

폴리우레탄 패드 공정에서의 원료물질 대체에 따른 근로자 노출저감 사례

장재길* · 박현희

한국산업안전보건공단 산업안전보건연구원

A Case of Workers' Exposure Reductions for Chemicals in a Polyurethane Pad Process through the Substitution of Raw Materials

Jae-Kil Jang* · Hyunhee Park

Occupational Safety and Health Research Institutes, Korea Occupational Safety and Health Agency

ABSTRACT

Objectives: The aim of this case study is to verify the chemical exposure reductions for various chemicals by substituting the ingredients of raw materials in a polyurethane(PU) foaming industry. The PU foaming process was making various passenger car seats from chemicals such as toluene diisocyanate(TDI), methylene bisphenyl isocyanate(MDI) and polyols.

Methods: Basic process data and workers' health effects could be gathered by interviewing managers and reviewing previous exposure monitoring data. Amine, aldehyde and isocyanate chemicals were analyzed following the NIOSH-NMAM. Area sampling methods rather than personal sampling were introduced for this field investigation.

Results: Two amines, triethylene diamine(TEDA) and N,N,N',N'-Tetramethyl-1,6- hexanediamine(TMHD) were identified in raw polyol, cured PU foam and air. The average concentrations of TEDA and TMHD showed less than 1 ppm by area sampling; however, that caused halovision among workers in PU-PAD process. Aldehydes and isocyanates were detected in the air while the concentrations were relatively low compare to occupational exposure limits. Successful raw material substitution from nonreactive amine to reactive amine could reduce air-borne amine and aldehyde levels by about 70%. Halovision had been disappeared successfully in the process.

Conclusions: Several amines caused halovision among workers in PU-PAD process, especially during summer season in spite of relatively low levels. Combination of reactive amines into urethane foam could reduce vapor generation into air, which resulted in the elimination of eye troubles in the process.

Key words : amines, halovision, methylene bisphenyl isocyanate(MDI), N,N,N',N'- Tetramethyl-1,6-hexanediamine(TMHD), polyurethane(PU), raw material substitution, triethylene diamine(TEDA), toluene diisocyanate(TDI)

I. 서 론

작업현장에서 근로자들은 사용되고 있는 원료뿐만 아니라 공정 내에서의 화학반응을 통해 발생하는 부산물과 최종 제품 등 다양한 화학물질에 노출될 수 있다. 현재 우리나라에서는 산업안전보건법에 따라 180여종의 물리적 및 화학적 인자를 관리대상으로 지정하여 작업환경측정과 특수건강진단을 통해 근로

자의 건강을 확보하기 위해 노력하고 있다(MoEL; 2014). 한편 700여종의 화학물질과 소음 등에 대해서는 노출기준이 설정되어 있어 또 다른 관리의 수단으로 적용되고 있다(MoEL; 2012).

국내에는 150여개의 지정측정기관이 있으며(Jeong, 2001, Jang, 2014) 사업장의 작업환경측정은 거의 대부분 이들 기관에 종사하고 있는 산업위생 전문가들에 의해 시행되고 있다. 하지만 다양한 측정 경험을

*Corresponding author: Jae-Kil Jang Tel: 052-703-0901, E-mail: cihjj@kosha.net
Work Environment Research Department, OSHRI, KOSHA. 400, Jongga-ro, Jung-gu, Ulsan 681-230
Received: July 25, 2014, Revised: September 5, 2014, Accepted: September 11, 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.

가진 전문가라고 하여도 국내에서 통상적으로 널리 측정되고 있는 물질이 아닌 경우나 국제적으로도 드물게 근로자의 노출이 알려진 물질의 경우에는 측정에서 누락되거나 건강영향이 발생하여도 그 원인을 쉽게 찾지 못하는 경우도 있다. 예를 들자면, 1990년대에 인천지역에서 톨루엔 디이소시아네이트(Toluene diisocyanate, TDI)에 의한 직업성 천식환자가 다발한 것도(Kim, 2010) 당시에는 이 물질에 대한 측정이나 건강진단이 활성화 되어 있지 못한 것이 한 가지 원인으로 작용하였기 때문으로 보인다.

근래 경인지역에 소재하는 공장의 한 신설 공정에서 안질환을 호소하는 근로자의 수가 갑자기 증가한 사례가 발생하였다. 폴리우레탄(Polyurethane, PU)을 발포하여 자동차용 승객 좌석을 생산하는 이 업체에서는 TDI와 메틸렌 비스페닐 이소시아네이트(Methylene bisphenyl isocyanate, MDI)를 원료로 다량 사용하고 있었으며, 또한 접착용 고무풀과 이형제를 통해 근로자가 유기용제에도 노출될 수 있는 것으로 파악되었다. 눈에 자극성을 가지고 있는 물질은 오존, 포름알데히드, 암모니아 등이 대표적이며 TDI나 MDI도 점막에 영향을 주는 물질이므로 눈에 영향을 줄 가능성이 있다.

작업환경측정 기관에서는 다양한 노력을 통해 원인을 찾고자 하였으며 환기시설을 신설하거나 개선하는 방법 등으로 해당 문제를 해결하기 위해 노력하였으나 결과는 만족할만한 수준에 이르지 못하였다. 한국산업안전보건공단 산업안전보건연구원(이하 “연구원”)에서는 작업환경유해도평가를 실시하는 한편 해당 기업과 협조를 거쳐 오랜 기간에 걸쳐 문제를 해결하였기에 본 연구를 통해 원인과 해결과정을 상세하게 보고하고자 한다.

II. 연구방법

1. 예비 조사 및 예비 측정

먼저 해당 사업장의 안전보건 관계자와 면담을 실시하고 근로자들에게서 발생한 건강영향의 종류 및 정도와 예측 가능한 원인을 파악하고자 하였다. 또한 조사가 이루어지기 전 1년간의 작업환경측정 결과를 검토하여 사용되고 있는 물질과 제품을 확인하고 노출수준을 정리하는 한편 문제가 되는 공정의 현황을

파악하였다. 회사가 보유한 원료물질인 TDI, MDI, 폴리올(Polyol), 접착용 고무풀과 이형제 등에 대한 물질안전보건자료를 검토하였으나 작업환경측정에서 특별히 누락이 의심되는 물질을 확인하지는 못하였다.

따라서 TDI와 MDI를 1차 원인으로 지목하고 예비 측정을 실시하여 작업환경측정 결과와 비교하였다. 이들 물질의 측정을 위해서는 미국국립직업안전보건연구원(National Institute for Occupational Safety and Health, NIOSH)의 공정시험법(NIOSH Manual of Analytical Method, NMAM)을 준용하였다. 구체적으로 이소시아네이트류에 대해서는 NMAM 5521, 알데히드류에 대해서는 NMAM 2018, 아민류에 대하여 NMAM 2010 및 2007을 적용하였다(NIOSH, 1994a; NIOSH, 1994b; NIOSH, 1994c; NIOSH, 1994d).

2. 본 조사

눈에 자극성을 가지고 있으면서 해당 공정에서 노출 가능성이 있는 TDI, MDI, 아민류 및 알데히드류에 대한 측정을 실시하였다. 원인을 찾고자하는 조사의 목적과 근로자의 작업 내용을 고려하여 지역시료 채취 방법을 적용하였다. 객관성 있는 자료를 확보하기 위해 각 유해인자 항목에 대한 측정은 연속된 2일간 실시하였다. 각 물질에 대한 시료의 채취와 분석은 예비조사에서와 같이 NIOSH의 측정·분석 방법을 준용하였다.

3. 개선효과의 검증

환기를 통한 개선이 한계에 이른 것으로 파악되어 공급업체와의 협력을 통해 원료물질에 대한 대체를 실시하였으며 약 8개월간에 걸쳐 대체가 이루어졌다. 해당 사업장으로부터 개선효과에 대한 검증을 요청받고 동일한 화학물질에 대해 동일한 장소에서 2일간에 걸쳐 재측정을 실시하였다. 측정·분석에 적용된 방법은 본 조사에서 사용된 것과 동일하다.

III. 결과

1. 생산 공정의 특성 및 조사 의뢰의 경과

경인지역의 한 공단 내에 위치한 해당 사업장은 근로자가 300여명인 중소기업으로 주로 승용차에 장

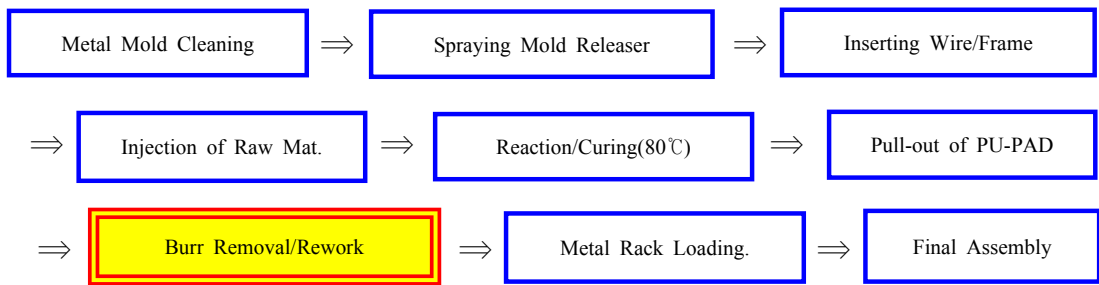


Figure 1. Flow diagram of the car-seat PU-PAD production line in the plant

착되는 좌석을 생산하고 있었다. 특정 국산 중형차에 사용되는 좌석의 요구 물량이 증가함에 따라 생산효율을 증대시키기 위해 공정 배치를 개편하고 생산량을 배가시켰다. 생산되는 제품은 단 1개 차종용의 좌석으로 1인용 앞좌석과 다인용 뒷좌석으로 구분된다. 해당 제품의 생산 공정은 Figure 1과 같이 구성되어 있다.

승용차 좌석은 TDI와 MDI 및 폴리올을 주 원료로 PU 발포를 실시(패드 공정)한 후 외피와 철제 프레임을 장착(조립 공정)하여 완성된다. 패드 공정은 주야 2교대로 운용되며 조립공정은 일 8시간 근무를 원칙으로 하나 주문의 증가로 생산물량이 부족해지면 저녁시간에 잔업이 종종 이루어지기도 한다. 패드 공정에서 형틀 내로의 원료 주입은 자동으로 로봇에 의해 이루어지므로 근로자가 원료물질에 노출될 가능성은 거의 없었으며 근로자들의 주 임무는 ① 형틀(가로 약 1 미터, 세로 약 2 미터, 두께 약 40 센티미터의 철제)에 이형제를 스프레이 도포하고 필요한 철심 등을 장착하는 업무, ② PU 반응이 완성된 발포체(반경질 폴리우레탄 폼(Foam)으로 “패드(Pad)”라고 부름)을 수작업으로 탈형하는 업무, ③ 탈형된 패드로부터 불필요한 부분을 칼로 제거하고 기포 등에 의해 형성된 공간을 잘라낸 패드로 접착제를 이용하여 메워주는 업무(통상 “이바리 작업”이라고 부름) 등으로 구분할 수 있다. 원료가 형틀에 주입되면 80℃ 정도 온수로 가열되며 약 20분간에 걸쳐 타원형 궤도 20여 미터를 자동으로 이동하는 동안 형틀 내에서 발포체가 부풀어져 패드가 완성된다.

패드 공정은 수개월 전(봄철)에 확장 완성되어 가동이 시작되었으며(구형 패드 공정이 일부 남아 있어 필요에 따라 생산을 실시함) 근로자의 건강영향

이 본격적으로 발생한 것은 여름철이 시작되는 5월 말 경 부터였다. 문제가 발생한 패드 공정에는 약 40 여명의 근로자가 작업을 실시하고 있었으며 업무의 강도 등을 고려하여 근로자들은 약 두 시간 간격으로 업무를 교체해가며 일하고 있었다. 작업은 비교적 단순한 편이어서 순환 작업에서는 문제가 발생하지 않았다. 발포 공정은 하나의 단위공정으로 약 12 미터 높이를 가진 경사형 지붕 아래의 개방된 지상 작업장에서 이루어지고 있으며 이바리 작업의 경우에만 반 이층정도에 해당하는 약 2 미터 정도의 다락에서 진행되고 있었으며 또 다른 인접한 반 이층에는 생산된 패드가 저장되어 있다.

5월말 경 일부 근로자가 눈피로를 호소하기 시작하였으나 관리자 등은 해당 근로자들에 대해 개인적인 문제일 수 있으므로 안과를 방문하여 치료를 받도록 권고하였다. 시간이 경과함에 따라 안질환자의 수가 점차 증가함에 따라 생산 공정에 원인이 있을 수 있음이 노동조합을 통해 제기되었다. 주요 증상은 눈에 이질감이 생기고, 시야가 흐려지며, 물체에 대해 초점을 잡기가 어려워지고, 저녁 퇴근 시 자동차를 운전하는데 지장이 초래될 정도로 눈앞이 가물거리고 눈에 피로가 왔다. 이러한 증상은 주로 오후 시간에 집중되었다. 근로자 별로 안과를 방문한 결과 안구건조증일 가능성이 제기되어 안약과 내복약을 처방받아 사용하고 있었다. 안전보건관리자는 담당 작업환경측정기관의 자문을 받아 적지 않은 비용을 들여 환기시설에 대한 신설 투자를 집행하였다. 새로운 환기시설이 설치 및 가동되고 6월 말에 접어들었지만 안질환자는 줄지 않았으며 오히려 증상이 패드 공정에 근무하는 거의 전원으로까지 확대되었다. 이에 관리자는 연구원에 원인 진단과 개선을 위한 도

움을 우선으로 요청하였다.

2. 원인 파악을 위한 노력

의뢰를 접한 연구원은 7월 초에 현장을 방문하고 관계자와 면담을 추진하였다. 아울러 작업환경측정 결과의 사본을 입수하여 원료물질과 제품을 확인하고 안질환의 원인에 대한 추적을 시작하였다. 기존에 추진된 대책과 기술인 노력을 종합적으로 검토해 본 결과 원인의 파악과 문제점의 해결이 쉽지 않을 것으로 예상되었다.

1) 원인물질 파악을 위한 예비조사

앞에서 언급된 바와 같이 제품의 생산에 필요한 원료는 TDI, MDI 및 폴리올이 주 성분이었으며 작업환경측정 결과를 통해서도 확인이 가능하였다. 패드 공정에서 사용되고 있는 원료와 연간 사용량을 Table 1에 요약하였다. 과거 1년간의 측정결과를 검토해 본 결과 TDI와 MDI의 패드 공정 내 농도는 TDI의 경우 노출기준의 10% 정도에 지나지 않았으며 MDI는 검출되지 않았다. 이소시아네이트의 노출 기준은 직업성 천식이나 눈 등의 점막에 대한 자극성을 고려하여 설정된 것이어서(ACGIH, 2012a; ACGIH, 2012b) 해당 농도수준에서는 안질환 등의 문제가 발생하지 않아야 할 것으로 판단되었다.

국내에서 이소시아네이트류는 점막에 대한 자극성이 잘 알려져 있는 물질로서 문제가 되는 안질환의 원인물질로 강력히 의심되고 있었으므로 기존 작업환경측정 결과를 검증해 볼 필요성이 제기되었다. 2,4-TDI, 2,6-TDI 및 MDI를 대상으로 신공정 4개 지점과 구공정 4개지점을 에서 지역시료를 채취하였다. 측정 결과는 TDI(2,4- 및 2,6-TDI)는 평균±표준편차(SD)로 0.150±0.030 ppb였으며 MDI는 검출되지 않았다. 이는 노출기준의 10% 미만에 해당하여 작업환경측정기관의 기존 평가결과에 이상이 없음이 확

인되었다.

패드 공정에 대한 2차 예비조사는 1차 조사결과를 바탕으로 패드가 생산되는 과정에서 탈형 이후 등 일부 시간에 고농도의 이소시아네이트가 집중적으로 발생하여 근로자들에게 영향을 미쳤을 가능성을 고려하여 진행되었다. 약 400 리터의 공기가 들어갈 수 있는 비닐재질의 기밀형 자루를 4개 준비하고 신선한 공기를 우선 투입한 다음 각 자루에 방금 완성된 패드를 크기에 따라 하나 혹은 두 개씩 넣은 후 외부 공기를 차단한 상태에서 자루 내 공기에 대한 이소시아네이트 시료를 약 2간에 걸쳐 채취하였다. 또한 자루와 일부 패드를 잘라내어 역시 이소시아네이트류에 대한 용출실험을 진행하였다. 용출은 시료를 아세트니트릴과 메탄올을 혼합한 용매에 하루 동안 담가두는 방법을 이용하였으며 분석방법은 역시 NIOSH 방법을 준용하였다. 전 시료에서 TDI와 MDI는 검출되지 않았으며 앞에서 세워진 가설은 폐기되었다.

2) 원인물질 파악을 위한 문헌 조사

예비조사를 통해 이소시아네이트류가 안질환의 직접적인 원인이 아닐 가능성이 큰 것으로 확인되었으므로 원인물질을 찾기 위해 국내외 문헌에 대한 조사에 착수하였다. PU 발포 공정과 눈에 발생할 수 있는 질환을 찾는 일반 명사를 주로 사용하여 국내, 일본, 미국 및 영국 등의 문헌을 검색하였다. 일반 상업용 웹을 사용해서도 유사한 검색 노력을 경주하였다. 약 일주일의 노력 끝에 NIOSH가 거의 동일한 생산품 공정을 대상으로 유해도평가(Health Hazard Evaluation, HHE)를 실시하고 1995년에 발간한 보고서를 입수할 수 있었다(NIOSH, 1995).

1990년에 조사가 실시된 이 보고서에 따르면 자동차 좌석의 발포 공정에는 아민류가 촉매로 사용되고 있으며 이 물질에 의해 “Halovision”이라는 안질환이

Table 1. Raw materials for the PU-PAD products line

Chemicals	MT/year	Usage	Remarks
TDIs	240	Raw materials	irritant
MDI	960	Raw materials	irritant
POLYOL	2,300	Raw materials	-
Solvent releaser	300	Spraying mold releaser	nervous poisoning
Rubber adhesive	0.9	Burr Remove/Rework	nervous poisoning

발생한 사례가 있었다. 문헌검색을 지속한 결과 아민류에 의한 안질환은 1940년대 말부터 이미 보고되기 시작하여(Amour, 1949; Watrous and Schulz, 1950) 트리메틸 아민(Trimethyl amine; TMA)이나 트리에틸 아민(Triethyl amine; TEA)의 경우 1970년대와 1980년대에 가장 많이 보고되었다(ACGIH, 2001c). 반면에 국내에서는 아민류에 의한 안질환의 사례가 보고된 예를 찾을 수 없었다.

3. 원료 및 공기 중 아민 농도의 확인

NIOSH의 보고서를 지참한 후 사업장 안전보건관 제자와 면담을 추진하였으나 아민류의 사용에 대해서는 인지하고 있지 못하였다. Table 1에서와 같이 기존의 작업환경측정 결과에 원료물질로 기재되어 있는 것 이외에 대해서는 자신이 아는 바가 없다고 하였다. 하지만 생산부서의 관리자를 불러 조회한 결과 PU 반응을 촉진시키기 위해 소량의 아민이 폴리에올 원료에 포함되어 있다는 사실이 확인되었다.

어떠한 종류의 아민이 어느 정도 원료 등에 포함되어 있는지를 확인하기 위해 폴리에올 원료와 함께 완성된 PU 패드를 일부 잘라 메탄올로 용출 시킨 후 가스크로마토그래프/질량분석기(GC/MS)를 이용하여 분석을 실시하였다. 그 결과 폴리에올 원료 내에서는 약 1% 미만의 트리에틸렌 디아민(Triethylene diamine, TEDA)과 테트라메틸 헥산디아민(N,N,N',N' -Tetramethyl-1,6-hexanediamine, TMHDA)이 존재하는 것이 확인되었으며 용출시킨 패드 내에서도 동일한 아민류가 검출되었다.

확인된 아민류가 작업장의 공기 중에 실제로 존재하는지에 대한 확인이 필요하였다. 패드 생산공정의 9개 지점에 대해 아민류를 지역시료방법으로 포집하였으며 분석대상 아민류에는 노출기준이 존재하는 TEA를 포함시켰다. 앞에서 언급한 비닐 자루(4개)를 이용하여 동일 방법으로 초기에 고농도의 아민이 패드 제품으로부터 공기 중으로 방출되는 지를 확인하였다. 또한 눈에 자극성이 있는 것으로 잘 알려진 포름알데히드도 확인되지는 않았지만 발생 가능성을 고려하여 측정분석 대상에 포함시켰다. 결과적으로 공기 중에서는 TEA가 불검출, TEDA가 흔적 및 TMHDA가 0.0088 ± 0.0039 ppm 존재하는 것으로 나타났다. 포름알데히드의 경우는 불검출 될 것으로 예

상하였으나 의외로 0.014 ± 0.0065 ppm이 공기 중에서 검출되었다.

한편 갓 생산된 패드에 대한 아민과 포름알데히드의 방출가능 농도는 TEA가 불검출, TEDA가 0.231 ± 0.0041 ppm, TMHDA가 0.1765 ± 0.0425 ppm으로 나타나 TMHDA의 경우 공기 중 농도의 약 20배에 달하였다. 포름알데히드는 0.0301 ± 0.0186 ppm으로 공기 중의 약 3배에 해당하여 패드가 아민류와 알데히드를 방출하고 있음을 정량적으로 검증할 수 있었다.

4. 본 조사의 실시 및 결과

생산되고 있는 패드로부터 아민류와 알데히드가 방출되고 있음이 확인되었으므로 보다 상세한 공기 중 농도를 정량할 필요성이 대두되었다. Figure 2와 Table 2에서 제시된 바와 같이 공정의 구역별로 지역시료채취를 위해 총 15개 지점을 선정하였으며 2회(2일간) 측정을 실시하였다. 측정·분석의 대상 물질은 이소시아네이트류 2종(TDI, MDI), 알데히드류 3종(포름알데히드, 아세트알데히드, 프로피온알데히드) 및 아민류 3종(TEA, TEDA, TMHDA)의 총 8종으로 결정하였다.

Table 3에는 물질별 측정 결과를 제시하였다. 미국산업위생전문가협회(American Conference of Governmental Industrial Hygienists, ACGIH)와 한국 고용노동부(이하 “고용부”)의 노출기준이 5 ppb인 TDI는 앞의 예비조사에서와 같이 노출기준의 약 10% 미만이 검출되었고 MDI는 검출되지 않았으며, TEA(ACGIH-TLV는 1 ppm, 고용부의 노출기준은 5 ppm)도 검출되지 않았다(MoEL, 2012; ACGIH, 2014). 포름알데히드의 경우 고용부의 노출기준(0.5 ppm)에 비해 약 10% 이하로 나타났다. ACGIH의 기준($C0.3$ ppm)과 비교해서도 낮은 수준이었다. 아세트알데히드의 경우는 노출기준(ACGIH : 25 ppm, 고용부 : 50 ppm)의 1% 미만이었으며 프로피온알데히드(ACGIH : 20 ppm, 고용부 : 없음)도 역시 아주 낮은 농도를 보여주었다.

아민류의 경우를 살펴보면, ACGIH의 기준이 1 ppm이고 고용부의 노출기준이 2 ppm인 TEA는 예비조사의 경우에서와 마찬가지로 불검출 되었으며 노출기준이 없는 TEDA는 0.060 ± 0.069 ppm, 역시 노출기준이 없는 TMHDA는 0.070 ± 0.070 ppm을 보여 농

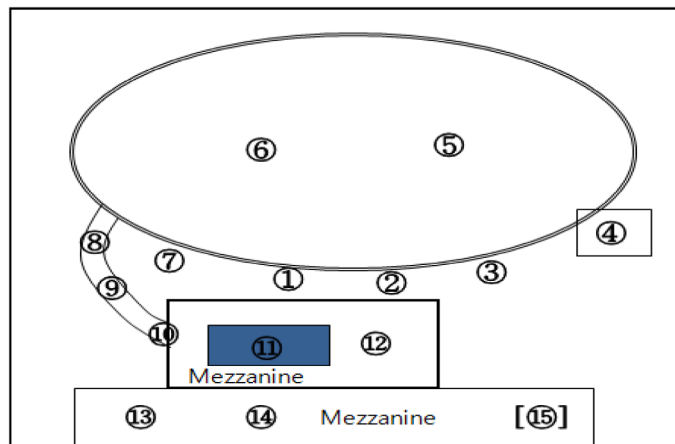


Figure 2. Sampling points for irritation chemicals in the PU-PAD process

Table 2. Explanation of sampling points for irritation chemicals in the PU-PAD process

Sample No.	Location	Floor Level	Sample types	Remarks
①	Metal Mold Cleaning	1st	Area	2 day samples
②	Spraying Mold Releaser	1st	Area	2 day samples
③	Inserting Wire/Frame	1st	Area	2 day samples
④	Injection of Raw Materials	1st	Area	2 day samples
⑤, ⑥	Reaction/Curing(80℃)	1st	Area	2 day samples
⑦, ⑧, ⑨	Pull-out of PU-PAD	1st	Area	2 day samples
⑩, ⑪, ⑫	Burr Removal/Rework	Mezzanine	Area	2 day samples
⑬, ⑭	PU-PAD Reserving Area	Mezzanine	Area	2 day samples
⑮	Rack Loading/Final Assembly	1st	Area	1 day sample

Table 3. Concentrations of irritation chemicals in the PU-PAD process

Chemicals	N	Min.	Max.	GM	GSD	AM	SD
Amines (ppm)	TEA	29	ND	ND	ND	-	ND
	TEDA	29	ND	0.256	0.016	8.17	0.069
	TMHDA	29	ND	0.292	0.033	5.82	0.070
Aldehyde (ppm)	FA	29	0.014	0.037	0.024	1.29	0.0061
	AA	29	0.005	0.026	0.010	1.57	0.0053
	PA	29	ND	0.008	0.0005	6.47	0.0020
TDI (ppb)	2,4-TDI	29	0.001	0.233	0.078	3.52	0.079
	2,6-TDI	29	0.004	0.446	0.034	6.36	0.109
	Subtotal	-	0.005	0.652	0.123	3.90	0.172
MDI(ppb)	29	ND	ND	ND	-	ND	-

* LOD($\mu\text{g/sample}$): TEA = 0.0042, TEDA = 0.0067, TMHDA = 0.0039, FA = 0.0025, AA = 0.0350, PA = 0.0609

도는 낮지만 지역에 따른 상대적 편차는 매우 심한 것으로 나타났다.

연구원에서는 일단 측정된 결과를 사업장에 제시하였으며 대체로 낮은 농도이지만 작업장 공기 중에

서 아민류가 검출된 것이 안질환과 연관성이 큰 것으로 보인다고 제시하였다. 사업장 입장에서는 이미 환기시설을 보완한 상태였기 때문에 추가로 시설 개선을 위한 투자를 망설일 수 밖에 없었다. 결과를 제출한 연구자의 입장에서도 원인으로 추정되는 물질을 찾아내기는 하였지만 노출기준에 미치지 못하거나 노출기준이 없는 경우이고 워낙 농도도 낮아 경제적인 부담이 큰 환기시설 보완 등을 강력히 제시하기가 쉽지 않았다.

5. 원료 물질의 대체와 사후 측정

문제를 고민하던 사업장 경영층은 원료를 납품하는 업체의 관계자를 불러 현재의 건강영향의 실태와 연구원에서 제시한 문제의 원인을 제기하면서 해결을 요구하였다. 원료를 납품하는 업체는 국내에서 탄탄한 입지를 자랑하는 대기업으로 유사한 문제가 다른 공장으로 확산되는 것을 원하지 않았다. 따라서 관련 정보를 확인하는 한편 촉매로 사용되는 아민이 공기 중으로 방출되지 않는 방법을 찾고자 하였다. 현재 사용되고 있는 아민류는 PU 반응이 끝나면 대부분의 양이 제품으로부터 방출될 수 있는 형태이므

로 이를 PU 제품에 화학적으로 결합하여 결과적으로 공기 중 방출이 최대한 억제될 수 있는 방향으로 원료물질 개발을 추진하였다. 폴리를 원료 납품업체에 따르면 현재는 약 90%의 촉매 아민이 패드로부터 방출될 수 있었다.

Table 4에는 개선 전과 개선 후의 촉매 아민에 대한 정보를 제시하였다. 업체가 구체적인 원료의 화학명을 밝히는 것을 꺼려하여 제품명을 사용하고 아민의 종류만을 표기하였다. 전체적으로 사용된 촉매의 양은 약 20% 감소하였으며 2종의 아민이 바뀌었고 알데히드의 발생원이 될 수 있는 개미산은 제거되었다.

원료물질의 개선의 핵심 내용은 비반응성 아민 촉매를 반응성 물질로 교체한 것이었다. 기존에 폴리에올라에 함유된 아민 3종은 모두 비반응성 촉매로 제품으로부터 공기 중으로 방출될 수 있는 반면에 교체된 TOYOCAT RX-24는 수산기(-OH)를 함유하여 역시 이 기를 함유한 폴리에올라와 마찬가지로 PU 반응시 이소시아네이트와 결합하게 된다. 원료 제조업체가 제시한 자료에 따르면 공기 중으로 방출될 수 있는 아민의 총량은 약 70% 정도 감소되었다. Figure 3에서 도시된 바와 같이 반응성 촉매인 TOYOCAT

Table 4. Changing of amine catalyst in raw material(polyol)

Before			After		
Product name	Components	Content(%)	Product name	Components	Content(%)
CATALYST 107	Nonreactive amine + Formic acid	0.12	CATALYST A-1	Nonreactive amine	0.08
DATALYST A-33	Nonreactive amine	0.33	DATALYST A-33	Nonreactive amine	0.12
TOYOCAT-M50	Nonreactive amine	0.20	TOYOCAT-RX-24	Reactive amine	0.32

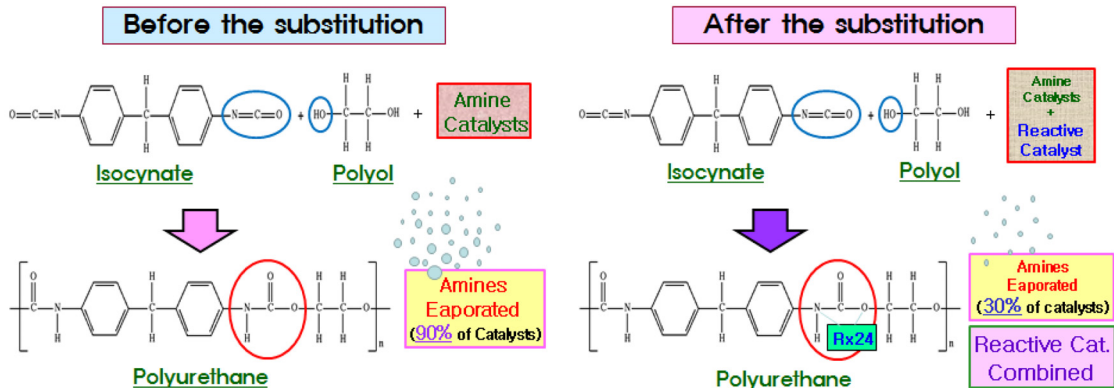


Figure 3. Substitution effect of amine catalyst from non-reactive to reactive

RX-24는 우레탄 반응에 따라 이소시아네이트와 결합하게 된다.

6. 사후 측정과 근로자 건강영향의 변화

PU-PAD 공정에서 원료 물질의 대체는 단시간에 이루어지지 못하였다. 근로자의 건강도 중요하지만 제품을 물성과 품질에 영향이 거의 없어야 하기 때문이다. 점진적인 시험과정을 거쳐 최종적으로 원료가 완전히 교체되기까지 8개월 정도가 소요되었다. 원료비가 10%정도 상승하였으나 제품의 물성 향상과 불량품의 감소로 전반적인 경비는 증가하지 않았으며 그 과정에서 원료를 공급하는 업체가 원료 비용의 일부를 부담하기도 하였다.

최초 조사가 이루어진 다음 해 5월에 사업장으로 부터 원료의 완전한 교체가 성공적으로 이루어졌으

므로 검증을 위한 사후 측정 요청을 접수하였다. 측정은 5월 중에 실시되었으며 이전에 이루어진 동일한 측정 위치에서와 방법으로 2일간 실시되었다. 개선에 따른 측정결과와 저감 효율은 Table 5에 요약하여 제시하였다.

아민류의 경우 TEDA가 약 60%, TMHDA가 약 80% 감소되어 원료 납품업체가 제시한 약 70%의 감소와 유사한 공기 중 아민 농도가 검출되었다. 알데히드류의 경우에도 포름알데히드가 약 60% 및 아세트알데히드가 약 85% 감소된 것으로 나타났으나 분자량이 큰 프로피온알데히드는 오히려 2배 가까이 증가하였다. 이소시아네이트류인 TDI의 경우에는 개선 전후 농도차이가 거의 없었으며 MDI는 개선 후에도 검출되지 않았다. 각 화학물질에 대한 전후의 비교는 Figure 4에 도시하였다. 원료물질의 교체에

Table 5. Concentration changes for the before and after the raw material substitution

Chemical	Amines(ppm)			Aldehydes(ppm)			Isocyanates(ppb)		
	TEA	TEDA	TMHDA	FA	AA	PA	2,4TDI	2,6TDI	MDI
ACGIH-TLV	1	None	None	C0.3	C25	20	5	5	5
Before	ND	0.060	0.070	0.024	0.011	0.0016	0.081	0.128	ND
After	ND	0.026	0.014	0.010	0.002	0.0031	0.098	0.125	ND
Reduction(%)	NA	57.9	79.7	60.5	84.1	-93.6	-21.0	2.4	NA

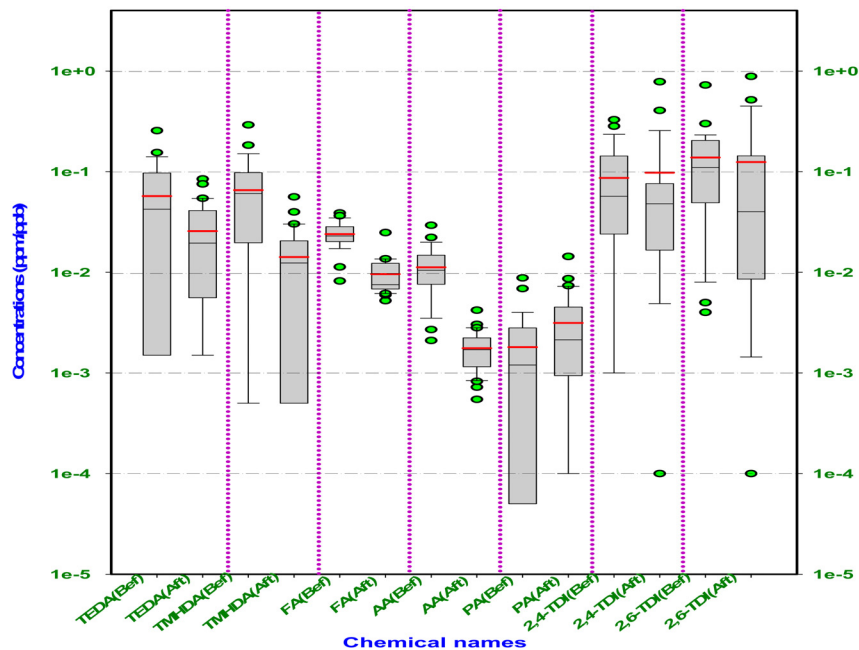


Figure 4. Outcome of raw material substitution for irritant chemicals in the PU-PAD process

다른 농도의 차이는 전반적으로 측정지점에 따른 농도간의 편차가 커서 통계적인 유의성에는 의미를 가지지 못하는 물질이 다수였다. 포름알데히드의 경우와($p<0.05$) 아세트알데히드의 경우($p<0.001$) 통계적인 유의성을 나타내었다.

2차 측정·평가가 완료된 후 9월 중에 사업장을 다시 방문하여 원료물질 교체에 따른 개선의 결과가 해당 공정 근로자의 안질환 발생에 영향을 주었는지에 대해 확인하였다. 원료 대체 전에 40여명 거의 전원이 안질환을 호소하였으나 개선 후에는 극히 일부 근로자만이 가벼운 증상을 호소하였다고 한다. 사업장에서는 원료의 교체와 함께 전체환기시설의 일부를 개선하였다고 하였으나 구체적인 개선 내용은 파악하지 않았다. 전반적으로 환기시설의 개선보다는 원료물질의 교체가 공정 근로자의 안질환 발생 예방에 결정적으로 기여한 것으로 판단되었다.

IV. 고 찰

지방족 아민류는 암모니아에서 하나 이상의 수소 분자가 일킬기나 알카놀기로 대체된 것을 말하고 대개 강한 염기성을 띠고 있어 눈을 포함한 점막과 피부에 자극성 있는 것으로 알려져 있으며 화학, 제약, 고무, 플라스틱, 염료, 섬유, 화장품 산업 및 금속 산업 등 다양한 분야에서 사용되고 있다(ILO, 1998). 산이나 알칼리성 물질이 피부와 점막에 강한 부식성과 자극성을 지니고 있음은 널리 알려진 사실이다.

Amour(1949)는 이미 60여년 전에 150여종의 유기 용제에 대한 독성을 소개하면서 6종의 아민에 의한 피부와 점막자극성을 지적하였고, Watrous & Schulz(1950)는 산업현장에서 사용되는 몇몇 방향족 아민에 의한 근로자 건강영향을 언급하였으며, Savit(1959)는 에폭시 반응에서 수지에 함유되어 경화제로 사용되는 아민류가 건강에 해롭다고 언급하였다. 아민을 동물 독성실험에 적용한 여러 논문도 출판되었다(Brieger & Hodes, 1951; Goldberg & Johnson, 1962; Mellerio & Weale, 1966).

폴리우레탄 수지에 의한 건강장해는 1960년대 이후 제기되기 시작하였으나(Mastromatteo, 1965) TDI 등의 이소시아네이트류에 의한 가능성이 주로 언급되어 왔다(Smith & Handerson, 1975; Luckenbach & Kielar,

1980; Belin et al., 1986). 최근 들어서는 트럭의 짐칸을 보호하기 위한 도장용 우레탄 수지에 의한 건강장해가 보고되기도 하였다(Bonauto et al., 2005). 지방족 아민류는 폴리우레탄 반응의 촉매로 널리 사용되기 시작한 것은 1950-1960년대부터였으며 1980년대에 들어 근로자 건강장애 관련 보고가 집중되었다(Dernehl, 1966; Åkesson et al., 1985; Åkesson et al., 1986; Potts et al., 1986). NIOSH도 현장 연구를 통해 아민류의 점막과 피부에 대한 건강영향을 보고한 바 있다(NIOSH 1988; NIOSH, 1995).

2차아민의 경우 ACGIH는 1954년에 디에틸아민(Diethyl amine)에 대한 노출기준을 시간가중평균농도(Time Weighted Average, TWA) 25 ppm으로 제정한 뒤 1994년 이후 5 ppm과 단시간노출기준(Short Term Exposure Limit, STEL) 15 ppm을 유지하고 있다. 디메틸아민(Dimethyl amine)의 경우에는 1966년에 TWA 10 ppm이 1996년에 5 ppm으로 하향되어 STEL 15 ppm과 함께 현재까지 적용되고 있다. 3차 아민은 TEA의 TWA가 1 ppm이고 STEL이 3 ppm이며, TMA의 경우에는 디메틸 아민과 같이 TWA 5 ppm과 STEL 150 ppm이 제시되고 있다. 이번 연구의 대상 사업장에서 검출된 TEDA와 TMHDA의 노출기준은 현재 설정되어 있지 않다(ACGIH, 2014).

우리나라 고용부의 노출기준은 살펴보면 디에틸아민은 ACGIH와 동일하게 5 ppm(TWA)과 15 ppm(STEL)이고 디메틸 아민의 경우도 ACGIH 및 디에틸 아민과 동일하다. TEA의 고용부 기준은 2 ppm(TWA)과 4 ppm(STEL)으로 ACGIH의 기준 보다 높게 적용되고 있으며 트리메틸 아민의 경우에는 ACGIH와 동일하게 TWA 5 ppm과 STEL 15 ppm으로 설정되어 있다. TEDA와 TMHDA의 노출기준은 우리나라도 역시 설정되어 있지 않다(MoEL, 2012).

본 연구에서 보고된 TEDA와 TMHDA 2종의 아민은 공기 중의 농도가 0.5 ppm 미만으로 상당히 낮음에도 불구하고 해당 사업장에서 안질환을 발생시켰다는 특성을 지니고 있다. 이미 언급한 바와 같이 ACGIH와 고용부 노출기준이 설정된 아민류의 기준은 TWA로 1 ppm(TEA)이 가장 낮은 것이었다. 한편 안질환 현상은 주로 기온이 높은 여름철에 주로 일어나서 기온과 상당히 높은 관련성을 지니고 있을 것으로 판단되나(사업장 안전보건 관리자도 하절기

에만 문제가 되었다고 언급함) 여름철 이외에는 측정이 이루어지지 않아서 이에 대한 구체적인 증거를 확보할 수는 없었다. 아울러 국내의 유사한 공정에서 사용되고 있을 것으로 추정되는 아민류 촉매의 종류와 국내 제조 및 사용량에 대한 정보를 충분히 확보하여 제시하지 못한 것도 아쉬운 점으로 남는다.

미국산업위생학회(American Industrial Hygiene Conference and Exposition)에 본 연구결과를 보고하면서 과거에 자동차 공장에서 근무한 경력을 가진 산업위생전문가와 토론을 실시한 결과 미국의 PU-PAD 공정에서도 1960년대에 유사한 건강영향이 발생한 사례가 있었으며 ACGIH가 아민류에 대한 노출기준을 설정하게 된 배경의 하나로 작용하였다고 한다. 우리나라의 자동차 산업이 선진국의 기술을 많이 모방하였을 것으로 추정되므로 오랜 기간이 지나긴 하였지만 국내에서 미국에서와 유사한 사례가 발견된 것은 결코 우연에 의한 것만은 아니었다.

국내의 경우 폴리우레탄 산업과 관련해서는 이미 논의된 바와 같이 직업성 천식과 관련된 것이 거의 대부분으로 아민 촉매에 의한 건강영향에 대한 보고와 연구는 거의 전무하다시피 하다. 하지만 국내 자동차 산업의 호황에 비추어 볼 때 본 보고 사례와 유사한 사업장과 공정이 상당히 있을 것으로 추정되나 안질환에 대한 보고가 있지 않았던 점에 대해서는 증상의 경미성이나 작업 공정의 차이 등에 기인한 것으로 보이며 구체적인 부분에 대해서는 추가적인 연구가 필요할 수도 있다.

본 연구를 통해 밝혀진 아민에 의한 안질환의 사례에서는 아민 촉매 이외에 저농도이기는 하나 알데히드류와 이소시아네이트류가 함께 검출되어서 이들 화합물에 의한 상가작용이나 상승작용의 가능성도 있을 것으로 추정되었으나 이 부분에 대해서는 추가적인 추적조사가 이루어지지 못해 충분히 밝힐 수 없었다는 점도 본 연구의 제한점으로 지적될 수 있다. 혹시라도 유사한 건강장해의 사례가 추후에 보고된다면 본 연구의 경험을 바탕으로 다양한 가설을 검증할 수 있는 기회가 될 수 있을 것으로 판단된다.

V. 결 론

경인지역의 한 공단 내에 있는 폴리우레탄 자동차

좌석 공장의 PU-PAD 공정 근로자들에게서 발생한 안질환과 관련된 문제의 원인을 찾아내고 해결하는 과정을 기술한 본 연구에서 얻어진 결론은 다음과 같다.

1. 5월에서 7월에 이르는 하절기에 PU-PAD 공정에서 발생한 안질환의 원인을 확인하기 위해 실시된 측정 결과 이소시아네이트의 농도는 노출기준의 10% 미만이었으며 건강장해의 발생과 관련성이 낮은 것으로 판단되었다. 해당 질환은 눈에 치명적인 손상을 줄 정도로 심각한 것은 아니었으나 근로자들은 오후의 작업과 자동차 운전 등 개인생활에 상당한 불편을 호소하였다. 해당 공정에 근무하고 있는 거의 모든 근로자들이 이 질환에 이환되었다.

2. 문헌 검색을 통하여 폴리올에 반응성 촉매로 포함되어 있는 아민류가 건강장해의 원인이 될 수 있음을 인지하였으며 현장 관리자를 통해 해당 공정의 원료에서 아민류가 사용되고 있음을 확인하였다. 벌크시료와 패드 용출실험을 실시한 결과 TEDA와 TMHDA의 존재가 확인되었다. 갓 생산된 패드가 들어있는 비닐 자루내 공기로부터 채취된 아민의 농도는 작업장 공기 중의 농도보다 아주 높아서 PU-PAD가 공기 중으로 아민을 방출시키고 있음이 입증되었다.

3. 본 조사를 통해 TEDA와 TMHDA의 공기 중 농도는 최대 0.5 ppm을 초과하지는 않는 것으로 판명되어 해당 아민 화합물에 의해서는 1 ppm 이하에서도 근로자가 안질환에 이환될 수 있을 것으로 판단되었다.

4. 원료물질에 대한 대체를 통해 비반응성 아민을 반응성 아민으로 교체한 결과 공기 중 아민의 농도는 70% 정도 감소하여 0.1 ppm 미만을 기록하였다. 해당 농도에서는 안질환자의 수가 급격히 감소하여 개선효과가 입증되었다.

5. 아민화합물 이외에 눈에 자극성을 지닌 것으로 알려진 알데히드류가 공기 중에서 발견되었다. 비록 노출기준에 훨씬 미치지 못하는 농도였으나 어느 정도 안질환에 영향을 준 것으로 판단된다. 원료로 사용된 이소시아네이트류도 점막과 피부자극성을 지닌 것으로 알려져 있으므로 아민류, 알데히드류 및 이소시아네이트류가 상가 또는 상승작용을 일으켜 해당 건강장해를 야기시켰을 가능성을 배제할 수 없었다.

6. 해당 사업장에서는 전체환기 및 국소배기를 통해 문제를 해결하고자 하였으나 수천만원의 투자비용에도 불구하고 근로자의 안질환 증상 호소는 줄어들지 않고 있었다. 저농도에서 건강장해를 일으키는 화학물질이 작업장에 존재하는 경우에는 산업환기에 의한 대책이 한계가 있을 수 있다는 점이 본 연구를 통해 지적될 수 있으며 많은 노력이 수반되기는 하였지만 원료의 대체는 가장 근본적인 수단으로서 훌륭한 근로자 보호수단이 될 수 있음을 입증하였다.

작업환경의 개선에서 물질의 대체는 직업위생 분야에서 가장 우선적으로 고려되어야 할 사안으로 널리 회자되고 있으나 또 다른 위해의 가능성이나 생산되는 최종제품의 품질을 손상시키지 않아야 하므로 많은 노력과 시간을 필요로 한다는 점을 본 연구를 통해 확인할 수 있었으며, 이러한 목표를 달성하기 위해서는 안전보건전문가 뿐만 아니라 수혜의 직접 당사자인 사업장과 원료 물질과 관련된 기업이나 함께 노력을 기울여야만 성공할 수 있다는 교훈을 얻게 되었다.

References

Åkesson B, Floren I, Skerfving S. Visual disturbances after experimental human exposure to triethylamine. *Brit J Ind Med* 1985;42:848-850.

Åkesson B, Bengtsson M, Floren I. Visual disturbances after industrial triethylamine exposure. *Int Arch Occup Health* 1986;57:297-302.

American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH). Documentations for TLVs and BEIs-Methylene bisphenyl isocyanate. ACGIH 2001a.

American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH). Documentations for TLVs and BEIs-Toluene-2,4,-diisocyanate. ACGIH 2001b.

American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH). Documentations for TLVs and BEIs-Trimethyl amine. ACGIH 2001c.

American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH). Threshold limit values for chemical substance and physical agents & biological exposure indices. 2014

Amour AJ. The toxicity of solvents. *Manuf Chem Manur Pert* 1949;20:540-544

Belin L, Wass U, Audunsson G, Mathiasson L. Amines:

Possible causative agents in the development of bronchial hyperreactivity in workers manufacturing polyurethanes from isocyanates. *Brit J Ind Med* 1983;40:251-257

Brieger H, Hodes WA. Toxic effects of exposure to vapors of aliphatic amines. *Arch Ind Hyg Occup Med* 1951;3:287-291

Bonauto DK, Sumner AD, Curwick CC, Whittaker SG, Lofgren DJ. Work-related asthma in the spray-on truck bed lining industry. *J Occup Environ Med* 2005;47:514-517

Dernehl CU. Health hazards associated with polyurethane foams. *J Occup Med* 1966;8:59-62

Goldberg ME, Johnson HE. Autonomic ganglion activity and acute toxicologic effects of N,N,N',N'-tetramethyl-1, 3-butanediamine and triethylenediamine, two form catalyst amines. *Toxicol App Pharmacol* 1962;4: 522-545

International Labor Office(ILO). Encyclopaedia of occupational health and safety, 4th Eds. Vol. 4. ILO, 1998;104.80-104.93

Jang JK. Evaluation of the possession of measurement and analytical instruments among domestic work environment monitoring service providers (II). *J of Korean Soc Occup Environ Hyg* 2014;24(2):182-192

Jeong JY. Analysis of korean quality control program for work environment monitoring. Program book of international conference for 10th anniversary of quality control program for work environment monitoring. Occupational Safety and Health Research Institutes, KOSHA. 2001

Kim EA. Occupational asthma induced by isocyanates. *Occup Health* 2010; 271:5-9

Luckenbach M, Kieler R. Toxic corneal epithelial edema from exposure to high atmospheric concentration of toluene diisocyanates. *Am J Ophthal* 1980;90: 682-686

Mellerio J, Weale RA. Hazy vision in amine plant operatives. *Brit J Ind Med* 1966;23:153-154

Mastromatteo E. Recent occupational health experiences in Ontario. *J Occup Med* 1965;7:502-511.

Ministry of Employment and Labor(MoEL). Occupational exposure limits for chemical and physical agents, MoEL Notification No. 2012-31. 2012

Ministry of Employment and Labor(MoEL). Occupational Safety and Health Act, Act No. 10968. 2014

National Institute for Occupational Safety and Health. Preventing vision disturbances and acute physical distress due to dimethylethylamine exposure. DHHS (NIOSH) Publication No. 88-103. Cincinnati, OH,

- 1988
- National Institute for Occupational Safety and Health. Health hazard evaluation(HHE) at the Johnson Controls automobile seat production facility in Greenfield, Ohio. HETA 90-0277-2487, Cincinnati, OH, 1995
- National Institute for Occupational Safety and Health. NIOSH Manual of Analytical Methods, Aliphatic aldehydes, NMAM 2018. 1994a
- National Institute for Occupational Safety and Health. NIOSH Manual of Analytical Methods, Aliphatic amines. NMAM 2010. 1994b
- National Institute for Occupational Safety and Health. NIOSH Manual of Analytical Methods, Aminoethanol compounds I, NMAM 2007. 1994c
- National Institute for Occupational Safety and Health. NIOSH Manual of Analytical Methods, monomeric isocyanates, NMAM 5521. 1994d
- Potts AM, Rouse EF, Eiferman RA, Au PC. An unusual type of keratopathy observed in polyurethane workers and its reproduction in experimental animals. *Am J Ind Med* 1986;9:203-213
- Savit LE. Contact dermatitis encountered in the production of epoxy resins. *Arch Derm Syph* 1955; 71:212-213
- Smith DB, Henderson R. TDI vapor concentrations (Letter to the editor). *J Occup Med* 1975;17: 413-414
- Watrous RM, Schulz HN. Cyclohexylamine, toxicity effects in industrial use. *Ind Med Surg* 1950;19: 317-320