

## 우레탄 폼 제조 사업장 작업자의 디이소시아네이트 피부노출 평가

정지연\*

용인대학교 환경과학대학

### Assessment of Worker's Diisocyanates Skin Exposure at Polyurethane Foam Manufacturing Companies

Jee Yeon Jeong\*

College of Environmental Science, Yongin University

#### ABSTRACT

**Objectives:** Skin exposure to diisocyanates may be an important risk factor for respiratory sensitization to leading asthma. However little is known about the extent of worker's diisocyanates skin exposure and the effectiveness of personal protective equipments in polyurethane foam manufacturing companies. This study provides data on diisocyanates skin exposure, surface diisocyanates contamination of foams and the effectiveness of personal protective gloves in five polyurethane foam manufacturing companies.

**Materials and methods** Colorimetric SWYPE pads are used for the determination of diisocyanates on surfaces of workers skin and polyurethanes foams.

**Results:** The forearms, necks and faces of workers in polyurethane foam manufacturing companies were found to be contaminated with diisocyanates. Heavy contamination with uncured diisocyanates at large block foams surfaces were found. Personal gloves of workers for skin protection showed significant penetrations by diisocyanates.

**Conclusions:** We found that all workers in polyurethane foam manufacturing companies could be exposed to diisocyanates by skin exposure. Also further researches which would better quantify skin exposure are needed.

**Key words :** polyurethane foam, diisocyanate, skin exposure, personal protective equipments

## I. 서 론

작업장 공기 중 디이소시아네이트는 증기 상 또는 에어로졸 상으로 존재할 수 있으며, 흡입성 먼지에 부착되어 존재하기도 한다. 작업장 공기뿐만 아니라 작업장 바닥이나 작업대 등에도 존재 할 수 있다.

디이소시아네이트의 대표물질인 MDI(methylene diisocyanate)와 TDI(toluene diisocyanate)는 물보다 증기압이 매우 낮아(MDI: 0.000005 mmHg, 25°C; 2,4-TDI: 0.008 mmHg, 25°C; 2,6-TDI: 0.021 mmHg, 25°C; 물: 17.54 mmHg, 25°C) 증기압이 높은 일반 유기용제와는 달리 자연적인 증발에 의해 공기 중에 존재하기는

쉽지 않은 물질이다.

디이소시아네이트의 공기 중 노출 수준이 아주 낮거나 혹은 검출할 수 있는 수준이하 임에도 불구하고 이들 물질의 노출에 의한 천식은 발생할 수 있다. 동물실험결과에 의하면 디이소시아네이트의 피부노출도 호흡기계의 감작반응(sensitization)을 일으키는 것으로 보고되고 있다(Rattery et al., 1994). TDI는 기니아 피그에서 피부노출 후 기관지 감작이 일어났고(Karol et al., 1981), MDI의 경우도 피부노출을 통한 호흡기계 감작이 유도되는 것으로 보고하고 있다(Rattery et al., 1994).

상업적으로 사용되는 디이소시아네이트 제품은 다양한 분자량을 가지는 디이소시아네이트의 복합 혼

\*Corresponding author: Jee Yeon Jeong, Tel: 031-8020-3208, E-mail: jyjung@yongin.ac.kr,

Department of Occupational and Environmental Health, 134, Yongindaehak-ro, Cheoin-gu, Yongin-si, Gyeonggi-do

Received: March 5, 2013, Revised: April 22, 2013, Accepted: May 13, 2013

합물로 그 휘발성의 정도 및 디이소시아네이트 함량은 제품에 따라 다르다. 작업장에서 디이소시아네이트의 종류와 사용공정, 사용방법에 따라 디이소시아네이트는 공기 중으로 증기 또는 에어로졸로 발생이 가능하며, 제한적인 자료이긴 하지만 발포가 완료된 우레탄 제품에서도 미 반응된 디이소시아네이트가 검출되기도 하며, 이러한 제품을 사용하는 작업자에서도 천식이 발생했다는 보고도 있다(Dietemann-Molard et al., 1991). 폴리우레탄 폼은 매우 적은 양이기는 하지만 미 반응된 디이소시아네이트를 함유하고 있다는 보고도 있다(Gagne et al., 2003). 그러나 이러한 것이 피부노출의 중요한 노출원 인지는 아직까지 규명된 것은 없다.

디이소시아네이트에 대한 작업자의 일차 노출원은 호흡기계와 피부를 통한 노출이다. 그러나 지금까지 주요 노출경로로 호흡기계에 의한 노출이 우선 시되었기 때문에 현장에서는 보다 휘발성이 낮은 디이소시아네이트가 사용되거나 단량체보다는 다량체가 사용되었고, 또한 꾸준한 작업환경 개선이 되어 왔기 때문에 호흡기를 통한 노출은 줄어들고 있다.

디이소시아네이트에 대한 피부흡수 정도는 우리가 흔히 생각하는 것보다 훨씬 많을 수 있다. 예를 들면, MDI 원액인 작은 한 방울(10 mg)이 피부에 묻어 이중 1%가 피부흡수를 통해 들어간다고 하면, 영국의 디이소시아네이트의 단시간노출기준(15분,  $70 \mu\text{g NCO}/\text{m}^3$ )에 해당하는 노출수준이며, 이는 8시간 시간가중평균 노출기준( $20 \mu\text{g NCO}/\text{m}^3$ ) 수준에서 1일 8시간 작업 시 호흡기를 통해 체내로 들어가는 양의 50%에 해당하는 수준(폐로 들어간 양은 100%흡수되고, 그리고 호흡률이 7 L/분이라고 추정 시)과 동일하다고 한다(Bello et al., 2004).

작업대, 혹은 작업공구 등의 표면이나 피부 등이 화학물질에 오염되었는지 여부를 평가하기 위한 시도는 그동안 다양하게 시도되어져 왔다. 살충제에 대한 피부노출 평가를 위해 피부나 작업복에 노출패드(exposure pad)를 부착시키거나(Gold et al., 1982; Leavitt et al., 1982), 카드뮴, 납 등의 중금속이 작업대의 표면오염을 일으키는 지 확인하기 위해 와이프 샘플링(wipe sampling) 기법이 사용되기도 하였다(Tartre, 1992; Farfel et al., 1994).

또한, 간접적으로 작업자의 피부 노출력을 추정할 수 있는 방법은 호흡기계를 통한 노출수준을 평가한 후 혈액이나 소변에서 배출되는 물질의 대사산물을 측

정하여 피부노출이 기여한 정도를 간접적으로 평가하는 방법이 있다. 일부 유기용제나 살충제의 경우 이런 기법을 이용하여 피부노출정도를 추정한 보고서가 있다(Zellers & Sulewski, 1992; Methner & Fenske, 1994).

그러나, 디이소시아네이트의 경우 대부분 호흡기 노출과 관련된 연구결과들만이 보고되고 있을 뿐 피부노출 정도를 추정하는 연구는 별로 없는 상황이다. 따라서 본 연구에서는 아직까지 국내에서는 한 번도 시도된 적이 없는 폴리우레탄 수지 및 폼 제조 사업장을 대상으로 작업자들의 디이소시아네이트에 대한 피부노출 가능성을 평가하여 그 결과를 제시하고자 한다.

## II. 연구대상 및 방법

### 1. 연구대상 사업장

우레탄 폼 제조의 대표적인 방식인 주형(mold)을 이용하여 몰드 폼(molded foam)을 생산하고 있는 사업장 4 개소와 폼 블록을 대량으로 연속 생산할 때 적용하는 슬랩스톡(slabstock) 방식을 사용하고 있는 사업장 1개소를 조사대상 사업장으로 선정 하였으며, 이들 사업장에 대한 현장조사는 2007년 하절기(7월~8월)에 실시하였다.

### 2. 연구방법

피부노출 평가방법으로 개발된 방법은 호흡기노출 평가방법과는 달리 개발된 방법이 별로 없으며, 피부노출을 평가하기 위한 규격화된 시료채취방법도 없는 실정이다. 지금까지 개발된 디이소시아네이트 피부노출 평가방법은 패드(Bello et al., 2007) 또는 테이프(Fent et al., 2006)를 이용하여 평가한 방법이 보고되어 있다. 미국 산업안전보건청에서는 와이프(wipe) 시료채취방법을 권고하고 있다(OSHA, 1999).

패드방법의 경우 패드표면이 디이소시아네이트와 반응하여 나타나는 색깔 반응정도로부터 디이소시아네이트의 농도를 평가하는 방법이다. 본 연구에서는 실험실 평가를 통해 디이소시아네이트 농도에 따른 패드표면의 색 강도를 확인하였다. 이 방법은 패드표면에 디이소시아네이트와 반응하여 나타는 색 변화를 강도별로 구분하여 평가하는 방법이기 때문에 정확한 농도로 평가하는 방법이 아니라 반정량적인 방법(semi-quantitative)이다.

상용화된 패드는 SKC 제품으로 사용목적에 따라 여러 종류가 있는데, 작업대나 생산품표면에 존재하는 디이소시아네이트를 평가하기 위한 표면 SWYPE 패드(surface SWYPE pad, model 769-1002, SKC), 작업자 피부에서 오염물질 세척이 가능한 피부 SWYPE 패드(skin SWYPE pad, model 769-1032, SKC), 보호장갑 또는 방독면 같은 개인보호구 내부 표면에서의 디이소시아네이트 검출을 위한 Permea-Tec 패드(Permea-Tec pad, model 769-3002, SKC)가 있으며, 본 연구에서는 이 세 가지를 모두 사용하여 사용목적에 맞게 사용하였다.

본 연구의 조사시기가 하절기인 관계로 작업자들이 보호장갑은 착용하고 있었지만 대부분 반소매 작업복을 착용하고 작업을 하고 있었다. 따라서 작업장 공기에 직접 노출되고 있는 부위인 아래팔, 그리고 얼굴부위와 목 부위를 중심으로 작업이 종료된 직후에 피부 SWYPE 패드로 해당 노출부위를 닦아서 시료로 사용하였다. 또한 작업자의 피부에 직접적인 접촉이 이루어지는 우레탄 발포제품에서의 디이소시아네이트가 존재하는지 평가하기 위해 해당부위의 표면에서 일정한 면적( $10 \times 10 \text{ cm}^2$ )을 표면 SWYPE 패드로 닦아낸 후 이를 시료로 사용하였다. 작업자들이 보호장갑을 착용하고 작업을 하고 있었지만 이러한 보호장갑이 해당물질에 파과되는 경우 손바닥을 통해 피부흡수 될 가능성이 있었다. 따라서 작업자가 작업을 실시하기 전에 손바닥에 Permea-Tec 패드를 부착시킨 후 장갑을 끼도록 한 후 작업에 임하도록 하였으며, 일정시간마다 Permea-Tec 패드에서의 발색강도를 확인하였다. 농도평가는 현장에서 시료를 채취 한 후 해당 패드의 색 변화 정도를 가지고 즉시 판정하였으며, 색변화에 따른 디이소시아네이트 농도 판단을 위한 비교 색은 실험실평가를 통해 확보한 자료를 사용하였다. 본 연구 수행을 통해 얻은 자료의 처리는 SPSS 12.0 프로그램을 사용하여 통계처리 하였다.

### III. 연구결과

#### 1. 농도척도구분을 위한 실험실 평가결과

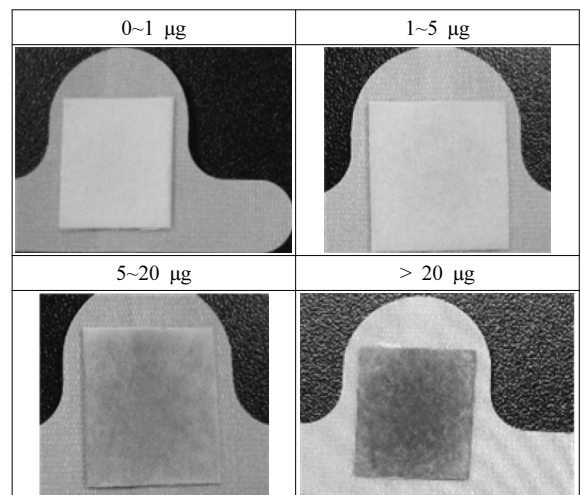
디이소시아네이트(MDI, Aldrich, 97%)를 아세토니트릴(Fisher, 99.9%)에 녹여 패드에 떨어트릴 서로 다른 농도의 시험용액을 조제한 후 패드에 일정 양씩을 떨어뜨려 색 변화를 관찰하였으며, 육안으로 확인이 구

분되는 농도 군을 그룹화 한 후 각 그룹별로 농도척도를 부여하였다. 패드 종류에 따라 농도척도로 사용가능한 색 변화가 달랐으며 그 결과는 Table 1과 같고, Figure 1은 실험실 평가에서 얻은 패드 종류별 색 변화정도 중 Permea-Tec pad의 농도척도에 따른 색 변화 정도를 한 예로 제시한 것이다.

피부 SWYPE 패드 경우 색변화로 농도구분이 육안으로 확인이 가능한 농도그룹은 0, 0~2  $\mu\text{g}/\text{pad}$ , 2~10

**Table 1.** Concentration scale of each SWYPE pad according to diisocyanate(MDI) concentration

Type	Concentration range( $\mu\text{g}/\text{pad}$ )	Concentration scale
Skin SWYPE pad	0	0
	0~2	1
	2~10	2
	>10	3
Surface SWYPE pad	0	0
	0~1	1
	1~5	2
	5~15	3
	15~40	4
Permea-Tec pad	>40	5
	0	0
	0~1	1
	1~5	2
	5~20	3
	>20	4



**Figure 1.** Color changes of Permea-Tec by diisocyanate(MDI) concentration

µg/pad, 10 µg/pad 초과였으며, 이를 각각 0, 1, 2, 3의 농도척도를 부여하였다.

표면 SWYPE 패드 경우 좀 더 세분화된 색 구분이 가능하였는데, 0, 0~1 µg/pad, 1~5 µg/pad, 5~15 µg/pad, 15~40 µg/pad, 40 µg/pad 초과였으며, 이를 각각 0, 1, 2, 3, 4, 5로 구분하였다.

Permea-Tec 패드의 경우 0, 0~1 µg/pad, 1~5 µg/pad, 5~20 µg/pad, 20 µg/pad 초과였으며, 각각 0, 1, 2, 3, 4, 농도척도로 구분하였다.

## 2. 현장평가 결과

### 1) 작업자 피부표면에서 디이소시아네이트 평가

Table 2는 작업자의 피부노출부위(아래팔, 얼굴, 목)가 디이소시아네이트에 의해 오염되어 있었는지를 평가한 결과이다. 몰드방식 사업장의 경우 작업자의 주요업무는 디이소시아네이트 수지를 몰드에 주입하는 업무, 발포가 끝나면 발포된 우레탄 폼을 몰드로부터 꺼내는 업무(탈형), 그리고 성형된 우레탄 폼에 대해 절단 및 사상 등의 작업을 실시하는 후가공 업무로 구분된다. 그러나 슬랩스톡방식 경우는 주입업무와 주입된 수지가 연속적으로 흐르면서 발포가 되고 나면 자동으로 우레탄 폼을 절단하게 되는데 이 절단된 폼을 적재하는 업무로 구분된다. 피부오염 평가결과 전체적으로 작업자의 노출된 피부부위의 디이소시아네이트 오염정도는 대부분 미 검출되거나 척도 1(2 µg/pad) 이하로 평가되었다. 몰드방식의 경우 주입, 탈형, 그리고 후가공 공정에서 노출피부의 디이소시아네이트 오염의 평균농도척도는 각각 0.33, 0.5, 0.25로, 주입, 탈형, 그리고 후가공 공정 모두 전체 측정대상 작업자 중 각각 한명에서 농도척도 1의 발색반응을 보였다.

본 연구를 통해 확인한 사항 중 특이할 만 한 점은 후가공 작업자의 노출피부에서 디이소시아네이트가 검출되었다는 점이다. 후가공 공정은 우레탄 발포가 완료된 상태이기 때문에 디이소시아네이트의 고분화자가 완전히 진행되었다면 디이소시아네이트가 검출되지 않았어야 하는 공정이다. 그러나 이러한 일반적인 예상과는 달리 검출되었다는 것은 제품에 일부 디이소시아네이트가 단량체나 올리고머 형태로 존재하고 있다는 것이다. 이는 뒤에서 제시할 표면 SWYPE 평가 결과에서 제시하겠지만 발포가 끝난 직후의 우레탄 폼에서는 많은 양의 디이소시아네이트가 존재하였으며 그 양은 발포 후 시간이 경과하면서 점점 감소하는

**Table 2.** The results of skin(forearm, face and neck) contamination assessment by skin SWYPE pad

Company	Type	Process	N*	Concentration scale	
				Mean	Range
foam manufacture	mold	Injection	3	0.33	0~1
		foaming	2	0.50	0~1
		post-processing	4	0.25	0~1
	Slabstock	Injection	1	0	0
		stacking	3	0.67	0~1

\*: number of workers sampled

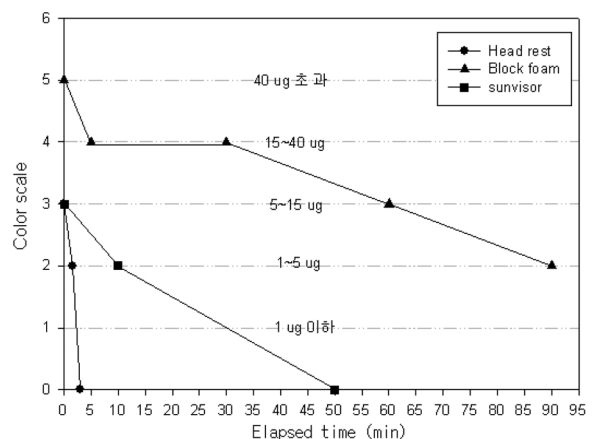
것을 확인 할 수 있었다.

슬랩스톡 방식의 우레탄 폼을 적재하는 작업자의 노출피부에서의 디이소시아네이트 오염의 평균농도 척도는 0.67로 몰드 폼 작업자들에 비해 약간 높게 나타났으나 그 차이는 별로 크지 않았다.

### 2) 우레탄 폼 표면에서의 디이소시아네이트 평가

Figure 2는 우레탄 폼 종류에 따라 발포 직후에서부터 시간경과에 따라 폼 표면에서 우레탄 결합을 형성하지 못하고 잔류하고 있는 단량체의 디이소시아네이트 농도가 어떻게 변화하는지를 보여주는 그림이다. 측정은 각 해당 제품의 중앙부위에서 가로 세로 각각 10 cm의 표면을 닦아 색 변화를 관찰하였으며, 시료채취는 시간경과에 따라 각각 1회 실시하였다.

폼 제품의 종류에 따라 농도 감소 경향은 크게 차이를 보이고 있음을 알 수 있는데, 대형 우레탄 폼(block foam: slab stock 방식 생산) 경우 발포 직후에서 검출된 디



**Figure 2.** Color scale changes of polyurethane foam surface by elapsed time after foam process finished

이소시아네이트 농도척도는 5(40  $\mu\text{g}$  초과)로 매우 높았으며, 7분 정도 경과시 농도척도는 4(15~40  $\mu\text{g}$ )로 낮아진 후 이 상태가 30분정도 유지되었으며, 약 한 시간이 경과되어서는 농도척도 3(5~15  $\mu\text{g}$ )으로 감소하였다.

이에 반해 자동차 부품인 헤드 레스트(몰드 방식 생산)는 발포 직후에는 표면에서 농도 척도 3(5~15  $\mu\text{g}$ ) 정도의 디이소시아네이트가 검출되었으나 5분 이내에 경화가 완전히 이루어져 더 이상 표면에서 디이소시아네이트가 검출되지 않았다. 헤드 레스트에 비해 선 바이저(자동차 부품, 몰드 방식 생산)경우 발포 직후 초기 농도척도는 3으로 동일하였으나 경화가 완전히 진행되어 표면에서 디이소시아네이트가 검출되지 않는 데 걸리는 시간은 약 1시간 정도 되는 것으로 나타났다.

### 3) 보호장갑을 착용한 손바닥에서 디이소시아네이트 평가

Table 3은 보호장갑을 착용한 작업자의 손바닥에서 검출한 디이소시아네이트 결과를 정리한 것이다.

평가결과 블록 폼을 생산하는 사업장 작업자를 제외하고는 모두 검출 되지 않았다. 모든 사업장 근로자들은 보호장갑으로 일반 면장갑을 착용하고 있는 점에서는 동일하였으나 몰드 폼 사업장 작업자 경우 일반 면장갑에 손바닥 면이 고무로 코팅되어 있는 점이 차이가 있었다. 따라서 사업장 마다 발생하는 디이소시아네이트 양에서도 차이가 있겠지만 보호장갑의 차이도 이러한 결과 차이를 나타내게 한 원인이라 판단된다.

## IV. 고 찰

발포 직후 우레탄 폼 표면에서 디이소시아네이트가 검출되는 이유는 폴리올과 디이소시아네이트가 결합하여 우레탄 결합이 생성되는 과정에서 원료물질로

사용된 디이소시아네이트가 모두 우레탄 결합이 이루어지지 않았기 때문에 일어나는 현상으로, 경화(curing)가 완전히 진행되지 못했기 때문이다.

우레탄 결합 시 완전 경화에 소요되는 시간은 사용되는 원료물질의 배합 비, 디이소시아네이트의 종류, 경화온도, 그리고 우레탄 폼의 크기 등에 따라 달라질 수 있다. Figure 2에서도 알 수 있는 것처럼 헤드 레스트나 선 바이저 경우 우레탄 폼 발포 직후 약 1시간 정도 경과하면 경화가 거의 이루어져 디이소시아네이트가 검출되지 않았으나, 블록 폼의 경우 1시간이 경과하여도 표면에서 검출되는 디이소시아네이트 오염척도는 3(5~15  $\mu\text{g}$ )이었다.

우레탄 폼에서 발포시간 경과에 따른 미 반응 디이소시아네이트 함량에 대한 연구결과는 국내외적으로 발표된 논문이 아직까지는 없다. Bell et al.(2007a)이 자동차 정비공장에서 차체 도장 시 사용되는 폴리우레탄 페인트를 대상으로 자동차에 도포 후 도색 표면에서 시간 경과에 따라 어느 정도 디이소시아네이트가 검출되는지를 조사한 결과가 있다. 동 조사결과에 따르면 폴리우레탄 페인트 경우 도포 시 경화에 걸리는 시간은 자연건조를 시키느냐, 아니면 열풍건조를 시키느냐에 따라 달라지기는 하지만 평균 56.4시간(범위: 0.8시간 ~ 32일)정도 소요되는 것으로 보고하고 있다.

발포된 우레탄 폼 표면에서 디이소시아네이트가 검출되는 것이 산업보건학적으로 중요한 이유는 이러한 표면에서의 디이소시아네이트류가 결국 작업자의 피부를 통해서 체내로 흡수될 수 있다는 점이다. 비록 이러한 표면에서의 디이소시아네이트류가 인체로 어느 정도 흡수될 수 있는지 여부에 대한 연구는 아직까지 수행된 적은 없지만, 그 흡수 정도는 다른 유기용제와의 동시노출 여부, 우레탄 폼 제조의 후가공 공정의 주요 업무인 절단 및 연마 작업 시 발생할 수 있는 작업자의 피부 표면 손상 정도 등에 따라 달라질 수 있을 것이다.

지금까지의 디이소시아네이트 연구는 주로 호흡기를 통한 노출에만 주안점이 맞추어져 왔다. 그러나 본 조사결과 소형 우레탄 폼을 제조하는 사업장 경우 증기 상 디이소시아네이트의 호흡기 노출뿐만 아니라 피부노출이나 또는 우레탄 폼을 후 가공 시 발생하는 입자상물질에 묻은 디이소시아네이트류 먼지를 흡입함으로써 인체 내로 침투할 가능성이 충분히 있음을 보여주고 있었다.

**Table 3.** The results of hand contamination assessment by Permea-Tec pad

Company	Type	Process	N	Concentration scale mean(range)	
				After 1 hr	After 2 hr
foam manufacture	mold	filling	5	0	0
		post-processing	5	0	0
	Slabstock	filling	4	0	2(1~3)

대형 블록 폼의 경우 경화에 걸리는 시간이 오래 걸림을 알 수 있었다. 이러한 대형 블록 폼 경우 후가공 공정을 거치기 전에 작업장 내에 약 24시간 정도 보관(숙성과정)하여 경화를 시키는 것으로 조사되었다. 따라서 이렇게 경화하는 과정에서 우레탄 폼 내부의 온도가 높기 때문에 디이소시아네이트 일부는 우레탄 폼을 빠져나와 공기 중으로 발생할 수 있다고 보여 진다. 이번 현장조사에서도 우레탄 폼의 경화가 진행되고 있는 숙성실에서의 TDI 농도를 실시간 측정 장비(Nextstep, Model 096-2936)를 사용하여 측정한 결과 14 ppb 정도의 높은 농도를 보였으며, 이는 숙성 시 폼으로부터 발생하는 디이소시아네이트인 것으로 판단된다.

블록 폼을 생산하는 작업장의 주입 및 발포 공정 작업자 경우 보호장갑 착용 후 1시간 정도 경과 시까지는 손 바닥 부위에서 디이소시아네이트가 검출되지 않았으나 2시간 정도가 경과하자 작업자에 따라 최고 3척도(20  $\mu$ g 초과)까지 검출되었다. 따라서 어떠한 보호장갑을 착용하느냐에 따라 손을 통해서도 디이소시아네이트류에 노출될 수 있음을 이번 연구에서 확인할 수 있었다. 디이소시아네이트류에 적합한 보호장갑은 일반적으로 니트릴 재질의 보호장갑을 착용해야 하지만 이번 현장 조사에서 이러한 보호장갑을 착용하는 곳은 한군데도 없었다.

Bello et al.(2007a)의 연구와 이번 연구결과를 살펴보면 우레탄이 사용되는 제품의 종류에 따라 완전 경화에 소요되는 시간이 다르다는 것을 알 수 있었으며, 따라서 완전 경화가 이루어지기 전에 이러한 제품을 취급한다면 충분히 피부노출을 야기할 수 있다는 점을 확인할 수 있었다.

일단 우레탄이 완전 경화되었다고 할지라도 이러한 것을 절단(cutting), 그라인딩 또는 샌딩하는 과정에서 디이소시아네이트류가 발생될 수 있다는 보고도 있다(Boutin et al., 2006; Littorin et al., 2002). 이번 현장 조사경우 자동차 부품인 선 바이저를 생산하는 업체 경우 발포직후 약 5분이 경과하면 표면에서는 디이소시아네이트가 검출되지 않았으나, 이러한 발포물을 후가공하는 공정, 즉 절단 및 샌딩하는 과정에서 디이소시아네이트가 발생할 수 있으며 이러한 디이소시아네이트는 후가공 공정에서 발생하는 먼지에 흡착되어 공기 중으로 비산 한 후 호흡기를 통과거나 피부를 통해 인체로 침투할 수 있다고 판단된다.

디이소시아네이트의 피부노출이 사람에게 있어서 천식이나 감작반응을 일으킨다는 직접적인 연구결과와는 제한적이라고 할지라도, 간접적인 증거들은 여러 연구결과들을 통해 보고되고 있다(Legris et al., 1995; Sommer et al., 2000; Donnelly et al., 2004; Bello et al., 2007b). 이러한 현장사례 연구결과들에서 보고되고 있는 특징들을 보면 공기 중 디이소시아네이트가 검출되지 않거나 극히 낮은 농도임에도 불구하고 작업자들에게서 직업성 천식이 발생했으며, 이러한 작업자들 경우 피부노출 가능성이 충분히 있었다는 점이다. 따라서 비록 간접적인 연구결과들이기는 하지만 이러한 연구결과들은 디이소시아네이트가 피부노출을 통해서 천식이나 호흡기계 감작반응을 일으킬 수 있다는 점을 시사하고 있는 연구결과들 이라고 판단된다.

Bernstein et al.(2006)이 이번 현장 조사사업장의 형태인 주형을 사용하여 우레탄 폼을 생산하는 사업장의 근로자 243명을 대상으로 코호트 조사를 한 결과를 살펴보면 이들 사업장에 있어서 공기 중 디이소시아네이트 농도는 노출기준(5 ppb) 미만이었지만 여러 작업자에서 디이소시아네이트 천식 또는 감작 환자를 진단했으며, 이러한 작업자 대부분은 피부노출 경로를 가지고 있었다고 보고하고 있다.

이번 표면 SWYPE 패드 평가결과를 종합해보면 우레탄 폼의 경우 경화가 완전히 이루어지기 전까지는 폼 표면에서 디이소시아네이트가 검출되어 피부 접촉 시 피부흡수를 야기하는 발생원으로 작용 가능함을 확인 할 수 있었고, 경화시간도 우레탄 폼 종류에 따라 다양하고 경화가 이루어지면서 공기 중으로 디이소시아네이트를 발생할 수 있다는 점도 확인 할 수 있었다. 또한 경화가 완전히 이루어졌다 할지라도 이들을 샌딩과 절단하는 과정에서 다시 디이소시아네이트류가 발생할 수 있다는 점이며, 이러한 공정은 피부흡수 뿐만 아니라 호흡기 통한 노출원으로 작용할 수 있었다. Permea-Tec 패드 평가결과를 보면 작업자의 손바닥을 통해서도 디이소시아네이트가 흡수되고 있음이 확인되었다. 그러나 노출피부(팔의 하박부, 얼굴, 목)에서 실시한 피부 SWYPE 패드 평가결과를 보면 피부에서 검출된 디이소시아네이트 농도는 제품 표면이나 손바닥에서 검출된 디이소시아네이트 농도 보다는 훨씬 낮은 농도였다. 이는 평가방법의 한계라고 여겨진다. 즉, 아직까지는 작업시간 동안 피부를 통해 흡수되는 양을 정량적으로 정확히 평가할 수

있는 방법이 없기 때문이다. 이 부분은 앞으로 연구가 필요한 부분이라 판단된다.

비록 피부흡수를 정량적으로 평가할 수 있는 방법이 아직까지는 개발된 것이 없다고 할지라도, 이번 연구 결과가 우레탄 폼 제조 작업장에서 디이소시아네이트의 피부흡수를 야기할 수 있는 오염원이 확인되었고, 그동안 타 연구자의 연구결과에 의하면 공기 중 디이소시아네이트의 농도가 노출기준 미만으로 유지되고 있는 작업장이라고 할지라도 피부흡수가 있을 경우 직업성 천식이 유발되었다는 보고가 있는 점을 고려해 보면, 이러한 사업장에서 산업보건학적인 측면에서 피부노출을 최소화 할 수 있는 방안이 마련되어야 할 것으로 판단된다.

## V. 결 론

지금까지 디이소시아네이트의 작업자 노출평가는 피부흡수가 매우 잘되는 물질임에도 불구하고 주로 호흡기계를 통한 노출평가가 중심이 되어져 왔다. 비록 반정량적인(semi-quantitative) 평가방법이기는 하지만 이번에 시도된 폴리우레탄 폼 사업장 작업자 들을 대상으로 실시한 평가결과, 다양한 피부노출 경로를 통해 디이소시아네이트의 피부흡수가 가능함을 확인 할 수 있었다.

작업자의 노출피부(아래팔, 목, 얼굴)를 통해 디이소시아네이트에 노출되고 있음이 확인 되었고, 발포가 완료된 직후 우레탄 폼은 완전한 경화가 이루어지지 않아 폼 표면에서 디이소시아네이트가 검출되었으며, 그 농도는 대형 우레탄 폼일수록 농도가 높음을 확인 할 수 있었다. 따라서 발포가 이루어진 우레탄 폼을 후가공하는 작업자 경우 작업 시 이러한 우레탄 폼에 피부접촉이 일어날 수밖에 없기 때문에 또 하나의 피부흡수원이 될 수 있음을 확인 할 수 있었다. 또한 작업자가 제대로 된 재질의 보호장갑을 착용하지 않고 작업하는 경우 손을 통해서도 디이소시아네이트의 피부흡수가 일어난다는 점도 확인되었다.

디이소시아네이트는 아주 낮은 농도에서도 천식이 나 호흡기계 감작을 일으키는 물질로서 산업보건학적인 측면에서는 이에 대한 관리가 필요한 매우 중요한 물질이며, 그동안 여러 연구결과에 의하면 공기 중 디이소시아네이트 농도가 극히 낮음에도 불구하고 이러한 천식환자들이 발생하였다는 보고가 다수 존

재하고 있다. 따라서 공기 중 디이소시아네이트 농도가 극히 낮음에도 불구하고 천식환자가 발생하는 경우 피부흡수를 통한 노출경로도 중요한 고려요인이 되어야 할 것이며, 피부노출을 최소화 할 수 있는 방안도 강구되어야 할 것으로 판단된다.

## 감사의 말씀

본 논문은 용인대학교의 “2011년도 학술연구 조성비에 의한 연구” 및 산업안전보건연구원의 “고분자화합물 취급과정에서의 유해물질 발생실태 및 개선연구” 결과를 바탕으로 작성된 것이며, 연구비 지원에 감사드립니다.

## 참고문헌

- Bello D, Woskie SR, Streicher RP, Liu Y, Stowe MH, Eisen EA, Ellenbeckner MJ, Sparer J, Youngs F, Cullen MR, Redlich CA. Polyisocyanates in occupational environments: a critical review of exposure limits and metrics. *Am J Ind Med* 2004;46:480-491
- Bello D, Spacer CA, Redlich K, Lbrahim MH, Stowe, Y Liu. Slow curing of aliphatic polyisocyanate paints in automotive refinishing: A potential source for skin exposure. *J Occup environ Hyg* 2007a;4:406-411
- Bello D, Herrick CA, Smith TJ, Woskie SR, Streicher RP, Cullen MR, Liu Y, Redlich CA. Skin exposure to isocyanates: reason for concern. *Eviron Health Perspect* 2007b;115(3):328-335
- Bernstein DI, Chang-Yeung M.. *Asthma in the workplace*. 3rd ed. New York: Taylor & Francis Group; 2006.
- Boutin M, Dufresne A, Ostiguy C, Lesage J. Determination of airborne isocyanate generated during the thermal degradation of car paint in body repair shops. *Ann. Occup Hyg* 2006;50(4):385-393
- Dietemann-Molard A, Kopferschmitt-Kubler MC, Meyer PD, Tomb R, Pauli G. Allergic asthma due to domestic use of insulating polyurethane foam. *Lancet* 1991;338-353
- Donnelly R, Buik JB, MAcMahon J. Occupational asthma after exposure to plaster casts containing methylene diphenyl diisocyanate. *Occup Med(lond)* 2004;54(6): 432-434
- Farfel MR, Lees PS, Rohde CA, Lim BS, Bannon D. Comparison of wipe and cyclone methods for the determination of lead in residential dusts. *App Occup*

- Environ Hyg 1994;9(12):1006-1012
- Fent K, Jayaraj K, Gold A, Ball L, Nylander-French L. Tape-strip sampling for measuring dermal exposure to 1,6-hexamethylene diisocyanate. *Scan J Work Environ Health* 2006;32(3):225-231
- Gagne S, Lesage J, Ostiguy C, Tra HV. Determination of unreacted 2,4-toluene diisocyanate(2,4TDI) and 2,6-toluene diisocyanate(2,6TDI) in foams at ultratrace level by using HPLC-CIS-MS-MS. *Analyst* 2003; 128:1447-1451
- Gold RE, Leavitt JRC, Holeslaw T, Tupy D. Exposure of urban applicators to carbaryl. *Arch Environ Contam Toxicol* 1982;11:63-67
- Karal MH, Hauth BA, Riley EJ, Magreni CM. Dermal contact with toluene diisocyanate(TDI) produces respiratory tract sensitivity in guinea pigs. *Toxico Appl Pharmacol* 1981;58:221-230
- Leavitt JRC, Gold RE, Holeslaw T, Tupy D. Exposure of professional pesticide applicators to carbaryl. *Arch Environ Contam Toxicol* 1982;11:57-62
- Legris M, Lesage J, Trucot A, Bellemare D, Prudhomme H. Exposure to isocyanate during the making of Orthopedic plaster casts(in french). Quebec: CLSC Chutes- de-la-chaudiere-desjardins; 1995.
- Littorin M, Welinder H, Skarping G, Dalene M, Skerfving S. Exposure and nasal inflammation in workers heating polyurethane. *Int Arch Occup Environ Health* 2002;75(7):468-474
- Methner MM, Fenske RA. Dermal measurement and wipe sampling methods: a review. *Appl Occup Environ Hyg* 1992;7(9):599-606
- Occupational Safety and health administration(OSHA). Sampling for surface contamination I: OSHA technical manual. Salt lake city, Utah; OSHA; 1999.
- Rattray NJ, Botham PA, Hext PM, Woodcock DR, Fielding I, Dearman RJ, Kimber I. Induction of respiratory hypersensitivity to diphenylmethane-4,4'-diisocyanate (MDI) in guineapigs. Influence of route of exposure. *Toxicol* 1994;88:15-30
- Sommer BG, Sherson DL, Kjoller H, Hansen I, Clausen G, Jepsen JR. Asthma caused by methylene diphenyl diisocyanate cast in a nurse(in Danish). *Ugeskr Laeger* 2000;162(4):505-506
- Tarte A. Investigation of surface contamination in cadmium pigment factory. *Appl Occup Environ Hyg* 1992; 7(5):318-322
- Zeller E, Suleswski R. Glove permeation by propylene glycol monomethyl ether acetate- a photoresist solvent used in semiconductor device processing. *Appl Occup Environ Hyg* 1992;7(6):392-397