

Ammonium nitrate의 유해성과 작업환경 관리 Hazards and Workplace Management of Ammonium nitrate

김현영^{1*} · 황양인¹ · 국원근²

Hyeon-Yeong Kim^{1*} · Yang-In Hwang¹ · Won-Kwen Kuk²

¹한국산업안전보건공단 산업안전보건연구원, ²한국건설생활환경시험연구원

¹Occupational Safety&Health Research Institute, KOSHA

²BioConvergence Technology Laboratory, Korea Conformity Laboratories, Korea

ABSTRACT

Objectives: The purpose of this study is the work environment management method through risk assessment and investigation of the work place that deals with Ammonium nitrate, based on information in and outside the country.

Methods: This study suggests method of work environment management through risk assessment and investigation of the work place that deals with Ammonium nitrate, and finds out cases of Ammonium nitrate causing hazard, danger and health risk, based on literature investigation.

Results: Rats exposed repeatedly to LD₅₀ 2,217 mg/kg(rat), LC₅₀ 88.8 mg/L(rat, skin) which cause high level of skin irritation, reported 1 mg/m³ of NOAEL, while LOAEL was less than 100 mg/kg for the rats orally administered with the LD₅₀ 2,217 mg/kg(rat), LC₅₀ 88.8 mg/L(rat, skin), for 13 weeks. Domestically 31,640 ton/y of ammonium nitrate has been used in 22 workplace and the result of workplace assessment was 0.0171-0.9983 mg/m³. ADD was 8.77-59.63 µg/kg-day according to the exposure scenario. In other words the result of the risk assessment goes beyond the 'standard 1'.

Conclusions: Ammonium nitrate creates a high level of irritation and toxicity when coming in breathe it or contact with skin, and is classified as category 3 of GHS and specific target organ toxicant (irritating respiratory system). Exposure level at work places needs to be maintained under 1 mg/m³, to prevent workers from being damaged.

Key words : Ammonium nitrate, Hazards, Risk assessment, Toxicity, NOAEL.

I. 서 론

산업현장에서 사용되고 있는 화학물질들은 주원료, 부원료, 첨가제 등의 원료물질에서부터 공정상에서 발생하는 부산물 그리고 합성수지, 합성세제, 화장품, 염료 등과 같은 생활 용품에 이르기까지 다양한 형태로 존재한다(Lewis, 2001; 한국산업안전보건공단, 2010). 이러한 화학물질의 사용은 산업혁명 이후 매년 꾸준히 증가되어 왔다. 세계적으로 유통되는 화학물질의 수는 10만 여종, 우리나라에서도 약 5만종 수준이며, 매년 약 400여 종의 신규화학물질이 새로이 국내 시장에 반입되고 있다. 그리고 국내 화학물질의 유

통량은 '02년 287백만 톤에서 '06년 418백만 톤으로 급증하였으나 유통 화학물질 중 만성독성 수준의 유해성 정보가 확인된 경우는 전체의 15%에 불과한 실정에 있으며, 화학물질 노출의 직접 피해자는 대부분 이러한 화학물질을 제조, 취급하는 작업현장의 근로자이며, 이의 유해·위험성에 대한 정보부족이나 취급부주의에 의해 우리나라에서만도 매년 약 400-500건의 중독 및 질식 등 유해화학물질 관련 사고가 발생하고 있다. 2010년 업무상 질병 발생현황을 보면, 전체 업무상 질병 중 유해화학물질에 의한 중독 및 질식사고 또한 462건으로 전년도에 비하여 사망자가 18.2%, 부상자가 5.5% 증가되었다(고용노동부,

*Corresponding author: Hyeon-Yeong Kim, 403-711 인천광역시 부평구 구산동 34-4, Tel: 010-3530-3843,

Fax: 032-502-7197, E-mail: kk3843@yahoo.co.kr, Received: 2012. 8. 17., Revised: 2012. 9. 25., Accepted: 2012. 9. 26.

2010; 피영규 등, 2011).

따라서 미국, 일본, 유럽 등 OECD 선진국을 중심으로 유통량이 많고 유해·위험성이 확인되지 않은 물질에 대해 안전성평가를 지속적으로 수행하여 왔다(OECD, 2008).

우리나라에서도 근로자 건강장해 예방을 위해 유해·위험성이 강하게 예측되나 독성평가 자료가 없고, 사용량이 많으며, 물질 특성상 휘발이나 비산이 쉬워 취급부주의시 체내 흡수를 통하여 건강장해 우려가 있는 물질에 대해 유전독성, 흡입독성을 중심으로 각종 유해성 평가를 실시하고 있으며, 이의 다양한 결과들을 유해·위험성에 따라 산업안전보건법에서는 제조 등의 금지(제37조), 제조 등의 허가(제38조), 유해인자의 관리(제39조), 허용기준(제39조의 2), 물질안전보건자료의 작성 및 비치(제41조), 작업환경측정(제42조), 건강진단(제43조), 기타 등으로 구분하여 관리하고 있으며, 동법 시행령과 시행규칙으로 하여 근로자의 건강보호를 위한 각종 규정을 제시하고 있다(고용노동부, 2012).

이의 일환으로 본 연구에서는 자료조사(관세청, 2008; OECD, 2008; 한국산업안전보건공단, 2010; Dow Chemical Co., 2011) 결과 사용량이 많고 독성이 강하게 예측되는 질산암모늄(Ammonium nitrate)에 대해 국내·외 규제수준을 조사하고 취급사업장에 대한 노출실태 파악, 그리고 유해성 및 위해도를 평가하여 질산암모늄의 유해·위험성 정보와 작업환경 관리방안을 제시하고자 하였다.

질산암모늄(CAS No. 6484-52-2)은 폭약과 비료, 제초제, 살충제, 질소산화물 흡수제, 냉각제, 로켓 추진제의 산화제, 효모 배아의 양분, 촉매 등에 사용되며, 생산량은 세계적으로 연간 485,000톤이고 서유럽이 173,000톤, 미국 140,000톤, 일본을 제외한 아시아가 134,000톤, 일본이 38,000톤 생산(Dow Chemical Company, 2001)되며, 전국제조업제조업환경 일제조사 결과 우리나라에서도 22개 사업장에서 질산암모늄을 31,640 ton을 취급하였다(고용노동부, 2009). 독성시험결과로 흰쥐를 이용한 경구 독성 반수 치사량은 2,217 mg/kg(한국산업안전공단, 2010), 또는 4,500 mg/kg (Environmental Canada, 1982)이며, 그리고 European Chemicals Bureau(2007)의 자료에 의하면 경구투여 반수 치사량은 2800 mg/kg, 흡입독성 반수 치사량은 4시간 흡입 시 88.8 mg/L보다 더 크다고

보고되는 등(European Chemicals Bureau, 2007) 독성이 강한물질로 알려져 있다.

따라서 독성이 강하게 예측되는 물질이며 사업장에서 많이 사용되나 유해성자료가 부족한 질산암모늄에 대해 국내·외의 다양한 유해성 정보 수집과 각국의 관리제도, 국내 취급 사업장에 대한 작업환경 측정 및 근로자 노출실태를 조사하고 유해성 평가를 통하여 질산암모늄 취급근로자의 건강장해 예방을 위해 MSDS자료 등의 각종 유해·위험성 정보를 제공하고 취급사업장의 작업환경 관리방안을 제시하고자 하였다.

II. 연구내용 및 방법

1. 유해성 및 노출실태 조사

질산암모늄의 유해·위험성 조사를 위해 경구 및 경피 독성 시험자료(전태원, 2009), 화학물질정보(한국산업안전보건공단, 2010), International Programme on Chemical Safety (IPCS, 1987), OECD(2008)의 Screening Information Dataset for High Volume Chemicals 등 각종 국내·외 자료 조사를 통해 물리화학적 특성 및 유해성·위험성, 건강장해 발생사례 등을 조사하고, 미국의 ACGIH(2006), OSHA(1989), NIOSH(2000)와 주요 선진국(미국, 독일, 일본 등)의 노출기준 현황과 규제 수준 등을 중심으로 자료를 조사하였고, 국가나 기관에서 제안하고 있는 노출기준 및 규제수준 등과 관련하여 파악하였다.

또한 수출량과 수입량은 관세청(<http://www.customs.go.kr>, 2010), 한국무역협회, 환경부자료(화학물질정보센터; <http://kcic.nier.go.kr>, 2010)를 비교하여 정확한 자료를 구하고자 하였으며, 특히 국내 제조량은 환경부의 자료를, 취급사업장 및 근로자수는 2009년도 한국산업안전보건공단이 실시한 작업환경실태조사 자료를 참고하였으며, 취급사업장에 대한 작업환경을 측정하여 노출실태를 조사하였다.

2. 유해성 평가 및 작업환경관리

질산암모늄의 동물에서의 급성독성, 신경독성, 생식독성, 최기형성, 아급성, 만성독성과 무유해농도(NOAE), 사람에 대한 유해성을 확인하고 ACGIH(2006), NIOSH(2000), OSHA(1989) 등의 자료를 참고

하여 노출평가 프로그램을 통한 노출량과 위해도를 평가하였다.

그리고 이를 토대로 질산암모늄 취급근로자의 건강장해 예방을 위해 MSDS의 작성자료 제공과 노출 시나리오에 따른 위해도 관리방법(RMM : Risk Management Measures)으로 ACGIH(2006), NIOSH (2000), OSHA(1989)의 위해도 평가 결과에 따른 산업안전보건법상 관리, 규제수준을 검토하여 질산암모늄의 작업환경 관리방안을 제시하였다.

III. 연구결과

1. 인체의 영향 및 국내 · 외 규제수준

1) 인체의 영향 및 건강장해 발생 사례

사람에 대한 영향으로 질산암모늄은 체내 축적되지 않고 소변으로 배설되며, 대사물질은 N-nitroso-diethylamine이외의 N-nitrosamines이었다(Gosselin, 1984). 사람에 있어 0.2 mg/m³이하 저 농도 2시간이내의 노출에는 특이한 영향은 없었으나(Kleinman 등, 1980; Stacy 등, 1983), 고농도 노출시 호흡기 점막을 자극하여 폐 울혈, 기침, 호흡곤란 등을 유발했고 과량의 흡입은 전신 산독증, 비정상 헤모글로빈을 생성(Environnement Canada, 1982)하고, 만성 기관지염과 신경근병증과 기관지 손상, 심근장애가 나타났다(Tsimakuridze 등, 2005). 64-234 g 섭취의 경우 위염, 약한 메트헤모글로빈혈증, 가벼운 저혈압 증상이 나타났다지만 심각한 독성과 피부, 눈, 호흡 자극제로서 눈, 코, 인후와 점막을 자극하는 것으로 보고하였다(Challoner, 1988).

안전사고 및 건강장해 발생 사례로 2001년 Toulouse에 있는 Grande Paroisse Company에 속하는 AZF 공장에서 질산암모늄의 폭발로 30명이 사망과 2004년 평안북도 용천군에서 일어난 질산암모늄 운반 화물열차의 폭발사고로 161명 사망 등 세계적으로 질산암모늄의 취급부주의로 인한 폭발사고는 빈번하나 직업병 사례는 많지 않았다. 국내의 경우 질산암모늄(ammonium nitrate, NH₄NO₃)과 질산나트륨(sodium nitrate)을 이용한 폭약제조회사의 공정시험 및 최종 검사 부서 근로자의 건강장해 발생에 따른 역학조사 결과 비인두암(상피세포암) 및 경부전이성암(metastatic non-keratinizing ca. undifferentiated type)으

로 판정된 사례가 있었다(한국산업안전보건공단, 2001).

2) 국내 · 외 법령규제

질산암모늄은 고용노동부고시 제2011-13호의 화학물질 및 물리적인자의 노출기준이 설정되지 않은 물질이나 소방방재청 위험물 안전 관리법에서는 제 1류 산화성물질로 규제되고, 외국의 경우도 대부분 산화성 물질로 규제되고 있는데 일본의 경우 노동안전위생법상 명칭 등을 게시해야 하는 위험물질 및 유해물질(법 제 57조의 2, 시행령 제 18조의 2 별표 9, 정령 번호 제 308호)과 위험물 · 산화성 물질(시행령 별표 제 1제 3호)로 지정되어 관리되고 있으며, 소방법에서는 제 1류 산화성 고체 · 질산염 류(법 제 2조 제 7항 위험물 별표 1)로 지정되어 있다. 독일 등 유럽의 경우는 질산암모늄에 대한 위험 문구(Risk phrases) R8, R9와 안전문구(Safety phrases) S15, S16, S41이 사용되고, 독일 내에서 물에 대한 규정은 The Administrative Regulation of Substances Hazardous to Water에 따른 분류로 WGK 1(물에 대한 낮은 위험)로 분류 관리되고, 유해물질에 대한 기술규칙(TRGS)으로는 TRGS 200, TRGS 201, TRGS 400, TRGS 600, TRGS 555, TRGS 500, TRGS 511로 지정 관리되고 있다. 그러나 미국, 일본, 유럽을 포함 작업환경 노출기준은 설정되지 않았다.

2. 노출실태 조사

1) 제조 · 사용현황

질산암모늄은 암모니아와 질산의 중화에 의해 생성되는 물질로 제조공정은 대부분 암모니아와 질산의 중화 반응을 통해 수성 질산암모늄 수용액을 생산하며, 사용 용도로는 제초제, 살충제, 질소산화물 흡수제, 냉각제, 로켓 추진제의 산화제, 효모 배아의 양분, 촉매 등에 사용하며(Lewis, 2001), 일부는 숨 건조제, 머리염색약, 치료용으로는 거담제, 소변 산미제로, 그리고 질산암모늄과 다른 질소화합물은 폭발물 제조에 사용된다. 우리나라 관세청 수출 · 입 통계에 따르면 질산암모늄의 경우 2010년의 경우 연간 수입량은 39톤이나 수출량은 5,869톤으로 수출량이 수입량보다 많은 것으로 조사되었으며, 2009년도 작업환경 실태조사에 따르면 22개 사업장에서 질산암모늄을 31,640 톤을 취급하였다(고용노동부, 2009).

2) 작업환경 노출실태 조사결과

질산암모늄을 취급하는 국내 22개 사업장 중 5개 사업장을 선정하여 제조공정 조사 및 작업환경을 측정하였다. 이들 중 카프로락탐제조사업장에서는 암모니아와 질소산화물을 중합시켜 나오는 중간반응 생성물로 나오는 A사업장의 경우 작업환경 측정결과 0.0078 - 0.13 mg/m³의 범위로 질산암모늄이 노출되었다. 평균 노출량은 0.049 mg/m³으로 나타났으며, 월 144톤을 사용하여 화약 및 불꽃제품을 생산하는 B사업장의 작업환경 측정결과는 Table 1과 같이 0.018 - 0.105 mg/m³의 범위로 측정되었으며 평균 노출량은 0.058 mg/m³, 월 350톤의 질산암모늄(95%)과 경유(5%), 기타 물질(착색제, 대전방지제)을 혼합하여 산업용폭약을 제조하는 C사업장의 경우 작업환경측정 결과 0.027 - 0.1658 mg/m³의 범위로 평균 노출량은 0.079 mg/m³, 월 300톤의 질산암모늄을 사용하여 산업용 폭약을 제조하는 D사업장의 경우 작업환경측정 결과 노출량은 0.0537 - 0.1892 mg/m³의 범위로 측정되었으며, 질산암모늄의 평균 노출량은 0.108 mg/m³이었다. 그리고 원료(암모니아, 질산)투입 → 액체 암모니아 증발 및 과열(반응기) → 중화 → 증발 → 입상초안 → 포장 공정을 거쳐 월 3,400톤의 고체의 질산암모늄을 생산하는 E사업장의 경우 작업환경 측정결과 Table 2와 같이 노출량은 0.0171 -

0.9983 mg/m³의 범위로 측정되었으며, 평균 노출량은 0.232 mg/m³으로 나타났다.

3) 질산암모늄 취급 및 작업환경 실태

조사된 5개 사업장의 경우 질산암모늄은 물에 녹인 액체 또는 건조된 고체형태로 취급하였으며, 반응공정에는 밀폐된 반응탱크와 옥내의 경우 환기장치가 설치되었으며, 안전보건관리 조직이 운영되고, 화재 또는 폭발에 대해 질산암모늄의 누출을 방지하기 위한 조치를 구획한 사업장이 4개소였으며(80%), 경보장치 등 화재폭발 예방장치 구축사업장은 4개소(80%), 안전표지판 부착 및 MSDS확보, 정기적 교육, 설비의 안전점검은 5개 사업장 모두에서 이루어지고, 물질 취급 시에는 방독마스크와 보호 장갑을 모두 착용하는 것으로 조사되었다. 그러나 조사대상 응답자의 50%가 물질 취급 시 기침, 21%가 호흡곤란, 인후염(29%), 구토(14%), 현기증(14%) 등이 있었다고 답하였으며, 피부 자극, 눈 자극 증상도 있었다.

3. 위험도 평가

위해도(risk)란 유해물질이 일정농도와 시간, 환경에 따라 개인 혹은 집단에 유해한 결과가 발생할수 있는 확률(probability) 또는 가능성(likelihood)으로 정의되며, OECD에서는 「위해도(Risk) = 유해성(Ha-

Table 1. Working environment measurement value of ammonium nitrate (Company B case).

Sample No.	Measurement area	Sample weight (mg)	Sampling time (min)	Pump flow (L/min)	Sampling volume (L)	Sampling volume (m ³)	Result (mg/m ³)
1	Insert area 1	0.027	180	2.02	364.347	0.364	0.073
2	Insert area 1	0.02	180	2.01	361.809	0.362	0.055
3	Reactor rear	0.0067	180	2.037	366.66	0.367	0.018
4	Reactor rear	0.027	180	2.078	374.103	0.374	0.071
5	Packing area	0.01	180	2.03	365.409	0.365	0.027
6	Packing area	0.04	180	2.117	381.042	0.381	0.105

Table 2. Working environment measurement value of ammonium nitrate (Company E case).

Sample No.	Measurement area	Sample weight (mg)	Sampling time (min)	Pump flow (L/min)	Sampling volume (L)	Sampling volume (m ³)	Result (mg/m ³)
1	Insert area 1	0.0267	189	2.0441	386.33	0.3863	0.0690
2	Insert area 1	0.0167	189	2.0323	384.10	0.3841	0.0434
3	Reactor rear	0.0067	189	2.0571	388.78	0.3888	0.0171
4	Reactor rear	0.0030	189	2.0105	379.98	0.380	0.0790
5	Packing area	0.4400	220	2.0034	440.74	0.4407	0.9983
6	Packing area	0.0833	220	2.0183	444.03	0.4440	0.1877

zard)×노출량(Exposure)』으로 표현한다. 본 연구에서는 위해성평가 방법으로 많이 사용되고 있는 NRC의 유해성 확인(hazard identification), 노출평가(exposure assessment), 용량-반응평가(dose-response assessment) 및 위험도 결정(risk characterization)의 주요 4 단계로 평가하였다.

1) 질산암모늄의 유해성 평가

질산암모늄 제초제, 살충제, 질소산화물 흡수제, 로켓 추진제의 산화제, 폭발물 제조 등에 사용하며 (Lewis, 2001), 유해성으로 급성경구독성시험의 LD₅₀은 2,217 mg/kg(랫드), 급성경피독성의 LD₅₀은 5,000 mg/kg(랫드), 4시간 흡입노출의 LC₅₀은 88.8 mg/L, 피부 자극성시험에서는 4시간 노출 시 홍반과 부종이 관찰되었고 4주간 반복노출 시 무독성량(NOEL : No Observed Adverse Effect Level)은 1 mg/m³이었으며, 특이한 주요영향은 없었고(ECB, 2007), 이를 토대로 GHS 분류 시 피부 자극성/부식성 구분 3으로 분류되었다. 또한 랫드(Sprague Dawley)를 이용 1 mg/m³의 농도로 일일 6시간, 주 5일, 4주간 노출경우 체중변화, 호흡기와 폐조직, 상피세포의 조직구조의 특이적 변화는 없었으며(ECB 2007), 랫드(SD)를 이용 100, 300 및 1,000 mg/kg의 용량으로 13주간 경구 투여 결과 압,수 100, 300 및 1,000 mg/kg 투여군에서 부신 사구층의 비후가 관찰되었으며, 최저독성량 (LOAEL : Low Observed Adverse Effect Level)은 압수 각각 100 mg/kg 미만으로 평가하였다(전태원 등, 2009). 또한 미생물 복귀 돌연변이 시험에서 질산암모늄 5 mg/plate를 살모넬라 균주(Salmonella typhimuriumstrains TA1535, TA1537, TA1538, TA98, TA100)에 처리했을 때 음성반응이 관찰되었다(ECB, 2007).

사람에 대한 영향으로 질산암모늄은 체내 축적되지 않고 소변으로 배설되며, 장시간 노출시 호흡기 점막을 자극하여 폐 울혈, 기침, 호흡곤란 등을 유발했고 과량의 흡입의 경우 전신독성, 비정상 헤모글로빈의 생성(Environment Canada, 1982)과, 만성 기관지염, 신경근병증, 기관지 손상, 심근장애 등이 나타나며(Tsimakuridze 등, 2005), Challoner(1988)에 의하면 64-234 g 섭취의 경우 위염, 약한 메트헤모글로빈혈증, 가벼운 저혈압 증상이 나타났으며, 흡입 및 접촉 시 자극성이 강하여 피부, 눈, 호흡 자극제로써 눈, 코, 인후와 점막에 자극 물질로 확인되었다(Chal-

loner, 1988).

2) 용량-반응 평가

본 질산암모늄은 비발암성 물질이므로 비발암성 평가법을 토대로 랫드를 이용 4주간 반복흡입 독성 시험 결과 NOAEL(HEC)은 1 mg/m³으로 사람으로 외삽 할 경우 불확실성 상수(UF)를 보정하며, 우선 동물과 사람의 흡입을 통한 이종 간의 보정 UF 3, 아 급성 자료에 대한 보정으로 UF 10, 인간의 민감성의 차이 UF 10을 하면, 총 300이다. NOAEL(HEC)과 UF를 활용하여 흡입 독성농도(RfC)를 구하면 아래와 같이 3.3×10⁻³ mg/m³이 산출되었다.

$$RfC(mg/m^3) = \frac{1 \text{ mg/m}^3}{300} = 3.3E-3 \text{ mg/m}^3$$

또한 경구독성시험 결과를 이용 유해농도를 환산 하면 질산암모늄의 경구반복투여 독성 결과 LOAEL 값은 압, 수 모두 100 mg/kg/day으로 확인되었으며, 독성치(RfD)를 산출하기 위해 사람으로 외삽의 경우 불확실성 상수(UF)를 보정하며, 우선 동물과 사람의 민감성에 대해 UF 10, 경구 투여에 의한 동물시험이므로 UF 10, 만성자료가 아닌 아만성(13주) 자료로 UF 10, NOAEL 값이 아닌 LOAEL 값이기에 UF 10, 따라서 UF는 10,000이 된다. NOAEL과 UF를 활용하여 아래와 같은 식을 이용 경구 독성농도(RfD)를 구하면 아래와 같이 0.01 mg/kg/day이 산출되었다.

$$RfD(mg/kg/day) = \frac{100 \text{ mg/kg/day}}{10,000} = 0.01 \text{ mg/kg/day}$$

또한 Benchmark Dose Software(BMDS) Version 2.1(U.S. EPA, 2009)을 활용하여 BMD를 산출할 경우 기존의 RfD값의 선정에 사용되었던 NOAEL과는 달리 모든 노출 용량에 대해 유해영향을 확인할 수 있다는 장점이 있으며(U.S. EPA, 1995), BMD는 어느 특정 위해 수준에 상응하는 용량의 95% 신뢰하한치(statistical lower bound)를 의미하는데 LOAEL 100 mg/kg/day값을 활용하여 BMD를 산출할 경우 BMDL은 10.58 mg/kg/day이었으며, 인간에 외삽(UF 10), 민감성(UF 10), 아만성자료(UF 10)에 대한 보정의 경우 아래와 같이 RfD의 값은 0.01058 mg/kg/day로 산출되었다.

$$RfD_{BMD}(mg/kg/day) = \frac{10.58 \text{ mg/kg/day}}{1000} = 0.01058 \text{ mg/kg/day}$$

3) 노출계수 및 노출시나리오

질산암모늄 노출실태조사의 작업환경측정결과 및 설문문을 바탕으로 노출량을 산출하였다. 5개 사업장에서 총 30개의 샘플을 취합한 결과 노출량은 CTE (Central Tendency Exposure; mean or the 50th percentile) 상태에서 $105.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$, RME(Reasonable Maximum exposure; high-end) 상태에서 $634.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 산출되었다. 단, 노출시나리오 1을 선정하기 위한 노출계수는 설문조사 결과를 이용하였으며, 비 발암 위해도를 결정하기 위해 평균 일일 노출량(Average Daily Dose; ADD)을 산출하였다.

$$ADD(mg/kg/day) = \frac{CA \times IR \times ET \times EF \times ED}{BW \times AT}$$

CA : 대기 중 오염물질 농도(mg/m^3)

EF : 연간 노출빈도(days/year)

IR : 호흡률(m^3/day), ED : 노출기간(year)

ET : 일일노출시간(hours/day), BW : 체중(kg)

AT : 평균작업 년 수

Table 3과 같이 질산암모늄 취급시간은 평균 7.4시간, 평균체중 73 kg, 호흡률 $1.25 \text{ m}^3/\text{hr}$, 노출기간 40년, 노출빈도는 240일/년으로 가정하였으며, 노출시나리오 1의 CTE 상태에서 작업현장의 일일 평균 노출량(ADD)은 $8.77 \mu\text{g}/\text{kg-day}$, RME 상태에서 ADD는 $57.18 \mu\text{g}/\text{kg-day}$ 로 산출되었다.

또한 노출시나리오 2를 작성하기 위해 작업환경

측정결과 및 설문조사를 이용하였으며 노출계수로 Table 4와 같이 질산암모늄 취급시간은 평균 7.4시간, 평균체중 73 kg, 호흡률 $1.25 \text{ m}^3/\text{hr}$, 노출기간 40년, 노출빈도는 240일/년으로 가정하였으며, 노출시나리오 2의 CTE 상태에서 작업현장조사의 일일 평균 노출량(ADD)은 $9.89 \mu\text{g}/\text{kg-day}$, RME 상태에서 ADD는 $59.63 \mu\text{g}/\text{kg-day}$ 로 산출되었다.

4) 질산암모늄의 위해도 평가

본 질산암모늄은 비발암성 물질로 비발암성 물질에 대한 용량-반응평가에서 도출한 흡입 독성치(RfC) $3.3\text{E-}03 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 을 섭취(경구)투여 개념의 RfD 값으로 변환하여 노출시나리오 1인 Table 3은 표준화(체중: 73 kg, 호흡률: $1.25 \text{ m}^3/\text{hr}$)하면 독성 값은 $0.028 \mu\text{g}/\text{kg-day}$ 이고, 노출시나리오 2인 Table 4는 한국인으로 표준화(체중: 62 kg, 호흡률: $1.25 \text{ m}^3/\text{hr}$)하면 독성 값은 $0.031 \mu\text{g}/\text{kg-day}$ 이었으며, 또한 무영향농도(No-Effect Level, DNEL)도 마찬가지로 $0.0022 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 를 용량 개념의 단위로 변환하여 노출시나리오 1인 Table 3으로 표준화(체중: 73kg, 호흡률: $1.25 \text{ m}^3/\text{hr}$)하면 독성 값은 $0.93 \mu\text{g}/\text{kg-day}$ 이고, 노출시나리오 2인 Table 4는 한국인으로 표준화(체중: 62 kg, 호흡률: $1.25 \text{ m}^3/\text{hr}$)하면 독성값은 $1.04 \mu\text{g}/\text{kg-day}$ 으로 나타났다.

$$RfC(mg/m^3) = \frac{NOAEL \text{ 또는 } LOAEL(mg/m^3)}{\text{불확실성상수}(UF) \times \text{수정상수}(MF)}$$

단, RfC는 흡입 독성치, RfD는 섭취(경구) 독성량, UF는 다양성, 중간, 시험기간, 사용 한 자료의 종류에 따라 다르며, 본 연구에서는 흡입은 300, 경구독

Table 3. No. 1 exposure scenario of ammonium nitrate.

Parameter	Unit	CTE	RME	Distribution type	Distribution parameters	Source
material con. Sampling data 1	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	105.3	634.8	LN	M: 105.3 S.D.:176.5	This study result
Weight	kg	73	73	point	73	Survey result
Respiration rate	m^3/hr	1.25	1.25	TR	1.25 - 1.0 Likeliest: 1.25	respiration rate per hour
Exposure duration	year	40	47	TR	47 - 1 Likeliest: 40	-
Exposure duration (2)	day	240	240	point	240	-
Exposure frequency	hr	7.4	8.0	ED	rate: 0.13	Survey result

NM: normal distribution, LN: log-normal distribution, TR: triangle distribution, ED: Exponential Distribution, CTE(Central tendency exposure : mean or the 50th percentile), RME(Reasonable maximum exposure : high-end)

Table 4. No. 2 exposure scenario of ammonium nitrate.

Parameter	Unit	CTE	RME	Distribution type	Distribution parameters	Source
material con. Sampling data 1	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	105.3	634.8	LN	M: 105.3 S.D.:176.5	This study result
Weight	kg	70	70	point	70	Survey result
Respiration rate	m^3/hr	1.25	1.25	TR	1.25 - 1.0 Likelist: 1.25	respiration rate per hour
Exposure duration	year	40	47	TR	47 - 1 Likeliest: 40	-
Exposur duration (2)	day	240	240	point	240	-
Exposure frequency	hr	8.0	8.0	TR	rate: 1-8 (Max: 8)	Survey result

NM: normal distribution, LN: log-normal distribution, TR: triangle distribution, CTE(Central tendency exposure : mean or the 50th percentile), RME(Reasonable maximum exposure : high-end)

성은 10,000으로 하였다.

이를 토대로 노출시나리오에서 제시된 **Table 3, 4**의 CTE 및 RME의 농도와 노출계수 값을 활용하여 일일 평균 용량(ADD)을 산출하였다. ADD를 노출시나리오에 따라 표준화한 독성 값으로 나누어 비발암 위해도지수(hazard index : HI)를 산출하였으며, 또한 무영향농도(derived no effect level : DNEL)으로 나누어 위해도 정량화(risk characterization ratio; RCR)를 산출하였다. 또한 확률분포를 이용한 몬테카를로 분석을 통해 확률론적 비발암 위해도지수와 위해도 정량화의 평균값과 25, 50, 75, 90, 95, 100%값을 산출하였다. 그 결과 노출시나리오 1에서 질산암모늄의 결정론적 평가에서 위해도 지수(HI) 및 위해도 정량(RCR)이 위해도 1을 초과하였으며, 몬테카를로 분석을 통한 확률론적 비발암 위해도지수(HI)는 평균 HI와 25와 50 percentile에서 위해도 기준 1을 초과하였으며, 따라서 독성 값 $1.04 \mu\text{g}/\text{kg}\cdot\text{day}$ 이상 노출 시 인체에 악영향을 미칠 가능성이 있음을 나타내었다.

4. 유해 · 위험성분류 및 작업환경 관리

질산암모늄은 상온에서 흰색 결정체로 녹는점/어는점은 169.6°C , 용해도(물)는 $1,180 \text{ g/L}$ (0°C) 산화성이 있고 폭발위험이 있는 물질로 제초제, 살충제, 질소산화물 흡수제, 냉각제, 로켓 추진제의 산화제 및 폭발물 제조 등에 사용된다. 급성경구독성으로 LD_{50} $2,462 \text{ mg}/\text{kg}(\text{rat})$, 급성경피독성은 LD_{50} $5000 \text{ mg}/\text{kg}(\text{rat})$ 이상이며, 급성흡입독성의 경우 LC_{50} 은 $88.8 \text{ mg}/\text{L}(4\text{hr}, \text{rat})$ 이었다. 흡입 시 호흡기도 및 피부 자극, 눈 및 점막 접촉시 심한 자극을 일으킨다. 단기간

과량 흡입 시 급성중독을 일으키며, 장기 노출시 전신 중독을 일으킬 수 있다. 본 연구 결과를 토대로 질산암모늄 취급을 위한 유해 · 위험성분류를 하면 산화성물질(고체) 구분 3, 자극성물질 구분 3, 급성독성(1회 노출) 특정표적장기(호흡기계 자극) 물질에 해당된다.

또한 취급 공정은 가능한 밀폐하고 국소배기장치 등을 설치 후 질산암모늄이 인체나 작업장 내로 비산되지 않도록 국소배기장치의 제어 풍속이 유지되도록 관리하고 가까운 곳에 세안설비와 비상세척설비를 설치 및 적절한 내화학성 장갑과 보호의 및 보안경을 착용하고, 국내, 외 법적 작업환경 노출기준은 없으나 국내 작업장 노출실태조사 결과 노출량은 $0.0171 - 0.9983 \text{ mg}/\text{m}^3$ 의 범위로 측정되었으며, 64-234 g 섭취의 경우 위염, 약한 메트헤모글로빈혈증, 가벼운 저혈압 증상이 나타났으나, $0.2 \text{ mg}/\text{m}^3$, $1 \text{ mg}/\text{m}^3$ 의 농도의 흡입노출 결과에서 체중변화, 호흡기와 폐조직, 상피세포의 조직구조의 특이적 변화는 없었다는 자료(Kleinman 등, 1980; Stacy 등, 1983; ECB 2007)들을 토대로 아직 법적기준은 없으나, 근로자 건강장해 예방을 위해 우선 작업환경 노출기준은 $1 \text{ mg}/\text{m}^3$ 이내의 관리가 바람직한 것으로 판단되었다.

IV. 고 찰

질산암모늄은 암모니아와 질산의 중화에 의해 생성되는 물질로 제조공정은 대부분 암모니아와 질산의 중화 반응을 통해 수용액 상태 또는 건조시켜 백

색의 고체로 생산되며, 제초제, 살충제, 질소산화물 흡수제, 냉각제, 로켓 추진제의 산화제, 그리고 질산 암모늄과 다른 질소화합물은 폭발물 제조에 사용된다. 본 연구에서 유해성(hazard)이란 건강장해를 야기할 수 있는 물질 고유의 유해정도를 뜻하며, 위험도(risk)란 유해물질의 특정농도나 용량, 작업환경 등 조건에 따른 유해한 결과가 발생할 확률(probability) 또는 가능성(likelihood)으로 정의된다(U.S EPA, 1995). OECD에서는 위험도를 「위해도(Risk) = 유해성(Hazard)×노출량(Exposure)」라 표현하며, 유해성 평가는 어떤 독성 물질이나 위험상황에 노출되어 나타날 수 있는 개인 혹은 집단의 건강장해를 일으킬 수 있는 확률을 추정하는 과학적 과정으로 그 평가 순으로 질산암모늄의 유해성 확인(hazard identification), 노출평가(exposure assessment), 용량-반응평가(dose-response assessment) 및 위험도 결정(risk characterization)의 주요 4 단계로 하였다.

유해·위험성 조사 및 평가 등 본 연구결과 질산암모늄은 산화성이 강하고 흡입 시 호흡기도 및 피부 자극, 눈 및 점막 접촉시 심한 자극을 일으키며, 단기간 과량 흡입 시 급성중독을 일으키고, 장기 노출 시 전신 중독을 일으켜(Challoner, 1988; Lewis, 2001; ECB, 2007), GHS 분류 기준에 의해 위험성으로 하여 산화성 고체 구분 3에 해당되며, 유해성으로 하여 피부 자극성/부식성 구분 3물질로 분류되었으며, 2개의 노출시나리오 중에서 질산암모늄 취급 사업장의 근로자를 대상으로 한 설문조사 결과를 이용한 노출시나리오 1번을 선택하였다. 미국환경보호청(U.S EPA, 1995)의 비발암성 유해성평가 결과 위해도지수(HI)는 CTE 상태에서 310으로 1을 초과하였고 몬테카를로 분석 결과 95%의 확률로 유해 영향이 발생하는 것으로 나타났다. EU의 유해성 평가 결과에서도 위해도 정량화(RCR)은 9.4로 1을 초과하였고 몬테카를로 분석 결과 65%의 확률로 유해 영향이 발생할 것으로 나타났다. 노출시나리오 1번을 기준으로 한 비발암성 유해성평가에서 도출된 건강상에 유해 영향이 발생하지 않는 수준의 최대 농도는 위해도 지수(HI)를 1을 기준했을 때 산출된 농도는 0.0033 mg/m^3 이다. 즉, 0.0033 mg/m^3 이하의 노출수준에서 건강상의 유해 영향이 낮은 것으로 나타났다. EU 유해성 평가에서 위해도 정량화(RCR)를 1 기준으로 정했을 때 산출된 농도는 0.011 mg/m^3 이다. 즉 0.011 mg/m^3 이하의

노출수준에서 건강상의 유해 영향이 낮은 것으로 나타났다.

질산암모늄은 피부자극성이 강하며 인체에 유해 물질로 연간 31,640 tons의 많은 양을 사용하고 폭발 위험성을 가진 물질로 근로자 건강장해 예방 및 안전한 작업환경을 위해 노출기준의 설정이 필요하였으며, 본 연구를 통해 작업환경 측정조사에서 노출 농도는 최저 0.0105 에서 최고 0.998 , 평균 0.105 mg/m^3 으로 측정되었으며 본 농도에서 최근까지 직업병 발생사례는 없었으며, 또한 문헌조사에서, 사람에 있어 0.2 mg/m^3 이하 노출에는 특이한 영향이 없는 보고(Kleinman 등, 1980; Stacy 등, 1983)와 동물 실험인 랫드(Sprague Dawley)를 이용 1 mg/m^3 의 농도로 일일 6시간, 주 5일, 4주간 노출경우 체중변화, 호흡기와 폐조직, 상피세포의 조직구조의 특이적 변화는 없었으며(ECB 2007), 랫드(SD)를 이용 100, 300 및 $1,000 \text{ mg/kg}$ 의 용량으로 13주간 경구투여 결과 암, 수 100, 300 및 $1,000 \text{ mg/kg}$ 투여군에서 부신 사구충의 비후가 관찰되어 최저독성량(LOAEL : Low Observed Adverse Effect Level)은 암, 수 각각 100 mg/kg 미만으로 평가(전태원 등, 2009) 되는 등의 자료를 토대로 근로자 안전사고 및 건강장해 예방을 위한 작업환경 관리를 위하여 질산암모늄은 GHS 분류 기준에 따라 위험성으로 하여 산화성 고체 구분 3, 유해성으로 하여 피부 자극성/부식성 구분 3물질로 분류 관리하고 국내·외 작업환경 노출기준은 없으나 우리나라 작업환경 실태 및 유해성 평가 결과를 토대로 근로자 건강장해 예방을 위해 우선 작업환경 관리의 권장농도는 유해농도 이하 수준인 1 mg/m^3 이하로 관리하는 것이 바람직 할 것으로 나타났다. 그러나 물론 본 자료들은 만성독성시험 결과가 아닌 아급성 또는 단기노출 독성시험 결과를 활용한 것으로 노출기준 제정을 위한 자료로는 불충분하며, 만성독성이나 발암성, 신경독성, 생식독성의 검토 및 인과관계 검토를 위한 충분한 역학조사 등 향후 다양한 검토를 통한 유해성 평가 자료가 보완되어야 할 것이다.

V. 결 론

질산암모늄은 제초제, 살충제, 폭발물 제조에 사

용되며, 유해성으로 급성독성 LD₅₀은 2,217 mg/kg (rat), 급성경피독성 LD₅₀은 5,000 mg/kg(rat), 급성흡입 LC₅₀은 88.8 mg/L, 피부자극성시험에서는 홍반과 부종이 나타났으며, 4주간 반복노출 무유해영향농도(NOAEL)는 1 mg/m³이하, 13주간 경구투여(rat)에서는 부신 사구층의 비후 관찰 등으로 최저독성량(LOAEL)은 100 mg/kg 미만으로 평가되었다. 취급실태 및 작업환경조사 결과 국내에서는 22개 사업장에서 연간 31,640 tons을 사용하였으며, 작업환경 측정결과 작업환경 노출농도는 0.0171-0.9983 mg/m³으로 나타났다. 유해성의 양-반응평가에서 영향 농도는 흡입의 경우 0.03 mg/m³, 경구투여 경우 0.01 mg/kg/day이었으며, 노출시나리오에 의한 일일 평균 노출량(ADD)은 8.77-59.63 µg/kg-day으로 평가할 경우 위해도 기준 1을 초과하였다. 따라서 법적 기준은 없으나 질산암모늄의 취급시 안전사고 및 근로자 건강장해 예방을 위한 GHS 분류기준에 따라 질산암모늄은 자극성 물질 구분 3, 급성독성(1회 노출) 특정표적장기(호흡기계 자극) 물질에 해당되었으며, 그리고 작업환경관리를 위한 노출기준은 1 mg/m³ 이하를 권장한다.

참고문헌

- 고용노동부. 전국제조업체작업환경일제조사. 고용노동부; 2009
- 고용노동부. 2009년 산업재해 현황. 고용노동부; 2010. (25-78)
- 고용노동부. 산업안전보건법령집. 고용노동부; 2012. (213-286)
- 관세청(2010). from: URL:<http://www.customs.go.kr>
- 전태원(2009). 급성, 아급성경구(13주), 급성경피 독성 시험 및 유해성 평가(2). Ammonium nitrate 6484-52-2. 한국산업안전보건공단 산업안전보건연구원 피영규, 최상준, 정종연 외. 산업안전보건법상 화학물질 규제수준별 기준 마련 및 선정 타당성 등에 관한 연구. 한국산업안전보건연구원, 2011
- 한국산업안전공단. 안전보건 정보, 재해사례; 직업병. 화약제조업체에서 근무하던 근무자에게 발생한 비인두암(2001). <http://www.kosha.or.kr/>
- 한국산업안전보건공단 화학물질정보 (2010). GHS MSDS Ammonium nitrate.
- ACGIH Documentation of the threshold limit values for chemical substances (2006)
- Challoner KR and McCarron MM(1988); J Emerg Med. 6 (4): 289-93
- Dow Chemical Company(2001). Summary of epichlorohydrin exposure IH monitoring data from NA production sites (1978-1994). Unpublished data.
- Dow chemical Co. (2011). Unpublished data. The Dow Chemical Company. Data published in Besto et al. (1991). Toxicol. Appl. Pharmacol., 108:403
- Environment Canada(1982), Tech Info for Problem Spills: Ammonium nitrate (Draft)
- European Chemicals Bureau; IUCLID Dataset, Ammonium Nitrate (CAS No.6484-52-2). Available from, as of January 22, 2007: <http://ecb.jrc.it/esis/esis.php>
- Gosselin, R.E., R.P. Smith, H.C(1984). Hodge. Clinical Toxicology of Commercial Products. 5th ed. Baltimore: Williams and Wilkins.
- International Programme on Chemical Safety(IPCS) INCHEM; INTERNATIONAL PROGRAMME ON CHEMICAL SAFETY(ICS); ENVIRONMENTAL HEALTH CRITERIA 33, EPICHLOROHYDRIN (1987).
- Kleinman MT et al(1980), Environ Res 21 (2): 317-26
- National Institute of Occupational safety and Health (NIOSH): Epichlorohydrin Method 1010. In NIOSH Pocket Guide to chemical Hazards and Other Databases(DHHS[NIOSH] Pub. No 2000-130). Cincinnati, Ohio: NIOSH,
- Occupational Safety and Health Administration(OSHA) PEL Project Documentation; Final Rule on Air Contaminants Project extracted from 54FR2332 et.; EPICHLOROHYDRIN (1989). <http://www.cdc.gov/niosh/pel88/106-89.html>
- OECD HPV Chemical Programme, SIDS Dossier, approved at SIAM 25(2008). Ammonium nitrate 6484-52-2. United States
- Stacy RW et al (1983), Arch Environ Health 38 (2): 104-15
- Tsimakuridze M et al(2005), Georgian Med News 122: 80-3
- U.S. Environmental Protection Agency(2009). Benchmark Dose Software (BMDS) Version 2.1, User's Manual Version 2.0. Contract No.: 68-W-04-005. Task Order No.: 53
- U.S. Environmental Protection Agency(1995). The Use of the Benchmark Dose Approach in Health Risk Assessment. EPA 630/R-94/007 Washington, DC 20460