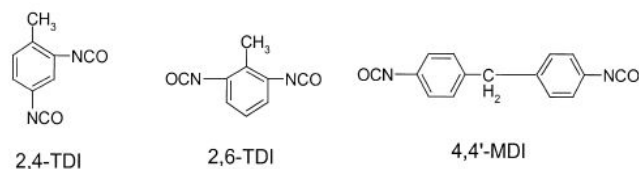


TDI 측정 및 노출기준

김 치 년(연세대학교)

1. 서론

직업성천식의 원인물질은 매우 다양하며, 나라마다 다양한 특성을 보인다. 그러나 대부분의 산업화된 나라의 경우, TDI를 비롯한 Isocyanate가 가장 흔한 원인물질로 알려져 있다. 그 외에도 곡물분진, 목재분진, 송진, 동물털, 산 무수물 등도 흔한 원인물질로 알려져 있다. 근로복지공단의 통계에 따르면, 1999년 직업성 천식으로 승인된 사례 11건 중에서 TDI가 7건, 포름알데히드 1건, 염료 1건, 나무분진 1건, 누출가스 1건이었다. 1992년에서 1999년 사이의 산업안전보건연구원의 총 44건 심의 중에 TDI가 25건, 반응성 염료가 10건, 기타 9건으로 TDI가 전체 건수 중에 56.8%를 차지하였다. 5년간(1998-2002) 인천지역 감시체계에서 나타난 직업성천식의 원인물질을 살펴보면, TDI가 차지하는 비율이 전체 건수의 43.8%를 차지하였고, 뒤이어 분진, 반응성 염료가 높은 비율을 차지하였다. 이소시아네이트 화합물이란 -NCO기를 포함하고 있는 화학물질의 통칭이다(그림 1).



[그림 1] 이소시아네이트의 화학적 구조

폴리우레탄은 기본적으로 디이소시아네이트와 폴리올과의 반응 (diisocyanate + polyol $\rightarrow$ polyurethane polymer + heat)으로부터 만들어진 다. 이러한 합성과정 중에는 원하는 용도의 제품을 생산하기 위해 반응을 촉진시키기 위한 촉매제(catalysts), 발포제(blowing agents), 가교반응 (cross-linkage)을 위한 가교제(cross-linker), 비규질성 물질과의 반응을 조절하기 위한 계면활성제, 충전제(filler), 도료 등이 사용된다. 오늘날 전세계

의 폴리우레탄 공업에서 가장 많이 사용되고 저가로 공급되고 있는 것은 톨루엔-2,4-디이소시아네이트(Toluene-2,4-Diisocyanate)이다. 폴리우레탄의 용도는 매우 다양하기 때문에 이를 사용용도에 따라 분류한다는 것은 매우 어렵다. 그러나 폴리우레탄의 성질과 주요 사용용도를 결합시켜 분류하면 각종 섬유, 고무, 도료, 접착제 등에 사용되는 폴리우레탄수지, 탄성섬유, 각종 열가소성플라스틱 등으로 사용되는 열가소성 폴리우레탄, 불연성단열재, 방음재료 등으로 사용되는 폴리우레탄고무, 우레탄폼 스폰지, 폴리우레탄 접착제, 폴리우레탄도료, 합성피혁용 폴리우레탄으로 구분할 수 있다.

최종 소비재에 적용된 폴리우레탄 고분자화합물의 생산실적을 보면 가구와 매트리스에 29%, 건축자재에 약 16%, 자동차 시트 등에 15%가 사용되고, 코팅제, 접착제, 합성가죽, 섬유, 그리고 전기용품 등의 기타 용도로 27% 정도가 사용되고 있다.

2. TDI 물리화학적 특성

폴리우레탄의 우레탄 결합은 활성 수산기를 갖고 있는 알콜과 이소시아네이트기를 갖고 있는 이소시아네이트류가 부가중합(addition polymerization reaction)에 의해 반응열을 발생시키면서 생성된다. 1개 이상의 이소시아네이트기를 갖고 있는 이소시아네이트류와 1개 이상의 수산기를 갖고 있는 알콜류를 적정조건에서 반응시키면 열을 발산하면서 $[-NHCOO-]_n$ 의 구조를 가진 화합물질을 생성시키는데 이것을 폴리우레탄 결합이라 하며, 분자량이 1,000 이상인 것을 폴리우레탄(polyurethane)이라고 한다. 폴리우레탄(polyurethane) 제조에는 매우 다양한 종류의 디이소시아네이트류가 단량체 형태로 사용될 수도 있고 이들의 폴리머형태가 사용되기도 한다.

2,4-TDI와 2,6-TDI는 무색에서 옅은 노란색이 나타나는 매우 자극성 냄새를 지닌 물질이다. 2,4-TDI에 대한 냄새서한도는 0.17ppm에서 3.2 ppm이다. 상업적으로 사용되는 TDI의 이성질체인 2,4-TDI와 2,6-TDI의 혼합물이며 종류로는 1) 100% 2,4-TDI; 2) 80% 2,4-TDI : 20% 2,6-TDI; 3) 65% 2,4-TDI : 36% 2,6-TDI가 있다. 이중 80% 2,4-TDI : 20% 2,6-TDI가 포함된 물질이 산업용으로 사용되는 전체 TDI에 95%이상이 된다.

TDI의 물리화학적 성질은 80% 2,4-TDI : 20% 2,6-TDI가 포함된 물질

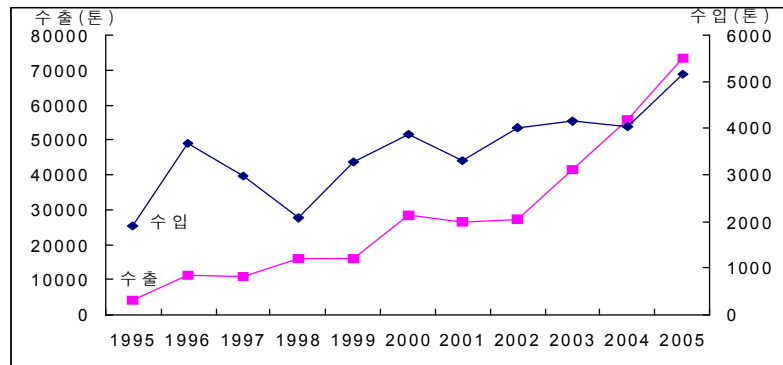
을 기준으로 기술하면 다음과 같다. 분자량: 174.15; 비중: 25℃일 때 1.22; 어는 온도: 11.5 - 13.5℃; 끓는 온도: 251℃; 증기압: 25℃일 때 0.02torr; 증기 밀도: 6.0(air=1.0); 인화 온도: 132℃(open cup); 용해도: 에틸 에테르, 아세톤 그리고 다른 유기용제에 용해; 반응성: 물, 산, 염기 그리고 아민류에 접촉하면 중합반응과 열을 발생; 분해산물: 희석제에 용해되어 있거나 TDA 단일형태로 존재 가능; 전환인자: 25℃, 1기압일 때, 1ppm=7.12 mg/m³; 1 mg/m³=0.14ppm

3. 취급 및 노출 현황

가. 제조 또는 사용현황

TDI는 Isocyanate 산업의 90%를 차지하고 있으며, 생산되는 TDI의 대부분은 폴리우레탄 제품생산에 사용된다. 폴리우레탄은 Isocyanate와 폴리올 그리고 다른 화학첨가물의 반응으로 생산된다. 폴리우레탄의 형태는 연질 및 경질 폼에서부터 딱딱한 Elastomer에 이르기까지 다양하며 여러 분야에서 이용되고 있다. 전 세계적으로 TDI의 생산량은 새로운 시장의 개발을 통하여 지난 40년간 꾸준히 증가하여 왔으며 2003년까지 4백만 톤에 이를 것으로 보인다. 이러한 생산량의 증가 추세는 전 세계에 걸쳐 새로운 시장의 개발을 통하여 높은 수준으로 꾸준히 유지될 것으로 예상되는데 특히 환태평양권과 남아메리카지역에서의 성장세가 두드러질 것으로 보인다. TDI는 대단위의 화학공장에서 생산되고 다양한 운송수단(Lorry, 선박 등) 및 포장방식(Drum, Bulk)으로 운송된다. 매우 다양한 공정들을 통해서 폴리우레탄 등의 생산에 쓰이고 있다. 또한 전 세계적으로 25만명 가량의 인원이 폴리우레탄 산업에 종사하고 있다고 파악되고 있다.

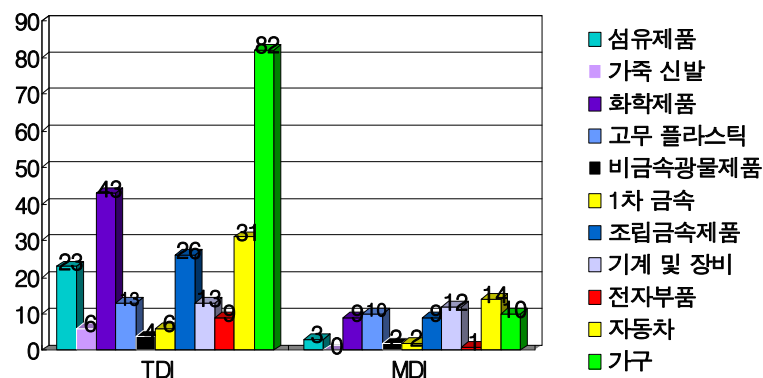
국내 유통량에 대한 정확한 자료는 없으며 1995년부터 2005년 10월까지의 관세청의 수출·입 통계 자료를 살펴보면 수입보다는 수출량이 많으며 매년 이소시아네이트의 수출량은 증가하는 추세이다(그림 2). 수출은 중국, 홍콩, 대만 등으로 하고 독일, 일본에서 주로 수입하고 있다.



[그림 2] 국내 이소시아네이트의 연간 수출, 수입량 추이
참고자료: 관세청 통관종합서비스, 2005

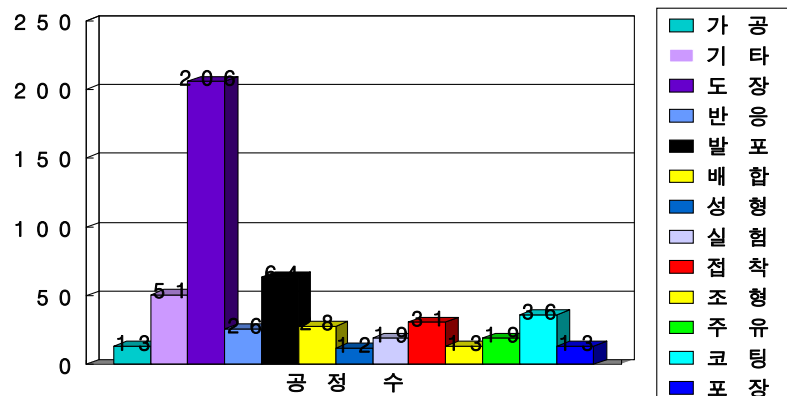
나. 직업적 노출현황

이소시아네이트와 폴리올을 주원료로 하여 제조되는 폴리우레탄의 국내 연간 생산량은 약 17만 톤 정도로 폴리에틸렌수지 등 다른 고분자화합물과 함께 생산량규모면에서도 많이 생산되는 물질이다. 한국산업안전공단이 2004년도 상·하반기 작업환경측정기관의 이소시아네이트 관련 작업환경측정결과를 분석한 결과를 살펴보면 2004년 상반기 및 하반기 작업환경측정 결과 38,140개의 사업장 중 이소시아네이트류(TDI와 MDI)가 측정된 사업장은 560개 사업장이었으며, 이들 사업장의 분포를 살펴본 결과 제조업이 61%, 서비스업이 28.9%, 그리고 기타산업이 10.1%이다. 가장 높은 분포를 보인 제조업의 경우 가구 및 기타제품제조업이 82개소, 화합물 및 화학제품 제조업이 43개소, 자동차 및 트레일러 제조업이 31개소이다(그림 3).



[그림 3] 제조업 중 주요 이소시아네이트 노출업종 (출처: 한국산업안전공단).

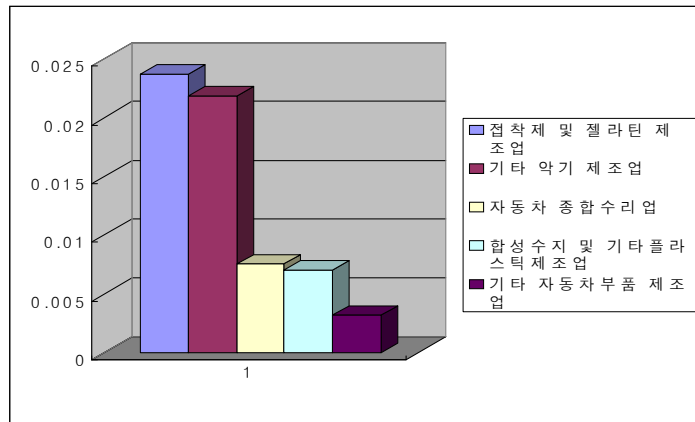
2004년 이소시아네이트에 대한 제조업 측정공정은 전 343개의 사업장 중 도장공정이 33.1%인 206개소로 가장 많았고, 그 다음으로 발포공정이 10%인 64개소로 그 뒤를 잇는 것으로 조사되었다(그림 4).



[그림 4]. 이소시아네이트 노출공정의 종류(출처: 한국산업안전공단)

2004년 작업환경측정 결과 중 이소시아네이트가 측정된 560개 사업장의 1,020개 측정공정 노출근로자 수를 바탕으로 이소시아네이트에 노출되고 있는 근로자 수는 총 3663명으로 추산하고 있으며, 이중 제조업이 3026명으로 가장 많았다고 한다. 그러나 이러한 이소시아네이트에 대한 노출근로자 추정은 2004년도에 작업환경측정이 실시된 사업장을 대상으로만 한 노출근로자 수 추정으로 보이며, 실제로 미 측정된 사업장의 노출근로자 수 등은 반영되고 있지 않기 때문에 실제 노출되는 근로자 수는 더 많을 것으로 예측된다.

그림 5는 한국산업안전공단이 다이소시에네이트 유통·사용실태조사에서 다이소시아네이트를 취급하는 104개소에 대한 측정결과를 분석한 것으로 이소시아네이트에 가장 높게 노출되는 업종은 접착제 및 젤라틴 제조업(산술평균: 0.02373 ppm, 시료 수: 3)이 가장 높았으며, 그 다음 순으로 기타 약기 제조업(산술평균: 0.0219 ppm, 시료 수: 2), 자동차 종합수리업(산술평균: 0.00756 ppm, 시료수: 14), 합성수지 및 기타플라스틱 제조업(산술평균: 0.00701 ppm, 시료 수: 9), 그리고 기타자동차부품 제조업(산술평균: 0.00326 ppm, 시료 수: 22) 순이었다. 대부분의 사업장의 평균농도가 0.005 ppm을 초과하고 있다.



[그림 5] 업종별 이소시아네이트 노출농도

다. TDI의 일반적 발생원

○ TDI는 2,4-TDI와 2,6-TDI의 혼합비율에 따라 2,4-TDI 100(2,4-TDI 100%), TDI 80(2,4-TDI 80%, 2,6-TDI 20%), TDI 65(2,4-TDI 65%, 2,6-TDI 35%)가 일반적으로 시판되며 가장 많이 사용되는 물질은 TDI 80이다. 그러나 노출농도는 대부분이 2,6-TDI가 높게 나타나는 것이 특징이다.

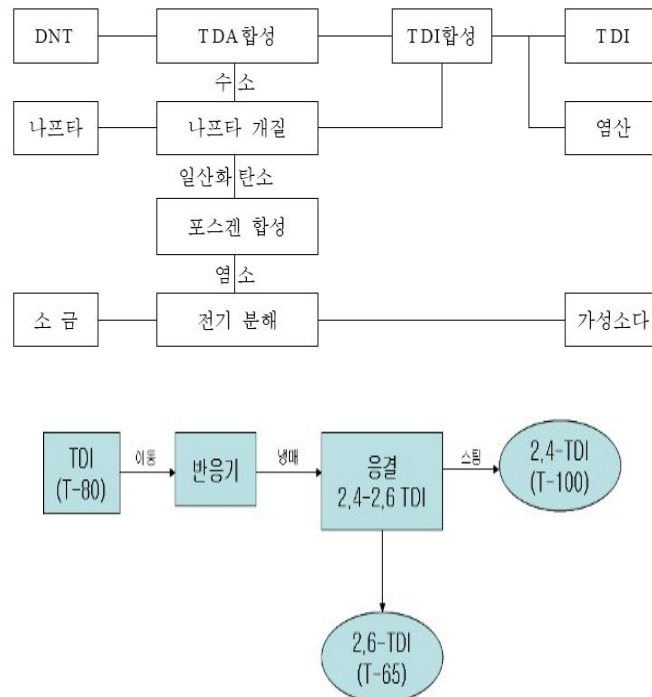
○ TDI는 폴리우레탄 폼, 엘라스토머 제조공장과 코팅(도장) 작업 시 사용된다. 또한 바닥재나 나무 마감재, 래커, 폼 플라스틱, 직물로 광을 낸 폴리우레탄 폼, 그리고 단열재 재료 제조공장에서 사용된다. 공기 중 TDI 방출은 폴리우레탄 폼 생산, 취급, 처리하는 동안과 도장 시에 일어난다.

○ TDI는 자연에 노출되면 물과 반응하려는 경향이 있으며 빠른 가수분해로 인해 비활성 폴리머요소를 형성한다. TDI의 발생은 주로 운반 시에 새거나 용기에서 흘러서 배출되므로 취급 시에 특별한 주의를 요한다.

라. TDI 제조공정

현재 세계적으로 TDI를 제조하는 방법은 톨루엔디아민(TDA)의 포스겐화 반응에 의해서 행해지고 있으며 이 과정에서 다량의 염소를 필요로 한다. 톨루엔디아민은 디니트로톨루엔(DNT)과 나프타의 분해과정에서 발생하는 수소의 합성으로 생성된다. 공업용 DNT는 2,4-DNT (80%)와 2,6-DNT (20%)의 혼합물인 경우가 많다. DNT 이성체의 혼합비에 따라 생성되는 TDI의 이성체 혼합구성비도 결정된다. DNT는 톨루엔을 질산, 황산과

혼합하여 질화(nitration)과정을 거쳐서 생성된다. 포스젠은 나프타의 분해과정에서 발생하는 일산화탄소와 소금의 전기분해과정에서 발생하는 염소의 합성으로 생성된다. 포스젠은 반응기에서 일산화탄소와 염소를 촉매 주재하에서 반응시켜 얻어지며(온도 71- 90 ℃, 압력 4.3- 5.3kg/cm²), 생성된 포스젠은 응축·분리되어 저장되었다가(저장온도 - 15℃) 다음 공정에 투입된다. 생산제품인 TDI를 반응기에 이송하여 이성체를 분리하기 위해 냉매를 이용하여 분리조를 냉각시키면 어는점이 높은 2,4-TDI가 먼저 응결되고 얼지 않은 2,6-TDI는 분리한다. 스팀에 의한 열매체를 이용하여 2,4-TDI를 녹여 이성분리제품을 생산하는 공정이다.공정의 일반적인 내용은 그림 6과 같다.



[그림 6] TDI의 제조공정

TDI는 20℃에서 증기압이 0.025 mmHg이며, 이를 포화증기 농도로 환산할 경우 33ppm이다. 따라서 TDI를 저장하거나 취급하는 장소의 작업장 환기는 시간당 10회 이상의 공기교환이 이루어질 수 있는 환기설비가 필요하고, 작업장의 근처에 근로자들이 쉽게 접근할 수 있는 장소에 눈을 세척할

수 있는 설비와 샤워를 할 수 있는 시설이 갖추어져 있어야 한다. TDI 노출기준은 냄새로 감지할 수 없는 농도이므로 위험상태에 빠지는 것을 근로자가 스스로 감지하는 것이 어렵다. 특히 sampling작업(그림 7)과 포장작업(그림 8)에서는 작업장 기중 농도에 대한 적절한 모니터링이 필요하다.



[그림 7] TDI Sampling

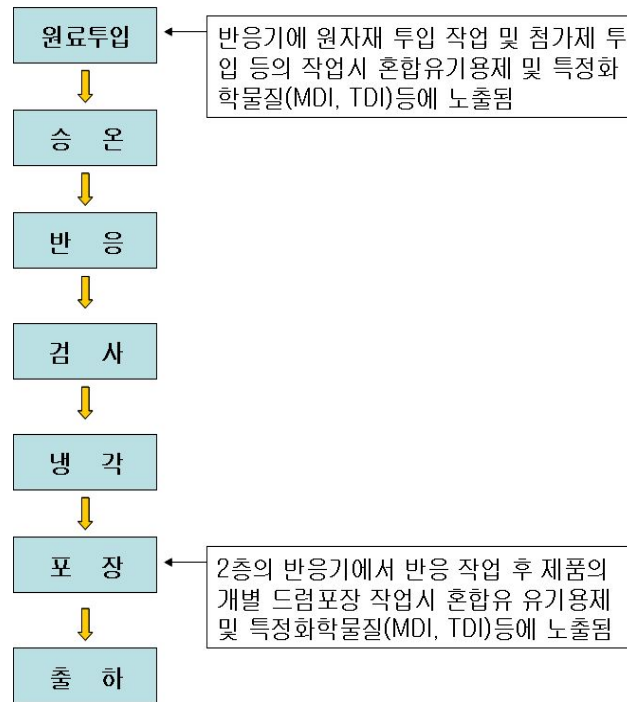


[그림 8] TDI 포장작업

마. 폴리우레탄수지 제조업

반응기에 원자재 및 첨가제 투입 등의 작업 시 혼합 유기용제 및 특정 화학물질(TDI, MDI)등에 노출된다. 반응기에서 반응 작업 후 제품의 개별 드럼포장 작업 시 혼합유기용제 및 특정화학물질(TDI, MDI) 등에 노출된다(그림 9).

특히 작업자들이 TDI에 높게 노출될 수 있는 공정은 반응기에 투입하기 위해 원료 개량작업(그림 10), 원료를 반응기에 투입하는 공정(그림 11) 그리고 수지를 받은 후 드럼 뚜껑을 밀봉시키는 작업(그림 12)이다.



[그림 9] 폴리우레탄수지 제조 공정도



[그림 10] 반응기에 투입하기위해 원료 개량



[그림 11] 원료를 반응기에 투입



[그림 12] 밀봉작업

바. 유리제조업

기타 1차 유리제조업은 광학유리 및 판유리를 제외한 구, 봉, 관, 슬래브, 피 등 각종 형태의 1차 유리제품을 성형 제조하는 산업활동을 의미한다. 우레탄수지와 몇가지 화학물질을 혼합하는 기계에서 접착용 Gun에 혼합된 물질을 투입(그림 13)한 후 Table위에 있는 유리위에 금속 틀을 붙이고, 금속 틀 위에 다시 유리 한 장을 더 붙인다. 그 후에 유리과 유리사이에 금속 틀 만큼의 공간을 접착용 Gun을 사용하여 마감한다(그림 14).



[그림 13] Gun에 혼합물질 투입



[그림 14] Gun을 사용 마감 작업

사) 악기(피아노)제조업.

공정과정에서 발생할 수 있는 유해인자는 목공성형 할 때 띠톱, 둥근톱, 수압포 등 다수의 도구에서 발생 할 수 있는 소음, 분진이 있으며, 도장작업 할 때 발생할 수 있는 유해인자는 Spay작업 및 붓 도장에서 유기화합물이 발생하며, 사상작업 시에는 광택기, 수폐파, 벨트샌더에서 발생할 수 있는 유해인자인 분진, 소음 등이 있다. TDI가 들어간 도장작업(그림 15)은 나무의 질감이 살아있는 원목악기에만 사용된다. 색을 칠한 악기에는 TDI가 들어간 도장작업을 하지 않는다. 원목악기에만 사용하는 이유는 나무의 질감을 살리기 위해서이다. 일반적으로 도장작업자는 방진마스크를 하고 작업하지만 TDI 발생 특성 및 물리화학적 특성에 따라 방진마스크는 큰 도움이 안되는 경우도 있다. 또한 1차 도장작업 후 광택기 등으로 처리를 할 때 발생하는 먼지도 천식의 원인 될 수 있다.



[그림 15] 도장 작업

아. 공정별 개인, 지역시료, STEL 측정값 비교

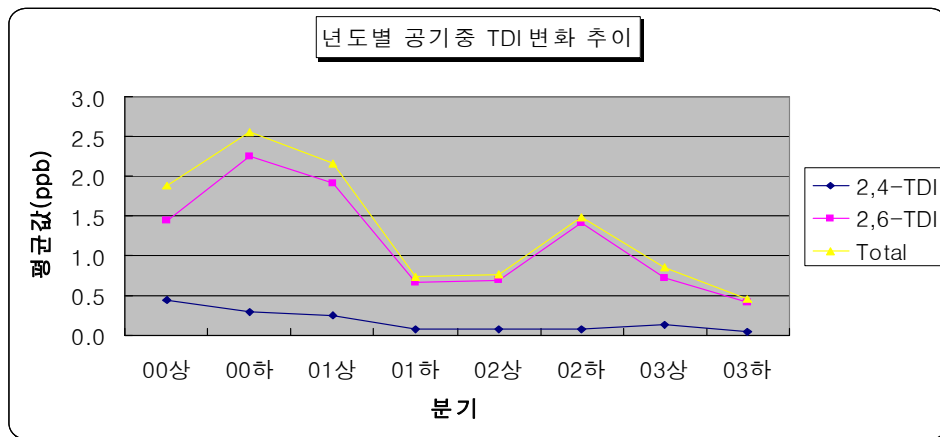
<표 1> 공정에 따른 TDI 측정 결과

출처 : 05년 노출기준 용역 보고서

공정	측정 방법	측정 건수	측정결과(ppb)	노출기준평가건수	
				미만	초과
TDI 제조	개인	11	0.006 - 0.352	11	0
	지역	6	0.048 - 0.447	6	0
	STEL	36	불검출 - 8.006	36	0
발포	개인	7	불검출 - 0.537	7	0
	지역	-	-	-	-
	STEL	6	불검출 - 2.112	6	0
도장	개인	9	불검출 - 5.847	7	1
	지역	-	-	-	-
	STEL	8	0.534 - 245.353	7	1
우레탄수지 제조	개인	7	0.006 - 0.071	7	0
	지역	4	불검출 - 0.054	4	0
	STEL	11	불검출 - 0.099	6	-
우레탄수지 사용	개인	7	불검출 - 0.141	7	0
	지역	2	0.086 - 0.104	2	0
	STEL	16	불검출 - 2.230	16	0

4. 인천지역 TDI 작업환경측정결과 자료 분석

인천지역에 위치하며 TDI 취급 업체인 목재품, 화학제품, 자동차 수리업, 그리고 페인트 제조공장을 대상으로 2000년 상반기부터 2003년 하반기까지의 682개의 시료를 OSHA 공정시험법 42에 따라 측정하였다. 682개의 시료를 분석한 결과, 2,4-TDI의 노출 기준인 TWA 0.005 ppm을 초과한 경우는 7건(1.03%)이었으며 action level(노출기준의 50%) 이상인 경우는 12건(1.76%)이었다. 2,6-TDI인 경우 변경될 ACGIH-TWA인 0.005ppm을 초과한 경우는 48건(7.04%)이었으며 action level 이상인 경우는 124건(18.18%)이었다. 또한 ACGIH-NIC에서 제시하고 있는 mixture에 대한 노출기준인 0.005ppm과 비교하기 위해 2,4-TDI와 2,6-TDI를 합산한 경우는 노출기준을 초과하는 경우는 60건(8.80%)이었으며 action level을 초과하는 경우 135건(19.79%)이었다. 분기별 2,4-TDI와 2,6-TDI의 측정결과를 비교하면 2,6-TDI가 모두 높게 나타났으며 2,4-TDI와 2,6-TDI의 전체 평균값도 각각 0.21ppb, 1.46ppb로 2,6-TDI가 높게 나타났다. 연도별 공기중 TDI의 변화는 2000년 하반기가 가장 높았으며 전차 감소하는 추세를 나타내고 있다(그림 16).



[그림 16] 연도별 공기중 TDI 변화 추이

5. TDI관련 국내 재해사례

○ 산업안전보건연구원에서 2000년 이후에 심의된 사례 중 인정된 것은 직업성천식이 23건으로 가장 많으며 TDI(톨루엔디이소시아네이트)에 의한 것이 절반 수준이며, 국내의 사례는 다음과 같다.

○ 경기도에 소재한 ○○사업장은 근로자수 000명으로 폴리우레탄수지를 생산하는 업체이다. 직업성 천식이 발생한 근로자는 10년 동안 용액형 폴리우레탄 생산 작업장에서 TDI원료드럼을 수동으로 반응기에 넣는 등 원료 투입에서부터 포장까지의 작업을 수행해 오다 '89년 말에 호흡곤란 및 기침의 증상으로 치료하다가 병원에서 TDI에 의한 기관지 천식의 진단을 받고 1993년 1월에 직업병 천식 진단을 받았다.

○ 인천에 소재한 ○○사업장은 근로자수 000명으로 가구류를 생산하는 목제품제조업이다. 마감반에서 가구의 1차도장(중도)후 연마하는 작업에 4년 동안 근무해 오던 3명의 근로자가 동작업에 종사한지 1~2년 후부터 감기에 자주 걸리고, 호흡기 증상(기침, 가래, 호흡곤란 등)이 시작되어 약물 치료를 했으나 호전이 없이 악화되어 마감반 근로자 1명은 1995년 3월에, 시조반 근로자 2명은 1995년 9월 병원에서 진찰한 결과 TDI에 의한 직업성 천식으로 진단을 받았다. 1993년도 작업환경 측정 결과 도장 작업에서는 TDI의 농도가 허용 기준인 0.005ppm 이하였으나 도장 후 연마 작업 공정에서는 TDI를 측정한 자료가 없었다.

○ 인천시 소재 ○○사업장은 근로자수 000명으로 농기계, 내연 발전기 등을 만드는 제조업체이다. TDI에 의한 직업성 기관지천식발생 근로자는 생산부 도장반에서 12년 동안 스프레이 페인트 도장작업을 하였는데 1일 8시간 작업 외의 잔업을 주 2~3회, 3시간 정도씩 하였다. 도장반에서 사용되는 우레탄 도료는 '92년 5월부터 2년 정도 사용하였다. 동 근로자는 '94년 4월 두통, 기침, 가래, 호흡곤란 등의 증세가 시작되어 약물치료를 하였으나 증세가 악화되어 '94년 5월 23일 병원에 입원하여 기관지 천식 진단 받고 '95년 1월 직업병으로 판정되었다.

○ 인천 소재 ○○사업장은 P.B.와 M.D.F(합판)를 재단, 연마, 중도, 상도, 위시, 실크라임, 건조, 마감 등의 공정을 거쳐 가구를 제조하는 가구제조업체로서, 직업성 기관지 천식 발생 근로자는 1991년 4월 20일에 생산직 직원으로 입사하여, 상도에서 건조되어 나오는 제품을 정리, 포장하는 마감

작업에 종사하는 근로자로, 입사 1년 후부터 잦은 감기증상과 객담, 가슴 답답함으로 간헐적으로 개인의원에서 치료받으며 지내던 중, 1998년 12월 말경 환기가 잘되지 않는 근무지로 이동한 후부터 증상이 악화되었다.

6. 노동부의 TDI 노출기준(고시 별표 1-1)

현재까지는 노동부의 노출기준은 2,4-TDI만 TWA0.005 ppm, STEL은 0.02 ppm으로 시행하고 있으며 2008년 1월1일 부터는 2,6-TDI 노출기준도 TWA0.005 ppm, STEL은 0.02 ppm으로 적용된다(표 2). 노출기준 수준은 ACGIH와 유사하지만 Notation이 설정되어 있지는 않다. 또한 2007년 ACGIH의 NIC의 내용과는 많은 차이가 있어 향후 변경될 가능성은 높다.

<표 2> 국내 TDI관련 노출기준(노동부고시)

564	톨루엔-2,4-디이소시아네이트	Toluene-2,4-diisocyanate(TDI)	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3(\text{NCO})_2$	0.005	0.04	0.02	0.15	[584-84-9]
564의 2	톨루엔-2,6-디이소시아네이트	Toluene-2,6-diisocyanate (TDI)	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4(\text{NCO})_2$	0.005	0.04	0.02	0.15	[91-08-7]
674의 2	헥사메틸렌디이소시아네이트	Hexamethylene Diisocyanate	$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$	0.005	0.034	-	-	[822-06-0]

7. 외국의 TDI관련 노출기준

가. 각국의 TDI관련 노출기준

미국, 홍콩, 일본 및 스웨덴 등 외국에서는 2,4-TDI, 2,6-TDI의 노출기준을 각각 0.005ppm으로 설정하고 있다(표 3). 2007년 미국 ACGIH는 Notice of Intended Changes에서 Toluene-2,4 or 2,6-diisocyanate(or as a mixture)를 기존의 TWA 0.005 ppm, STEL 0.02 ppm, (Notation : SEN, A4)를 향후 TWA를 0.001 ppm^(IFV), STEL은 0.003 ppm^(IFV), Notation은 Skin, SEN, A3로 변경할 것을 고지하였다. 따라서 변경될 내용은 TLV 수준이 엄격해지고 endnote에서 제시한 IFV(Inhalable fraction and vapor)에 의거하여 시료를 채취해야한다. 또한 Notation에서 Skin이 추가되었고 발암성이 A3로 변경되어 피부노출에 대한 관리와 물질의 유해성관리를 철저히 해야 한다.

<표 3> 각국의 TDI관련 노출기준

기관명	2,4-TDI(ppm)	2,6-TDI(ppm)
ACGIH TLV	TWA 0.005, Toluene-2,4- or 2,6-diisocyanate STEL 0.02(A4, SEN) (or as a mixture)	
Albert - Canada	TWA 0.005, C0.02	-
Belgium	TWA 0.005, STEL 0.02	-
Brazil	C0.02	-
China	TWA 0.03	-
Germany-MAK	3A, Sa	3A, Sa
Hong Kong	TWA 0.005, STEL 0.02(Sen)	TWA 0.02mg/m ³ , STEL 0.07mg/m ³ (Sen)
Japan - JSOH	TWA 0.005, C0.02	TWA 0.005, C0.02
Malaysia	TWA 0.005	-
Mexico	TWA 0.02(A4)	-
Netherlands	TWA 0.005, STEL 0.02	TWA 0.005, STEL 0.02
Poland	TWA 0.035mg/m ³ , STEL 0.07mg/m ³	TWA 0.035mg/m ³ , STEL 0.07mg/m ³
Sweden	TWA 0.005, C0.01(Sen)	TWA 0.005, C0.01(Sen)
NIOSH ILDH	2.5ppm(Ca)	-
NIOSH REL	Ca, LFC	Ca, LFC
OSHA REL	C0.02	-
Australia	TWA 0.02mg/m ³ , STEL 0.07mg/m ³ (Sen)	-
Finland	STEL 0.035mg/m ³	
Ireland	TWA 0.02mg/m ³ STEL 0.07mg/m ³ (Sen)	-
United Kingdom-MEL	TWA 0.02mg/m ³ , STEL 0.07mg/m ³ (Rsen)	-

나. ACGIH TLV의 설정근거

○ 동물실험의 근거로 2,4 TDI에 대한 TLV를 설정하는 데는 제한점이 있는데, 이는 동물에 있어서 호흡기계 감작이 생기기 어렵기 때문이다.

○ 이전의 TLV-Ceiling(1963-1982)은 0.02ppm으로 Hama와 Elkins 등의 연구에 기초한 것이다. 이후의 연구에서는 이 농도에서도 근로자의 4.3%-25%가 TDI에 감작될 수 있고 실제로 TDI에 영향을 받은 많은 사람들은 훨씬 더 높았을 것으로 추정되어 삭제되었다.

○ 잠재적인 TDI 반응자를 구별하기 위해 배치 전에 검사를 하는 것은 불가능하다. 일반적으로 감작반응은 높은 농도의 노출이 있어야 함에도 불구하고 근로자의 20% 이상이 TDI에 감작되었음을 알 수 있다. 0.02ppm 이하의 만성적인 노출에서도 감작이 가능하다는 보고가 있다.

○ 한 번 감작되면 어떤 근로자들은 TDI 노출을 없앴 후 몇 년 동안 그 효과가 지속될 수 있다. Weill과 공동연구자들은 폐활량이 TDI 노출을 없앴 후 2-3년 동안에도 계속 감소함을 보여주고 있다. Adams는 어떤 근로자들이 마지막 노출 후 2-17년간 기침이나 객담배출, 호흡곤란과 천식 등을 호소하였다고 보고하였다.

○ 많은 연구들은 TDI의 영향이 용량과 관련이 있음을 보여주고 있다. Musk 등은 호흡기계영향이 나타나지 않으려면 한계치 이하여야 함을 알아냈다.

○ 위에서 인용된 결과들에 기초하여 0.005ppm을 TLV-TWA로, 0.02ppm을 15분-STEL로 TDI혼합물과 이성질체의 노출기준으로 권고되었다.

○ 권고된 TLV는 작업장에서의 강력한 통제가 필요하며 우연적인 TDI 노출의 잠재성을 감소하도록 하는 것이 필요하다고 하였다. 흡입을 통한 알러지 감작의 강한 증거 때문에 감작자들의 재배치가 필요하다.

○ 아민이 존재하지 않는 TDI 생산 공장에서의 연구가 없었기 때문에 이 시점에서 TDI의 TLV 권고(0.005ppm)는 명백하지 않다. 일부의 폴리우레탄 생산공장의 아민은 호흡기계 증상과 직업적인 천식을 유발할 수 있는 중요한 원인이다.

○ 현재 TLV는 호흡기계 감작반응, 천식, 눈자극에 기초를 두고 있지만 NIC에서는 천식만을 근거로 한다.

다. TLVs의 역사적 변화

○ Toluene-2,4-diisocyanate

1959년-1960년 : TLV-TWA, 0.1 ppm

1961년-1962년 : TLV-TWA, 0.02 ppm

1963년-1982년 : TLV-CEILING, 0.02 ppm

1978년 proposed: TLV-TWA, 0.002 ppm; TLV-STEL, 0.005 ppm

1979년 proposed: TLV-TWA, 0.005 ppm; TLV-STEL, 0.02 ppm

1983년-2003년 : TLV-TWA, 0.005 ppm; TLV-STEL, 0.02 ppm

1995년 proposed : A4-Not Classifiable as a Human Carcinogen

1996년 : A4

○ Toluene-2,4- or 2,6-diisocyanate (or as a mixture)

1998년 proposed : TLV-TWA, 0.005 ppm; TLV-STEL, 0.02 ppm; SEN; A4

2004년-현재 : TLV-TWA, 0.005 ppm; TLV-STEL, 0.02 ppm; SEN; A4

2007년 proposed : TLV-TWA, 0.001 ppm^(IFV); STEL, 0.003 ppm^(IFV);

Skin; SEN; A3

2007년에는 endnote IFV를 추가하였다.

ACGIH TLV의 Endnotes와 Abbreviations은 다음과 같다.

- * 2007 Adoption
- ‡ See Notice of intended changes (NIC).
- () Adopted values or notations enclosed are those for which changes are proposed in the NIC.
- † 2007 Revision or Addition to the Notice of Intended Changes.
- A Refers to appendix A: Carcinogens.
- C Ceiling limit; see definition in the "Introduction to the chemical substances."
- (D) Simple asphyxiant; see discussion covering Minimal Oxygen Content found in the "Definitions and Notations" section following the NIC tables.
- (E) The value is for particulate matter containing no asbestos and < 1% crystalline silica.
- (F) Respirable fibers: length > 5 μ m; aspect ratio $\geq$ 3:1 as determined by the membrane filter method at 400-450X magnification (4-mm objective), using phase-contrast illumination.
- (G) As measured by the vertical elutriator, cotton-dust sampler; see the TLV[®] Documentation.
- (H) Aerosol only.
- (I) Inhalable fraction; see Appendix C, paragraph A.
- (IFV) Inhalable fraction and vapor; see Notations/ Endnotes section.
- (J) Does not include stearates of toxic metals.
- (K) Should not exceed 2 mg/m³ respirable particulate mass.
- (M) Classification refers to sulfuric acid contained in strong inorganic acid mists.
- (O) Sampled by method that does not collect vapor.
- (P) Application restricted to conditions in which there are negligible aerosol exposures.
- (R) Respirable fraction; see Appendix C, paragraph C.
- (T) Thoracic fraction; see Appendix C, paragraph B.
- (V) vapor and aerosol.

8. TDI 측정 및 분석방법

공기 중 이소시아네이트 농도를 가장 정확히 평가할 수 있는 측정방법은 유도체 시약이 코팅된 여과지가 들어 있는 3단 카세트나 흡착튜브를 이용하여 시료채취한 후 고성능액체크로마토그래피를 이용하여 분석 정량하는 방법이다. 표 4는 현재 국내외적으로 사용되고 있는 측정방법을 정리한 것이다.

KOSHA A-1-105, 57번 방법과 OSHA 42, 47번 방법은 유리섬유 여과지에 1-(2-pyridyl)piperazine을 코팅하여 3단 카세트에 장착한 후 공기 중

이소시아네이트류를 여과 포집한 후 고성능액체 크로마토그래피를 이용하여 분석하는 방법이다. 개인시료 채취가 용이한 방법으로 공기 중 이소시아네이트 농도가 저농도인 경우 자외선 검출기 대신에 형광검출기를 이용하여 분석하면 매우 저농도의 이소시아네이트도 분석이 가능한 방법이다.

OSHA 18과 NIOSH 5521 방법경우 유도체 시약으로 1,2-PP 대신에 1-(2-methoxyphenyl)piperazine-toluene으로 발색시약을 만들어 임핀저를 이용하여 공기 중 이소시아네이트를 채취한 후 고성능액체크로마토그래피를 이용하여 분석하는 방법으로 여과채취방법에 비해 개인시료 채취가 용이하지 않는 단점이 있다.

OSHA 33방법이나 NIOSH 2535 방법의 경우 유도체 시약으로 니트로화를 유도하는 시약을 사용한다는 점에서는 동일하나 OSHA 방법은 이를 버블러를 이용하여 시료채취 한 후 고성능액체크로마토그래피를 이용하여 분석하는 방법이고, NIOSH 방법은 이 유도체 시약을 코팅한 유리섬유를 유리관에 넣어 튜브방식으로 만들어 시료채취한 후 분석방법은 동일하게 고성능액체크로마토그래피를 이용하여 분석하는 방법이다.

<표 4> Isocyanate monomers & oligomers의 측정 및 분석방법

	NIOSH 5521	NIOSH 5522	NIOSH 2535	OSHA 42/47	Proposed New NIOSH ^a
Isocyanate Monomers	TDI, MDI, HDI, NDI, HMDI ^b	TDI, MDI, HDI, NDI, HMDI ^b , IPDI ^b	TDI, HDI	42: TDI, HDI 47: MDI	TDI, HDI, MDI, NDI ^b , HMDI ^b , IPDI ^b
Oligomers	HDI	TDI, MDI, HDI	none	none	HDI, MDI ^b , TDI ^b
Sampler	impinger	impinger	coated glass wool/ opaque tube	coated GFF	impinger + GFF
Reagent	MOPP in toluene	tryptamine in DMSO	nitro reagent	1-2PP 42: 0.1 mg 47: 1 mg	MAP in butyl benzoate
Shelf life	7d 0°C	6 mo 25°C in dark	7d 25°C in dark	6 mo 0°C sealed	unknown
Sampling rate	1 L/min	1–2 L/min	0.2–1 L/min	1 L/min	1–2 L/min
volume	5–500 L	15–360 L	2–170 L	15 L	1–500 L
Personal	no	no	yes	yes	yes
Vapor	yes	yes	yes	yes	yes
Particles ≤ 2 µm	no	no	no	yes	impinger: no filter: yes
Particles ≥ 2 µm					
Half-life of product > 3× sampling time	yes	yes	no	no ^c	impinger: yes filter: yes (with immediate field extraction)
Half-life of product < 3× sampling time	yes	yes	no	no	impinger: yes filter: no
Sample stability	7d 25°C: 78% 7d 4°C: 88%	28d 25°C in dark: 95–104%	14d 25°C: 91%	15d 22°C 42: 80–86%; 47: 94.8%	unknown
Laboratory sample preparation	impinger: evap/ redissolve in methanol	none	ultrasonic extraction in methanol	extraction in ACN/DMSO, 9/1	impinger: SPE filter: extract or SPE
Technique	HPLC/RP, isocratic	HPLC/RP, isocratic/ gradient	HPLC/RP, isocratic	HPLC/RP, isocratic	HPLC/RP, gradient
Detector 1	UV @ 242 nm/ PDA	FL ex 275 nm em 320 nm	UV @ 254 nm	FL ex 240 nm em 370 nm	UV @ 253 nm
LOD: ^d					
amount injected	14 pmol	0.7 pmol	14 pmol	47: 0.2 pmol	0.5 pmol
15 L air conc.	1.2 ppb	0.9 ppb	0.9 ppb	47: 0.06 ppb	0.08 ppb
Detector 2	EC (+ 0.8V)	EC (+ 0.8V)	none	UV @ 254 nm	FL ex 250 nm em 409 nm
LOD: ^d					
amount injected	0.5 pmol	4.4 pmol		42: 1.0–1.1 pmol	est. ~ 5 fmol
15 L air conc	0.04 ppb	5.7 ppb		42: 0.13–0.14 ppb	est. ~ 0.8 ppt
Identification	monomer: retention time aliphatic oligomers PDA	monomer: FL retention time other isocyanate: EC confirmation	retention time	retention time	monomer: retention time other isocyanate: UV/FL ratio

^aThis method is under development; procedures may change somewhat pending validation.

^bDetermination possible; lacks validation data.

^cUsually underestimates concentration; immediate field extraction may improve accuracy.

^dInstrumental limit of detection.

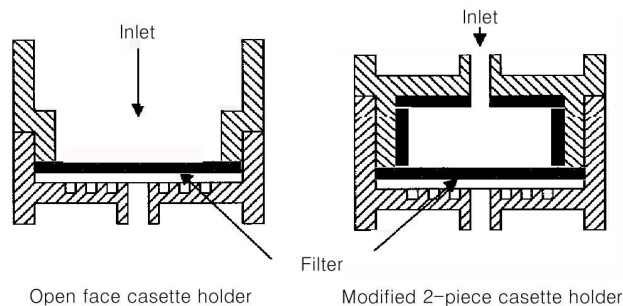
Abbreviations: ACN = acetonitrile; conc = concentration; d = days; DMSO = dimethyl sulfoxide; EC = electrochemical detector; em = emission; evap = evaporate; ex = excitation; FL = fluorescence detector; GFF = glass fiber filter; HPLC = high-performance liquid chromatography; LOD = limit of detection; MAP = 1-(9-anthracenylmethyl)piperazine; mo = months; MOPP = 1-(2-methoxyphenyl)piperazine; nitro reagent = *N*-[(4-nitrophenyl)methyl]propylamine; PDA = photodiode array detector; 1-2PP = 1-(2-pyridyl)piperazine; RP = reversed phase; SPE = solid phase extraction; UV = ultraviolet detector.

공기 중 이소시아네이트를 분석하는 방법의 선택은 공기 중 이소시아네이트의 물질적 성상 및 공기 중 예상농도, 그리고 시료채취의 편리성 등이 종합적으로 고려되어야 한다.

9. 공기 중 TDI 포집방법에 따른 요증 toluene diamine의 관련성

미국산업안전보건청에서는 TDI 포집을 위해 Marcali액을 함유한 임핀저와 1-(2-pyridyl) piperazine(이하 1-2PP)를 코팅한 유리섬유 필터의 효율을 테스트하였으며, 0.1mg의 1-2PP를 코팅한 유리섬유를 부착한 개방형 카세트 홀더의 사용이 공기 중 TDI와의 반응성이 더 커서 유도화 하는데 적절하다고 권고하였다.

그러나 OSHA에서 권고한 개방형 카세트 홀더 샘플러는 주변의 오염원으로 부터의 직접적인 접촉과 물리적인 손상이 가능하고 포집에 있어서도 유입된 TDI가 bottom filter에 맞고 튀어나갈 가능성이나 벽면에 부착되는 등의 이유로 시료가 손실 될 가능성이 있다. 또한 TDI의 발생형태가 먼지형태이나 증기 형태이냐에 따라 정전기에 의해 벽면 부착 등에 의한 유실이 있을 수 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해 변형 2단 카세트 홀더를 이용하여 공기 중 TDI를 포집하는 실험을 하였다.



연구결과 변형 2단 카세트 홀더가 개방형 카세트 홀더에 비하여 공기 중 TDI의 포집효율이 더 높았으며 또한 필터를 보호할 수 있으므로 움직임이 많고 다양한 오염원이 존재하는 사업장에서 더 적합하다고 하였다(Mao 등, 2000).

인천지역 우레탄 도료로 도장작업을 하는 근로자 22명을 대상으로 오전과 오후 각각 44개 공기 중 시료를 채취하여 TDI를 분석한 결과 표 5와 같다.

<표 5> 개방형 및 변형 2단 카세트 홀더로 포집한 공기 중 TDI 농도 비교

시료	시료수	농도($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	
		개방형 카세트 홀더	변형 2단 카세트 홀더
2,4-TDI	44	3.170 $\pm$ 4.074	3.198 $\pm$ 4.822
2,6-TDI	44	48.337 $\pm$ 29.710	55.225 $\pm$ 43.087*

요중 2,4-TDA 농도와 개방형 카세트 홀더로 포집한 2,4-TDI 농도간의 상관계수는 0.784($p<0.05$), 변형 2단 카세트 홀더로 포집한 2,4-TDI 농도와의 상관계수는 0.888($p<0.05$)로 높은 상관관계를 나타냈다. 요중 2,6-TDA 농도와 각각의 방법으로 포집한 2,6-TDI 농도간의 상관계수는 변형 2단 카세트 홀더로 포집한 농도의 경우 0.862($p<0.05$)로 개방형 카세트 홀더로 포집한 농도와의 상관계수 0.829($p<0.05$)보다 높은 경향을 보였다.