 범위의 탄화수소류 였으며, 우세 화학물질의 탄소수에 있어서는 솔벤트 B는 C9~C10이, 나머지 3종은 모두 C10~C11 범위의 탄화수소류가 주요 구성물질이었다.

이상의 결과를 종합해보면, 국내 세탁소에서 사용중인 석유계 솔벤트의 경우 구성 탄화수소수, 함량비율이 높은 우세 탄화수소수, 탄화수소류를 파라핀계, 나프텐계, 방향족계로 구분하여 살펴본 함량, 비중, 끓는점, 인화점등의 물리·화학적 특성이 ACGIH나 NIOSH의 stoddard 용제에 대한 분류기준과 거의 일치하는 것으로 보아 국내 세탁업에서 사용중인 석유계 솔벤트의 경우 stoddard 용제로 보아야 하며, 따라서 이들 물질에 노출되는 근로자 역시 stoddard 용제에 대한 노출기준을 적용해야 할 것으로 판단된다.

REFERENCES

- 노동부. 산업안전보건법규집. 한국산업안전공단, 2002a.(635쪽.)
 노동부. 화학물질 및 물리적 인자의 노출기준(고시 제2002-8호). 노동부, 2002b. (46쪽.)
 노영만, 권기범, 박승현, 정지연. 일부세탁소의 유기용제 관리 실태 및 공기중 노출농도에 관한 연구. 한국산업위생학회지 2001;11(1):70-77
 안선희, 이종화, 박동안. Perchloroethylene을 사용하는 세탁소 작업자들의 직업성 폭로와 건강에 관한 연구. 한국산업위생학회지 1994;4(2):224-237
 이경우. 일부세탁소 공기중 trichloroethy-

Table 9. Occupational exposure standard of stoddard solvents by several agencies

| Agency | T L V | | |
|--------|------------------------------|------|--------------------------------|
| | TWA | STEL | C |
| MOL | 100ppm | - | - |
| ACGIH | 100ppm | - | - |
| NIOSH | 350mg/m ³ (61ppm) | - | 1800mg/m ³ (312ppm) |

- lene, perchloroethylene 농도에 관한 조사연구. 서울대 보건대학원, 1988. (1쪽~22쪽)
- 장병규. 세탁용제에 관한 연구. 한국세탁 문화연구원, 1994.(25쪽.)
- American Conference of Governmental Industrial Hygienists(ACGIH). Documentation of the threshold limit values and biological exposure indices. 7th ed., ACGIH, 2001. p. stoddard solvent-1-stoddard solvent-3.
- American Conference of Governmental Industrial Hygienists(ACGIH). 2002 TLVs(Ⓢ)and BEIs(Ⓢ). Threshold limit values for chemical substances and physical agents. ACGIH, 2002a. p.53.
- American Conference of Governmental Industrial Hygienists(ACGIH). 2002 Guide to occupational exposure values. ACGIH, 2002b. p.118.
- Earnest, G. S., L. M. Ewers, A. M. Ruder, M. R. Petersen and R. J. Kovein. An evaluation of retrofit engineering control interventions to reduce perchloroethylene exposure in commercial dry cleaning shop. Appl. Occup. Environ. Hyg. 2002;17(2):104-111
- Ewers, L. M., A. M. Ruder, M. R. Petersen, G. S. Earnest, and L. M. Goldenhar. Effects of retrofit emission controls and work practices on perchloroethylene exposure in small dry-cleaning shop. Appl. Occup. Environ. Hyg. 2002; 17(2):112-120
- Goldenhar, L. M., A. M. Ruder, L. M. Ewers, G. S. Earnest, W. M. Haag, and M. R. Petersen. Concerns of the dry-cleaning industry: a qualitative intervention of labor and management. Am. J. Ind. Med. 1999;35:112-123
- Jo, Wan-Kuen and Sung-Hwan Kim. Wokers expsoure to aromatic volatile organic compounds in dry cleaning stores. Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 2001; 62:466-471
- National Institute for Occupational Safety and Health(NIOSH). Criteria for a recommended standard: occupational exposure to refined petroleum solvents. DHHS(NIOSH) Pub. No. 77-192, NIOSH, 1977. p.29-32.
- National Institute for Occupational Safety and Health(NIOSH). Control of Health and Safety Hazards in Commercial Drycleaners. DHHS(NIOSH) Pub. No. 97-150, NIOSH, 1997a. p.1-3.
- National Institute for Occupational Safety and Health(NIOSH). NIOSH pocket guide to chemical hazards. DHHS (NIOSH) Pub. No. 97-140, NIOSH, 1997b. p.286.