

## 합성피혁제조업에서 취급하는 DMF, MEK, Toluene의 단일과 혼합물질 상태에 따른 물리·화학적 특성 변화

김기웅<sup>1\*</sup> · 원용림<sup>1</sup> · 박동진<sup>1</sup> · 이정석<sup>1</sup> · 한인수<sup>1</sup> · 이수희<sup>2</sup>

<sup>1</sup>한국산업안전보건공단 산업안전보건연구원

<sup>2</sup>한국산업안전보건공단 대구지역본부

## Changes in Physico-chemical Properties of Single or Mixture State of DMF, MEK and Toluene in Synthetic Leather Factories

Ki-Woong Kim<sup>1\*</sup> · Yong Lim Won<sup>1</sup> · Dong Jin Park<sup>1</sup> ·  
Jung-Suk Lee<sup>1</sup> · In-Soo Han<sup>1</sup> · Su-Hee Lee<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Occupational Safety and Health Research Institute, KOSHA

<sup>2</sup>Deaku Regional Office, KOSHA

### ABSTRACT

**Objectives:** It was known that workers in synthetic leather company are mainly co-exposed to dimethylformamide(DMF) with methyl ethyl ketone(MEK) or toluene(TOL) instead of a single dimethylformamide. This study was examined to the physico-chemical properties in single DMF and binary mixture DMF with MEK or TOL.

**Materials:** Physico-chemical properties were measured by Korean and American Standard Test Methods.

**Results:** Boiling point, specific gravity and flash point in single DMF were significantly higher than binary mixture DMF with MEK or TOL and such difference was dependent on the mixing ratio of MEK and TOL, and low explosion limit in binary mixture DMF with TOL was only significantly lower than single DMF. However, Reid vapor pressure had significantly higher in binary mixture DMF with MEK or TOL compared with single DMF.

**Conclusions:** Our results demonstrate that the binary mixture DMF with MEK or TOL synergistically increases volatilization of DMF. It was concluded that the interaction between DMF and MEK and/or TOL might play a key role in the volatilization process of DMF under environmental conditions of workplace.

**Key words :** binary mixture, dimethylformamide, methyl ethyl ketone, physico-chemical properties, toluene

### I. 서 론

전 세계에서 상업적인 목적으로 사용되고 있는 10만 여종의 화학물질 중에는 인체와 환경에 영향을 주지 않거나 영향이 있어도 무시할 정도의 물질이 있는 반면, 저 농도의 노출에도 심각한 손상을 초래

하는 물질도 많다.

다양한 종류와 많은 량의 화학물질 사용은 노출과 사고에 의한 유해·위험성이 항상 존재하기 때문에 수십 년 전부터 화학물질에 대한 환경영향평가와 인체 유해성 예측에 관한 연구를 지속적으로 진행하고 있으며, 그러한 영향은 화학물질이 가지는 고유의 물

\*Corresponding author: Ki-Woong Kim, Tel: 052-7030-871, E-mail: k0810@kosha.or.kr

Occupational Safety and Health Research Institute, Korea Occupational Safety and Health Agency, 400, Jonngga-ro, Jung-gu, Ulsan 681-230, Republic of Korea

Received: April 16, 2014, Revised: May 19, 2014, Accepted: June 20, 2014

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

리·화학적 특성과 관련 있음이 보고되었다(About-Naccoul et al., 2014). 일부 연구자들에 의하여 친수성(Hydrophilicity), 소수성(Hydrophobicity), 옥탄올/물 분배계수(Octanol/Water Partition Coefficient, Pow), 용해도 등과 같은 물리·화학적 특성을 이용한 평가방법들이 제안되고, 그러한 방법들이 가지는 제한점을 보완한 새로운 방법과 평가 모델에 관한 연구가 진행되고 있다(Chen et al., 1996; Lin et al., 2001a; 2001b; 2002; Blaauboer, 2003; Chan et al., 2008; Luan et al., 2013). Barratt(1996)는 구조-활성 상관관계(Quantitative-Structure Activity Relationships, QSAR) 방법을 이용하여 화학물질의 물리·화학적 특성과 유해성에 관한 관련성을 보고하였고, 이 외에도 여러 연구자들에 의하여 화학물질의 물리·화학적 특성 정보를 가지고 컴퓨터 예측 프로그램을 이용하여 유해성을 예측하였다(Benfenati & Gini, 1997).

인체와 환경독성의 유발은 단일물질보다 혼합물질 노출에 의한 영향이 크지만(Yang et al., 1998) 위에서 언급한 연구뿐만 아니라 현재 진행되는 연구의 대부분은 단일물질에 대한 연구로서 혼합물질 노출에 대한 연구가 필요하다. 특히, 사업장에서 화학물질에 노출되는 근로자의 대부분은 혼합물질 형태로 노출되기 때문에 이들 근로자의 건강보호를 위해서는 혼합물질에 대한 물리·화학적 특성 변화를 파악하는 것이 필요하다. 즉, 각각의 단일물질이 가지는 물리·화학적 특성과 이들 단일물질이 혼합될 경우에 변화되는 물리·화학적 특성 변화를 파악하는 것이 노출수준과 체내 흡수 등을 평가하는데 매우 중요하기 때문이다.

따라서 이 연구는 합성피혁제조업에서 주로 사용되는 dimethylformamide(DMF), methyl ethyl ketone (MEK) 및 toluene(TOL)을 대상물질로 하여 단일과 혼합형태에 따라 물리·화학적 특성이 어떠한 변화를 보이는지를 파악하고자 하였다.

## II. 연구방법

### 1. 연구대상물질의 선정 및 혼합비율

합성피혁제조업에서 주 원료물질로 사용하는 DMF, MEK 및 TOL의 혼합비율은 제조업별로 많은 차이를 보인다. 합성피혁제조업 사업장 연구원들과의 면담결과, 제품을 수출하는 일부 대기업 사업장에서

**Table 1.** Classification of experimental groups and mixing ratio of organic solvents

Groups	Mixing ratio(volume/volume)
<i>Single</i>	
DMF	1.0
MEK	1.0
TOL	1.0
<i>Mixture[DMF+MEK(DM) and DMF+TOL(DT)]</i>	
DMF+MEK(DM1)	DMF+MEK=1.0:0.5
(DM2)	DMF+MEK=1.0:1.0
(DM3)	DMF+MEK=0.5:1.0
DMF+TOL(DT1)	DMF+TOL=1.0:0.5
(DT2)	DMF+TOL=1.1:1.0
(DT3)	DMF+TOL=0.5:1.0
DMF+MEK+TOL(DMT)	DMF+MEK+TOL=1.0:1.0:1.0
DMF, dimethylformamide; MEK, methyl ethyl ketone; TOL, toluene	

는 TOL을 혼합하지 않고 있으나 대부분의 중·소규모 사업장에서는 TOL을 혼합 사용하는 것으로 나타났다. 또한, DMF와 MEK 및 TOL의 혼합비율은 제품의 특성과 작업공정(습식 혹은 건식)에 따라 많은 차이를 보이는 것으로 파악되었다. 습식공정의 경우에 제품의 특성에 따라 폴리우레탄 수지(DMF 함유)와 DMF(MEK와 TOL 포함)의 혼합비율이 크게는 1.0:1.0을 초과하는 경우에서 작게는 1.0:0.2의 경우도 있는 것으로 파악되었다. 따라서 이 연구에서는 면담 결과를 참고로 임의적 비율로 혼합하였다(Table 1).

### 2. 물리·화학적 특성 실험

DMF, MEK 및 TOL 단일물질에 대한 끓는 점, 비중, 증기압, 인화점 및 폭발한계 등은 Sigma-aldrich 사에서 제공하는 물질안전보건자료(Material Safety Data Sheet, MSDS)를 사용하였다. 혼합물질에 대한 물리·화학적 특성 실험은 한국과 미국의 표준규격 시험분석법에 준하여 실시하였다. 물리·화학적 특성 실험은 Table 1에서 제시한 실험군별 시료에 대하여 불확도 산출을 위한 최소실험 빈도수인 3회를 측정하였다.

#### (1) 끓는 점(Boiling Point, BP)

끓는 점은 한국표준규격(KS) 시험분석법 KS M 1071-2(2007)에 따라 분석시료를 boiling capillary에 주입하고 광학센서가 장착된 Measuring Cell(FP90/FP81, METTER TOLEDO Co., Switzerland)로 분석하였다.

## (2) 비중(Specific Gravity, SG)

비중은 한국표준규격(KS) 시험분석법 KS M 0004 (1997)에 따라 겔보기 질량을 0.1 mg까지 측정할 수 있는 Sinkers(AX Balance & Density Determination Kit, METTER TOLEDO Co., Switzerland)에 분석시료( $20.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 로 유지)를 넣은 다음, 투입 전·후의 부력 차이로 겔보기 질량차이를 측정하여 아래의 계산식(Equation 1)에 따라 산출하였다.

(Equation 1)

$$D = \frac{(W1-W2) \cdot Dw}{W1} = \frac{(W1-W2)}{V}$$

$$SG = \frac{D}{0.9982}$$

D: 밀도( $20^\circ\text{C}$ )( $\text{g}/\text{cm}^3$ )SG: 비중( $20/20^\circ\text{C}$ )

W1: Sinkers 및 매다는 실의 공기 중 겔보기 질량(g)

W2: Sinkers 및 매다는 실의 시료 중 겔보기 질량(g)

Dw: Sinkers 밀도( $20^\circ\text{C}$ )

V: Sinkers의 부피

0.9982:  $20^\circ\text{C}$ 에서의 물의 밀도( $\text{g}/\text{cm}^3$ )

## (3) 증기압(Reid vapor pressure, rVP)

rVP는 한국표준규격(KS) 시험분석법 KS M ISO 3007(2012)에 따라 시료실과 압력계가 부착된 공기 실로 구성된 증기압 측정 봄베( $0 - 1^\circ\text{C}$ 로 냉각된)에 시료를 투입한 후, 봄베를 항온수조( $37.8 \pm 0.1^\circ\text{C}$ )에 장착하고 내부 압력변화가 없을 때 까지 항온조에서 10분 이상 유지시킨 다음, 평형 상태의 최종 압력을 SEMI-Automatic Vapor Pressure Tester(HERZOG, Germany)를 이용하여 측정하였다.

## (4) 인화점(flash point, FP)

인화점은 한국표준규격(KS) 시험분석법 KS M 2010(2008)에 따라 불순물이 제거된 측정용 컵에 분석시료를 50 mL까지 채운 후, 예상 FP의  $11^\circ\text{C}$  이하까지 냉각 또는 가열하여 목적 온도에 도달하면 시험염(Pilot flame)을 컵 내부에 인가하여 착화여부를 측정한다. 이때 시료의 승온속도와 시험염 인가빈도는 예상 FP에 따라서 조절한다. 다음[승온속도: 예상인화점  $< 60^\circ\text{C}$  :  $1^\circ\text{C}$

/min,  $> 60^\circ\text{C}$  :  $3^\circ\text{C}/\text{min}$ ; 인가빈도: 예상인화점  $< 60^\circ\text{C}$  :  $0.5^\circ\text{C}$ 마다,  $> 60^\circ\text{C}$  :  $1^\circ\text{C}$ 마다 부여], Fully Automated Flash Pointer(TAG4, Germany)를 이용하여 측정하고 Equation 2에 따라 FP를 산출하였다.

(Equation 2)

$$F_c = F + 0.25(101.3 - P)$$

Fc: 인화점( $^\circ\text{C}$ )F: 측정 인화점( $^\circ\text{C}$ )

P: 시험 장소의 기압(kPa)

## (5) 폭발하한계(Low Explosion Limit, LEL)

LEL은 미국표준규격 시험방법 ASTM E 681-09 (2009)에 따라 측정하였다.

분석시료를  $-0.950 \text{ barG}$  이상의 진공상태를 만족하는 5 L 플라스크에 넣고 완전기화를 유도한 후, 공기를 유입시켜 플라스크 내부를 상압으로 유지시킨 다음, 가연성 혼합증기가 형성된 플라스크 내부에 전기적 스파크를 발생시켜 착화여부와 화염전파를 관찰하여 폭발여부를 판정한다. 최종 LEL 농도는 Flammable Range Apparatus(Chilworth Technology, England)를 이용하여 화염전파 발생 전후의 시료 농도의 평균값과 이상기체 상태방정식을 이용하여 Equation 3 식에 의하여 산출하였다.

(Equation 3)

$$LFL = \frac{(L)(d)(T)}{(MW)(P)} \times \frac{(V_o)(P_o)(100\%)}{(V)(T_o)}$$

L:  $L_1$ (ignition 시료 량)과  $L_2$ (no ignition 시료 량)의 평균

V: 5 L

T: 시험온도(k)

MW: 시료의 분자량( $\text{g}/\text{mol}$ )

P: 시험압력(kPa)

Vo: Po와 To에서 시료 1 mol의 부피

Po: 101.3 kPa

To: 273 K

## (6) 옥탄올/물 분배계수(Octanol/Water Partition Coefficient, Pow)

Pow는 고용노동부고시 제2009-38호(2009)의 「산업

화학물질의 유해·위험성 시험 등에 관한 기준」에서 제시한 “플라스크 진동법”을 다소 변형하여(MoEL, 2009) 가스크로마토그래프/질량분석기로 측정하였다.

실험군별 시료는 물로 포화된 n-octanol(n-octanol: 물=4:1)을 이용하여 0.01 M 농도로 희석하였다. 40 ml 원심분리용 실험관에 희석된 각각의 시료를 2 ml, 4 ml, 8 ml 씩 첨가하고 n-옥탄올로 포화된 물 (n-octanol:물=1:4) 30 ml를 넣고 23℃에서 200 rpm 속도로 1시간동안 진탕한 후, 원심분리(10,000×g, 2 3℃, 20분)하여 n-octanol과 물 층을 분리하였다. 분리된 시료는 가스크로마토그래프/질량분석기(7890A GC/5975C MSD, Agilent, CA, USA)를 이용하여 Table 2의 조건으로 분석하고 Equation 4의 식으로 산출하여 제시하였다.

**Table 2.** Analytical condition

Parameters	Analytical conditions
Column	ZB-624(ID:0.25 mm, Length:60 m)
Flow rate	1.2 ml/min
Detector	MSD(mass selective detector)
Split ratio	splitless
Injection temperature	250℃
Detector temperature	250℃
Column temperature	40℃(2 min) - 10℃/min - 220℃(10 min) total run time 28 min

**Table 3.** Experimental determination for physico-chemical properties of chemicals

Chemicals	BP(℃)	SG(g/ml)	rVP(kPa)	FP(℃)	LEL(%)	Value
Single						
DMF	153.0	0.948	0.93±0.15 <sup>§</sup>	58℃	2.2%	Ref.(SigmaAldrich)
MEK	80.0	0.805	21.63±0.15 <sup>§</sup>	-3.0	1.8	Ref.(SigmaAldrich)
TOL	110.0	0.865	6.87±0.21 <sup>§</sup>	4	1.2	Ref.(SigmaAldrich)
Mixture						
DM1	114.4±0.44	0.904±0.0001	8.40±0.10	12.29±0.298	2.627±0.040	Experimental
DM2	102.9±0.07	0.881±0.0001	10.90±0.17	6.14±0.298	2.310±0.046	Experimental
DM3	93.8±0.15	0.857±0.0006	14.57±0.12	1.64±0.271	2.027±0.025	Experimental
DT1	127.9±0.10	0.925±0.0004	4.07±0.06	21.09±0.012	2.033±0.042	Experimental
DT2	123.7±0.35	0.913±0.0002	4.87±0.06	18.07±0.465	1.733±0.015	Experimental
DT3	118.4±0.32	0.898±0.0004	5.80±0.10	13.32±0.321	1.470±0.010	Experimental
DMT	103.5±0.10	0.878±0.0003	10.43±0.15	6.02±0.515	1.810±0.017	Experimental
p value	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	

<sup>§</sup>Experimental values; BP, boiling point; SG, specific gravity; rVP, reid vapor pressure; FP, flash point; LEL, low explosin limit; DMF, dimethylformamide; MEK, methyl ethyl ketone; TOL, toluene; DM1, DMF+MEK=1.0:0.5; DM2, DMF+ MEK=1.0:1.0; DM3, DMF+MEK=0.5:1.0; DT1, DMF+TOL=1.0:0.5; DT2, DMF+TOL=1.0:1.0; DT3, DMF+TOL=0.5:1.0; DMT, DMF:MEK:TOL=1.0:1.0:1.0. Ref, reference

(Equation 4)

$$\log \text{Pow} = \log_{10}(\text{C octanol}/\text{C water})$$

Pow: n-옥탄올/물 분배계수

C: n-옥탄올과 물층에 있는 용질의 농도

### 3. 자료분석

연구결과에 대한 자료는 Version 12.01 SPSS 통계 프로그램(SPSS Inc., USA)을 이용하여 분석하였다. 실험군별 물리·화학적 특성의 차이는 일원배치 분산분석(ANOVA)을 실시하였으며, 모든 결과는 백분율, 평균과 표준편차로 나타내었다.

## III. 연구결과

끓는 점, 비중, rVP, 인화점과 LEL 등을 측정하여 Table 3에 나타내었다.

이들 물리·화학적 특성은 단일물질과 혼합물질 형태에 따라 유의한 특성 차이를 보였다. 끓는 점의 경우에 단일물질 DMF는 153.0℃, MEK와 TOL은 각각 80.0℃와 110℃이었는데, DMF가 MEK(DM)와 TOL(DT)과 혼합된 경우에 끓는 점은 유의하게 낮아진 반면, MEK와 TOL의 끓는 점은 높아졌다( $p<0.001$ ). 비중도 단일물질 DMF(0.948 g/ml), MEK(0.805 g/ml)와 TOL(0.864 g/ml)보다 MEK 또는 TOL과 혼합된 DMF

**Table 4.** Determination of octanol/water Partition coefficient of chemicals

Chemicals	DMF	MEK	Toluene
Single	-1.01±0.08	0.31±0.02	2.45±0.09
Combined			
DM1	-1.06±0.06	0.27±0.02	-
DM2	-1.09±0.04	0.28±0.01	-
DM3	-1.09±0.02	0.29±0.01	-
DT1	-1.08±0.08	-	2.24±0.02
DT2	-1.09±0.06	-	2.33±0.02
DT3	-1.09±0.03	-	2.40±0.03
DMT	-1.10±0.03	0.29±0.02	2.25±0.01
F value	0.923	13.688	2.531
p value	0.515	0.000	0.106

DMF, dimethylformamide; MEK, methyl ethyl ketone; DM1, DMF+MEK= 1.0:0.5; DM2, DMF+MEK=1.0:1.0; DM3, DMF+MEK=0.5:1.0; DT1, DMF+ TOL=1.0:0.5; DT2, DMF+TOL=1.0:1.0; DT3, DMF+TOL=0.5:1.0; DMT, DMF:MEK:TOL= 1.0:1.0:1.0

혼합물(DM 혹은 DT)은 낮아졌으나 MEK와 TOL은 단일물질 형태보다 높아졌다. rVP의 경우에도 물질의 형태(단일과 혼합물)에 따라 현저한 변화를 보였다. 단일물질의 DMF는 0.93±0.15 kPa, MEK는 21.63±0.15 kPa, TOL은 6.87±0.21 kPa이었는데, DMF와 MEK 또는 TOL과 혼합하였을 경우에 DM3의 rVP는 14.57±0.115 kPa, DT3는 5.80±0.100 kPa 그리고 DMT는 10.43±0.153 kPa로 측정되었으며 혼합물의 rVP는 MEK와 TOL의 혼합비율에 의존적인 것으로 나타났다. 인화점과 LEL의 경우에도 끓는 점, 비중 및 rVP에서 나타난 결과와 비슷한 경향의 결과를 보였다(Table 3). Pow의 경우, DMF와 TOL은 물질형태(단일 또는 혼합물)에 따른 차이를 보이지 않았으나 단일물질 MEK의 Pow는 0.31±0.02이었는데 DMF와 혼합되면서 유의하게 감소되었으며 감소의 정도는 DMF의 혼합비율 의존적이었다(Table 4). 물리·화학적 특성 간 상관관계를 분석한 결과, 끓는 점은 비중( $r=0.979$ ,  $p<0.01$ )과 인화점( $r=0.992$ ,  $p<0.01$ ), 비중은 인화점

( $r=0.980$ ,  $p<0.01$ )과 양의 상관관계를 보인 반면, rVP는 끓는 점( $r=-0.988$ ,  $p<0.01$ ), 비중( $r=0.968$ ,  $p<0.01$ ) 및 인화점( $r=0.980$ ,  $p<0.01$ )과 음의 상관관계를 보였다(Table 5).

#### IV. 고찰

본 연구결과 DMF, MEK, TOL 단일물질, DMF와 MEK, DMF와 TOL, 그리고 이들 3가지 물질이 혼합된 형태에 따라 물리·화학적 특성이 유의한 차이를 보였고 차이의 정도는 MEK와 TOL의 혼합비율에 의존적인 것으로 나타났다. 이러한 결과는 근로자들이 이들 물질 취급시 물질의 혼합 형태에 따라 노출 수준과 피부흡수의 정도 차이가 있을 것으로 예상되며, 그러한 차이는 이들 물질에 의한 인체 독성 유발과 밀접한 관련이 있을 것으로 판단된다.

많은 연구자들은 화학물질에 의한 인체와 환경독성 유발을 이해하고 예측하기 위하여 수십 년 전부터 화학물질의 물리·화학적 특성과 유해성에 관한 연구를 진행하였고, 현재는 화학물질의 물리·화학적 특성뿐만 아니라 생물학적 정보를 특정 컴퓨터 예측 프로그램으로 화학물질과 생물학적 인자에 대한 유해성을 예측하고 있다(Aruoja et al., 2014; Kar & Roy, 2014; Lang et al., 2014).

화학물질의 휘발은 온도, 습도, 물질의 조성 및 혼합물질의 종류 등과 같은 환경조건과 물질의 분자량,

**Table 5.** Correlation between physico-chemical properties

Physico-chemical properties	SG	FP	rVP
BP	0.979*	0.992*	-0.988*
SG		0.980*	-0.955*
FP			-0.968*

\* $p<0.01$ : BP, boiling point; SG, specific gravity; FP, flash point; rVP, reid vapor pressure

Pow, 끓는 점, 인화점, 증기압 등과 같은 고유의 물리·화학적 특성에 영향을 받는다(Rathbun, 1990; Melcer, 1994).

본 연구대상 화학물질인 DMF, MEK 및 TOL은 합성피혁제조업뿐만 아니라 대부분의 사업장에서 널리 사용되는 물질이다. DMF는 극성과 비극성물질에 잘 용해되며, 상대적으로 낮은 증기압을 가지고 있으나 강한 산화제, 할로겐화물질, 금속 등과 혼합될 경우에 화재나 폭발을 일으킬 수도 있는 물리·화학적 특성을 가지고 있다(IPCS, 1991). MEK도 극성과 비극성 물질에 용해되며 일반적인 환경에서 안정한 형태를 유지하고 있으나 높은 인화성과 휘발성을 가지고 있어서 상대적 증기압이 높은 물질로 알려져 있다(IPCS, 1993). TOL은 DMF와 MEK보다 사업장에서 널리 사용되는 물질로서 비극성물질에 용해되고 인화성과 휘발성이 큰 물질이다(IPCS, 1985). 화학물질과 또 다른 화학물질의 혼합은 분자의 성질(소수성, 친수성 등), 사슬의 길이, 극성물질에 대한 용해성 등의 차이로 인하여 구조와 물리·화학적 특성이 변화된 다른 성질을 보이게 된다(Arlaguppi & Baragi, 2006).

본 연구에서도 DMF, MEK 및 TOL이 단일과 혼합물질 형태로 존재할 경우에 물리·화학적 특성이 변화됨을 파악하였다. 단일물질 DMF의 끓는 점이 153℃이었는데, MEK(평균 114.4-93.8℃) 또는 TOL(평균 127.7-118.4℃)과 혼합된 경우에는 혼합물질의 비율에 따라 35-60℃ 정도가 낮아졌고, 인화점도 단일물질 DMF에서 58℃이었는데, MEK(12.29-1.64℃) 또는 TOL(21.09-13.32℃)과 혼합되면서 현저하게 낮아졌다. 또한, rVP의 경우에도 단일물질 DMF(평균 0.93 kPa)보다 MEK(평균 12.29-1.64 kPa)와 TOL(평균 4.07-5.80 kPa) 혼합물질에서 많은 차이를 보이는 것으로 분석되었다(Table 3). 이러한 차이는 Arlaguppi & Baragi(2006)도 언급하였듯이 분자의 성질과 용해성 등의 차이에 의한 결과라 생각된다. Scott(1989)은 휘발성도 유기용제의 특성중의 하나이며 주어진 특정 온도에서 높은 휘발성은 높은 증기압과 낮은 끓는 점과 밀접한 관계가 있음을 보고하였다. 이번 연구에서 단일물질 형태의 DMF보다 DMF가 MEK 또는 TOL과 혼합된 경우에 rVP가 현저하게 높아진 결과를 보였다. 이러한 결과는 위에서도 언급하였듯이 증

기압이 높아짐으로서 휘발성도 높아지기 때문에 근로자들이 이들 물질을 취급할 경우에 단일물질보다 혼합물질 취급시 DMF의 노출수준이 높아질 가능성이 있음을 제시한 결과라 판단된다.

Pow도 인체와 환경독성을 평가할 수 있는 물리·화학적 특성 중의 하나이다.

Hansch & Leo(1979)는 Pow가 단일물질 유기용제의 유해성을 평가할 수 있는 방법이라고 제시하였으나, 구조의 변형에 따른 수소 공여체(Hydrogen donor)와 수소 수용체(Hydrogen acceptor)의 활성도 변화 등의 이유로 비극성 물질에는 가능하나 극성물질의 평가에는 적합하지 않다고 보고하였다(Kamlet et al., 1988). 이후 위에서 언급한 제한점을 보완하여 극성과 혼합물질에 대한 유해성을 평가할 수 있는 Pow 식이 제시되어(Verhaar et al., 1995) 연구가 진행되었다(Lin et al., 2002).

본 연구에서도 DMF, MEK 및 TOL이 단일과 혼합물질 형태에 따라 어떠한 차이를 보이는지를 분석한 결과, MEK와 TOL 혼합물질에서 물질의 형태에 따라 차이를 보였는데 MEK 혼합물질에서만 유의하였다. 이러한 결과는 근로자들이 이들 물질을 취급하는데 있어서 피부접촉에 의한 노출 정도가 차이를 보일 수 있음을 제시한 것으로 본다.

물질의 물리·화학적 특성 간에는 높은 상관관계를 가지고 있다.

이 연구에서도 끓는 점, 비중 및 인화점 간에는 유의한 양의 상관관계를 보인 반면, rVP와는 음의 상관관계를 보였다. 이러한 결과는 단일물질과 혼합물질의 형태에 따라 끓는 점, 비중, 인화점 등이 변화된 증기압의 변화를 가져옴으로서 노출수준의 차이가 있을 수 있음을 제시한 것으로 생각된다.

본 연구는 DMF, MEK 및 TOL 단일물질과 혼합물질에서 물리·화학적 특성의 차이가 있을 거라는 가정 하에 실험실에서만 진행한 연구로서 사업장에서 이들 물질의 취급 형태에 따른 근로자의 노출량을 측정하지 못한 제한점은 가지고 있다. 그러나 단일물질과 혼합물질에서 물리·화학적 특성 변화를 평가하고자 시도하였다는데 그 의미가 있다고 생각된다.

따라서 향후에는 실험실에서의 이론적 기초연구와 사업장에서의 실제적 응용연구가 병행되어야 할 것으로 생각된다.

## V. 결 론

이 연구는 합성피혁제조업 근로자들이 취급하는 DMF, MEK 및 TOL의 취급형태(단일, 혼합물질)에 따른 물리·화학적 특성 변화를 측정하였다. 그 결과, 단일물질과 혼합물질에서 끓는 점, 비중, rVP, 인화점, LEL 및 Pow 등의 물리·화학적 특성 차이를 보였다. 또한, 물리·화학적 특성간 상관관계를 분석한 결과에서 끓는 점, 비중 및 인화점 간에는 유의한 양의 상관관계를 보인 반면, rVP와는 음의 상관관계를 보였다. 이러한 결과는 단일물질과 혼합물질의 형태에 따라 끓는 점, 비중, 인화점 등이 변화됨은 증기압의 변화를 가져옴으로서 노출수준의 차이가 있을 수 있음을 제시한 것으로 생각된다.

## References

- Abou-Naccoul R, Mokbel L, Bassil G, Saab J, Stephan K, Jose J. Aqueous solubility(in the range between 298.15 and 338.15 K), vapor pressure (in the range between  $10^{-5}$  and 80 Pa) and Henry's law constant of 1,2,3,4-dibenzanthracene and 1,2,5,6-dibenzanthracene. *Chemosphere* 2014;94: 41-49
- American Standard Test Method. Concentration limits of flammability of chemicals(vapors and gases). ASTM E 681-09, 2009.
- Aralaguppi MI, Baragi JG. Physicochemical and excess properties of the binary mixtures of methylcyclohexane +ethanol, +propan-1-ol, +propan-2-ol, +butan-1-ol, +2-methyl-1-propanol, or 3-methyl-1-butanol at T=(298.15, 303.15, and 308.15) K. *J Chem Thermodynamics* 2006;38: 434-442
- Aruoja V, Moosus M, Kahru A, Sihtmae M, Maran U. Measurement of baseline toxicity and QSAR analysis of 50 non-polar and 58 polar narcotic chemicals for the alga *Pseudokirchneriella subcapitata*. *Chemosphere* 2014;96:23-32
- Bartatt MD. Quantitative structure-activity relationships for skin irritation and corrosivity of neural and electrophilic organic chemicals. *Toxicol In Vitro* 1996;10:247-256
- Benfenati E, Gini G. Computational predictive programs (expert systems) in toxicology. *Toxicology* 1997; 119:213-225
- Blaauboer BJ. The integration of data on physico-chemical properties, invitro-derived toxicity data and physiologically based kinetic and dynamic as modelling a tool in hazard and risk assessment. A commentary. *Toxicol Letter* 2003;138:161-171
- Chan K, Jensen N, O'Brien PJ. Structure-activity relationships for thiol reactivity and rat or human hepatocyte toxicity induced by substituted p-benzoquinone compounds. *J Appl Toxicol* 2008; 28:608-620
- Chen J, Liao Y, Zhao Y, Wang L, Lu G, Zhao T. Quantitative structure- activity relationships and mixture toxicity studies of heterocyclic nitrogen compounds. *Bull Environ Contam Toxicol* 1996; 57:77-83.
- Hansch C, Leo A. Substituent constants for correlation analysis in chemistry and biology. John Wiley & Sons. New York. 1979
- International Programme on Chemical Safety(IPCS). Dimethylformamide. *Environmental Health Criteria* 114, WHO, Geneva, 1991
- International Programme on Chemical Safety(IPCS). Methyl Ethyl Keton. *Environmental Health Criteria* 143, WHO, Geneva, 1993
- International Programme on Chemical Safety(IPCS). Toluene. *Environmental Health Criteria* 52, WHO, Geneva, 1985
- Kamlet MJ, Doherty RM, Abraham MH, Marcus Y, Taft RW. Linear solvation energy relationships: 46. An improved equation for correlation and prediction of octanol/water partition coefficients of organic nonelectrolytes (including strong hydrogen bond donor solutes). *J Phys Chem* 1988;92:5244-5255
- Kar S, Roy K. Quantification of contributions of molecular fragments for eye irritation of organic chemicals using QSAR study. *Computer in Biology and Medicin* 2014;48:102-108
- Korean Standard(KS). Determination of boiling temperature for chemical agents. Method KS M 1071-2. Korean Standard Association, Seoul. 2007
- Korean Standard(KS). Test methods for density and relative density of chemical products. Method KS M 0004. Korean Standard Association, Seoul. 1977
- Korean Standard(KS). Testing methods for flash point of crude oil and petroleum products-Determination of flash point-Tag closed cup method. Methods KS M 2010. Korean Standard Association, Seoul. 2008
- Korean Standard(KS). Petroleum products and crude petroleum-Determination of vapour pressure-Reid method. Method KS M ISO 3007. Korean Standard Association, Seoul. 2012
- Lang KL, Silva IT, Machado VR, Zimmermann LA, Caro

- MSB, Simoes CMO, Schenkel EP, Duran FJ, Bernardes LSC, de Melo EB. Multivariate SAR and QSAR of cucurbitacin derivatives as cytotoxic compounds in a human lung adenocarcinoma cell line. *J Mol Graphics and Modelling* 2014;48:70-79
- Lin ZF, Yu HX, Huang L, Feng JF, Wang LS. Partitioning regularity of nonionic organic mixtures in organic phase/water system. *Chin Sci Bull* 2001a;46:1422-1425
- Lin ZF, Yu HX, Kong DY, Feng J, Wang LS. A new method of for determining the C18 empore<sup>TM</sup> disk/water partition coefficients of organic pollutants. *Environ Chem* 2001b;20:139-145(Chinese).
- Lin ZF, Yu HX, Wei DB, Wang GH, Feng JF, Wang LS. Prediction of mixture toxicity with its total hydrophobicity. *Chemosphere* 2002;46:305-310
- Luan F, Xu X, Liu H, Cordeiro MN. Prediction of the baseline toxicity of non-polar narcotic chemical mixtures by QSAR approach. *Chemosphere* 2013; 90:1980-1986
- Melcer H. Monitoring and modeling VOCs in wastewater facilities. *Environ Sci Technol* 1994;28(7):328-335
- Ministry of Employment and Labor's(MoEL) official notice No. 2009-38. Standard for test of risk and hazardous of industrial chemical substances. Ministry of Employment and Labor, Gwacheon (Korea). 2009.
- Rathbun RE. Prediction of stream volatilization coefficients. *J Environ Eng Division, ASCE* 1990;116(3):615-631
- Scott RM. Chemical Hazards in the workplace, Michigan: Lewis Publishers Inc.; 1989.p.57-58
- Verhaar HJM, Busser FJM, Hermens JLM. A surrogate parameter for the baseline toxicity content of contaminated water. *Environ Sci Technol* 1995; 29(3):726-734
- Yang RSH, Thomas RS, Gustafson DL, Campain J, Benjamin SA, Verhaar HJM, Mumtaz MM. Approaches to developing alternative and predictive toxicology based on PBPK/PD and QSAR modeling. *Environ Health Perspect* 1998;106(Suppl.):1385-1393