

공기 중 toluene diisocyanate의 포집방법에 따른 요중 toluene diamine의 관련성

박근철 · 김치년 · 김현수 · 김형렬 · 노재훈[‡]

연세대학교 의과대학 산업보건연구소

Correlation between toluene diisocyanate in air and urinary toluene diamine by air sampling methods

Keun-Chul Park · Chi-Nyon Kim · Hyun-Soo Kim · Hyung-Ryul Kim · Jaehoon Roh[‡]

Institute for Occupational Health, College of medicine, Yonsei University

Toluene diisocyanate(TDI) has been known the materials which is induced occupational asthma, is mostly used by the materials of industrial polyurethane, excreted as toluene diamine(TDA) in case of occurring metabolism in the human body when it inhaled. This research is demonstrated to make a scrutiny into efficiency of two different ways of sampling in comparison with the concentration after make use of the open cassette holder and the modified 2-piece cassette holder which are originally existing to doing sampling 2,4-TDI as well as 2,6-TDI in the air, and to present more adequate way to TDI sampling in the air from comparing concentration TDA in a worker's urine with concentration of TDI which is being sampling each ways. And this study want to grasp the influence for TDA excretion by exposing TDI from the general character of workers.

The study was experimented on the 22 workers from the factory where is operated painting work using by paints from poly urethane. This study was performed to identify the personal character of workers by using the questionnaire, analysed TDI from 44 sample each in the middle of morning

and afternoon and TDA from the 17 workers by take their urine. Open cassette holder is manufactured to face the filter with the outside by remove the upper section out of the three division cassette holder and the modified 2-piece cassette holder eliminated the middle of section and stuck the filter which cover the middle and top of the upper holder.

As a result of analysis, the concentration of TDI in the air is higher on the modified 2-piece cassette holder than the open cassette holder for sampling. There was no different on the concentration of urinary TDA by personal character. The concentration of TDI in the air had a relation with the concentration of urinary TDA no matter what kind of sampling method used, but the sampling by modified 2-piece cassette holder had more relation than sampling by open face cassette holder. As a result of this experiment, the concentration of TDI by sampling from the each cassette holder has shown to us a significant relation with the concentration of urinary TDA.

Key Words : toluene diisocyanate, toluene diamine, personal character, cassette holde

I. 서 론

톨루엔 디이소시아네이트(toluene diiso-

cyanate, 이하 TDI)는 무색이나 백색, 담황색 액체로 천연상태에서는 존재하지 않으며 주로 산업용 폴리우레탄(연질 및 경질,

foam, 도료접착제, 고무 등)의 원료로 사용되거나 도료 또는 접착제의 원료로 활용되는 물질이다. 공업용 TDI는 2,4-TDI와 2,6-TDI의 2가지 이성질체가 존재하는데 상업적으로 주로 사용되는 TDI의 경우 2,4-TDI가 80%, 2,6-TDI가 20%의 비율로 섞여 있는 것이 대부분이다(WHO, 1987).

* 본 연구는 2002년도 연세대학교 산업보건연구소 연구비 지원에 의해 이루어진 것임.

접수일 : 2003년 3월 19일, 채택일 : 2003년 4월 10일

‡ 교신저자 : 노재훈 (서울 서대문구 신촌동 134번지 연세대학교 산업보건연구소,

Tel : 02-361-5375, Fax : 02-392-8622, E-mail : jhroh@yumc.yonsei.ac.kr)

TDI의 노출에 의한 인체에 미치는 영향은 폐기능 감소, 파민성 폐렴(Adams, 1975; Butcher 등, 1976), 그리고 직업성 천식이 있다(White 등, 1980). TDI는 인체에 흡입 되었을 때 체내에서 대사되어 디아미노톨루엔(toluene diamine; TDA)의 형태로 배설되는 것으로 알려져 있는데(Rosenberg와 Savolainen, 1986), 2,4-TDA의 경우는 동물실험에서 발암성이 입증되었으며 인체에도 유해한 것으로 알려져 있다(NTP, 1986). 미국 산업위생전문가협회(American Conference of Governmental Industrial Hygienist, 이하 ACGIH)와 노동부에서는 공기 중 2,4-TDI의 8시간 시간 가중 평균 노출기준(Threshold Limit Value-Time Weighted Average, TLV-TWA)을 5ppb로, 단시간 노출기준(Short Term Exposure Limit, STEL)은 20ppb를 권고하고 있다 (ACGIH, 2002).

공기 중에 존재하는 이소시아네이트의 분석은 1957년 Marcali 방법이 처음 TDI의 분석에 사용된 이래로 많은 연구들이 공기 중 TDI 검출의 민감도나 특이도를 높이기 위해 이루어졌다(Marcali, 1957). TDI를 검출하기 위한 방법으로 초기에는 분광광도계를 이용하였으나(Marcali, 1957), 현재는 대부분의 연구에서 크로마토그래피 분석법을 이용하고 있다(Scrima와 Salvadori, 1976; Goldberg 등, 1981; Hakes 등, 1986; Mazur 등, 1986; Rosenberg와 Savolainen, 1986). 공기 중 TDI의 포집 매체의 경우 초기에는 임핀저 샘플링 방법을 사용하였으나(Marcali, 1957; Goldberg 등, 1981; Skarping 등, 1981) 최근에는 필터에 유도체화시약을 코팅한 포집방법을 활용하고 있다(Mao 등, 2000).

혈액과 요증에서 TDA를 분석은 고성능액체크로마토그래피(Synder와 Breder, 1982)와 가스크로마토그래피(Rosenberg와 Savolainen, 1985; Persson 등, 1993; Rosenberg와 Savolainen, 1986)를 이용하고 있다. TDA 분석은 분석감도를 높이고 열에 안정성을 유지시키기 위하여 heptafluorobutyric anhydride(HFAA)와 같은 할로겐화 물질로 일반적으로 유도체화 과정을 거친다(Rosenberg와 Savolainen, 1986).

미국산업안전보건청(U.S. Occupational Safety and Health Administration, 이하 OSHA)에서는 TDI 포집을 위해 Marcali액을 함유한 임핀저와 1-(2-pyridyl) piperazine(이하 1-2PP)를 코팅한 유리섬유 필터의 효율을 테스트하였으며, 0.1mg의 1-2PP를 코팅한 유리섬유를 부착한 개방형 카세트 홀더의 사용이 공기 중 TDI와의 반응성이 더 커서 유도화 하는데 적절하다고 권고하였다(OSHA, 1990). 그러나 OSHA에서 권고한 개방형 카세트 홀더 샘플러는 개방형 설계이기 때문에 주변의 오염원으로부터의 직접적인 접촉과 물리적인 손상이 가능하고 포집에 있어서도 유입된 TDI가 bottom filter에 맞고 튀거나 갈 가능성이나 벽면에 부착되는 등의 이유로 시료가 손실 될 가능성이 있다. 또한 TDI의 발생형태가 먼지형태 또는 증기형태에 따라 정전기에 의해 벽면 부착 등에 의한 유실이 있을 수 있다(Puskar 등, 1991; Mao 등, 2000). 따라서 Mao 등은 주변 환경으로부터 필터를 보호하고 벽면에 부착하거나 홀더 밖으로 튕겨져 나가 TDI의 농도가 일정하지 못할 수 있다는 문제를 해결하기 위해 변형 2단 카세트 홀더를 이용하여 공기 중 TDI를 포집하는 실험을 하였다. 연구결과는 변형 2단 카세트 홀더가 개방형 카세트 홀더에 비하여 공기 중 TDI의 포집효율이 더 높았으며 또한 필터를 보호할 수 있으므로 움직임이 많고 다양한 오염원이 존재하는 작업장에서 더 적합하다고 하였다(Mao 등, 2000). 따라서 개방형 카세트 홀더로 포집한 것과 변형 2단 카세트 홀더로 포집한 농도와 요증으로 배설된 TDA 농도와의 관련성을 검토하여 변형 2단 카세트 홀더를 이용한 포집 방법의 적절성을 검토해 볼 필요가 있다.

본 연구는 공기 중 2,4- 및 2,6-TDI를 기존의 개방형 카세트 홀더와 변형 2단 카세트 홀더를 이용하여 포집한 공기 중 농도 차이로 두 포집방법간의 포집효율 비교하고 개인샘플러를 착용한 연구대상자의 요증 2,4- 및 2,6-TDA 농도와의 관련성을 조사하였다.

II. 연구방법

1. 연구대상

TDI가 함유된 우레탄 도료로 도장작업을 하는 근로자 22명을 대상으로 오전과 오후 각각 44개 공기 중 시료를 채취하여 TDI를 분석하였으며, 근로자 22명 중 17명에게서 작업 직후 소변시료를 채취하여 요증 TDA를 분석하였다. 그리고 소변시료를 채취한 근로자를 대상으로 설문지를 통하여 나이, 키, 몸무게, 근속연수, 흡연, 음주와 같은 인적 특성을 조사하였다.

2. 연구방법

가. 공기 중 시료 포집

공기 중 2,4-TDI와 2,6-TDI는 공장 내 근로자 22명에게 개인 샘플러를 착용시켜 오전과 오후로 나누어 총 44개의 시료를 포집하였다. 공장 내에서 사용되는 도료에 포함 된 TDI는 2,4-TDI와 2,6-TDI가 80 대 20의 비율로 혼합된 것이었다. 근로자들은 작업 중 어떠한 호흡용 보호구나 보호의도 착용하지 않은 상태로 작업을 하고 있었다.

포집을 위한 필터를 제조하기 위해 OSHA Sampling & Analytical Methods No. 42에 의하여 methylene chloride에 1-2PP를 0.2mg/ml의 농도가 되도록 조제한 후 0.5ml를 포집용 유리섬유 필터에 도포하였다. 개인 샘플러를 이용하였으며 유량 보정기를 사용하여 펌프를 1L/min이 되도록 보정하였다. 개인 샘플러는 1인당 2개씩 사용하였으며 개방형 카세트 홀더는 3단 카세트 홀더의 상단 부분을 제거하여 필터를 외부와 직접 맞닿도록 제조한 것이며, 변형 2단 카세트 홀더는 중간 부분을 제거하고 상단 홀더의 위와 중간을 감싸는 필터를 만들어 부착한 홀더이다(그림 1).

포집시간은 오전과 오후 각각 2시간씩 실시하였으며 오전과 오후 각각 새로운 필터를 사용하기 위하여 홀더 자체를 교환해 주었고 포집이 끝난 필터는 카세트 홀더에서 제거하지 않은 채로 드라이아이

스에 얼린 상태로 실험실로 운반하였다. 운반한 필터는 전처리 전까지 -70°C에서 냉동 보관하였다.

나. 요증 시료 포집

개인샘플러를 사용하여 공기 중 시료를 채취한 근로자 중 시료채취에 응해준 근로자 17명을 대상으로 공기 중 시료 포집 직후 소변을 받았다. 채취한 소변은 현장에서 드라이아이스로 얼려 운반 후 전처리 전까지 -70°C에서 냉동 보관하였다.

다. 시료 분석

1) 공기 중 TDI 시료 분석

TDI 분석에는 고성능 액체 크로마토그래피(High Performance Liquid Chromatography, 이하 HPLC)를 사용하였다. 구성은 231XL autosample injector, 306, 307 2대의 펌프, 805 manometric module, 811C dynamic mixer, 401C dilutor로 이루어져 있다. 그리고 UV-VIS spectrophotometer (160A, Shimadzu, Japan)를 사용하였고 검출기는 UV/VIS detector(119, Gilson, France)를 이용하였다. 컬럼은 polymer C₁₈(4.6×250mm, ALTECH, USA)을 사용하였다.

시료는 OSHA Sampling & Analytical Methods No. 42에 의하여 1-2PP를 도포한 필터로 포집한 시료를 HPLC/UVD를 이용하여 분석하였다.

2) 요증 TDA 시료의 분석

소변의 분석은 전자포획검출기(Electron Capture Detector, ECD, Hewlett Packard, USA)가 부착된 기체크로마토그래피(Gas Chromatography, 이하 GC, 6890 Series,

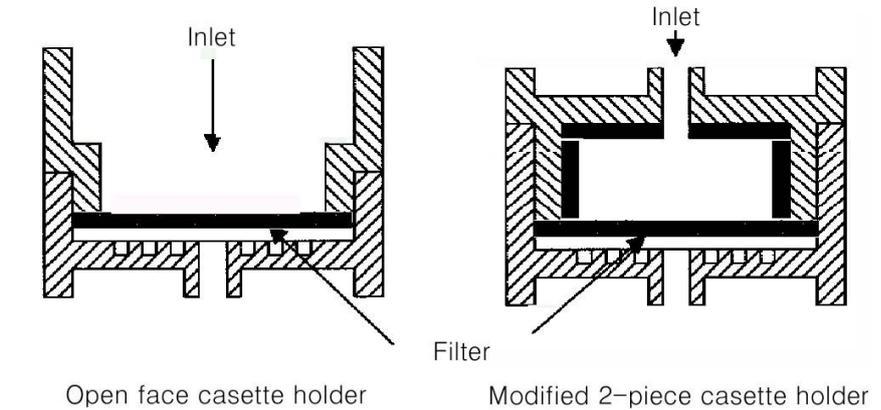


Figure 1. 개방형 카세트 홀더와 변형 2단 카세트 홀더의 단면.

Hewlett Packard, USA)를 이용하였다. 컬럼은 Ultra II 컬럼(25m×0.2mm, 0.33μm, Hewlett Packard, USA)을 사용하였다. 운반기체(carrier gas)는 질소를 사용하였으며 표준시료는 2,4-diaminotoluene과 2,6-diaminotoluene 특급시약(Aldrich, USA)을 사용하였다.

2,4-TDA와 2,6-TDA 0.01g을 100ml volumetric 플라스크에 넣고 0.05M H₂SO₄ 소변용액으로 100ml 눈금까지 채워서 표준원액(0.1g/L)을 만들고, 이것을 역시 0.05M H₂SO₄ 소변용액으로 1, 2, 5, 10, 20 μg/l로 희석하여 표준용액을 GC/ECD로 분석하였다. 소변시료 분석은 전처리를 위해 채취한 소변 모두를 1ml 씩 취하여 각각 황산 50μl을 가하고 가열한 후 실온에 1시간 동안 방치하였다. 0.5g NaCl, 2ml NaOH과 1.5ml toluene을 가하여 강하게 흔들고 원심분리하여 톨루엔층을 분리하였다. 분리한 톨루엔에 heptafluoro butyric anhydride 20μl를 가하고 흔들어서 10분간 방치한 후 1M dihydrogen phosphate buff-

er(pH7) 1ml를 가하여 흔들어 준 후 톨루엔층을 분리하여 분석하였다(표 1). 분석된 값은 오크레이티닌으로 보정하였다.

3. 통계 분석

개방형 카세트 홀더와 변형 2단 카세트 홀더의 포집효율을 비교하기 위해 paired t-test를 실시하였으며, 조사된 근로자의 일반적 특성 및 공기 중 TDI 농도와 배설된 TDA 농도의 비교를 위해 분산분석, paired t-test 및 상관분석을 실시하였다.

III. 연구결과

1. 시료채취 방법별 공기 중 2,4-TDI 및 2,6-TDI의 농도

개방형 카세트 홀더를 이용해 포집한 공기 중 2,4- 및 2,6-TDI의 농도와 변형 2단 카세트 홀더를 이용해 포집한 2,4- 및 2,6-TDI 농도의 평균과 표준편차는 표 3과 같다.

두 농도를 이용하여 paired t-test를 실시한 결과 변형 2단 카세트 홀더로 포집한 공기 중 2,6-TDI 농도가 개방형 카세트 홀더로 포집한 농도보다 유의하게 높았다(p<0.05). 2,4-TDI 농도의 평균을 비교한 결과는 통계적으로 유의한 차이가 없었다.

Table 1. 요증 2,4- 및 2,6-TDA 분석을 위한 GC/ECD의 조건

구 분	분석조건
Column	Ultra II Column 25m 0.2mm, 0.33μm
Injection volume	2μl
Injector temperature	170°C
Detector temperature	300°C
Column-oven temperature	130°C
Flow rate	1.0ml/min
Split ratio	5 : 1

Table 2. 개방형 및 변형 2단 카세트 홀더로 포집한 공기 중 TDI 농도 비교

시료	시료수	농도($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	
		개방형 카세트 홀더	변형 2단 카세트 홀더
2,4-TDI	44	3.170 \pm 4.074	3.198 \pm 4.822
2,6-TDI	44	48.337 \pm 29.710	55.225 \pm 43.087*

*p<0.05 ; 개방형 카세트 홀더와 변형 2단 카세트 홀더의 차이, mean \pm SD

2. 요중 2,4-TDA 및 2,6-TDA의 농도

근로자의 요중 TDA를 분석한 결과 2,4-TDA의 경우 30.750분대에 검출되었으며 2,6-TDA의 경우 27.770분대에 검출되었다. Rosenberg 등(1986)의 방법에 따라 요중 2,4-TDA 및 2,6-TDA의 농도를 구하고 각각의 요 크레아티닌 값으로 보정해 주었다. 보정한 농도의 평균은 2,4-TDA가 2.07 $\mu\text{g}/\text{g}$ creatinine이었고 2,6-TDA는 4.12 $\mu\text{g}/\text{g}$ creatinine이었다. 2,4-TDA와 2,6-TDA 농도의 상관성은 그림 2와 같다.

는 3.11, 40대에서는 3.58, 50대에서는 5.78 $\mu\text{g}/\text{g}$ creatinine으로 연령이 높은 군일수록 증가하는 경향을 보였으나 통계적으로 유의하지 않았다. 흡연군의 소변에서 검출된 2,4-TDA의 평균농도가 2.44 $\mu\text{g}/\text{g}$

creatinine으로 비흡연군의 평균농도 1.91 $\mu\text{g}/\text{g}$ creatinine 보다 높았으나 통계적으로 유의하지 않았으며 음주나 BMI수치에 따른 TDA 농도에서도 통계적으로 유의한 차이는 없었다.

3. 연구대상자의 인적특성별 요중 TDA 농도 비교

개인 샘플러를 사용한 근로자 중 소변을 채취한 17명의 인적특성별 요중 2,4- 및 2,6-TDA의 결과는 표 3과 같다. 연령의 경우 요중 2,6-TDA 농도가 40세 미만에서

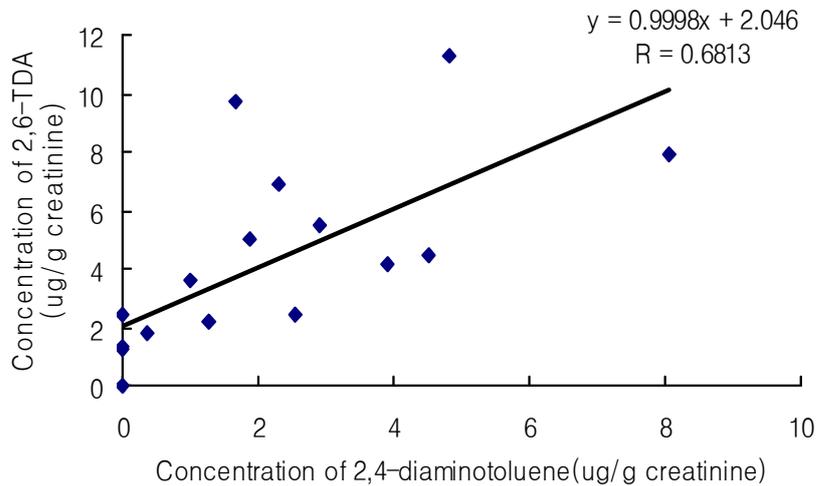


Figure 2. 요중 2,4- 및 2,6-TDA 농도의 상관성

Table 3. 연구대상자의 인적특성별 요중 TDA 농도 비교

변수	n(%)	2,4-TDA	2,6-TDA
연령(년)	<40	1.13 [†] \pm 1.29	3.11 \pm 1.59
	40~49	2.59 \pm 2.96	3.58 \pm 2.78
	50 \leq	1.99 \pm 1.42	5.78 \pm 4.74
흡연여부	흡연	2.44 \pm 3.35	3.55 \pm 2.64
	비흡연	1.91 \pm 1.76	4.35 \pm 3.59
음주여부	음주	1.62 \pm 2.29	4.46 \pm 3.68
	비음주	3.53 \pm 1.39	3.00 \pm 1.07
BMI	<23.5	2.40 \pm 2.63	5.28 \pm 3.51
	23.5 \leq	1.60 \pm 1.58	2.45 \pm 2.17
근속연수	<9	0.40 \pm 0.60	3.32 \pm 1.73
	10-19	2.87 \pm 2.72	4.46 \pm 3.41
	20 \leq	2.12 \pm 1.63	4.20 \pm 4.42

.BMI 체질량지수(Body Mass Index); †, $\mu\text{g}/\text{g}$ creatinine; * p<0.05

4. 공기 중 TDI 농도와 요중 TDA의 상관관계

요중 2,4-TDA 농도와 개방형 카세트 홀더로 포집한 2,4-TDI 농도간의 상관관계수는 0.784($p < 0.05$), 변형 2단 카세트 홀더로 포집한 2,4-TDI 농도와의 상관관계수는 0.888($p < 0.05$)로 높은 상관관계를 나타냈다. 요중 2,6-TDA 농도와 각각의 방법으로 포집한 2,6-TDI 농도간의 상관관계수는 변형 2단 카세트 홀더로 포집한 농도의 경우 0.862($p < 0.05$)로 개방형카세트홀더로 포집한 농도와의 상관관계수 0.829($p < 0.05$)보다 높은 경향을 보였다.

IV. 고찰

TDI는 $C_9H_6N_2O_2$ 의 구조를 갖는 무색 또는 옅은 노란색의 액체로서 2,4-TDI와 2,6-TDI의 두가지 이성질체로 존재한다. 이소시아네이트류가 포함하고 있는 N=C=O기는 반응성이 매우 좋아 폴리우레탄 제조 시 중요한 중간체 역할을 하여 상업용으로 널리 사용되고 있다(Bernstein, 1982). TDI는 직업성 천식을 유발한다고 알려져 있으며(White 등, 1980), early-onset asthma는 IgE가 매개하는 Type I hypersensitivity reaction^이, late-onset asthma는 IgG가 관련된 Type III hypersensitivity

reaction이 그리고 Dual-onset asthma는 이러한 Type I 과 III이 조합된 기전으로 유추되고 있다(Baur 등, 1996; Roark, 1990). TDI와 관련된 국내연구는 증례보고나 작업환경과 관련하여 호흡기 증상이나 폐기능에 대한 역학조사 등이 대부분이었다(이미경 등, 1986; 박해심 등 1991; 이세훈 등, 1992). 또한 근로자들의 개인노출을 평가하기 위하여 공기 중 TDI 측정이 아닌 그 대사산물인 TDA를 분석하는 생물학적 모니터링에 대해 연구가 있어 왔다(Bronson 등, 1991; Maitre 등, 1993; NTP, 1986; Persson 등, 1993; Rosenberg와 Savolainen, 1986; Skarping 등, 1991;

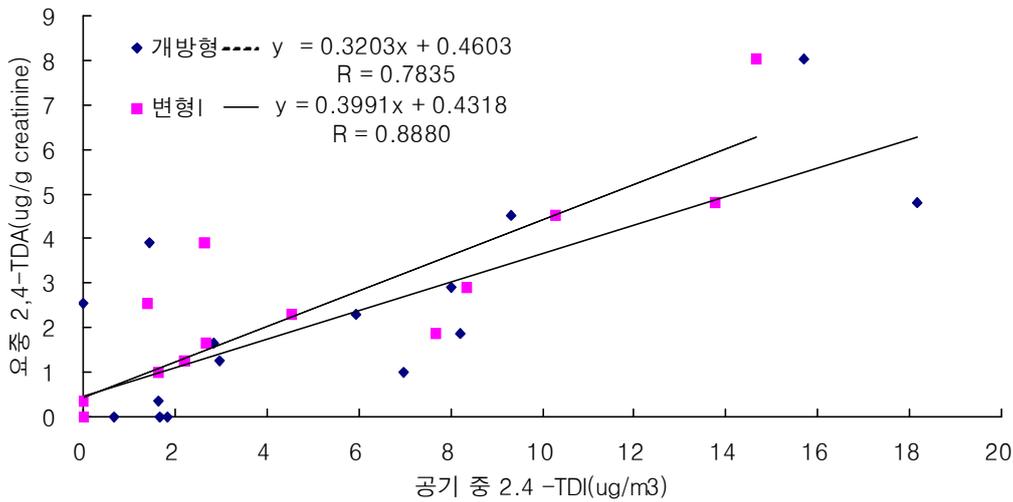


Figure 3. 공기 중 2,4-TDI 농도와 요중 2,4-TDA 농도의 관계.

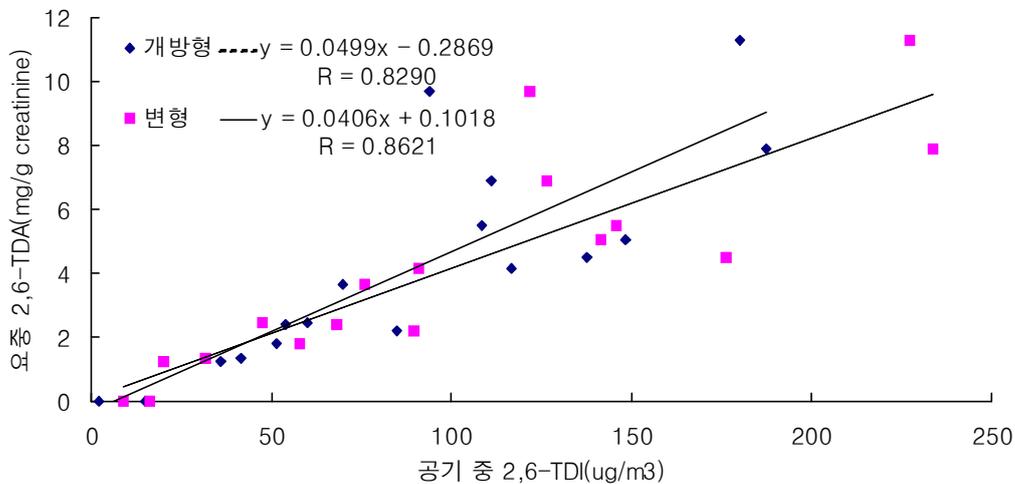


Figure 4. 공기 중 2,6-TDI 농도와 요중 2,6-TDA 농도의 관계.

Tinnerberg 등, 1997; 안연순 등, 1995; 이수일 등, 1998). Rosenberg와 Savolainen의 연구(1986)에서는 공기 중 포집한 2,4-TDI와 요증 2,4-TDA간에는 상관관계를 밝히지 못했고, 단지 2,6-TDI와 2,6-TDA간에 용량반응의 상관관계만 증명하였다. 폴리우레탄 제조공장 근로자 및 지원자를 대상으로 한 연구에서는 근로자를 대상으로 48시간 소변을 받아 TDI 노출에 따른 TDA의 누적배설농도와의 관계를 밝혔으며(Persson 등, 1993), Maitre 등이 폴리우레탄 폼 생산공장의 근로자를 대상으로 TDI와 TDA와의 상관성을 분석한 결과에서는 상관관계수가 0.9101로 매우 높게 나왔다(Maitre 등, 1993). Tinnerberg 등은 TDI에 노출된 근로자를 대상으로 노출 후 여러 단계에서 채취한 소변을 분석한 결과, 작업 직후 채취한 요증에서 TDA 농도가 높으며 시간이 지남에 따라 그 농도가 줄어드는 변화를 보인다고 하였다(Tinnerberg 등, 1997). 그러나 국내의 연구에서는 공기 중 TDI 농도와 요증 TDA 농도 간의 상관관계가 통계적으로 유의하지 못한 결과가 나왔다(안연순 등, 1995; 이수일 등, 1998).

상업용 TDI의 약 95% 이상은 2,4-TDI가 80% 포함되어 있지만(WHO, 1987), 본 연구에서 공기 중 TDI 농도를 분석한 결과는 2,6-TDI 농도가 2,4-TDI 농도보다 포집홀더에 관계없이 대부분이 10배 이상 검출되었고, 기존의 연구 결과에서도 2,6-TDI가 더 많이 검출되었다. 이것은 메틸기에 대한 이소시아네이트기의 위치와 같은 입체적 요인에 의해 공기 중 온도에서 2,4-TDI에 비하여 2,6-TDI가 증기상태로 더 많이 기화하기 때문이다(Saunders, 1962; Rando, 1984; 안연순 등, 1995). 그러나 TDI에 대한 노출기준을 보면 OSHA에서는 2,4-TDI에 대한 노출기준만을 (Ceiling 0.02 ppm) 설정하고 있으며, ACGIH와 우리나라의 노동부에서도 2,4-TDI에 대해서만 TWA 0.005ppm, STEL 0.02ppm으로 설정하고 있다. 최근 ACGIH에서는 2,6-TDI에 대해서도 2,4-TDI와 동일한 노출기준으로 권고할 것을 제안하였으며, 이미 홍콩, 일본, 네

덜란드, 폴란드 및 스웨덴에서는 2,4-TDI와 2,6-TDI에 대해 모두 노출기준을 설정하고 있다(ACGIH, 2002). 또한 NIOSH에서는 2,4-TDI와 2,6-TDI에 대해 모두 가능한 노출을 최소화(reduce exposure to lowest feasible)하라고 권고하고 있다(NIOSH, 1989).

본 연구에서는 Mao 등의 연구에서 제시된 변형 2단 카세트 홀더와 개방형 카세트 홀더를 이용하여 TDI를 포집하였으며, Rosenberg 등의 연구에서 제시한 TDA 분석법을 이용하였다(OSHA, 1990; Mao 등, 2000; Rosenberg와 Savolainen, 1986). 공기중 2,6-TDI의 경우 변형 2단 카세트 홀더로 포집한 농도가 일반적으로 사용되고 있는 개방형 카세트 홀더로 포집한 농도에 비해 15% 정도 더 많았으며 Mao 등의 연구에서도 변형 2단 카세트 홀더를 이용해 포집한 농도가 21% 높아 유사한 결과로 나타났다. 이러한 양상은 TDI가 공기 중으로 에어로졸로 발생하는 경우 정전기 효과가 커서 홀더의 벽면 등에 부착될 가능성이 있어 개방형이 적게 포집될 가능성이 있기 때문이다(Mao, 2000). 근로자의 인적특성과 요증 TDA 농도를 분석해본 결과는 연령이 증가할수록 요증 TDA 농도가 증가하는 경향을 보였으며 흡연자가 비흡연자에 비해 요증 2,4-TDA 농도가 높았으나 통계적으로 유의하지는 않았다($p < 0.05$). 인적특성 및 공기 중 TDI 농도와 요증 TDA 농도의 상관분석에서는 공기 중 TDI 농도는 요증 TDA 농도와 통계적으로 유의한 결과를 보였으나 ($p < 0.05$), 근로자의 인적특성 중에서 통계적으로 요증 TDA 농도와 유의한 결과를 나타낸 것은 없었다. 그리고 변형 2단 카세트 홀더와 개방형 카세트 홀더로 포집한 TDI 농도와 요증 TDA 농도 사이의 상관분석 결과에서 변형 2단 카세트 홀더를 사용한 경우가 요증 TDA와 관련성이 컸다. 이것은 공기 중 TDI를 포집할 때 같은 농도의 TDI를 포집하더라도 TDI의 발생 형태 중 증기와 먼지의 비율에 따라 홀더 벽면에 부착되는 농도에 차이가 생기기 때문에, 개방형 카세트 홀더를 사용하였을 경우보다 벽면과 상단에도 필터를 설

치한 변형 2단 카세트 홀더를 사용하였을 경우가 좀더 상관성이 크게 나온 것으로 보인다. 결과에는 제시하지 않았지만 나이, 근속연수, BMI 수치가 공기 중 TDI 농도와 요증 TDA 농도 사이에 어떤 영향을 미치는지 조사하기 위해 다중회귀분석을 실시하였는데 공기 중 TDI 포집에 의한 TDA 배설에 있어 근로자의 나이 및 근속연수 BMI 수치 등이 미치는 영향이 통계적으로 유의하지 않았다.

결론적으로 인적특성 및 TDI 농도와 TDA 농도의 상관분석 결과에서 TDI 포집에 있어서 사용한 카세트 홀더에 관계없이 TDI 농도와 TDA 농도는 통계적으로 유의한 결과를 보였기에 TDA가 TDI 노출 평가를 위한 생물학적 지표로 적용이 가능함을 알 수 있다. 그리고 변형 2단 카세트 홀더의 경우 기존의 개방형 카세트 홀더에 비해 TDI의 포집효율이 더 높았고 요증 TDA와 상관성이 높은 결과를 보여 공기 중 TDI 포집에 있어 더 적합한 방법임을 확인 할 수 있었다.

이 연구에서는 작업현장에서 발생하는 TDI의 발생형태에 대해 정확한 조사가 이루어지지 못하였기 때문에 발생형태나 카세트 홀더의 형태에 따라 포집효율에 차이가 생겼다고 입증하기에는 무리가 있다. 따라서 앞으로 TDI 발생 형태에 따른 기존의 카세트 홀더와 변형 2단 카세트 홀더의 포집효율을 확인 할 필요가 있으며, 인적특성이 TDA 배설에 미치는 영향에 대해 구체적인 연구가 필요하다.

V. 결 론

TDI가 함유된 폴리우레탄 도료를 이용하여 도장작업에 종사하는 근로자 22명을 대상으로 변형 2단 카세트 홀더와 기존의 개방형 카세트 홀더를 이용하여 공기 중 TDI 농도의 차이를 비교하였다. 그리고 근로자 17명의 인적특성 및 공기 중 TDI 농도와 요증 TDA 농도간의 상관관계를 분석하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 개방형 카세트 홀더로 포집한 공기 중 2,4-TDI 농도의 평균은 $0.45 \pm 0.57 \mu\text{g/l}$,

2,6-TDI 농도의 평균은 $6.79 \pm 4.17 \mu\text{g/l}$ 이었고, 변형 2단 카세트 홀더로 포집한 2,4-TDI 농도의 평균은 $0.45 \pm 0.68 \mu\text{g/l}$, 2,6-TDI 농도의 평균은 $7.75 \pm 6.05 \mu\text{g/l}$ 이었다. 변형 2단 카세트 홀더로 포집한 2,6-TDI 농도가 개방형 카세트 홀더로 포집한 농도보다 높았다.

2. 공기 중 TDI 농도는 포집방법에 관계없이 TDA 농도와 유의한 상관관계가 있었지만, 변형 2단 카세트 홀더로 포집한 농도가 더 높은 상관관계가 있었다.

3. 폴리우레탄 도료를 이용한 도장근로자를 대상으로 2,4와 2,6-TDI를 함께 노출을 평가하는 경우 변형 2단 카세트 홀더로 포집하는 것이 좀더 정확한 노출농도를 반영할 수 있다.

REFERENCES

- 박해심, 박재남, 김재원. Toluene diisocyanate(TDI)에 노출된 근로자들에서 직업성 천식의 빈도 및 TDI 특이항체 측정. *알레르기* 1991;11:562-569
- 안연순, 노재훈, 김치년, 박윤정, 정상혁. 톨루엔다이이소시아네이트 폭로 근로자들의 생물학적 모니터링. *대한산업의학회지* 1995;7(2):110-117
- 이미경, 박해심, 홍천수. TDI에 의한 천식 7예 및 유발검사방법. *알레르기* 1986;6:219-225
- 이수일, 조병만, 황인경, 이철호, 박정래. 톨루엔 다이이소시아네이트 폭로 근로자들의 작업방법에 따른 대사물질의 비교 및 면역능에 관한 연구. *대한산업의학회지* 1998;8(3):320-332
- 이세훈, 이원철, 이강숙, 박정일, 김오식, 박주형. TDI 폭로 목재가구 근로자들의 호흡기 증상과 폐기능의 변화. *한국의 산업의학* 1992;31(3):87-97
- Adams WG. Long-term effects on the health of men engaged in the manufacture of tolylene diisocyanate. *Br J Ind Med* 1975;32:72-78
- American Conference of Governmental Industrial Hygienist(ACGIH). 2002 Threshold limit values for chemical substances and physical agents. ACGIH, Ohio, 2002
- Baur X, Seemann U, Marczynski B, Chen Z, Raulf-Heimsoth M. Humoral and cellular immune response in asthmatic isocyanate workers: Report of two cases. *Am J Industr Med* 1996;29: 467-473
- Bernstein I. Isocyanate-induced pulmonary disease: A current perspective. *J Allergy Clin Immunol* 1982;70:25-31
- Bronson T, Skarping G, Sang C. Biological monitoring of isocyanates and related amines: IV. 2,4- and 2,6-toluenediamine in hydrolysed plasma and urine after test-chamber exposure of humans to 2,4- and 2,6-toluene diisocyanate. *Int Arch Environ Health* 1991;63:253-259
- Butcher BT, Salvaggio JE, Weill H, Ziskind MM. Toluene diisocyanate (TDI) pulmonary disease: Immunologic and inhalation challenge studies. *J Allergy Clin Immunol* 1976;58:89-100
- Goldberg PA, Walker RF, Ellwood PA. Determination of trace atmospheric isocyanate concentrations by reversed-phase high-performance liquid chromatography using 1-(2-pyridyl) piperazine reagent. *J Chromatogr* 1981;212:93-104
- Hakes DC, Johnson GD, Marhevka JS. An improved high pressure liquid chromatographic method for the determination of isocyanates using "nitro reagent". *Am Ind Hyg Assoc J* 1986; 47:181-184
- Maitre A, Berode M, Perdrix A, Romazini S, Savolainen H. Biological monitoring of occupational exposure to toluene diisocyanate. *Int Arch Occup Environ Health* 1993;65:97-100
- Mao IF, Chen ML, Lin YC. Sampling efficiency of a modified closed-face cassette sampler for airborne toluene diisocyanate determination. *Int Arch Occup Environ Health* 2000;73: 570-574
- Marcali K. Microdetermination of toluene diisocyanates in atmosphere. *Anal Chem* 1957;29: 552-558
- Mazur G, Baur X, Pfaller A, Rommelt H. Determination of toluene diisocyanate in air by HPLC and band-tape monitors. *Int Arch Occup Environ Health* 1986; 584: 269-76.
- National Institute for Occupational Safety and Health. Criteria for a recommended standard occupational exposure to diisocyanates. Rockville, Maryland, NIOSH, 1978, 31-37
- National Institute for Occupational Safety and Health. Toluene diisocyanate (TDI) and toluenediamine (TDA); Evidence of carcinogenicity. *Current Intelligence Bulletin* 53. DHHS (NIOSH) Pub. No. 90-101, NTIS Pub. No. PB-90-192-915, National Technical Information Service, Springfield, VA, 1989, 23-27
- NTP. Toxicology and carcinogenesis studies of commercial grade 2,4(80%)- and 2,6 (20%)-toluene diisocyanate in F344/N rats and B6C3F1 mice(gavage studies). Reserch Triangle Park, North Carolina, US national Toxicology Program, 1986, 31-38
- Occupational Safety and Health Administration(OSHA). *Analytical methods manual*. OSHA, Utha, 1990
- Persson P, Dalene M, Scarping G, Adamsson M, Hagmar L. Biological monitoring of occupational exposure to toluene diisocyanate: Measurement of toluenediamine in hydrolyzed urine and plasma by gas chromatography-mass spectrometry. *Br J Ind Med* 1993;50: 1111-1118
- Puskar MA, Harkins JM, Moonmey JD, Hecker LH. Internal wall losses of pharmaceutical dusts during closed-face, 37-mm polystyrene cassette sampling. *Am Ind Hyg Assoc J* 1991; 52: 280-286
- Rando RJ, Hassan M, Hammad YY.

- Isomeric composition of airborne TDI in the polyurethane foam industry. *Am Ind Hyg Assoc J* 1984;45:199-203
- Roark MF. Occupational exposure to toluene diisocyanate and in vitro diagnosis of isocyanate-induced asthma. *Drug Monitoring and Toxicology* 1990; 11: 90-94
- Rosenberg C, Savolainen H. Detection of urinary amine metabolites in toluene diisocyanate exposed rats. *J Chromatogr* 1985; 323; 429-433
- Rosenberg C, Savolainen H. Determination of occupational exposure to toluene diisocyanate by biological monitoring. *J Chromatogr* 1986;367:385-392
- Saunders JH, Frisch KD. *Polyurethanes; Chemistry and Technology*. New York, Interscience, 1960, 174-176
- Scrima M, Salvadori P. TDI determination in polyurethane paints and in work environment. *Lav Um* 1976; 28(2): 48-59
- Skarping G, Sango C, Smith BEF. Trace analysis of isocyanates in industrial atmospheres using gas chromatography and electron-capture detection. *J Chromatogr* 1981; 208: 313-321
- Tinnerberg H, Dalene M, Skarping G. Air and biological monitoring of toluene diisocyanate in a flexible foam plant. *Am Ind Hyg Assoc J* 1997;58(3): 229-35.
- U.S. Occupational Safety and Health Administration. *Analytical method manual*, Utah, OSHA, 1990
- White WG, Morris MJ, Sugden E, Zapata E. Isocyanate-induced asthma in a car factory. *Lancet* 1980; 1: 756-60
- World Health Organization. *Environmental health criteria 75. Toluene diisocyanates*. Geneva, WHO, 1987, 12-16