

폴리우레탄 코팅장갑내의 DMF 함량 및 피부노출에 대한 평가

박해동* · 노지원

한국산업안전보건공단 산업안전보건연구원

Concentrations of N,N-dimethylformamide in Polyurethane Gloves and Risk Assessment for Dermal Exposures

Hae Dong Park* · Jiwon Ro

Occupational Safety and Health Research Institute, KOSHA

ABSTRACT

Objectives: The purpose of this study is to analyze the content of N,N-dimethylformamide(DMF) in polyurethane coated gloves(PU-gloves) and to assess the dermal exposure generated by wearing them.

Methods: We analyzed the concentrations of DMF in 12 gloves by EN16778 standard. The samples cut into pieces of about 10 by 10 mm and extracted with methanol in flask in an ultrasonic bath at 70°C. An aliquot of the extract is analyzed with GC-MS. The dose of dermal exposure was calculated by ECETOC TRA consumer 3.1 and compared with derived no effect level(DNEL) for systemic effects due to long term exposure by workers. The extracted amount of DMF by saline solution was compared with that by EN16778 standard.

Results: The mean concentration of DMF in PU-gloves was 1,377 mg/kg(range 13~3,948 mg/kg). The concentration of DMF showed significantly differences by packing type, manufacturer, and price($p<0.05$). The dose of dermal exposure was 0.0007~0.572 mg/kg body weight/day when the DMF content was 10~4,000 mg/kg. The DMF extracted by saline solution was around 11% for 8 hours.

Conclusions: The risk of dermal exposure due to the residual DMF in the PU-gloves was not significant. But, the limit of 1,000 mg/kg in PU-gloves can be recommended for international standard and trading systems.

Key words: N,N-dimethylformamide, DMF, polyurethane, glove, derived no effect level

I. 서 론


생활환경 또는 작업장에서 안전장갑이라는 이름으로 불리며 다양한 코팅장갑들이 사용되고 있다. 작업장에서 장갑착용이 작업능력에 미치는 영향 등에 대해서는 과거 연구들에서 수행된 바 있다(Jung & Koo, 2006; Wang et al., 1987; Weidman, 1970). ‘보호구 안전 인증 고시’에서는 화학물질용 안전장갑을 정의하며 화학물질로부터 손을 보호하기 위한 장갑에 대한 성능기준과 시험방법을 제시하고 있다(MoEL, 2020a). 고시에서 정의한 화학물질용 안전장갑은 장갑에 사용되는


재료와 부품이 착용자에게 해로운 영향을 주지 않아야 한다고 규정하고 있다. 코팅장갑은 일반 생활환경에서도 사용되므로 ‘전기용품 및 생활용품 안전관리법’에서 관련 규정을 살펴보면, 섬유제품 중 장갑은 바지, 치마, 셔츠 등과 함께 중의류에 속한다. 중의류에 대한 유해물질 안전기준은 폼알데하이드(75 mg/kg 이하), 아릴아민(30 mg/kg 이하), 유기주석화합물(1.0 mg/kg 이하), 디메틸푸마레이트(0.1 mg/kg 이하), pH(4.0~7.5), 니켈 용출량(0.5 $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{week}$ 이하)에 대해서 규정되어 있고, 방염제 금지물질을 두고 있다(MoTIE, 2020).

폴리우레탄 코팅장갑 제조에 용매로 사용되는 디메틸

*Corresponding author: Hae Dong Park, Tel: 052-703-0885, E-mail: workenv@kosha.or.kr
400 Jongga-ro, Jung-gu, Ulsan

Received: February 17, 2022, Revised: April 1, 2022, Accepted: May 20, 2022

 Hae Dong Park <https://orcid.org/0000-0002-3497-0369>

 Jiwon Ro <https://orcid.org/0000-0002-5946-0429>

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.

포름아미드(DMF, N,N-Dimethylformamide)는 간독성 및 생식독성물질이며, 산업안전보건법에서 특별관리대상물질로 지정되어 관리되고 있다. 또한 작업환경측정대상이며 8시간 시간가중평균 노출기준 10 ppm이 설정되어 있으며(MoEL, 2020b), 미국 산업위생전문가 협회는 8시간 시간가중평균 노출기준을 5 ppm으로 적용하고 있다(ACGIH, 2018).

유럽화학물질청(ECHA, European chemicals agency)은 DMF를 위해우려물질(SVHC, substance of very high concern)로 지정하고 있으며, 2023년 12월까지 0.3% 이상 함유한 물질의 사용을 제한하고 대체할 것을 제안하고 있다. 또한 작업자의 경우 인체 노출무영향농도(DNEL, Derived no effect level)는 호흡을 통한 장기노출에서 6 mg/m³이며, 피부노출을 통한 장기노출에 대한 기준은 1.1 mg/kg body weight/day로 제시하고 있다. 일반 인구에 대해서는 호흡을 통한 장기노출에 대한 기준은 1.1 mg/m³, 섭취에 의한 장기노출기준은 160 µg/kg body weight/day를 제시하고 있다(ECHA, 2019).

2017년 폴리우레탄 코팅장갑에서 DMF의 잔존량에 대해 노동조합에서 조사결과를 발표하면서 사회적으로 이슈가 되었다(DailyLaborNews, 2018). 폴리우레탄 코팅장갑은 고용노동부 고시의 화학물질용 안전장갑에 해당하지 않으며, 산업부의 생활용품 중 섬유제품에 해당할 수 있으나, 여기에서도 DMF의 함량에 대한 규정은 없었다. 또한 노출기준은 작업환경에서 적용할 수

있는 기준이며, 작업에 사용되는 장갑에 함유되어 있는 DMF에 대하여 직접적으로 적용할 수 없었다. 산업안전보건연구원은 DMF의 함량 및 인체영향에 대하여 조사하였고, 고용노동부는 조사결과 인체영향 가능성은 낮으나 유해물질이므로 위험성을 노동자에게 공지하고, 노동자가 장갑을 선택적으로 사용할 수 있도록 사업장에 권고하였다.

본 자료는 위의 조사과정에서 평가된 결과 및 현황을 기술하고자 하며, 피부노출에 대한 무영향도출농도의 평가결과를 제시하고자 한다. 이를 통하여 폴리우레탄 코팅장갑의 사용에 의한 위해성을 평가할 수 있고, 현장에서 장갑의 사용여부 또는 종류를 선정하거나 제조사에서 DMF 함량을 관리하는 기준을 수립하는데 기여할 것으로 생각된다.

II. 연구 대상 및 방법

1. 평가대상

시중에 유통되고 있는 폴리우레탄 코팅장갑을 실험소 모품 공급업체를 통하여 구매하거나(11종), 생산업체를 통하여 공급받았다(1종, B). 모든 장갑은 손바닥과 손가락의 앞 및 뒤 일부분이 코팅되었으며, 손등과 손가락 뒤 일부는 코팅되지 않은 형태다. 시료의 입고는 2017년 3월에 이루어 졌으며, 주요 실험은 입고 후 20일 이내에 이루어졌다. 장갑의 포장은 대부분 10쌍씩 비닐포장(C, D, E, F, H, I, J, K)되어 있었으나, 개별

Table 1. Sample list

Sample	Manufacturer	Color of glove	Color of coated material	Packing type	Price (won/pair)	Size	Weight (g/pair)
A	a	Gray	Gray	1 pair/vinyl pack	1,000	M	23.0±0.49
B	a	Gray	Gray	1 pair/tied	-	M	23.9±0.21
C	b	Orange	Gray	10 pair/vinyl pack	650	M	24.6±0.46
D	b	Yellow	Gray	10 pair/vinyl pack	650	M	22.2±1.18
E	c	White	White	10 pair/vinyl pack	600	M	22.0±0.49
F	d	White	White	10 pair/vinyl pack	3,000	M	22.0±1.20
G	e	White	White	1 pair/vinyl pack & 10 pair/vinyl pack	8,000	M	42.2±0.14
H	f	White	White	10 pair/vinyl pack	650	M	22.4±0.11
I	g	White	White	10 pair/vinyl pack	700	M	24.0±0.40
J	h	White	White	10 pair/vinyl pack	600	M	24.1±0.05
K	h	Gray	Gray	10 pair/vinyl pack	700	M	24.8±0.10
L	a	Blue	Gray	1 pair/tied	3,500	M	13.1±0.43

비닐포장(A), 비닐포장 없이 묶음처리(B, L) 또는 2중 비닐포장(G)되어 있었다. 장갑의 크기는 중간크기로 통일하였고, 제품별로 최소 판매단위에 차이가 있었으며, 단가는 실구매 가격을 기준으로 하였다(〈표 1〉 참조).

2. DMF 함유량 분석

장갑에 함유된 DMF의 양은 유럽 표준규격(EN 16778)에 따라 실험하였으며, 주요 과정은 다음과 같았다(CEN. 2016). 수거된 시료는 비닐백에 넣고 밀봉한 후 냉장(3℃) 보관하였으며, 실험하기 24±1시간 전에 꺼내어 상온(약 23℃)에 두었다. 장갑에서 〈그림 1〉과 같이 중지 부분을 포함하여 음영부분(d : 30±5 mm)을 잘라내며, 잘라낸 조각은 다시 약 10×10 mm가 되도록 잘랐다. 잘라낸 조각들의 전체 무게를 측정하고, 250 mL 삼각플라스크에 시료를 넣었다. 시료 1 g당 10 mL의 추출용액을 넣은 후 마개를 막고, 70℃의 수조에 넣어 30분간 초음파처리를 하였다. 실온에서 시료

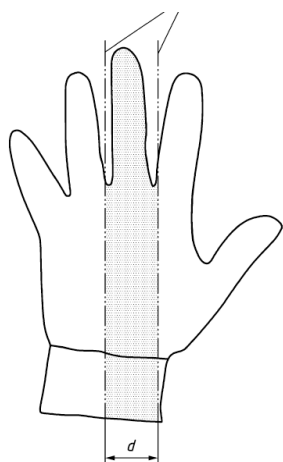


Figure 1. Cutting of the test piece (BS EN 16778)

Table 2. Analytical conditions for dimethylformamide

Gas chromatograph (Agilent 7890)	Injector	240℃, splitless, 1 µL injection
	Column	DB-FFAP (60 m × 250 µm × 0.25 µm)
	Oven	60℃ (2 min) – 20℃/min – 250℃ (2 min)
	Transfer line	240℃
Mass selective detector (Agilent 5973N)	Ionization	EI
	Mode	SIM and SCAN
	Scan Range	40~200 m/z
	SIM ions	DMF : 73 DMF-d7 : 80

를 식힌 다음 0.45 µm PTFE 필터로 여과하여 2 mL 바이알에 담고, 가스크로마토그래프/질량분석기로 분석하였다. 추출용액은 내부표준물질(Dimethylformamide-d7, CAS No. 4472-41-7, SKU 189979, Sigma-aldrich)을 20 mg/L 함유한 메탄올이었고, DMF 농도는 내부표준물질로 보정하여 산출하였다. 주요 분석조건은 〈표 2〉와 같았다.

3. 피부노출에 의한 인체영향 분석

유럽화학물질청은 DMF에 대해서 노동자의 피부노출에 의한 전신 노출무영향농도를 1.1 mg/kg body weight/day로 제시하고 있다(ECHA. 2019). DMF를 함유한 장갑 착용에 따른 인체영향을 추정하기 위하여, 피부노출량을 계산하여 이를 DNEL과 비교하였다. 피부노출량은 ECETOC TRA consumer tool 3.1(European centre for ecotoxicology and toxicology of chemicals, 2014, 이하 TRA 3.1)을 사용하여 산출하였다. TRA 3.1에 적용하기 위하여 품목은 장갑과 가장 유사한 직물및의류(Fabrics, textiles and appael)로 구분하고, 세부품목은 의류/타월(clothing(all kind of materials), towel)로 분류하였다. 피부노출량의 계산식은 아래와 같았다.

$$ED = \frac{PI \times CA \times TF \times FQ \times TL \times D \times 1000}{BW}$$

ED : 피부노출량(mg/kg body weight/day), PI : product ingredient(장갑의 DMF 함량(g/g)), CA : contact area(cm²), TF : transfer factor, FQ : frequency of use(events/day), TL : thickness of layer(cm), D : density(g/cm³), 1000 : conversion factor(mg/g), BW : body weight

피부노출량 산정을 위한 기본가정 및 기준은 다음과

같다. 먼저, 양손에 착용하는 장갑에 함유된 DMF 총량이 피부에 노출되며, 매일 동일한 수준에 노출되는 것으로 가정하였다. 장갑의 DMF 함량은 10, 1,000 및 4,000 mg/kg을 사용하였다. 10 mg/kg(0.00001 g/g)은 독일 TRGS 401의 기준 및 평가된 최저 농도를 고려한 값이며, 1,000 mg/kg(0.001 g/g)은 유럽연합 화학물질 관리제도에서 정보전달의 의무를 부여하는 기준값을 참조한 값이며, 4,000 mg/kg(0.004 g/g)은 평가된 최대 농도를 고려한 값이다. 접촉면적은 코팅면적을 고려하여 손바닥으로 한정하거나 최대노출을 평가하기 위하여 양손을 적용하였다. 전달계수(TF), 사용빈도(FQ), 밀도(D) 및 체중(BW)은 TRA 3.1의 기본값을 사용하였다.

실제 착용상황에서 용출되는 용량을 평가해 보고자 자체적으로 실험기준을 설정하여 평가하였다. 장갑의 손바닥 부분을 30×30 mm로 자른 후, 동일크기의 면 거즈를 접촉시켰다. 생리식염수(0.9% 염화나트륨) 1.5 mL를 거즈에 주입하고, 8 kg의 중량물을 이용하여 압력을 가해(0.11 kg/cm²) 후, 2~8시간 동안 두었다. 이후에 거즈를 대상으로 유럽 표준규격에 따라 추출한 후 분석하였으며, 기준값과 비교하였다. 이때 기준값은 유럽표준규격에 따라서 대상 장갑을 메탄올로 추출한 값으로 하였다.

5. 통계분석

통계 분석은 SPSS 18.0(IBM SPSS Inc. USA)을 사

용하였으며, 유의수준 0.05를 적용하였다. 제품별 DMF 함량, 코팅물질의 색깔 및 제조사별 평균비교는 일원배치분산분석(ANOVA)과 사후분석(Duncan)을 실시하였다. 장갑의 색깔 및 포장방법의 그룹별 평균비교를 위하여 비모수검정(Kruskal-Wallis 검정)을 실시하였으며, DMF의 농도와 시료의 양 및 가격간의 관계는 피어슨 상관분석을 하였다.

III. 결 과

1. 폴리우레탄 장갑내의 DMF 함유량

각 제품별 DMF의 함량은 <표 3>과 같았다. 잘라낸 시료의 무게는 평균 1.81~5.11 g이었으며, DMF의 함량은 평균 13~3,948 mg/kg으로 평가되었다. DMF 함량의 변이계수는 대부분 10% 미만이었으나, 2개 시료(B, F)에서는 30% 이상으로 평가되었다. 제품별 시료의 무게는 일원배치분산분석에서 통계적으로 유의한 차이가 있었으며(p<0.001), 사후분석에서 G제품은 다른 제품보다 무거웠으며, L제품은 가벼웠다. 또한 DMF 함량은 제품별로 유의한 차이가 있었으며(p<0.001), 사후분석결과 FGLB < H < EKC < D < I < J < A 순으로 높았다.

DMF 함량은 장갑의 색깔별로는 유의한 차이가 없었으며(p=0.099), 코팅물질의 색깔별로도 유의한 차이가 없었다(p=0.496). 포장방법에 따라서는 유의한 차이가

Table 3. Concentrations of DMF in gloves

Sample	n	Weight of test samples (g) (AM* ± SD**)	Concentrations of DMF (mg/kg)		
			AM ± SD	CV†(%)	
A	4	2.83 ± 0.08	3,948 ± 211	(5.4)	
B	4	2.67 ± 0.08	157 ± 53	(34.0)	
C	4	2.80 ± 0.15	1,425 ± 108	(7.6)	
D	4	2.49 ± 0.16	1,740 ± 54	(3.1)	
E	4	2.37 ± 0.12	1,163 ± 121	(10.4)	
F	4	2.56 ± 0.19	13 ± 4	(30.5)	
G	4	5.11 ± 0.23	24 ± 2	(9.4)	
H	4	2.53 ± 0.24	868 ± 33	(3.8)	
I	4	2.51 ± 0.03	2,500 ± 382	(15.3)	
J	4	2.64 ± 0.12	2,962 ± 242	(8.2)	
K	4	2.92 ± 0.20	1,339 ± 95	(7.1)	
L	3	1.81 ± 0.05	51 ± 1	(2.7)	
Total	47	2.79 ± 0.77	1,377 ± 1,221	(88.7)	

*AM : Arithmetic mean, **SD : Standard deviation, †CV : Coefficient of variation

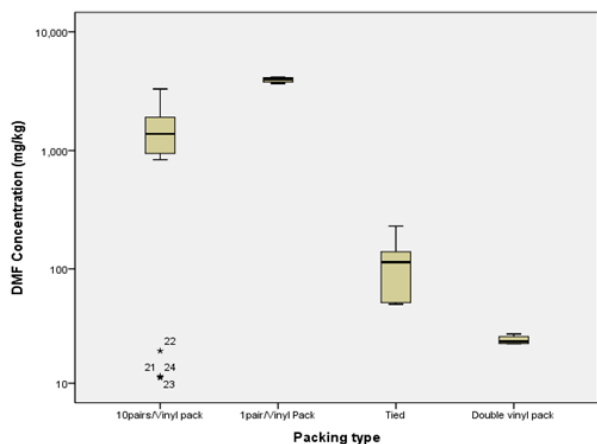


Figure 2. Concentrations of DMF by packing type

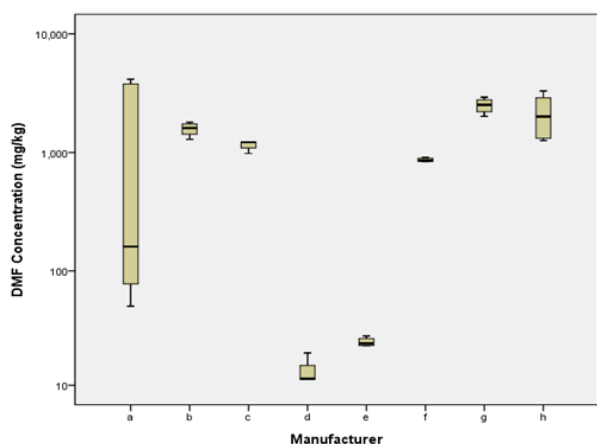


Figure 3. Concentrations of DMF by manufacturers

있었으며($p < 0.001$), 이중포장(24 mg/kg)과 묶음포장(111 mg/kg)이 가장 낮았고, 10켄레씩 비닐포장(1,501 mg/kg), 1켄레씩 비닐포장(A, 3,948 mg/kg)의 순으로 높았다. 10켄레씩 비닐포장된 제품 중 1종의 DMF 함량

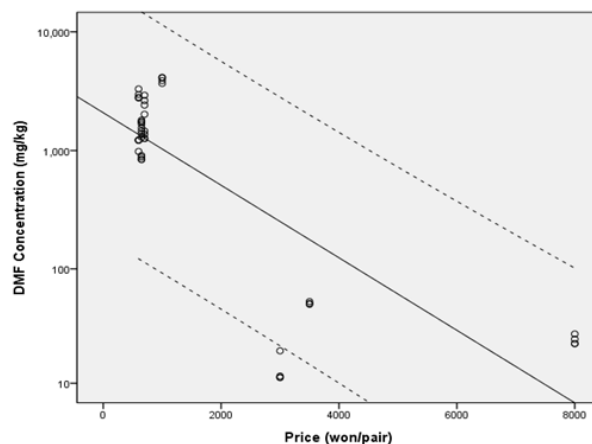


Figure 4. DMF concentrations by prices (dot line : 95% confidence range)

은 다른 값들에 비해서 낮은 이상값으로 나타났다(그림 2). 제조사별 장갑 내의 DMF 함량은 유의한 차이가 있었으며($p = 0.007$), d와 e 제조사의 제품이 유의하게 낮았고, g 제조사의 제품은 유의하게 높았다(그림 3) 참조).

장갑내 DMF 함량과 실험에 사용된 시료의 양과는 상관관계가 없는 것으로 평가되었으나($p = 0.210$), 장갑내 DMF 함량과 제품의 가격은 유의한 음의 상관성이 있었으며($p < 0.001$), 상관계수는 -0.573 이었다(그림 4) 참조). 또한, 단가 1,000원 이하인 장갑들에 비해서, 단가 1,000원 초과 장갑들은 더 낮은 DMF 함량을 보였다.

2. 피부노출에 의한 인체영향 평가

피부노출에 의한 전신 DNEL과 비교하기 위하여 장갑의 착용에 따른 피부노출량을 계산하였다. 접촉면적을 양손의 손바닥으로 한정하면($CA = 428.8$), 장갑내 DMF의 함량(PI)에 따라 피부노출량(ED)은 $0.0007 \sim$

Table 4. Dermal exposure levels (Unit : mg/kg body weight/day)

PI	CA	TF	FQ	TL	D	BW	ED	DNEL
0.00001		1	1	0.01	1	60	0.0007	
0.0010	428.8	1	1	0.01	1	60	0.071	
0.0040		1	1	0.01	1	60	0.286	
0.00001		1	1	0.01	1	60	0.0014	1.1
0.0010	857.5	1	1	0.01	1	60	0.143	
0.0040		1	1	0.01	1	60	0.572	

ED : dose of dermal exposure(mg/kg body weight/day), PI : product ingredient(g/g), CA : contact area(cm^2), TF : transfer factor, FQ : frequency of use(events/day), TL : thickness of layer(cm), D : density(g/cm^3), 1000 : conversion factor(mg/g), BW : body weight, DNEL : derived no effect level for systemic effects by long term exposure to workers

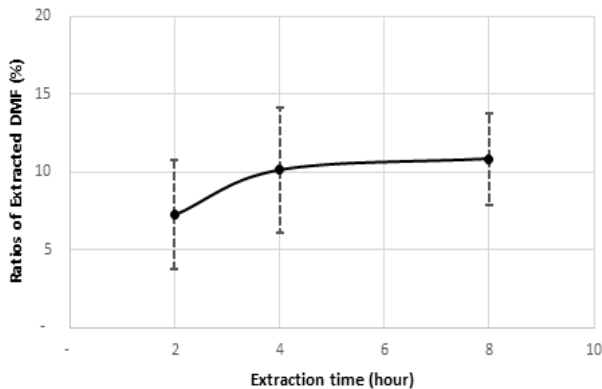


Figure 5. Ratios of saline extraction to the content of DMF (95% confidence range)

0.286 mg/kg body weight/day로 계산되었다. 장갑내 DMF의 함량이 10 mg/kg(PI 0.00001 g/g)인 경우 DNEL 1.1 mg/kg body weight/day의 0.06% 수준이었고, 4,000 mg/kg(PI 0.004 g/g)인 경우, 피부노출량은 DNEL의 26% 수준으로 나타났다. 코팅장갑의 코팅부위는 손바닥과 손가락부분이며, 손등과 손가락의 뒷부분 일부는 코팅이 되어있지 않았다. 그러나, 최대 노출가능량을 추정하기 위하여 TRA 3.1 프로그램에서 양손전체를 접촉면적으로 선택하였으며, 이때 피부노출량은 0.014~0.572 mg/kg body weight/day으로 계산되었다. 이는 DNEL의 0.13~52% 수준이었다(표 4) 참조).

장갑의 착용상황을 고려하여 생리식염수로 적신 거즈로 용출하여 분석한 결과를 유럽규격에 따라 추출된 양(기준, 100%)과 비교하였다. 2시간 동안 거즈를 맞대었을 때, 장갑내의 DMF 중 7.3%가 거즈로 용출되었다. 용출시간을 4시간(10.1%) 및 8시간(10.8%)으로 증가하였을 때 DMF의 용출량은 증가하였다(그림 5) 참조).

IV. 고 찰

독일의 기술자료(TRGS 401)는 폴리우레탄 코팅장갑의 DMF 함량기준이 10 mg/kg이며, 공기 중으로 방출되지 않아야 한다고 규정하고 있다(BAuA, 2011). 유럽연합의 화학물질 분류표시 제도(REACH)에서 제품내의 DMF 함량기준으로 0.1%(=1,000 mg/kg)를 제시하고 있으나, 이는 제품 내에서 함량을 기준 이하로 유지하라는 것은 아니며, DMF의 함량이 1,000 mg/kg 이상이고 연간 생산 또는 수입량이 1톤을 초과하는 경우 유럽

화학물질청에 신고를 의무화하고 있다. 또한, 생산 또는 수입량이 1톤 미만이고 DMF 함량이 1,000 mg/kg 이상인 경우에는 정보전달 의무를 부여하고 있다. 그러나, 국내 및 다른 외국에서는 국가차원의 기준은 없는 것으로 알려져 있으며, 폴리우레탄 제품을 생산하는 스포츠용품 제조업체 일부는 자체적인 기준으로 1,000 mg/kg 이하의 값을 지정하여 관리하고 있다(Park et al., 2017).

본 연구는 시중에서 유통되고 있는 제품을 수거하여 분석한 결과이다. 전국금속노동조합이 조사하여 발표한 폴리우레탄 코팅장갑내의 DMF 함량은 최대 884 mg/kg이었다(Metalunion, 2017). 국내 폴리우레탄 함유제품을 수거분석한 결과 평균적인 DMF 함량은 유아용 신발 38 mg/kg, 어린이용 가방 119 mg/kg, 어린이용 바닥매트 396 mg/kg, 안전장갑 826 mg/kg 수준이었으며, 1,000 mg/kg을 초과하는 안전장갑은 33%였다(Park et al., 2017). 본 연구에서 평가된 제품의 DMF 평균함량(1,377 mg/kg) 및 1,000 mg/kg 초과율(58%)은 다른 자료에 비해서 높았다.

DMF는 피부흡수를 통한 독성영향이 상당히 중요한 것으로 알려짐으로써, 공기 중 노출기준을 설정할 때 이러한 부분이 고려되었으며, “피부” 표기를 하고 있다(ACGIH 2018). DMF의 피부흡수와 관련하여 공기 중 증기의 흡수(Miyauchi 2001) 및 피부흡수가 생물학적 지표에 미치는 영향 등에 대한 연구가 있었다(Chang, 2004; Chang, 2005). 또한, 한쪽 손을 액상 DMF에 담그는 실험을 통한 피부흡수율은 9.4 mg/cm²/h로 보고되었다(Mraz 1992). DMF의 농도에 따른 피부투과속도를 연구한 결과, 100% DMF는 0.872 mg/cm²/h, 50% DMF는 0.126 mg/cm²/h, 10% DMF는 0.015 mg/cm²/h으로 나타났다(Wang 2009). 두 연구에서 원액에 노출되는 경우 피부흡수율은 약 10배 차이를 보였다. 장갑내에 존재하는 DMF의 피부흡수율에 대한 연구결과는 확인되지 않았으며, 위의 다른 연구들과는 피부흡수율이 다를 것이므로 이에 대한 연구가 필요할 것으로 생각된다.

피부노출량은 TRA 3.1을 사용하여 계산하였는데, 이 프로그램은 REACH 가이드에 따른 위험성평가방법이며, 1차적인 스크리닝 목적으로 사용될 수 있고, 소비자 노출에 대한 표준으로 여겨지고 있다(Oltmanns 2015). 동 연구에서 분석된 장갑 내의 DMF 함량을 적용하였으며, 접촉면적은 손바닥 또는 양손으로 구분하여 적용

하였다. DMF의 전달계수는 기본값을 적용하였으며, 이는 장갑내의 농도가 전량 전달된다는 것으로 최대 노출을 가정한 것이다. 사용빈도는 기본값을 사용하였는데, 이는 장갑을 매일 착용하는 것으로 이해하면 된다. 층의 두께는 프로그램의 기본값인 0.01 및 0.001 cm 중에서 최대노출량을 계산하기 위해 0.01 cm를 적용하였다. 밀도와 체중은 기본값을 사용하였다. 통계청에서 제공되는 2017년 남녀성인(19세~64세)의 평균 체중은 남성 73.5 kg, 여성 58.1 kg이었는데, TRA 3.1의 기본값(60 kg)은 여성의 평균체중과 유사하였다(MoCST, 2017). TRA 3.1은 정보가 없는 경우에는 가능한 노출의 최대값이 계산되도록 기본값을 설정하고 있다. 총 16개 품목 및 46개 세부분류 중 가장 유사한 품목(직물 및의류)을 선정하여 적용하였고, 농도와 접촉면적을 제외하고 대부분의 항목은 기본값을 적용하였다. 그러므로, 여기에서 계산된 값들은 최대노출량 수준으로 계산된 것이며, 실제 노출량은 이보다 낮을 가능성이 크다.

유럽화학물질청은 근로자대상 피부장기노출(전신영향) DNEL은 2017년 3.31 mg/kg body weight/day을 적용하고 있었으나, 2019년부터 1.1 mg/kg body weight/day로 약 3배 강화된 기준을 제시하고 있다. 또한, 피부장기노출(국소영향) DNEL은 2017년 446 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 이 적용되었으나, 2019년 자료에서는 삭제되고 없었다(ECHA, 2019). 이와 같이 DNEL은 새롭게 밝혀진 자료들을 취합하여 기준을 재검토하면서 변경 및 강화될 수 있고, 이는 다른 노출기준에서도 동일하다.

생리식염수를 적신 거즈를 이용한 용출방법은 자체적으로 고안한 방법이며 공인된 실험방법은 아니다. 시간의 경과에 따라서 2시간 노출시 7.3% 추출에서 4시간 노출시 10.1%가 추출되어 추출량이 증가하였으나, 8시간 노출시에는 10.8%가 추출되어 추출량의 증가는 크지 않았다. 이는 장갑의 표면 쪽에 위치한 DMF가 빠르게 용출된 후, 코팅층의 내부에 있는 DMF의 용출은 느리게 일어나는 것으로 생각된다. 장갑 내 DMF 농도의 약 11%가 생리식염수에 의해 용출되었으나, 장갑의 착용상태, 온도, 작업에 따른 압착정도, 땀의 분비 등에 따라 실제노출량은 달라질 수 있을 것으로 생각된다. 유럽규격은 고온에서 초음파처리를 하며, 메탄올을 이용하여 추출하므로 장갑내의 DMF 전체를 추출하기 위한 방법이라 생각된다. 반면, 자체실험방법은 생리식염수를 이용하여 상온에서 일정한 압력을 가해 줌으로써 일반환경에서 쉽게 추출될 수 있는 DMF의 양을 분석

하기 위한 것이었다. 자체실험방법은 검증된 바가 없으며, 2종의 시료로만 실험하였으므로 상당히 제한적인 의미를 갖는다.

국내 7개 제조업체에 2017년 유선으로 질의하여 조사한 상황은 다음과 같았다. 폴리우레탄 코팅장갑은 유성(DMF 사용)과 수성(물 사용, DMF 사용하지 않음)으로 제조가 가능하나, 현재까지 국제적으로도 유성공정에서 생산하는 것이 대부분이다. 4개 업체는 폴리우레탄 코팅시 DMF가 반드시 필요한 것으로 알고 있으며, 연구개발 부서가 있는 3개 업체는 수성 폴리우레탄 코팅을 알고 있었다. 3개업체는 각각 과거 제품생산을 시도했다가 중단(1개소), 개발 중(1개소), 수출용으로 일부 생산 중(1개소)인 것으로 답변하여 국내에 유통시키는 제품은 없었다. 제조업체에 따르면, 원료인 수성우레탄의 단가가 유성에 비해서 약 2배 이상이며, 대체재로서 수성공정으로 제조되는(유기화합물 미사용) NBR 코팅장갑이 있으며 가격은 유성 폴리우레탄에 비해서 일반적으로 높다고 응답하였다. 폴리우레탄 코팅장갑을 유성공정으로 생산하더라도, 세척 횟수를 조정하거나 (Park et al, 2017), 메탄올 첨가 및 용액온도를 높이는 방법(Ranasinghe & Silva, 2019)으로 DMF 잔존량을 감소시킬 수 있다. 그러나, 이러한 추가적인 세척 또는 공정은 생산원가와 관련되어 가격경쟁력에 영향을 미치게 될 것이다.

본 연구는 다음과 같은 제한점이 있다. 먼저, 시중에 유통되고 있는 제품을 구매하여 분석함으로써 실제 유통제품의 현황을 판단할 수는 있었으나, 생산일자나 유통과정 중의 보관 상태 등에 대해서는 알 수 없었다. 수거된 제품 중 2종을 냉장상태로 8개월 보관한 후에 재분석한 결과는 처음 분석값의 55~82%의 농도를 보였다(data not shown). 이를 참고하면, 생산 후 경과일자, 보관방법 등에 의해서 상당한 농도변화가 있을 것으로 판단된다. 둘째, 국내 유통 중인 제품 중 긴급히 구매 가능한 제품에 한정되었으며, 실험횟수가 제품별로 3~4회로 제한적이었다. 또한, 단가는 실구매 가격을 적용하였는데, 구매단위나 거래현황 등에 따라서 차이가 있을 수 있다. 셋째, 피부노출평가에서 기본 가정은 매일 노출되는 것으로 가정하였으며, TRA 3.1 프로그램의 기본값들은 최대노출을 가정한 것이다. 실제로는 다공질 내에 존재하는 DMF 전체가 노출되지는 않을 것으로 생각되며, 작업의 종류와 작업환경 등에 따라 차이가 있을 것으로 생각된다.

V. 결 론

시중에서 폴리우레탄 코팅장갑 12종을 수거하여 장갑 내의 DMF 함량을 분석한 결과, 평균 1377 mg/kg (범위: 13-3,948 mg/kg)이었다. ECETOC TRA consumer tool 3.1 프로그램을 이용하여 피부노출량을 평가한 결과, 최대 0.572 mg/kg body weight/day 이었으며 이는 DNEL의 52% 수준이었다. 생리식염수를 적신 거즈로 8시간 용출한 경우, 장갑내 DMF의 약 11%가 용출되었다. 이러한 결과들을 볼 때 코팅장갑의 사용에 따른 인체영향은 크지 않을 것으로 판단된다. 다만, 작업장에서 호흡기나 경구를 통한 노출 또는 추가적인 피부노출이 있는 경우에는 이를 함께 고려하여야 한다. 현재 코팅장갑에서 DMF의 잔존량에 대한 국내기준은 없는데, 동 결과는 안전한 제품의 선정기준과 제조사의 관리기준을 설정하는데 참고가 될 수 있을 것으로 생각한다. 유럽 화학물질관리제도의 정보전달 의무 부과기준 및 일부 기업체에서 관리기준으로 채용하고 있는 1,000 mg/kg을 준용한다면 국제적인 관리수준에 부합하는 기준이 될 것으로 생각된다.

References

- ACGIH(American Conference of Governmental Industrial Hygienists). TLV and BEI Documentation : Dimethylformamide. 2018
- BAuA (Federal Institute for Occupational Safety and Health). TRGS 401 Risks resulting from skin contact - identification, assessment, measures. 2011
- Chang HY, Tsai CY, Lin YQ, Shih TS, Lin YC. Urinary biomarkers of occupational N,N-dimethylformamide (DMF) exposure attributed to the dermal exposure. *Occup Environ Med* 2005;62:151-156 (doi:10.1136/oem.2004.016089)
- Chang HY, Tsai CY, Lin YQ, Shih TS, Lin WC. Total body burden arising from a week's repeated dermal exposure to N,N-dimethylformamide. *Occup Environ Med* 2005;62:151-156 (doi:10.1136/oem.2004.016089)
- CEN (European committee for standardization). EN 16778 Protective gloves - The determination of Dimethylformamide in gloves. 2016
- DailyLaborNews. Recommendation for use of polyurethane coated gloves by MoEL. 2018. Available from: URL: <https://labortoday.co.kr/news/articleView.html?idxno=152254>
- ECHA (European Chemicals Agency). N,N-dimethylformamide toxicological summary. 2019. Available from: URL: <https://echa.europa.eu/registration-dossier/-/registered-dossier/15093/7/1>
- Jung HS, Koo DH. A study of the effects of wearing gloves on grip strength and safety. *J of Korea Safety Management & Science*. 2006;8(4):13-23
- Marz J, Nohova H. Percutaneous absorption of N,N-dimethylformamide in humans. *Int. Archives of Occupational and Environmental Health*. 1992;64:79-83
- Miyauchi H, Tanaka S, Nomiyama T, Seki Y, Imamiya S et al. N,N-dimethylformamide (DMF) vapor absorption through the skin in workers. *J Occup Health* 2011;43:92-94 (doi:10.1539/joh.43.92)
- MoCST (Ministry of Culture, Sports and Tourism). The survey of national physical fitness. 2017. Available from: https://sports.re.kr/front/board/bs/boardList.do?board_seq=48&menu_seq=598
- Metalunion. The results of hazard analysis for PU coated gloves. 2017. Available from: URL: <https://ilabor.org/news/articleView.html?idxno=6385>
- MoEL (Ministry of Employment and Labor). Notice for safety certification of protective equipment. 2020a
- MoEL (Ministry of Employment and Labor). Exposure limits for chemical and physical agents. 2020b
- MoTIE (Ministry of Trade, Industry and Energy). Enforcement rules of the electrical appliances and household appliances safety management act. 2020
- Oltmanns J, Neisel F, Heinemeyer G, Kaiser E, Schneider K. Consumer exposure modelling under REACH : Assessing the defaults. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 2015;72(2):222-230 (doi:10.1016/j.yrtph.2015.04.013)
- Park YG, Ji WH, Han KS, Jee MH. A survey and studies on the residual content of dimethylformamide and its reduction in polyurethane based consumer products. *J Korean Soc Qual Manag*. 2017;45(4):769-780 (doi:10.7469/JKSQM.2017.45.4.769)
- Ranasinghe RMEV, Silva DSM. Increasing DMF leaching efficiency in polyurethane dipped gloves manufacturing process. *International Postgraduate Research Conference*. 2019;p57. Available from: URL: <http://repository.kln.ac.lk/handle/123456789/20955>
- Wang MJ, Bishu R, Rodger S. Grip strength changes

when wearing three types of gloves. Proceedings of Interface 87, Santa Monica, CA, Human factors society. 1987:349-354

Wang SM, Chang HY, Tsai JC, Lin WC, Shih TS et al. Skin penetrating abilities and reservoir effects of neat DM F and DM F/water mixtures. Science of The Total Environment. 2009;407(19):5229-5234. (doi: 10.1016/j.scitotenv.2009.06.035)

Weidman B. Effects of safety gloves on simulated work tasks. Springfield VA : National Technical Information Service. 1970

<저자정보>

박해동(연구위원), 노지원(연구위원)