한국산업보건학회지, 제32권 제4호(2022) ISSN 2384-132X(Print) ISSN 2289-0564(Online)
Journal of Korean Society of Occupational and Environmental Hygiene, 2022: 32(4): 371-380
https://doi.org/10.15269/JKSOEH.2022.32.4.371

Original Article

석유계 UVCB 물질의 산업안전보건법 규제 적용을 위한 일부 휘발성 유기화합물 분석

한정희 · 박나영[1] · 이나루*

안전보건공단 산업안전보건연구원 산업화학연구실, [1]LG 화학 기술연구원

An analysis of Volatile Organic Compounds for the Application of Petroleum-based UVCB Substances to the Occupational Safety and Health Act

Jeong-Hee Han · Na-Young Park[1] · Na-Roo Lee*

Chemical Research Bureau, Occupational Safety and Health Research Institute, Korea Occupational Safety and Health Agency,
[1]LG Chem Research Institute

ABSTRACT

Objectives: To ensure that employers handling petroleum compounds understand whether petroleum-based UVCB (unknown or variable composition, complex reaction products, or biological materials) substances contain hazardous substances and comply with the Occupational Safety and Health Act, petroleum-based UVCB substances were analyzed and the results from samples were compared with MSDS (Material Safety Data Sheet) contents.

Methods: Twenty-one petroleum samples were analyzed using GC-MS (Gas Chromatography-Mass Spectrometry), targeting ten volatile organic compounds regulated by the Occupational Safety and Health Act.

Results: The target chemicals were detected in 13 out of 21 samples. All 13 samples were in the naphtha (low boiling point naphthas (gasolines)) group. There were also naphtha group samples containing 2% benzene. Some naphtha samples used as solvents contained about 1% benzene.

Conclusions: This study shows that naphtha group petroleum substances contain hazardous chemicals in many cases. In particular, if benzene, n-hexane, and toluene with low occupational exposure limits are contained above the limit concentration. Such information should be delivered in the article on MSDS legal regulations.

Key words: GC-MS, hazardous substance, MSDS, petroleum substances, UVCB

I. 서 론

물질안전보건자료(Material Safety Data Sheet, 이하 MSDS)는 화학물질을 안전하게 관리하고 사용하기 위한 정보를 기재한 것이다. 산업안전보건법 제104조(유해인자의 분류기준)와 제110조(물질안전보건자료의 작성 및 제출)에 따라 물질이 근로자에게 건강장해를 일으키는 화학물질(이하 유해물질)이거나 유해물질을 일정 중량비율 이상 함유한다면 반드시 MSDS에 구성성분으로 기재하여야 한다(MoEL, 2021).

문제는 MSDS가 제대로 작성되지 않고 있으며 신뢰도가 낮다는 점이다. 실제로 산업안전보건연구원에서 수행한 MSDS 적정성 평가 사업 결과 MSDS 구성성분의 일치율은 2018년 56.57%, 2019년 58.33%로 매우 미흡한 편이었으며 MSDS에 기재되지 않은 구성성분 또는 영업비밀 적용 제외물질이 검출되거나 유해물질이

*Corresponding author: Na-Roo Lee, Tel: 042-863-0310, E-mail: naroolee@kosha.or.kr
30, 339beon-gil, Expo-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34122
Received: October 12, 2022, Revised: November 22, 2022, Accepted: December 23, 2022

Jeong-Hee Han http://orcid.org/0000-0002-2105-4994 Na-Roo Lee http://orcid.org/0000-0003-1483-6928

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.

한계농도 이상 함유되어 부적정 판정을 받은 경우가 많았다. 또한, 국내 유통되는 MSDS의 67.4%(2014년 기준)가 비공개인 것으로 보고되었는데 구성성분의 명칭과 함유량의 영업비밀 해당 여부를 사업주 스스로 판단하여 작성했기 때문이다(Lee et al., 2014).

MSDS의 올바른 작성 및 정보전달을 위해서는 구성성분을 정확히 알아야 한다. 정확한 성분을 알아야 물질을 명명하고 식별하며, GHS(Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals, 화학물질의 분류·표지에 관한 세계조화시스템) 건강유해성을 분류하고 규제를 이행할 수 있게 된다. 이러한 물질의 식별을 위해서 우선 화학물질의 유형을 확인하는 것이 필요하다. 유럽화학물질청(European Chemical Agency, ECHA)은 물질(substance)을 자연상태 또는 제조공정의 결과물인 화학원소 및 그 화합물로서 물질의 유형을 구성성분의 조성을 기준으로 단일성분물질(mono-constituent substances)과 다성분물질(multi-constituent substances), UVCB 물질로 구분하고 있다. 단일성분물질은 하나의 주성분이 물질의 80% 이상으로 구성되며, 불순물은 20% 미만이며 다성분물질은 여러 개의 주성분이 10~80%로 구성되며, 불순물은 10% 미만이다. 반면 UVCB 물질은 화학구조 등 화학적으로 정확한 식별이 어렵거나, 분리가 어려운 여러 성분이 섞여있는 화학적/생물학적 물질, 가변적 조성물질, 복합체 반응 생성물 등으로 여러 가지 미지의 성분 등이 100%로 구성된다. 혼합물은 두 개 이상의 물질이 혼합된 형태로 규정에서는 물질이 아닌 것으로 간주하고 있다(ECHA, 2017). 국내는 환경부가 ECHA와 유사하게 단일성분물질, 다성분물질, UVCB 물질로 구분하고 있으나, 혼합물을 포함하고 있으며, 고용노동부에서는 단순히 물질을 화학물질과 혼합물로만 구분하고 있다(MoE, 2020; MoEL, 2021).

석유계 물질은 원유를 증류 및 전환 등의 공정을 통해 정제하여 제조한 것으로 대부분 UVCB 물질이다. 석유계 물질은 탄소수와 끓는점이 유사한 물질이 다수 혼합되어 있으므로 모든 구성 성분을 일일이 규명하기 어려우며 법적 유해물질을 함유하고 있더라도 MSDS에 기재되지 않을 수 있다. 심지어 고도로 정제된 단일성분물질과 정제 및 혼합된 다성분물질의 경우에도 UVCB 물질로부터 유래한 것이기 때문에 유해물질이 남아있을 수 있으나 MSDS에 반영되지 않을 수 있다. 또한, 석유 및 석유 제품의 화학적 조성은 복잡하여서 시료 분석에 사용되는 포괄적인 방법 및 기술 목록에서 가장 적절한 분석방법을 선택해야 한다(Clark et al., 2013).

환경부 화학물질 통계조사에 따르면 국내 화학물질의 유통량은 2016년 55,859만 톤과 비교하면 2018년 63,819만 톤으로 14.2% 증가하였으며 물질 수는 16,874종에서 29,499종으로 74.8% 증가하였다. 이 중 석유계 제품은 절반 정도를 차지하고 있다. 2019년 톡스프리(Toxfree)의 MSDS 정보 데이터베이스를 활용하여 15,301개 화학제품의 성분 정보를 분석한 결과 석유계 UVCB 물질을 함유한 제품이 4,421종으로 29% 정도 차지하고 있었으며 일반적으로 단일성분이 아닌 여러 가지 성분들을 함유하고 있었다(Yoon et al., 2019).

복잡하고 다양한 석유계 물질의 분류와 관리를 위하여 유럽에서는 석유정제회사 컨소시엄인 CONCAWE를 구성하여 화학물질관리제도(Registration, Evaluation,

Table 1. Classification of petroleum substance in ECHA

No.	Category	No.	Category
1	Low boiling point naphthas (Gasolines)	11	Other lubricant base oils
2	Kerosines	12	Untreated distillate aromatic extracts
3	MK1 diesel fuel	13	Treated distillate aromatic extracted
4	Straight-run gas oils	14	Residual aromatic extracts
5	Cracked gas oils	15	Slack wax
6	Vacuum gas oils, hydrocracked gas oils & distillate fuels	16	Paraffin and hydrocarbon waxes
7	Other gas oils	17	Foot oils
8	Heavy fuel oil components	18	Petrolatum
9	Unrefined/acid treated oils	19	Bitumen
10	Highly refined base oils	20	Oxidised asphalt

Table 2. Regulatory petroleum UVCB substances on Occupational Safety and Health Act

Petroleum UVCB substances (CAS No.)	Requirement management	Working environment measurement	Special health examination
VM&P Naphtha (8032-32-4)	○	-	-
Stoddard solvent (8052-41-3)	○	○	○
Gasoline (8006-61-9)	-	-	○
Coal tar pitch (65996-93-2) volatiles	-	○	○
Coal tar (8007-45-2)	-	-	○
Turpentine oil (8006-64-2)	-	-	○
Metal working fluids, mineral oil mist	-	○	○

Authorization and Restriction of Chemical, REACH) 이행을 지원하기 위하여 석유계 물질 189종을 분석하여 끓는점 범위, 탄소수 범위, 탄화수소 유형, 점도, 발암성지표, 식별정보 등에 따라 20개의 범주로 분류하고 있다(CONCAWE, 2014; CONCAWE, 2020; Kwon et al., 2020)(Table 1).

미국도 환경청(Environmental Protection Agency, EPA)에서 ECHA와 유사한 접근 방식을 따라 독성물질 관리법(Toxicological Substance Control Act, TSCA)에서 UVCB 물질 여부를 쉽게 확인할 수 있게 제공하고 있으며 대량생산화학물질(High Production Volume, HPV) 프로그램에서는 석유계 물질 391종을 13개 카테고리로 분류하여 관리하고 있다(USEPA, 2000; Clark et al., 2013). 이렇게 유럽, 미국 등 외국에서는 석유계 물질을 그룹화하고 적합한 분석방법을 제공하는 등 유해성・위험성 분류에 어떠한 영향을 줄 수 있는지 판단하는 근거를 제공하고 있다. 그러나 국내는 아직 석유계 UVCB의 유해성 분류 및 표시에 대한 구체적인 가이드라인이 없다. 산업안전보건법에서는 석유로부터 유래된 규제대상 UVCB 물질은 7종에 불과하고 하나의 CAS 번호로만 식별이 가능하여 실제 구성성분을 규제 대상으로 식별하지 못하는 상황이다(Table 2).

따라서 본 연구에서는 다양한 석유계 UVCB 물질의 분석 사례를 통하여 석유계 물질의 산업안전보건법 상 유해물질 함유 여부 및 함유량을 확인하고 MSDS와 비교를 통한 표기 실태를 파악하였다.

II. 대상 및 방법

1. 연구 대상

산업안전보건법 상 유해물질 중 석유계 물질에서 유래한 것으로 판단되는 탄화수소화합물을 대상으로 가스크로마토그래프-질량분석기(gas chromatograph-mass spectrometer, GC-MS)로 분석이 가능한 유해물질을 선정한 결과 노말헥산, 벤젠, 시클로헥산, 시클로헥센, 헵탄, 톨루엔, 에틸벤젠, m-크실렌, p-크실렌, o-크실렌의 10종이었다(Table 3).

대상 시료는 국내에서 유통되고 있는 석유계 물질 함유제품을 수거하여 상온・상압에서 액체 상태이며, MSDS에 석유계 UVCB 물질이거나 이를 함유한 혼합물을 대상으로 21종을 임의로 선정하였다.

또한, 해당 제품의 MSDS를 입수하여 함유된 UVCB 성분의 함유량을 조사하고 CONCAWE 분류기준을 적용한 분류결과를 표시하였다. 시료를 화학물질의 분류·표시 및 물질안전보건자료에 관한 기준의 용도분류체계로 분류하면 연료 및 첨가제 6종, 시너 및 용제 7종, 세정제 3종, 윤활유 3종, 소포제, 탈취제 등이었다. 그리고 함유된 석유계 UVCB 물질을 카테고리별로 분류하면 저비점 나프타 9종, 등유 2종, 윤활기유 2종, 파라핀 및 왁스 1종이었다(Table 4).

2. 연구 방법

분자량이 낮고 휘발성이 높은 저분자 유기화합물을 혼합물로부터 분리하여 정성・정량분석하기 위하여 GC-MS를 사용하였다. 시료는 이황화탄소 용매로 희석하였으며 고체가 생성될 때는 필터로 여과하였다. 각 시료는 3개 동일 농도로 제조, 분석한 후 평균값을 구하였다. 분석장비는 자동주입기(7693A, Agilent Technologies, USA)가 장착된 GC-MS(7890/5977B, Agilent Technologies, USA)를 이용하였으며, 컬럼은 길이 100 m, 내경 0.25 ㎜, 필름두께 0.5 ㎛의 비극성 HP-1 MS(Agilent Technologies, USA)를 사용하였다. 이동상으로 사용한 운반기체(carrier

Table 3. Occupational exposure limit (OEL) and classification of target hazardous substances

Hazardous substances	CAS No.	OEL (ppm)		Hazard classification‡	Limiting concentration (%)
		TWA*	STEL†		
n-hexane	110-54-3	50	-	R(2), Skin	0.1
benzene	71-43-2	0.5	2.5	C(1A), M(1B), Skin	0.1
cyclohexane	110-82-7	200	-	-	1.0
cyclohexene	110-83-8	300	-	-	1.0
heptane	142-82-5	400	500		1.0
toluene	108-88-3	50	150	R(2)	0.1
ethylbenzene	100-41-4	100	125	C(2)	0.1
m-xylene	108-38-3	100	150	-	1.0
p-xylene	106-42-3	100	150	-	1.0
o-xylene	95-47-6	100	150	-	1.0

*TWA: Time Weighted Average
†STEL: Short Term Exposure Limit
‡Hazard classification: Hazard classification according to EU CLP (Europe Union Classification, Labelling and Packaging), IARC (International Agency for Research on Cancer), ACGIH (American Conference of Governmental Industrial Hygienists), NTP (National Toxicology Program), OSHA (Occupational Safety and Health Administration) criteria. C, Carcinogenic; M, Mutagenic; R, Reproductive

Table 4. Types of UVCB substance included in the sample subjected to study

No.	Sample	UVCB substance (CAS No.)	Content (%)	UVCB category†
1	Fuel 1	Gasoline, natural (8006-61-9)	100	Naphtha
2	Fuel 2	Gasoline (86290-81-5)	≤100	Naphtha
3	Fuel 3	Gasoline (86290-81-5)	90±3	Naphtha
4	Fuel 4	Gasoline (86290-81-5)	100	Naphtha
5	Fuel 5	Naphtha (petroleum), heavy straight-run (64741-46-4)	58-65	Naphtha
6	Fuel 6	Naphtha (petroleum), heavy straight-run (64741-46-4)	97-99.6	Naphtha
7	Solvent 1	Naphtha (petroleum), heavy straight-run (64741-46-4)	≥92	Naphtha
8	Solvent 2	Naphtha (petroleum), heavy straight-run (64741-41-9)	10	Naphtha
9	Solvent 3	Naphtha (petroleum), heavy straight-run (64741-41-9)	10	Naphtha
10	Thinner 1	Naphtha (petroleum), heavy straight-run (64741-41-9)	85-95	Naphtha
11	Thinner 2	Solvent naphtha (petroleum), light arom. (64742-95-6)	65-75	Naphtha
12	Thinner 3	Solvent naphtha (petroleum), light arom. (64742-95-6)	3-13	Naphtha
		Solvent naphtha (petroleum), heavy arom. (64742-94-5)	12-22	Kerosine
13	Thinner 4	Solvent naphtha (petroleum), light arom. (64742-95-6)	3-13	Naphtha
		Solvent naphtha (petroleum), heavy arom. (64742-94-5)	1-10	Kerosine
		Stoddard solvent (8052-41-3)	0.1-4	Naphtha
14	Cleaner 1	Solvent naphtha (petroleum), light aliph. (64742-89-8)	20-30	Naphtha
15	Cleaner 2	Solvent naphtha (petroleum), light arom. (64742-48-9)	〉60	Naphtha
		Naphtha (petroleum), light alkylate (64741-66-8)	〈30	Naphtha
16	Cleaner 3	Distillates (petroleum), hydrotreated lights (64742-47-8)	95-99	Kerosine
17	Air cleaner	Distillates (petroleum), hydrotreated lights (64742-47-8)	90-100	Kerosine
18	Anti-rust oil	Distillates (petroleum), hydrotreated lights (64742-47-8)	50-70	Kerosine
		Distillates (petroleum), solvent-dewaxed heavy paraffinic (64742-65-0)	〈25	Base oil
19	Lubricants 1	Distillates (petroleum), hydrotreated heavy paraffinic (64742-54-7)	90-100	Base oil
20	Lubricants 2	Distillates (petroleum), hydrotreated heavy paraffinic (64742-54-7)	90-100	Base oil
21	Anti-foamer	Distillates (petroleum), hydrotreated lights (64742-47-8)	20-30	Kerosine
		Paraffin waxes and Hydrocarbon waxes (8002-74-2)	〈10	Wax

†UVCB category: CONCAWE UVCB substance classification category, naphtha, low boiling point naphthas; base oil, other lubricant base oils, kerosine, kerosines; wax, paraffin and hydrocarbon waxes

Table 5. Analytical conditions of GC-MS

Parameter	Conditions
Inlet temperature	275℃
Injector volume	1 ㎕
Split ratio	50:1
Column	HP-1 (100 m × 0.25 mm × 0.5 ㎛), Agilent Technologies
Carrier gas	Helium (purity≥99.999%), 1 ㎖/min
Column temperature	40℃, 10 min → 0.5℃/min to 75℃ → 10℃/min to 200℃ (hold 7.5 min) → post run: 250℃, 10 min
Transfer line temperature	280℃
MS mode	Scan/SIM
Scan range	40.0-550.0 m/z
Detection off for solvent	13.7-15.2 min

gas)는 고순도 헬륨(99.999%)을 사용하였으며, 분당 3.3 ㎖의 속도로 주입하였다. 시료 주입구(inlet) 온도는 275℃, 열전달통로(transfer line)의 온도는 280℃로 설정하였다. 컬럼의 온도는 초기에 40℃에서 10분간 유지하다가 0.5℃/min의 속도로 75℃까지 분당 올리고 다시 10℃/min의 속도로 200℃까지 올린 다음 7분 30초간 유지하였다. 실행 후에는 250℃에서 10분간 유지하였다.

정성분석을 위하여 각 시료는 전처리 없이 1 ㎕를 분할비율(split ratio) 50:1로 주입한 후 스캔(scan) 모드와 선택이온(selected ion monitoring; SIM) 모드를 사용하여 분석하였다. 스캔 범위는 40.0~550.0 m/z로 결정하였고, 용매에 해당하는 13.70~15.20 m/z 범위는 제외하였다. 전체 GC-MS 조작과 자료 수집 및 해석은 MassHunter(Agilent Technologies, USA) 소프트웨어를 이용하였으며 세부 분석조건은 Table 5와 같았다.

시료 내 유해물질의 정량을 위해 각 성분별로 0.005~0.3 ㎎/㎖ 농도 수준으로 최대 농도가 최소 농도의 40배 정도 되도록 6개 농도로 설정한 후 5회 반복 측정하여 평균을 계산하고 검량선을 작성하고 직선성에 대한 결정계수(R^2)가 적합한지 평가하였다. 그리고 표준물질의 각 농도준위에서 5회 반복 측정하여 상대표준편차(relative standard deviation, RSD)를 계산하여 정밀도를 측정하였다. 검출한계는 검정곡선의 표준편차를 기울기로 나눈 값에 3을 곱하여 산출하였다.

Ⅲ. 결 과

각 성분별로 분석방법의 유효성을 검증한 결과 Table 6과 같이 나타났다. 검량선의 결정계수(R^2)는

Table 6. The verification result for the quantitation of hazardous substances

Hazardous substances	Coefficient of determination (R^2)	Relative standard deviation (RSD, %)	Limit of detection (LOD, ㎎/㎖)
n-hexane	0.9991	1.447	0.00901
benzene	0.9999	1.448	0.00421
cyclohexane	0.9994	1.473	0.00901
cyclohexene	0.9990	1.483	0.01207
heptane	0.9985	1.477	0.01201
toluene	0.9993	1.520	0.01028
ethylbenzene	0.9981	1.477	0.01731
m-xylene	0.9978	1.428	0.01846
p-xylene	0.9993	1.452	0.01026
o-xylene	0.9977	1.403	0.01876

Table 7. The qualitative and quantitative analysis results of samples

(unit: %)

No.	Sample Name	n-Hexane	Benzene	Cyclo hexane	Cyclo hexene	Heptane	Toluene	Ethyl benzene	m-Xylene	p-Xylene	o-Xylene
1	Fuel 1	N.D.*	N.D.	N.D.	-	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
2	Fuel 2	2.37	2.27	N.D.	N.D.	-	-	-	-	-	-
3	Fuel 3	2.55	0.52	0.66	N.D.	1.24	1.50	0.59	0.59	3.61	0.51
4	Fuel 4	4.51	0.55	3.24	N.D.	1.72	1.60	0.67	0.30	0.59	0.32
5	Fuel 5	19.15	2.27	3.05	N.D.	4.95	0.76	-	-	-	-
6	Fuel 6	20.18	1.94	4.51	N.D.	4.85	1.53	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
7	Solvent 1	14.48	0.92	1.97	-	8.54	1.65	N.D.	0.27	0.41	0.21
8	Solvent 2	N.D.	N.D.	N.D.	-	N.D.	78.07	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
9	Solvent 3	N.D.	N.D.	-	-	-	58.15	N.D.	N.D.	N.D.	-
10	Thinner 1	0.55	0.13	0.715	-	4.66	2.30	1.32	2.26	2.50	0.91
11	Thinner 2	N.D.	N.D.	-	-	-	N.D.	2.43	0.68	2.46	1.28
12	Thinner 3	-	N.D.	N.D.	-	-	0.17	2.71	21.12	4.39	2.62
13	Thinner 4	0.10	0.04	-	-	0.14	0.15	3.61	1.93	6.25	2.97
14	Cleaner 1	N.D.	N.D.	0.34	-	0.22	74.09	-	N.D.	N.D.	N.D.
15	Cleaner 2	N.D.	N.D.	-	-	0.28	-	-	-	-	-
16	Cleaner 3	-	N.D.	-	-	-	-	-	-	-	-
17	Air cleaner	N.D.	N.D.	-	-	N.D.	N.D.	-	-	-	-
18	Anti-rust oil	N.D.	N.D.	-	-	N.D.	N.D.	-	-	-	-
19	Lubricants 1	-	N.D.	-	-	-	-	-	-	-	-
20	Lubricants 2	-	N.D.	-	-	-	-	-	-	-	-
21	Anti-foamer	-	N.D.	-	-	-	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

*N.D.: Not detected

0.9977 이상으로 직선성이 양호하였으며, 상대표준편차는 1.520% 이하로 재현성 있는 결과를 나타내었다. 그리고 검출한계는 0.00421~0.01876 ㎎/㎖로 계산되어 MSDS에 기재된 한계농도보다 낮아 양호한 결과를 보였다.

GC-MS로 21종 시료의 유해물질 함유 여부와 함량을 분석한 결과를 Table 7에 표시하였다. 유해물질 중 성분별로 벤젠은 모든 시료에서 검출되었으며, 노말헥산, 톨루엔, 헵탄, m-크실렌, p-크실렌, 에틸벤젠, o-크실렌, 시클로헥산, 시클로헥센 순으로 많이 검출되었다. 검출한계 미만인 것을 제외하면 톨루엔, 헵탄, 노말헥산, 노말헥산, 벤젠, 에틸벤젠, m-크실렌, p-크실렌, o-크실렌, 시클로헥산 순으로 많았으며, 시클로헥센은 모두 검출한계 미만이었다.

유해물질을 한계농도 기준으로 다시 구분하면 톨루엔을 함유한 시료가 11종으로 가장 많았다. 나머지는 헵탄 9종, 노말헥산과 벤젠이 8종, 시클로헥산, 에틸벤젠, m-크실렌, p-크실렌이 7종, o-크실렌 6종이 각각 검출되었으며 시클로헥센은 모든 시료에서 검출되지 않았다. 용도별로 구분하면 연료, 용제, 시너 등의 제품에서는 유해물질이 다수 검출되었으나 세척제, 윤활유, 소포제, 탈취제 등에서는 대부분 유해물질이 검출되지 않거나 검출한계 미만이었다. 분석결과를 해당 시료의 MSDS와 비교하면 유해물질 중 벤젠, 톨루엔, 크실렌은 비교적 구성성분을 제대로 기재하였지만 함유량에서 다소 차이가 보였으며 노말헥산, 시클로헥산, 헵탄, 에틸벤젠은 구성성분을 누락하거나 함유량을 제대로 기재하지 않는 경우가 많았다. 또한 구성성분을 반영한 산업안전보건법상 유해물질의 법적 규제 현황(금지물질, 허가물질, 허용기준 설정물질, 노출기준 설정물질, 작업환경측정 대상물질, 특수건강진단 대상물질, 관리대상 유해물질)을 MSDS에 제대로 기재한 제품은 11종이었으

Table 8. Number of products contained hazardous substances based on use and reasonability of regulation on MSDS

(unit: number (%))

Hazardous substances	No. of products											
	Total		Fuel		Solvent		Thinner		Cleaner		Others	
n-Hexane	8/21	(38.1)	5/6	(83.3)	1/3	(33.3)	2/4	(50.0)	0/3	(0)	0/5	(0)
Benzene	8/21	(38.1)	5/6	(83.3)	1/3	(33.3)	2/4	(50.0)	0/3	(0)	0/5	(0)
Cyclohexane	7/21	(33.3)	4/6	(66.7)	1/3	(33.3)	1/4	(25.0)	0/3	(0)	0/5	(0)
Cyclohexene	0/21	(0)	0/6	(0)	0/3	(0)	0/4	(0)	0/3	(0)	0/5	(0)
Heptane	9/21	(42.9)	4/6	(66.7)	1/3	(33.3)	1/4	(25.0)	1/3	(33.3)	0/5	(0)
Toluene	11/21	(52.4)	4/6	(66.7)	3/3	(100)	3/4	(75.0)	0/3	(0)	0/5	(0)
Ethylbenzene	7/21	(38.1)	2/6	(33.3)	0/3	(0)	3/4	(75.0)	0/3	(0)	0/5	(0)
m-Xylene	7/21	(38.1)	2/6	(33.3)	1/3	(33.3)	4/4	(100)	0/3	(0)	0/5	(0)
p-Xylene	7/21	(38.1)	2/6	(33.3)	1/3	(33.3)	4/4	(100)	0/3	(0)	0/5	(0)
o-Xylene	6/21	(28.6)	2/6	(33.3)	1/3	(33.3)	4/4	(100)	0/3	(0)	0/5	(0)
Reasonability of regulation on MSDS	11/21	(52.4)	1/6	(16.7)	2/3	(66.7)	0/4	(0)	3/3	(100)	5/5	(100)

Table 9. Comparison with analysis and information on MSDS according to UVCB categories.

(unit: number (%))

UVCB categories	Products*	
	Analysis	MSDS
Low boiling point naphthas (Gasolines)	13/15 (86.7)	2/13 (15.4)
Kerosines	0/6 (0)	-
Other lubricant base oils	0/3 (0)	-
Paraffin and hydrocarbon waxes	0/1 (0)	-
Total	13/21 (66.7)	2/13 (15.4)

* This results were not for the individual substance, but UVCB substances only.

며 유해물질이 검출되지 않은 제품 6종을 제외하면 5종에 불과하였다. 용도별로 구분하면 연료, 시너 등의 제품은 법적 규제정보가 미흡하였으며 용제, 세척제, 기타 제품은 비교적 양호하였다(Table 8).

해당 시료의 MSDS에 기재된 13종의 석유계 UVCB 물질을 나프타, 등유, 윤활기유, 파라핀 및 왁스 등 4개 카테고리로 구분하여 GC-MS로 분석한 결과와 MSDS에 기재된 법적 규제현황을 비교하였다. 대상 유해물질을 한계농도 이상 함유한 제품은 13종으로 66.7%를 차지하였으며 모두 저비점 나프타 및 가솔린 계열 UVCB 물질을 함유하고 있는 제품이었다. 그 중 1종은 천연가솔린(CAS No. 8006-61-9)을 함유한 제품으로 다른 가솔린(CAS No. 86290-81-5)을 함유한 제품과 달리 대상 유해물질이 검출한계 미만으로 검출되었으며, 1종은 헵탄이 한계농도 미만으로 검출되었다. 나머지 등유계, 윤활기유계, 파라핀 및 왁스계 UVCB 물질을 함유한 시료는 모두 대상 유해물질이 검출되지 않았다. 이 결과를 실제 법적 규제현황 기재 여부를 비교한 결과 석유계 UVCB 물질의 국내 법적 규제현황을 적절히 기재한 제품은 13종 중 2종뿐이었다(Table 9).

Ⅳ. 고 찰

2021년 개정된 산업안전보건법에 따라 물질안전보건자료대상물질을 제조하거나 수입하는 자는 제조·수입 전에 MSDS를 작성하여 안전보건공단에 제출해야 하며 MSDS 기재 항목 중 구성성분은 유해·위험한 화학물질의 명칭 및 함유량을 기재하도록 개정되었다. 이전에는 많은 유해물질이 영업비밀로 보호되어 MSDS에 기재되지 않았지만 이제 별도로 산업안전보건법 제112조(물

질안전보건자료의 일부 비공개 승인 등)에 따라 대체자료 기재 승인 신청을 해야 한다(MoEL, 2021). 사전 심사제가 시행되더라도 구성성분에 따른 유해성 위험성 분류가 제대로 됐는지 여부만 확인하기 때문에 제조·수입자가 구성성분을 누락하거나 허위로 작성하면 알 수가 없다.

혼합물은 전체로서 시험된 자료가 있을 때에는 그 시험결과에 따라 단일물질의 분류기준을 적용한다. 혼합물 전체로서 유해성을 평가할 자료는 없지만 유사혼합물의 분류자료 등 근거자료를 참고하거나 구성성분의 유해성 평가자료를 이용하여 분류한다. 그래서 혼합물에 유해물질이 전체의 1% 이상 중량비를 차지하고 있다면 유해물질과 동일한 건강장해를 나타내는 것으로 판단하고 있다. 특히 발암성 물질, 생식독성 물질, 변이원성 물질은 0.1% 이상, 호흡기 과민성물질은 가스상 물질인 경우에 한하여 0.2% 이상, 생식독성 물질은 0.3% 이상일 경우 작성하여야 한다(MoEL. 2020). 그러나 혼합물 내에 UVCB 물질이 함유되어 있다면 더욱 복잡해진다. 석유계 UVCB 물질은 가변적인 성분 때문에 정확한 성분 및 함량을 분석하기가 어렵기 때문이다.

EU는 REACH 규정(부록 VI)을 통해 조화된 화학물질 분류・표시에 따라 발암성, 생식세포변이원성 및 생식독성(carcinogens, mutagens, reproductive toxins, CMR) 물질목록(총 1,502종)을 공개하고, 이 중 447종의 석유계 화학물질은 벤젠 등 발암성・변이원성 등의 물질이 일정 함량 미만인 경우 CMR 물질에서 제외된다는 판단 기준을 함께 제시하였다. 석유계 UVCB 물질에 대한 CMR 기준에 대해 환경부가 수행한 최근 공동 연구에서도 석유계 UVCB 물질 식별에 대한 우려가 제기되었다. 연구 결과 국내 석유계 UVCB의 목록을 작성하고 발암성, 변이원성 및 생식독성 여부를 판단하는 기준을 제안하였다. 이를 위해 특정물질의 함량 기준으로 판단하는 방법과 제조특성과 탄화수소의 유형, 탄소수 범위 등을 기준으로 범주에 따른 경향성을 통해 판단하는 방법을 제시하였지만 실제 유해성・위험성 분류를 위한 MSDS에 구성성분 정보를 적용하는 방법은 제안되지 않았다(Kwon et al., 2020; Nam, 2021).

공단에 제출된 석유계 물질의 MSDS 작성실태를 확인한 결과 석유 원료는 제조생산자가 비교적 MSDS에 대한 충분한 지식을 가지고 적절히 기재하고 있으나 석유를 원료로 하는 중간제품 제조자는 관리대상유해물질 목록에 없기 때문에 법적 규제현황에서 '관리대상유해물질 해당'에서 제외하는 현상이 발생하고 있다. 결국 취급사업장에서는 관리대상유해물질로 인지할 수 없게 되고, 산업안전보건기준에 관한 규칙을 이행하지 않게 된다. 따라서 원료 나프타를 제조하는 정유사 등에서 화학물질평가법 제10조(화학물질의 등록 등)에 따른 등록자료 또는 품질분석용 성분분석 자료를 통해 '관리대상유해물질 해당'과 같은 법적 규제현황 정보를 기재・전달할 수 있으나 MSDS 작성 및 제출 시 구성성분의 명칭 및 함유량 및 법적 규제현황 항목에 대한 정보전달의 한계가 발생하고 있다.

석유제품의 분석사례를 종합적으로 검토해 볼 때 대부분 연구는 발암물질인 벤젠의 함유 여부에 초점을 맞추고 있었다. 본 연구에서는 분석 가능한 유해물질을 최대한 분석하고자 하였지만, 몇몇 물질은 분석방법의 한계 및 시료의 안정성 문제로 아쉽게도 제외하게 되었다. 발암성 물질인 1,3-부타디엔은 상온 상압에서 기체로 존재한다고 생각되어 대상 시료에서 제외하였는데 시료의 물리적 특성에 따라 냉장보관 등 시료의 안정성을 확보하는 노력이 필요하다고 판단되었다.

MSDS 작성 시 구성성분의 명칭 및 함유량은 화학제품을 구성하는 성분정보를 성실히 기재하여야 한다. 특히 석유계 UVCB 물질을 함유한 경우 유해물질의 분석을 통하여 정확한 성분의 표기와 유해성・위험성 분류를 위한 노력이 필요하다. 또한 함유량은 변화의 폭을 최소화하여 기재하고, 벤젠과 같은 발암성 물질은 한계농도인 0.1% 미만을 함유하고 있더라도 온도 및 환기조건 등 작업환경에 따라 충분히 노출기준을 초과할 수 있으므로 기재하는 것을 권고한다(Kopstein M., 2006). 또한, 구성성분의 독성자료를 이용하여 분류한 건강 및 환경 유해성은 각 성분에 대한 최고농도에서의 영향을 기재하여야 한다. MSDS 적정성 평가 시 MSDS를 제출하지 않거나 성분을 기재하지 않으면 정확한 성분 및 함유량 평가가 불가능하다. 특히 UVCB 물질은 본 연구결과와 같이 충분히 다양한 유해물질을 함유하고 있을 가능성이 있으므로 GHS 건강유해성 분류에 영향을 줄 수 있다는 점을 고려해야 한다.

본 연구에서 선정된 시료는 대부분 복합 유기용제로 확인되었으며 시료 분석결과와 제조사의 MSDS를 비교한 결과 구성성분 및 함유량을 정확히 표기한 시료는 1종, 구성성분만 일치하는 시료는 2종에 불과하여 대부분 구성성분 및 함량과는 상당한 차이가 있었다. 결과에서 크실렌은 이성질체를 구분하여 분석하였지만 대부

분 제조사는 크실렌으로만 표기하고 있어 정확한 비교가 어려웠다. 또한 영업비밀로 표기된 성분을 함유한 시료가 6종으로 결과에 미치는 영향을 고려해야 했다. CONCAWE에서 권장하는 분석방법 등을 참고하여 석유계 물질의 분류와 분석특성을 고려한 분석기법을 적용할 필요가 있다.

이번 연구에서는 유해물질 중 휘발성 유기화합물을 대상으로 GC-MS로 분석하였지만 앞으로 다양한 분석기기와 새로운 분석방법을 이용한 석유계 물질의 분석을 통하여 분석절차 및 지침을 개발하고 석유계 물질 내 무기 UVCB 성분의 분석을 통한 유해물질 분석과 MSDS 적정성을 평가하는 후속 연구도 고려해 볼 필요가 있다고 판단된다.

V. 결 론

국내 유통되는 석유계 UVCB 물질 중에 산업안전보건법 상 규제물질 함유 여부와 함유량을 확인하기 위해 분석을 실시하였다. 산업안전보건법 상 규제물질 중 석유계 물질에서 유래한 것으로 판단되는 유기용제 10종을 선정하여 석유계 UVCB 물질 함유 제품 21종을 대상으로 정성·정량 분석을 하였다. 그 결과 UVCB 물질을 함유한 시료 중 대상 유기용제를 한계농도 이상으로 함유한 제품은 14종으로 66.7%를 차지하였는데 모두 저비점 나프타 및 가솔린 계열 제품이었다. 등유계, 윤활기유계, 파라핀 및 왁스계 UVCB 물질을 함유한 시료에서는 대상 유기용제가 검출되지 않았다. 함유된 유기용제 성분에 관한 정보가 MSDS 구성성분 항목이나 법적 규제현황에서 누락된 경우가 많았다.

MSDS 작성 시 구성성분의 명칭 및 함유량은 화학제품을 구성하는 성분정보를 성실히 기재하여야 한다. 특히 석유계 UVCB 물질은 본 연구결과와 같이 충분히 다양한 유해물질을 함유하고 있을 가능성이 있고 석유화합물의 유해성·위험성 분류에도 영향을 줄 수 있다. 따라서 MSDS의 구성성분에 UVCB 물질임을 기재하고 유해물질의 함유 여부를 법적 규제현황 등에서 작성하게 해야 한다.

특히 UVCB 물질의 식별 및 정보전달 관점에서 원료의 제조·수입자가 제품별로 규제대상 한계농도 및 원인물질을 MSDS에 기재하는 것이 바람직하다. 원료 제조·수입자가 MSDS 법적 규제현황 항목에 유해물질의 함유량을 고려하여 UVCB 물질의 한계농도를 기재하고 중간제품제조자가 원료 MSDS의 규제내용을 그대로 기재하는 것이다. 추가적으로 국내에서도 석유계 UVCB 물질의 구성성분 표기와 유해성·위험성 분류를 위한 기준이나 지침이 필요하다고 판단된다. 석유계 물질의 올바른 MSDS 작성은 사용 사업장의 화학물질 관리에 기여할 수 있을 것이다.

감사의 글

본 논문은 2021년 안전보건공단 산업안전보건연구원에서 수행한 연구과제를 기반으로 작성되었음.

References

Clark CR, MCKee RH, Freeman JJ, Swick D, Mahagaokar S et al. A GHS-consistent approach to health hazard classification of petroleum substances, a class of UVCB substances. Regulatory Toxicology and Pharmacology 2013;67:409-420(https://doi.org/10.1016/j.yrtph.2013.08.020)

CONCAWE. Guidance on reporting analytical information for petroleum UVCB substances in REACH registration dossiers; CONCAWE; 2014

CONCAWE. Hazard classification and labelling of petroleum substances in the European Economic Area-report 22/20. CONCAWE; 2020

European Chemicals Agency(ECHA). Approach on how to prioritise and address petroleum and coal stream UVCB substances for further work under the Roadmap for SVHC identification and implementation of REACH Risk Management Measures. ECHA; 2017

European Chemicals Agency(ECHA). Guidance for identification and naming of substances under REACH and CLP, Version 2.1. ECHA; 2017

Kopstein M. Potential uses of petrochemical products can result in significant benzene exposures: MSDSs must list benzene as an ingredient. Journal of Occupational and Environmental Hygiene 2006; 3(1):1-8(https://doi.org/10.1080/15459620500430581)

Kwon MJ, Kang MJ, Lee KW, Jung SH. A Study on the CMR criteria for Domestic Petroleum Stream UVCB Substances. J Korean Soc Environ Eng 2020;42(12):645-653(https://doi.org/10.4491/KSEE.2020.42.12.645)

Lee KS, Hong MK, Jo JH. Investigating study on implementation of GHS MSDS and application status of Confidential Business Information. Occupational Safety and Health Research Institute (OSHRI); 2014

Ministry of Employment and Labor(MoEL). Local rule on Occupational Safety and Health Standard (Ordinance of the MoEL No. 321).; 2021

Ministry of Employment and Labor(MoEL). Enforcement Decree of the Occupational Safety and Health Act (President Decree No. 32051).; 2021

Ministry of Employment and Labor(MoEL). Enforcement Regulations of Occupational Safety and Health Act (MoEL Ordinance No. 328).; 2021

Ministry of Employment and Labor(MoEL). Exposure Limit of Chemicals and Physical Agent(MoEL Public Notice No. 2020-48).; 2020

Ministry of Employment and Labor(MoEL). Occupational Safety And Health Act(Act No. 18039).; 2021

Ministry of Employment and Labor(MoEL). Standard for Classification, Labelling of Chemical Substance and Material Safety. Data Sheet(MoEL Public Notice No. 2020-130).; 2020

Ministry of Environment(MoE). Practice Guide of UVCB Registration and Evaluation, etc of Chemical Substances.; 2020

Nam JY. Chemical Composition and Hazard Classification of Petroleum UVCB Substances with a Case Study in S. Korea. Master's thesis. Seoul National University. 2021

United States Environmental Protection Agency(US EPA), Supplementary Guidance for Conducting Health Risk Assessment of Chemical Mixtures (EPA/630/R-00/002 – August 2000). US EPA; 2000

Yoon CS, Jeong JY, Yi KH, Ryu SH, Jung WG et al. A Study on the Impact Analysis of the Change in the Classification System and Management Standard of Hazardous Substances under the Occupational Safety and Health Act. Occupational Safety and Health Research Institute(OSHRI); 2019

<저자정보>

한정희(연구위원), 박나영(연구원), 이나루(센터장)