

부산·경남에서 판매되는 시너(Thinner)의 구성 성분 중 벤젠 등 일부 독성물질의 함량과 물질안전보건자료에 관한 연구

김유영¹ · 양승혁¹ · 이정실¹ · 이형숙¹ · 장공화¹ · 진구원¹ · 이용일² · 주우홍³ · 백도현¹
강대욱¹ · 문자영¹ · 조용권¹ · 박동욱⁴ · 윤충식⁵ · 하권철^{†1}

¹창원대학교 보건 의과학과 · ²화학과 · ³생물학과 · ⁴한국방송통신대학교 환경보건학과 ·
⁵대구가톨릭대학교 산업보건학과

Compositions and Contents of Thinner and Reliability of MSDS sold in Busan and Gyeongnam Province

Yu Young Kim¹ · Seung Hyuk Yang¹ · Jung Sil Lee¹ · Hyoung Sook Lee¹ · Kong Hwa Jang¹ · Koo Won Jin¹ · Yong Il Lee² ·
Woo Hong Joo³ · Do-Hyeon Paik¹ · Dae-Ook Kang¹ · Ja-Young Moon¹ · Yong-Kweon Cho¹ ·
Dong Uk Park⁴ · Chung Sik Yoon⁵ · Kwon Chul Ha^{†1}

¹Changwon National University, Department of Biochemistry and Health Science · ²Department of Chemistry ·
³Department of Biology · ⁴Department of Environmental Health, Korea National Open University ·
⁵Department of Occupational Health, Catholic University of Daegu

This study was conducted to identify ingredients of thinners and to confirm reliability of material safety data sheets (MSDS) of thinners for public and workers' health. The 41 thinner products were collected from paint shops located in Busan and Gyeongnam province. The 12 thinner products among them were identified using product MSDS. GC-MSD was used to analyze 41 kinds of thinners qualitatively and quantitatively. The 12 products MSDS were compared with thinner's component through qualitative analysis to confirm MSDS. Chemical ingredients, such as Benzene, Toluene, and Xylene etc., of thinners were analysed in quantity. The 41 thinner products contained 17 disclosed specific, trade name, or generically described chemical solvent ingredients. These 17 ingredients came under 6 classes: alcohols, aromatic hydrocarbons, esters, glycol ethers, ketones, and mixtures. These 17 ingredients were important in the view of industrial hygiene and had occupational exposure limit in the ambient, such as toluene, xylene, acetone, nonane, EGEE, heptane, cumene, MIBK, indene, tri-methyl benzene, etc, were found in 41 kinds of thinners. Aromatic hydrocarbons were the most identified ingredient in thinners. Especially, the benzene, which induces leukemia, was found in

4 kinds of thinners. The content rates of benzene in thinners were 0.25~1.18%. The benzene in enamel thinner, which were 0.39~0.72%, was highest from chemical classification. The contents of toluene, which was found from 27 kinds of thinners, were 5.35~64.16%, which were highest in sobu thinner as 58.80%. Xylene was found from 22 kinds of thinners and contents of xylene were 4.61~72.42%. Acrylic thinner's contents of xylene were 12.06~51.05%, which was most high. It was found that contents of benzene were increased and frequency of detection was decreased through comparison with other study. The MSDS possession rate of paint shops was low as 29.27%. So it did not provide information with public or workers. Mean of agreement rate between MSDS and components of thinners through qualitative analysis was 42.01% and it has wide range from 8.3% to 75%. There are many deficiencies in MSDS about component of thinners. In some case of sample, especially, despite containing benzene, information was not written it on MSDS.

Key Words : BTX, thinner, GC-MSD, MSDS

I. 서론

유기용제는 상온·상압 하에서 휘발성이 있는 액체로써 다른 물질을 녹이는 성질이 있는 것을 말한다. 이런 특성으로 인해 페인트 같은 도료의 재료 배합, 전자제품·금속제품·기계류의 세척, 합성수지·접착제·화공약품 제조, 드라이클리닝 등에 사용된다. 그리고 목적에 따라 단일 또는 복합적으로 사용되며, 이중 대표적인 복합유기용제로 도료의 희석제인 시너(thinner)를 들 수 있다. 시너의 일반적 정의는 도장(塗裝)을 할 때 도료의 점성도(粘性度)를 낮추기 위해 사용하는 혼합용제로 탄화수소나 또는 이를 함유한 수지성 용매라고 할 수 있다(Winder 등, 1995). 시너는 탁월한 용해력과 세척력으로 사업장뿐만 아니라 일반 환경에서 주로 희석제와 세척제로 널리 사용되고 있다.

시너의 화학적 구성 성분은 지방족 탄화수소계, 방향족 탄화수소계, 에스테르계, 케톤계, 알콜, 아세테이트계 화합물 등으로 구성되어 있으며, 특히 이중 일부 시너에서 검출되는 벤젠에 대해서는 산업보건학적으로 많은 관심을 가지고 연구가 진행되어 왔다. 벤젠은 혈구를 만드는 조직에 영향을 주어 급성 골수성 백혈병, 재생 불량성 빈혈 등을 일으키며, 쉽게 증발하고 호흡기 뿐 만 아니라 피부로도 흡수될 수 있어 적은 양을 사용해도 다른 물질보다 더 많이 노출될 수 있다. 미국 산업위생전문가협회(ACGIH, American Conference of Governmental Industrial Hygienists)에서는 확인된 인체 발암 물질인 A1 (confirmed Human Carcinogen)으로 간주하여 취급 및 사용 시 많은 주의를 기울여야 할 물질로 분류하고 있다. 벤젠의 독성과 위험성이 알려진 이후로 우리나라 노동부는 2003년 7월 벤젠의 노출기준을 10ppm에서 1ppm으로 강화하였고, 비교적 독성이 낮은 톨루엔과 자일렌으로 대체하는 등, 일정량 이상을 함유하지 못하도록 하였다. 이러한 규제는 산업보건학적으로 아주 중요하며 벤젠이외의 유해물질들에 대해서도 그 유해성을 고려하여야 한다(박동욱 등, 1999).

우리나라에서는 화학물질을 안전하게 취급함으로써 사고 및 직업병을 예방하고 근로자의 알권리(right to know) 충족을 위한 목적으로 1996년 7월부터 물질안전보건자료(Material Safety Data Sheet, MSDS) 제도를 시행하고 있으며, 사업주는 화학물질 또는 화학물질을 함유한 제제를 제조, 사용, 수입, 운반 또는 저장하고자 할 때에는 미리 MSDS를 작성하여 취급 근로자가 쉽게 볼 수 있는 장소에 게시 또는 비치하고, 취급 근로자의 안전·보건을 위하여 경고표지를 부

착하여야 하며, 근로자에 대한 교육을 실시하는 등의 적절한 조치를 하도록 관리하고 있다.

그 동안 시너와 관련하여 연구된 것은 주로 우리나라 사업장에서 직접 사용하고 있는 것을 대상으로 하였다. 그러나 시중에서는 소규모사업장은 물론 일반인들도 시너를 쉽게 구입할 수 있는 판매점이 있기 때문에 시너의 구성 성분 중 유해성분이 있다면 이에 무방비로 노출될 수 있어 그 구성 성분과 유해성 정보를 포함하고 있는 MSDS에 대한 연구가 필요하다.

이에 따라 본 연구는 부산·경남 지역에서 시중에서 판매되고 있는 시너 41종을 수집하여 정성 분석(qualitative analysis)을 통해 구성 성분을 파악 하고 과거에 비해 함량비가 감소했을 것이라 추정되는 벤젠과 그 대체물질인 톨루엔 및 자일렌의 함량을 정량분석(quantitative analysis)한 결과를 과거의 연구 자료와 비교하고자 한다. 또한 MSDS 제도가 큰 규모 사업장의 근로자들뿐만 아니라 일반대중의 알권리 중 가장 중요한 부분이라고 생각되는 주요 독성물질의 성분을 어느 정도 정확하게 표시하고 있는 지를 확인하여 MSDS를 어느 정도 신뢰할 수 있는 지 조사하였다. 이 연구 결과를 통해 사업장의 근로자 및 일반대중이 시너 사용으로 인한 건강상의 악영향을 예방하기 위한 보건관리 방안을 수립하는데 기초자료로 제공하고자 한다.

II. 연구 방법

1. 시너 및 MSDS 수집

2004년 9월 1일부터 10월 14일까지 부산·경남 지역의 시너 판매상을 방문하여 판매되고 있는 시너 41종을 수집하였다. 또한 이들 시너의 MSDS 비치여부를 조사하였고 그 중 비치하고 있는 12종의 시너에 대한 MSDS를 확보하였다.

2. 시너의 분석 방법

1) 정성분석

수집한 시너 원액의 구성성분을 파악하기 위하여 정성분석을 실시하였다. 시너 원액을 이황화탄소(CS₂)로 희석하여 GC-MSD (Gas Chromatography, Hewlett Packard, 6890N series,

이 논문은 2004년도 창원대학교 연구비에 의하여 연구되었음

접수일: 2006년 7월 7일, 채택일: 2006년 9월 29일

✉ 교신저자: 하권철 (경남 창원시 사립동 창원대학교 보건외과학과,

Tel: 055-279-7663, E-mail: kcha@changwon.ac.kr)

Mass Selective Detector, Agilent technologies, 5973 series)를 이용하여 분석하였다. 정(1996)이 사용한 조건을 바탕으로 오븐 온도 프로그램을 변화시켜 찾은 최적 분리 조건을 Table 1에 나타내었다.

2) 정량분석

시너 원액의 구성 성분을 확인한 후 시너 구성 성분 중 유해물질의 지표가 될 수 있는 벤젠, 톨루엔, 자일렌에 대하여 정량분석을 실시하였다. 적절한 농도 수준에서 제조한 표준 용액으로 검량선과 회귀식을 산출하여 그 농도를 분석하였다.

3. MSDS 분석방법

12종 시너의 MSDS를 수집하여 이 중 영업비밀상 구성성

분이 표시되지 않은 4개를 제외한 8개의 MSDS에 대하여 시너의 구성성분을 정성 분석한 결과와 MSDS에 표시된 구성 성분과의 일치율을 다음과 같은 계산식을 이용하여 조사하였다(이권섭 등, 2003).

$$\text{구성성분의일치율(\%)} = \frac{\text{검출물질 중 MSDS(경고표지)에 표시된 물질의 수}}{\text{검출물질의 수}} \times 100$$

III. 결과 및 고찰

1. 시너의 구성성분

연구를 위해 수집한 총 41개의 시너를 제조사 별로 구분하여 보면 Table 2와 같다. 총 8개 회사의 제품으로 A사의 시너가 10개로 가장 많았으며 그 밖에 B와 C사의 순서대로 시너

Table 1. Systems and operating conditions of gas chromatography for analysis

Variable	Condition
Systems	
Gas chromatography	Hewlett Packard 6890N series
Mass selective detector	Agilent technologies 5983N series
Capillary column	HP-5MS(0.32mm × 0.25μm × 30m, Agilent technologies)
Operating Conditions	
Injection mode	Split(30:1)
Injection volume	1 μl
injector temperature	250 °C
MSD(Aux) temperature	280 °C
Oven temperature programming	50 °C to 150 °C (5min) at 4 °C/min
Carrier gas	He 1.3 ml/min
Electric energy	70 eV
Scan range	33~550 m/z
Database for searching	Wiley 275
Mixing ratio (thinner : CS ₂)	5 : 1000

Table 2. The number of collected thinners by manufacturer

Manufacturer	Number of thinner
A	10
B	8
C	5
D	3
E	2
F	1
G	1
H	3
Others	8
Total	41

가 많았다.

시너의 구성 성분을 용제의 종류별로 Table 3에 표시하였다. 본 연구에서는 방향족탄화수소가 가장 높게 나타났으며 케톤류, 글리콜에테르류, 에스테르류 순으로 나타났으며, 이러한 경향은 백 등(1993)의 결과와 같았으나 호주에서 사용되는 시너를 대상으로 한 Winder 등 (1995)의 연구 결과에서는 케톤류, 방향족탄화수소, 에스테르류 순서로 확인되었다.

이들 시너를 용도별로 구분하여 Table 4에 나타내었다. 수집된 시너는 우레탄 시너가 가장 많고 에나멜 시너, 락커 시너, 에폭시 시너, 소부 시너, 아크릴 시너, 도로 표지용 시너, 코팅 시너 순으로 많았다. 이 밖에도 사용 용도가 뚜렷하지 않고 단순히 희석제로 판매되는 시너도 포함되어 있었다. 시너의 분류는 시너에 표기된 명칭대로 분류하였다. 실제 사용될 때에는 용도의 구분 없이 혼용되어 사용되기도 한다. 시너를 종류별로 구성 성분대해 GC-MSD를 이용하여 정성 분석하였다. 정성분석 시 시너에서 여러 가지의 피크가 관찰되었으나 산업보건학적으로 중요하며 공기 중 노출기준이 설정되어 있는 17가지 물질만 나타내었다.

정성분석을 통해서 높은 빈도로 검출된 물질은 톨루엔, 크실렌, 트리메틸벤젠(tri-methyl benzene) 등의 방향족 화합물이었다. 이들 물질은 41개의 시료 중 20개 이상에서 검출되었다. 다음으로 노말부틸아세테이트(n-butylacetate), 에틸렌글리콜모노부틸에테르(Ethylene glycol monobutyl ether 또는 2-butoxy ethanol: butyl cellosolve, EGBE), 메칠이소부틸케톤(methyl isobutyl ketone, MIBK) 등이 16~17개의 범위에서 검출되었다. 41개의 시너 중 5~10개의 시너에서 검출된 물질은 아세톤(Acetone), 노난(Nonane), 에틸렌글리콜 모노에틸에테르(Ethylene glycol monoethyl ether 또는 2-Ethoxyethanol: Cellosolve, EGEE)이며 벤젠, 에틸벤젠(Ethyl benzene), 헵탄(Heptane) 등이 1~4개의 시너에서 검출되었다. Ethylene Glycol Ether류의 화학물질인 EGBE와 EGEE는 생식 기능 장애와 조혈기능 장애를 유발하는 물질로 알려졌다. 아세톤, MIBK와 같은 케톤류 화합물이 락카 시너, 에폭시 시너에 많이 포함되어 있었다. N-부틸 아세테이트와 같은 에스테르

류 화합물은 락카 시너, 우레탄 시너, 아크릴 시너, 코팅 시너에 주로 사용되었다. EGBE, EGEE와 같은 Glycol ether계는 락카 시너, 우레탄 시너, 에폭시 시너에 많이 포함되어 있었다. 헵탄, 싸이클로 헥산과 같은 알칸류는 빈도는 낮지만 에나멜 시너에 나타나는 빈도가 높았다. 이러한 결과는 백남원 등(1998)과 Winder 등(1995)의 연구 결과와 대체적으로 비슷한 수준으로 나타났다.

검출 물질 중 발암성 물질인 벤젠은 4가지 종류의 시너에서 검출되었는데 용도별로 보면 에나멜 시너 2개, 에폭시 시너 2개이다. 발암성 물질인 벤젠에 비해 독성이 낮지만 이 물질들 역시 많은 연구를 통해 독성이 낮은 물질로 대체가 되거나 일정량 이상 함유하지 못하도록 하는 등의 노력이 필요하다.

전반적으로 시너의 용도별 구성성분의 뚜렷한 구분은 없는 것으로 보이지만 용도와 관계없이 벤젠에 비해 상대적으로 만성 독성이 낮은 톨루엔과 자일렌이 대부분의 시너에서 검출되었는데 이 물질들 역시 노출기준이 설정되어 있고 급성적으로는 벤젠보다 더욱 강한 독성이 있기 때문에 시너 제조 시에 독성이 더 낮은 대체물질로 교체하는 등 함유량을 점차적으로 줄여 나가야 한다.

시너의 구성성분 17종에 대해 노동부 고시에서 설정한 노출기준(노동부, 2003)과 미국 ACGIH에서 설정한 노출기준(Threshold Limit Values, TLVs)을 Table 5에 나타내었다. 이 중 13종에 대한 두 가지의 노출 기준은 일치하지만 아세톤, 톨루엔 그리고 발암성 물질인 벤젠과 동물에게 암을 일으킬 수 있다고 확인된 EGBE에 대한 노동부의 노출기준은 ACGIH의 TLVs보다 다소 높게 설정되어 있다.

2. 벤젠 등 유해물질의 정량분석

시너의 구성 성분의 함유량에 대한 Winder 등 (1995)의 연구에 따르면 매우 다양한 조성으로 구성되었다고 보고하였으며, 정 (1996)의 ‘한국에서 사용되는 시너의 구성성분에

Table 3. Frequency of solvent categories in thinners

Type of Organics	Frequency(%)		
	This Study	Paik <i>et. al.</i> (1998)	Winder <i>et. al.</i> (1995)
Aromatic Hydrocarbons	39/41(95.1)	71/108(65.7)	11/20(55.0)
Ketones	19/41(46.3)	11/108(10.2)	14/20(70.0)
Glycol ether	18/41(43.9)	7/108(6.5)	4/20(20.0)
Esters	17/41(41.5)	5/108(4.6)	10/20(50.0)
Alkane	11/41(26.8)	14/108(13.0)	7/20(35.0)

Table 4. General classification of thinners samples by common name and their ingredients

Thinner	No. of thinners analysed	Number of thinners by component thinners analysed															
		Toluene	Xylene	Trimethyl benzenen acetate	EGBE	MIBK	Acetone	Nonane	EGEE	Benzene	Heptane	Methyl cyclo hexane	Indene	Ethyl benzene	Cumene	Cyclo pentane	Naph thalene
Urethan thinner	9	7	6	3	6	4	2	1	1	1	-	-	1	-	1	-	1
Enamel thinner	7	2	4	4	-	1	3	1	5	-	2	4	1	2	1	1	-
Lacquer thinner	7	5	3	5	5	5	5	4	2	-	-	-	1	1	-	-	-
Epoxy thinner	6	5	3	5	2	6	5	2	1	4	2	-	-	-	1	-	-
Sobu thinner	3	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Acrylic thinner	2	1	3	1	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Thinner used in road sign	2	2	1	1	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Coating thinner	1	1	1	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Others (Not classified)	4	1	2	2	2	1	1	1	-	1	-	-	-	-	-	-	-
Total	41	27	22	21	17	17	16	10	9	6	4	4	3	3	3	1	1
Percentage of thinners analysed by component(%)		65.9	53.7	51.2	41.5	41.5	39.0	24.4	22.0	14.6	9.76	9.76	7.32	7.32	7.32	2.44	2.44

관한 연구'에서도 구성성분의 비율은 시너를 사용하는 목적, 계절, 그리고 원료 물질의 가격변동에 따라 구성성분이 달라진다고 보고하였다. 이에 따라 본 연구에서는 시너의 구성성분 중 유해물질의 지표가 될 수 있는 벤젠, 톨루엔, 자일렌에 대하여 GC-MSD를 이용하여 정량분석을 실시하였으며 그 결과는 Table 6에 나타내었다. 4종의 시너에서 검출·확인된 벤젠의 함량비는 0.25~1.18%였고 평균적으로는 0.55%로 나타났다으며, 시너 종류별로는 이름이 알려지지 않은 영세한 제조회사에서 제조된 에나멜 시너(0.72%)가 우리나라에서 비교적 대기업으로 인식되는 제조회사에서 제조한 에폭시 시너(0.39%)보다 더 높게 검출되었다.

시너 중 벤젠 함유량에 대한 연구 결과 비교를 위해서 본 연구결과와 과거 연구결과를 Table 7에 나타내었다. 시너의 수집 장소, 총 개수, 용도, 그리고 제조업체가 동일하지 않은 상태에서 벤젠의 검출빈도와 함량비를 비교하는 하는 것은 약간의 무리가 있지만 과거부터 현재까지의 대략적인 경향을 알아보는 것은 의미가 있다고 판단된다. 각 연구에서 분석한 시너 시료 수는 20종에서 108종까지 범위에 큰 차이가 있지만 벤젠의 검출빈도는 한국의 경우 7.4%, 10.0%, 9.8%로 나타났으나 호주의 시너를 대상으로 한 Winder 등(1995)의 연구 결과에서는 20종 중 3종의 시너에서 검출(15%)되어 가장 높은 빈도를 보였다. 그러나 시너 구성성분 중 벤젠의 농

도는 백 등(1998년)의 연구에서 가장 높은 56.7%까지 나타났으며, 호주의 연구 결과에서는 본 연구 결과와 비슷한 0.5%였다. 반면 이 등(2003)이 자동차 제조업체에서 사용되는 시너를 대상으로 분석한 벤젠의 검출 함량비는 0.1% 미만으로 가장 적게 나타났다.

시너 중에 검출되는 벤젠은 불완전한 정제 과정과 구성성분으로 혼합한 결과라고 판단된다. 혼합에 의한 것은 시너의 성능에 벤젠이 필요해서 구성성분으로 혼합한 것으로 백 등(1998)이 조사한 56.7%가 이에 속한 것으로 판단된다. 이 등(2003)과 본 연구에서는 시너 중 벤젠의 함량이 낮아 혼합보다는 정제과정에서 불완전한 정제의 결과로 벤젠이 포함된 것으로 보인다. 백 등(1998)이 조사한 벤젠을 시너의 구성성분으로 혼합된 것은 이 등(2003)과 본 연구 조사에서는 없는 것으로 밝혀져 발암물질인 벤젠을 혼합물질의 구성성분으로 사용하지 않고 있다고 할 수 있어 바람직한 경향이라고 할 수 있다.

불완전한 정제과정 중에 벤젠이 시너에 혼입이 되는 경우 벤젠의 정제를 위한 설비가 없거나, 설비의 가동으로 인한 경제적 부담 등으로 인해 완전히 정제되지 못한 벤젠이 시너에 함유될 수가 있다. 그러나 화학물질의 혼합물의 경우 발암성 물질을 0.1% 이상 포함하고 있다면 그 혼합물은 발암성이 있다고 판단되기 때문에 시너 제조업체에서는 벤젠의 함

Table 5. Occupational exposure limits and carcinogenicity of ingredients in thinners

Substance name	CAS NO.	Frequency in 41 thinners	Ministry of Labor, ppm		ACGIH-TLVs, ppm		Carcinogenicity ¹⁾
			TWA	STEL	TWA	STEL	
Toluene	108-88-3	26	100	150	50	-	A4
Xylene(<i>o</i> , <i>m</i> , <i>p</i> -isomers)	1330-20-7	22	100	150	100	150	A4
Trimethyl benzene(mixed isomers)	25551-13-7	21	25	125	25	-	-
n-Butyl acetate	123-86-4	17	150	200	150	200	-
EGBE(2-Butoxyethanol)	111-76-2	17	25	-	20	-	A3
MIBK(Methyl isobutyl ketone)	108-10-1	16	50	75	50	75	-
Acetone	67-64-1	10	750	1000	500	750	A4
Nonane(all isomers)	111-84-2	4	200	-	200	-	-
EGEE(2-Ethoxyethanol)	110-80-5	6	5	-	5	-	-
Benzene	71-43-2	4	1	-	0.5	2.5	A1
Heptane(n-Heptane)	142-82-5	4	400	500	400	500	-
Methyl cyclohexane	108-87-2	4	400	-	400	-	-
Indene	95-13-6	3	10	-	10	-	-
Ethyl benzene	100-41-4	3	100	125	100	125	A3
Cumene	98-82-8	3	50	-	50	-	-
Cyclopentane	287-92-3	1	600	-	600	-	-
Naphthalene	91-20-3	1	10	15	10	15	A4

1) : A1 - Confirmed Human Carcinogen

A3 - Confirmed Animal Carcinogen with Unknown Relevance to Humans

A4 - Not Classifiable as a Human Carcinogen

Table 6. Content (%) of benzene, toluene, and xylene in thinners

Thinner	Sample Name	Content, %			Total
		Benzene	Toluene	Xylene	
Urethan thinner	U1	-	8.7	30.8	39.6
	U2	-	23.3	25.4	48.8
	U3	-	-	46.4	46.4
	U4	-	15.9	-	15.9
	U5	-	25.4	12.7	38.1
	U6	-	28.3	31.4	59.7
	U7	-	6.4	14.6	21.0
	U8	-	57.0	-	57.0
	Mean	-	23.6	26.9	40.8
Enamel thinner	En1	-	-	6.4	6.4
	En2	-	-	39.4	39.4
	En3	0.3	-	-	0.3
	En4	-	24.2	-	24.2
	En5	-	16.8	4.9	21.4
	En6	1.2	-	4.6	5.8
	Mean	0.7	20.5	13.8	16.3
Epoxy thinner	Ep1	-	20.9	13.6	34.6
	Ep2	0.3	38.9	-	39.1
	Ep3	0.5	47.5	-	48.0
	Ep4	-	17.3	30.6	47.9
	Ep5	-	10.7	29.9	40.6
	Mean	0.4	27.1	24.7	42.0
Sobu thinner	S1	-	63.6	-	63.6
	S2	-	64.2	-	64.2
	S3	-	48.6	-	48.6
	Mean	-	58.8	-	58.8
Acrylic thinner	A1	-	27.4	29.7	57.1
	A2	-	-	72.4	72.4
	Mean	-	-	51.1	64.8
Thinner used in the road sign	R1	-	58.8	-	58.8
	R2	-	38.1	21.2	59.4
	Mean	-	48.5	-	59.1
Coating thinner	C1	-	32.7	33.6	66.3
	Mean	-	-	-	-
Others (Not classified)	O1	-	-	11.7	11.7
	O2	-	38.4	-	38.4
	O3	-	-	12.5	12.5
	Mean	-	-	12.1	20.8

Table 7. Comparison of benzene contents in thinners with other study

Detected Benzene	This study	Other study		
		Lee et. al. (2003)	Paik et. al. (1998)	Winder et. al. (1995)
Frequency(%)	4/41(9.8)	7/70(10.0)	8/108(7.4)	3/20(15.0)
Content(%)	0.3~1.2	< 0.1	0.1~56.7	0.5

유량을 낮추기 위해 노력해야 한다(노동부, 1997; 한국산업 안전공단, 1996).

시너에 벤젠이 함유되어 있다면 판매상으로부터 일반 대중이나 근로자들에게 판매되는 것은 이들이 벤젠에 쉽게 노출될 수 있음을 의미하므로 시너 중 벤젠의 함유 여부에 대한 지속적인 감시를 통해 함유량을 감소시키는 제조업체들의 지속적인 노력이 필요하다.

27종의 시너에서 검출·확인된 톨루엔의 함량비는 5.4~64.2%로 그 범위가 넓게 나타났다. 용도별로는 20.5~58.8%로 소부 시너에서 함량비가 제일 높았고, 다음으로 도로표지용 시너, 에폭시 시너 순이었으며 톨루엔이 시너의 주요 구성성분으로 사용되는 것으로 보인다. 특히 소부 시너에서는 벤젠이나 자일렌의 함유 없이 톨루엔이 단일물질로 48.63~64.16%의 함량비를 차지하고 있었다.

22종의 시너에서 검출·확인된 자일렌의 함량비는 4.6~72.4%였고, 용도별로는 12.1~51.1%로 아크릴 시너에서 함량비가 제일 높았으며 코팅 시너, 우레탄 시너 순이었다. 시너의 용도별 함량비가 톨루엔과 차이를 보이지만 함량비가 높은 것은 자일렌 역시 톨루엔과 마찬가지로 벤젠 등의 대체물질로 사용되기 때문이다. 특히 아크릴 시너 중 A2는 자일렌의 함량비가 70%를 초과하였으며 시너의 용도에 관계없이 자일렌은 시너의 구성성분으로 10% 이상이 함유되어 있었다.

톨루엔이나 자일렌 역시 호흡기를 통해 고농도에 단시간, 혹은 낮은 농도에 반복적으로 장기간 노출될 경우 중추신경계에 장애를 일으키며, 전신경화증 등과 같은 질병을 유발하기 때문에 이들 물질이 함유된 시너 사용 시에도 보건상의 주의를 기울여야 한다. 또한 제조업체에서도 이들 유해물질을 좀 더 안전하고 독성이 덜한 물질로 대체하기 위해 노력해야 할 것이다.

벤젠, 톨루엔, 자일렌과 같은 방향족 화합물은 총 41종의 시너 중에 35종에서 단일 물질, 혹은 복합적으로 함유되어 있었으며 용도별 전체 함유량은 16.3~66.3%로 코팅 시너에서 가장 높았고 아크릴 시너, 소부 시너, 에폭시 시너, 우레탄 시너들은 40% 이상이었다. 특히 벤젠이 검출된 에나멜 시너에서는 방향족 화합물의 함량비가 16.3%로 제일 낮았고 전체적으로 15% 이상이었다.

3. MSDS 분석

41종의 시너 수집 시 각 시너의 MSDS를 수집하고 MSDS의 비치상태에 대한 실태조사를 실시한 결과 수집된 시료 41종 중 12종의 시너만이 MSDS가 비치되어 있어 29.27%의 매

우 낮은 비치율을 보였다(Table 8). 대규모 사업장의 경우 법적인 의무사항으로 MSDS를 상시 비치·관리하지만 판매상의 경우 MSDS의 필요성에 대한 인식 부족으로 제대로 비치되어 있지 않은 경우가 대부분이었다. 이로 인해 판매상으로부터 시너를 직접 구입하여 사용하는 일반대중과 영세업자, 중소기업의 근로자들은 큰 규모의 작업장에서 일하는 근로자들에 비해 유해화학물질에 더 쉽게 노출될 수 있고 MSDS 제도의 시행목적인 알권리를 충족 받지 못하는 실정이다. 따라서 시너를 취급하는 모든 곳에서는 사용자들이 알기 쉽게 시너용기에 MSDS를 부착하거나 판매 시 첨부하는 등 MSDS를 상시 비치·관리하여 사용자에게 제공할 수 있도록 해야 할 것이다.

본 연구에서 분석한 시너 41종에서 12종(U1, U2, U3, U9, L2, Ep2, Ep6, A2, R2, C1, O2, O4)에 대한 MSDS를 수집하였으며, 여기에 제시된 물질과 본 연구결과의 정성분석 결과를 비교하여 Table 9에 나타내었다. 정성분석을 통한 각 시너의 중요구성성분이 MSDS에서는 누락된 경우가 많았다.

MSDS에 기재되지 않은 물질이 U1에서는 Cumene, O4에서는 톨루엔, R2에서는 자일렌, U2에서는 EGEE, U3에서는 EGBE, Ep6에서는 EGEE와 Cumene이었으며, 특히 Ep2의 경우 발암성 물질로 알려진 벤젠이 검출·확인되었으나 MSDS에서는 그 정보를 기재하지 않았다. 또한 MSDS에 기재된 물질에 대한 정보는 영업상의 비밀 등의 이유로 개략적이고 주요항목만을 제공하고 있었다. 수집한 12개의 MSDS중 4개의 MSDS가 생산과 관련된 구성성분에 대한 정보를 영업비밀사항으로 보호하고 있었다. 이러한 상황으로 인해 생기는 대부분의 문제점들은 사업장의 작업환경 측정과 근로자의 특수건강 진단 및 유해화학물질의 체계적 관리 등의 사업장 보건관리에 많은 문제점을 초래하고 있는 실정이다(이권섭 등, 2003). 그러므로 알권리를 위해서라도 MSDS 작성항목 2항의 구성성분의 명칭과 함유량 표기에 대한 영업비밀 사항의 제한적 기재는 산업안전보건법에 의한 관리대상물질의 함유내용은 영업비밀과 관계없이 기재토록 해야 할 것이다.

MSDS에 기재된 유해물질과 정성분석을 통한 중요구성화학물질 성분의 일치율을 비교한 결과는 Table 10과 같다. 분석결과와 MSDS에 표시된 구성성분과의 일치율의 평균은 43.01%로 대체로 낮은 수준이었으며 이 등(2003)이 조사한 46.5%와 비슷한 값으로 나타났다. En3은 75%로 가장 높은 일치율을 보인 반면 Ep6은 8.3%로 가장 낮은 수준이었으며 일치율에 큰 차이가 있었다. 구성 성분만을 보면 수집된 MSDS에 대한 높은 신뢰성을 기대할 수 없다고 할 수 있다. 반면 Kolp 등(1995)의 연구에 따르면 89%의 물질에 대해 MSDS에 기재되었다고 보고하고 있어서 우리나라와 많은 차이를 보였다.

그러나 본 연구는 시너의 신뢰성을 평가하기 위해 가장 중요하다고 판단되는 구성성분의 표시 여부만을 단순히 평가하였기 때문에 Kolp 등(1995)이 제안한 MSDS의 정확성 평가 방법에 따라 공신력이 있는 전문연구기관에서 다양한 항목에 대해 체계적으로 MSDS의 신뢰성 조사를 실시하면 좀 더 객관적인 결과를 얻을 수 있을 것으로 판단된다. 또한 신뢰도뿐만 아니라 일반인의 시너 유해성분에 대한 건강상의 주의를 위해서 현재 시행되고 있는 MSDS에 대한 인식도 조사와 함께 이를 효과적으로 홍보하고 활용할 수 있는 방안들을 마련토록 하여야 할 것이다. 이러한 노력을 통해서 MSDS

의 전반적인 신뢰도가 향상될 것으로 판단이 된다. 또한 일반대중이 시너를 구입하여 사용할 때도 유해물질 취급 시 안전조건을 확보할 수 있도록 필요한 정보를 효과적으로 제공하는 교육프로그램 등(Winder 등, 1995)을 개발하여 MSDS의 목적을 달성할 수 있도록 노력하여야 할 것이다.

IV. 결론

본 연구는 근로자 및 일반 대중이 쉽게 취급 및 사용이 가

Table 8. Agreement rate of hazardous components in MSDS and results with GC-MSD analysis

Sample ID	Agreement rate of hazardous components(%)
En	75
Ep	60
L2	50
U9	50
U1	37.5
O2	33.3
U3	30
Ep	68.3
Mean	43.01

Table 9. Comparison of ingredients of this study with those of MSDS

Sample ID	No. of Ingredient		Sample ID	No. of Ingredient	
	MSDS	Analysis		MSDS	This Study
U1	6	8	A2	> 4 (Secret for sale)	7
U2	> 4 (Secret for sale)	4	Ep6	3	11
U3	6	9	R2	> 3 (Secret for sale)	7
U9	3	2	C1	7	4
L2	6	9	O2	4	6
Ep2	6	6	O4	> 2 (Secret for sale)	4

능한 시너에 대해 구성 성분을 조사하여 유해물질의 효과적인 관리를 위한 기초 자료를 제시하고자 2004년 9월 1일부터 약 50일간 부산 경남지역에서 판매되고 있는 41종의 시너를 수집하여 구성 성분 파악을 위한 정성분석과 시너에 함유된 유해물질의 지표가 될 수 있는 벤젠 등의 물질에 대한 정량 분석을 실시하였다. 또한 시너와 같이 비치되거나 제공되는 12종의 MSDS를 수집하여 여기에 표시된 구성성분과 정성분석 결과를 비교하여 구성성분의 일치율을 조사하였다. 이에 대한 결론은 다음과 같다.

1. 총 41개의 시너 중 2개 이상의 시너에서 검출·확인된 화학물질 가운데 산업보건학적으로 중요하며 공기 중 노출 기준이 설정되어 있는 물질은 17종이었다. 그 중 톨루엔, 자일렌, 아세톤, 노난, EGEE, 헵탄, cumene, MIBK, Indene, Trimethylbenzene 등이 흔히 검출되었다. 이 중 가장 많이 검출된 물질이 방향족 화합물이었으며 발암성 물질인 벤젠이 4개의 시너에서 검출되었고 용도별로는 에나멜 시너와 에폭시 시너에서 각각 2개씩 검출되었다.

2. 벤젠, 톨루엔, 자일렌을 정량 분석한 결과 4개의 시너에서 검출·확인된 벤젠의 함량비는 0.25~1.18%였고, 용도별로는 에나멜 시너에서 0.72%가 검출되어 에폭시 시너의 0.39%보다 높게 나타났다. 시너 중 벤젠의 함량비와 검출빈도를 과거 연구결과와 비교했을 때 우리나라의 경우는 빈도율이 10%이하로 호주의 15%보다 낮게 나타났다. 또한 시너 중 벤젠이 평균 0.55%로 주요 구성 성분으로 포함되지는 않아 1998년 조사 때보다 벤젠에 대한 유해성이 많이 알려져 점차 감소되고 있는 추세로 판단된다. 27개의 시너에서 검출·확인된 톨루엔의 함량비는 5.35~64.16%였고, 용도별로는 20.48~58.80%로 소부 시너에서 함량비가 가장 높았다. 자일렌은 22개의 시너에서 검출되었고, 그 함량비가 4.61~72.42%였다. 용도별로는 12.06~51.05%로 아크릴 시너에서 함량비가 가장 높았다.

3. 판매상을 대상으로 한 각 시료의 MSDS 수집 및 비치 상태에 대한 실태조사를 한 결과 시너 41개 중 12개에서만 MSDS가 비치되어 있어 29.27%의 낮은 비치율을 보여 일반 대중들의 알권리를 충족시키지 못하고 있다고 판단할 수 있다. MSDS에 표시된 성분과 정성분석을 통하여 검출된 구성 성분을 비교하여 실제 시너의 구성 성분이 MSDS에서는 누락된 경우가 많이 있었음을 확인하였다. 특히 Ep2의 경우 발암물질인 벤젠이 검출·확인되었으나 MSDS에서는 그 정보가 기재되지 않았다. 또한 MSDS에 표시된 물질과 정성분석을 통해 주요구성 화학물질의 일치율을 비교한 결과 평균 43.01%로 대체로 낮은 수준이었고 범위는 8.3~75%로 큰 차이를 보였다.

위의 결과들로 볼 때 일반 대중이나 근로자들에게 판매되는 시너에 함유된 유해물질들에 대한 제조업체들과 시너 판매상들의 인식의 전환이 필요하며, 발암물질 등 독성이 강한 물질의 함량을 줄이기 위한 지속적이고 체계적인 감시가 필요하다고 할 수 있다. 또한 MSDS의 신뢰성 향상을 위하여 정기적인 MSDS의 보완작업과 교육 프로그램을 통한 관리가 요구된다.

REFERENCES

- 노동부. 물질안전보건자료의 작성·비치 등에 관한 기준. 노동부고시 제1997-27호, 1997.
- 노동부. 화학물질 및 물리적인자의 노출기준. 노동부고시 제2002-8호, 2002.
- 박동욱, 임호섭, 김신범, 정다운. 모 자동차 도장공정에서 사용한 신너의 성분과 공기 중 노출에 관한 연구. 한국환경위생학회지 1999;25(1):22-28
- 백남원, 윤충식, 조경이, 정희명. 우리나라에서 사용되고 있는 일부 신나의 구성성분에 관한 연구. 한국산업위생학회지 1998;8(1):105-114
- 이권섭, 권현우, 한인수, 유일재, 이용목. 도료희석제의 MSDS 신뢰성에 관한 연구. 한국산업위생학회지 2003;13(3):261-272
- 정희명. 한국에서 사용되는 신너의 구성성분에 관한 연구. 서울대학교 보건대학원 1996.
- American Conference of Governmental Industrial Hygienist(ACGIH). Threshold Limit Values for Chemical and Physical Agents, and Biological Exposure Indices. ACGIH, Cincinnati, Ohio; 2004.
- Ignatowski, A.J. and E.D. Weiler, Managing Material Safety Data Sheets World-Wide. American Industrial Hygiene Association(AIHA). 1995;56:698-705.
- Kolp, Paul W., Phillip Williams and Rupert Burtan. Assessment of the Accuracy of Material Safety Data Sheets. American Industrial Hygiene Association(AIHA). 1995;56:178-183.
- Winder Chris and Steven K. Ng. The problem of variable ingredients and concentration in solvent thinners. American Industrial Hygiene Association(AIHA). 1995;56:1225-1228.