

연 구 자 료

위생연97-7-21

조선업 도장작업 근로자의 유해물질 노출 특성에 관한 연구

— 유기용제를 중심으로 —

1997. 12.



한국산업안전공단
산업보건연구원

제 출 문

한국산업안전공단 이사장 귀하

본 연구결과를 1997년도 산업보건연구원의 연구사업중 “조선업 도장
작업 근로자의 유해물질 노출 특성에 관한 연구”에 대한 최종 연구보고
서로 제출합니다.

1997년 12월 31일

제 출 자 : 산업보건연구원장 문 영 한
연구책임자 : 선 임 연 구 원 신 용 철
공동연구자 : 수 석 연 구 원 오 세 민
기 술 직 5 급 이 광 용

1-methoxy-2-propanol(15.6%). The GC/MSD analytical results for 29 thinners indicated that xylene, also, was the most frequent solvent(89.7%), followed by ethyl benzene(86.2%) and toluene (75.9%). Benzene was detected at the level of about 0.5% in a thinner product. Ethylene glycol ethers such as 2-ethoxy ethanol, 2-ethoxy ethyl acetate, 2-methoxy ethanol, 2-methoxy ethyl acetate and 2-butoxy ethanol, known to have hematotoxic effects(anemia and leukopenia) and adverse reproductive effects, were found in some paints, thinners and binders. Spray painters were exposed to the higher concentrations of solvent vapors than any other workers, i.e. brush painter or mixer. The average exposure levels of spray painter, mixer and brush painter to xylene were 148.8 ppm, 43.8 ppm and 15.9 ppm, respectively, and the average TLVs for mixtures were 2.61, 0.69 and 0.39, respectively. Coal tar pitch was included in some paints where polynuclear aromatic hydrocarbons could be contaminated. Inorganic pigments such as lead chromate and zinc potassium chromate were found in some paints(8%).

Key Words : shipbuilding, painting, thinner, chemical hazard exposure to organic solvents, ethylene glycol ether, inorganic pigment

목 차

I. 서 론	1
II. 대상 및 방법	3
1. 연구대상	3
1) 사업장	3
2) 조사 대상 도료, 회석제 및 경화제	4
3) 유기용제 노출평가 대상 근로자	5
4) 평가 대상물질	6
2. 방 법	7
1) 함유성분 조사	7
2) 근로자 노출 농도 평가	8
III. 결과 및 고찰	9
1. MSDS에 근거한 유해물질 노출실태	9
1) 피막형성제(Film former)	9
2) 용 제	12
3) 안료 및 체질안료(Pigments and Extenders)	23
4) 보조제(Additives)	25
2. 근로자 유기용제 노출 평가	26
1) 물질시료 분석결과	26
2) 근로자 노출수준 평가	40
3. 노출관리 문제점 및 개선대책	52
1) MSDS 및 작업환경측정결과와 활용	52
2) 근로자 교육	55

3) 물질 대치	55
4) 도장작업 인접 근로자의 노출관리	56
5) 환기대책	57
6) 호흡보호구의 착용 및 관리.....	58
7) 피부흡수물질 방지대책 : 보호장갑, 보호의 착용	58
 IV. 결 론	 59
참고문헌	63

I. 서 론

조선업종은 용단, 용접, 도장(painting), 단조, 전기도금, 전기시설 설치 및 수리 등 매우 다양한 공정으로 이루어지고 있으며, 작업활동은 옥내 뿐만 아니라 옥외에서도 이루어지고 있으므로 노출 유해인자의 종류나 노출 양상이 매우 복잡하다. 도장은 여러 산업에서 매우 광범위하게 이루어지고 있는 공정이나 조선업에서는 도장작업은 필수적인 공정으로 도장작업 근로자는 도료에 함유된 다양한 유해물질에 노출될 수 있다.^(1,2)

도료(paint)는 물체의 표면에 도포하여 건조된 피막층을 형성함으로써 그 물체에 보호(방식, 방습, 방청), 색 또는 광택 등의 외관유지, 절연, 전자파 차단, 곰팡이 방지 등의 기능을 부여하는 유동상태의 화학제품을 말하며 산업에서 널리 사용되고 있다. 도료는 일반적으로 오일유, 수지 등과 같은 전색제 또는 피막형성제(film forming materials), 착색안료, 방청안료, 내열안료, 체질안료(extender) 등과 같은 안료(pigment), 보조제 및 용제(thinner)로 구성되어 있다. 용제는 수지 등의 도료 성분을 녹이기 위한 목적으로 제조시에 첨가되고 도료를 사용할 때 도장하기에 적합하도록 도료를 묽게 하는 목적으로 사용된다. 도료중 바니쉬(vernish)는 한 용매에 녹인 오일 및 수지에 기초한 것으로 용매를 건조한 후 수지 결합제의 산화 및 중합에 의해 형성된 색소가 함유되지 않은 제품이다. 색소가 첨가된 바니쉬를 에나멜(enamel)이라고 부른다. 라커(lacquer)는 용매에 녹인 cellulose ester에 기초한 코팅제이다.^(2,3,4)

용매에 기초한 도료는 피막 형성제, 용제, 안료 및 보조제로 구성되어 있다. 막형성제로는 천연 및 합성수지, 천연오일, 합성수지, 아마인 기름(linseed oil) 및 유성수지(oleresineous material) 등이 있다. 안료는 색상, 불투명, 내구성 및 내부식성 등의 특성을 부여하고 충전제(filler) 또는 체질안료(extender)의 역할을 한다. 안료는 미세한 분말 형태로 매질중에 분산되는 불용성의 고체 물질로 미국에서는 99% 이상이 무기안료 형태이고 이산화티타늄(titanium dioxide)이 총 안료사용량의 1/3을 차지하고 있다. 안료는 백색(불투명) 안료, 유색 및 흑색안료, 체질안료(투명), 기타 금속성 안료로 구분된다. 용제는 막형제를 용해시키거나 분산시킴으로써 도료를 도포하기에 적합한 상태로 유지하는 역할을 한다. 보조제에는 건조제, 살균제(biocide, fungicide), 안정제 및 피

막형성 방지제(antiskinning agent) 등이 포함된다.^(2,3,4) 이와 같이 도료에는 매우 다양한 물질이 포함되어 있으며 이 중에는 인체에 특정 질환을 유발할 수 있는 위험을 가진 물질이 포함되어 있을 수 있다. 따라서 도장작업시 이와 같은 유해물질에 노출되는 것은 물론, 납, 크롬 및 아연 함유 도료가 도장된 철판을 용접하는 작업에서도 도료로부터 유래된 유해물질에 노출될 수 있다.^(2,3)

1996년 현재 국내 강선건조 또는 수리업체는 388개소이며 종사자수는 84,932 명으로 알려져 있다.⁽⁵⁾ 조선업 또는 조선수리업에서는 도장은 빼놓을 수 없는 공정으로 근로자의 규모가 크고 다양한 유해물질에 고농도로 노출될 가능성이 있으므로 이 업종에 종사하는 근로자에게서 직업병이 발생할 위험이 높다.

앞에서 언급한 바와 같이 도료의 종류는 매우 다양하며 각 도료에 함유된 성분도 매우 다양하다. 도료를 취급하는 업종, 도장의 주요 목적, 취급도료의 제조회사 또는 제품 등, 매우 다양한 요인에 따라 함유성분에 차이가 있으므로 따라서 도장 작업 근로자가 노출되는 유해물질의 종류도 매우 다양하다. 한편, 근로자의 이러한 유해물질의 노출정도는 작업공정의 여러 특성에 따라 다르므로 옥내, 옥외 및 밀폐 공간에서 작업이 함께 이루어지고 있는 조선업종의 경우 근로자의 유해물질 노출양상을 정확하게 파악하는 것은 근로자 직업병 예방을 위한 개선대책수립에 있어 매우 중요하다. 국내에서는 아직까지 조선업종에 관련된 연구자료가 부족한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 1) 조선업종에서 취급하고 있는 도료의 특성, 즉 도료의 종류, 함유성분 등을 파악함으로써 이들 도료사용에 따른 근로자의 노출될 수 있는 유해물질을 파악하고, 2) 주요 노출 유해물질인 유기용제를 노출 특성을 평가하기 위해서 주요 발생원인 신너(thinner)에 존재하는 유기용제 성분을 조사하고 도장작업중 근로자의 노출 수준을 평가하고자 하였다. 연구결과 얻은 자료는 조선업종 도장작업 근로자의 유기용제를 비롯한 유해물질 노출 특성을 파악하는 것은 물론, 향후 이 업종 근로자에게서 발생할 수 있는 잠재적인 직업병을 예방하기 위한 자료로 활용되리라 본다.

II. 대상 및 방법

1. 연구대상

1) 사업장

연구대상 조선업체를 전체 근로자수에 따라 분류해보면 대형급은 HD 조선소, DW 조선소이고 중형급은 HJ 조선소, MP 조선소 및 DS로 총 5개 조선소였다. 이들 업체의 일반적인 현황은 Table 1과 같다.

대체적으로 조선업체에서는 취급하는 도료와 신너의 종류는 매우 다양하여 정확한 취급 실태를 파악하기에는 어려웠다. 선주가 직접 특정 제품을 사용하도록 요구하거나 직접 구매를 하는 경우가 많으며 선박의 종류, 계절에 따라 사용하는 제품이 다른 등 취급 제품의 종류나 사용량이 일정하지 않고 시기에 따라 변동이 컸다. 2 개소의 대형조선소(HD 및 DW)는 선박 아니라 다른 중장비도 제조하고 있었으며, 나머지 3개 조선소는 선박을 건조 및 수리하는 업체로서 DS 조선소의 경우 그 규모가 가장 작아 소형 선박도 취급하고 있었다. 이와 같이 5개 업체를 대상으로 페인트, 신나, 경화제 사용실태, 근로자 노출실태 및 작업환경관리실태를 조사하였다. 이들 업체중 1개 업체(HD)의 경우 1996년에 동 연구원에서 측정한 자료¹⁾를 참고하였다.

Table 1. General Information of Shipbuilding Industries

Company	No. of Workers	Consumption ^A , Kg/Month		Product
		Paint	Thinner	
HD	26,840 (1997.3)	346,408	50,409	shipbuilding, ship engine, steel structure, plant, heavy machine
DW	14,820	980,858	84,742	shipbuilding and repair
HJ	2,114	115,200	17,400	shipbuilding and repair
MP	3,705	133,600	4,150	shipbuilding and repair
DS	935	13,300 2,780 ^B	2,670	shipbuilding and repair

^AThe amount was on the based on the data reported by the company.

^BMixture of paint and thinner

2) 조사 대상 도료, 신너 및 경화제

일반적으로 도장재료의 종류는 도료를 비롯하여 신너 및 경화제가 사용되고 있었다. 제품의 특성에 따라 신너를 사용하지 않고 도료제품만 사용하거나 이 세 가지 재료를 적당한 비율로 배합하여 사용하고 있었다. 특정 도료를 제외하고는 대부분의 도료에는 용제성분이 일부 포함된 페이스트(paste) 형태이다. 본 연구를 위하여 업체에서 보관중인 물질안전보건자료(Material Safety Data Sheet, MSDS)를 이용하여 도료, 신너 및 경화제중에 함유된 성분을 모두 조사하였다. 조사에 포함된 제품의 종류는 취급제품의 수가 방대한 대형조선소의 경우 현재 사용중인 제품과 창고에 보관중인 재고품 중에서 무작위로 일부 선정하였으나 중소규모 조선소의 경우 MSDS에 기록되어 있는 제품 전체를 대상으로 하였다. 신너의 경우 제품을 일부 수거하여 그 중에 함유된 유기용제 성분을 분석하였으며 조사당일 현장에서 사용하고 있는 제품과 창고에 보관되어 있었던 재고품을 모두 분석대상으로 하였다.

도료 제조업체는 IPK, KRC, KSC, HJC, CRK, SCK, BSC, DJI, JKJ, DIL 등 10 개소였으나 조사기간 중 현장에서는 IPK, DJI, KRC 사의 제품이 널리 취급되고 있었다. Table 2는 MSDS를 통해 성분을 조사한 도료, 신너 및 경화제의 수를 제조회사별로 정리한 것으로 조사대상 도료, 신너 및 경화제 제품 수는 각각 307 종, 50 종 및 34 종이었다. 한편, 정확한 조사당일 현장에서 사용하고 있거나 창고에 보관중인 신너 29종을 수거하여 gas chromatography/mass detector(GC/MSD)로 성분을 분석하였다. Mass detector에서 검출된 각 성분의 total ion abundance 면적의 상대비(%)를 구하여 각 물질들의 대략적인 함량을 파악하였다. 본문에서 언급하고 있는 성분의 함량 또는 구성비는 이 값을 말한다.

Table 2. Number of Paints, Thinners and Binder Products by Manufacturer

Manufacturer	No. of Products		
	Paint	Thinner	Binder
KSC	24	6 (5) ^A	7
KRC	87	16 (5)	1
DJI	52	6 (5)	5
BSC	22	3 (2)	4
HJC	3	2	1
IPK	71	5 (7)	15
DIL	16		
SCK	16	4	1
JKJ	4	2 (5)	
CRK	12	6	
Total	307	50 (29)	34

^A(): Numer of thinner products analyzed by GC/MSD

3) 유기용제 노출평가 대상 근로자

조선업에서는 옥내(shop), 옥외 및 선체 등에서 도장이 이루어지고 있었다. 선체 안과 블록 안은 밀폐된 공간이기 때문에 유기용제 증기의 축적에 따른 고농도의 증기에 노출될 가능성이 있었다. 작업공간 특성에 따라 근로자의 노출수준은 차이가 있을 것으로 예상되므로 옥내, 선체 외판작업, 선체 및 블록 내 도장작업 근로자에 대해 노출수준을 평가하였다.

조선업에서의 도장부서 근로자의 직종을 세분하면 스프레이 도장(사수, spray painting), 스프레이도장 보조자(부사수), 붓도장(touch-up) 작업자 및 배합(mixing)작업자, 나뉘어지는데 이들 근로자의 일부를 선정하여 유기용제 노출수준을 평가하였다. 붓도장은 스프레이 도장후 도장이 미흡한 부위를 붓으로 칠하는 작업이며, 배합공정은 주제인 도료를 신너, 경화제와 일정한 비율로 배합하는 작업이다. 스프레이도장 보조자는 사수가 선박의 외판에 도장작업할 때 크레인을 조정하거나 줄을 잡아주는 역할을 하고 있었다. 각 직종의 노출수준을 비교하기 위해서 이들 직종에 종사하는 근로자 일부를 대상으로 유기용제의 노출수준을 평가하였다.

4) 평가 대상물질

근로자의 노출 평가를 위해 분석한 유기용제 종류는 MSDS 자료 및 성분 분석 결과에 근거하여 선정하였다. 평가대상 유기용제의 종류와 각 유기용제에 대한 노동부 노출기준⁽⁷⁾ 및 미국산업위생전문가협회(American Conference of Governmental Industrial Higienists, ACGIH)의 Threshold Limit Value(TLV)⁽⁸⁾는 Table 3에 제시하였다.

Table 3. Occupational Exposure Limit of Organic Solvents

Solvent Name	Exposure Limit, ppm	
	TWA	STEL/Ceiling
Xylene	100	150
Toluene	100 ^A	-
Ethyl benzene	100	125
Trimethyl benzene	25	-
Methyl ethyl ketone(2-Butanone)	200	300
Methyl isobutyl ketone	50	75
Isopropyl alcohol	400	500
n-Butyl alcohol	-	50 (Ceiling) ^B
Ethyl acetate	400	
n-Butyl acetate	150	200
2-Ethoxy ethanol(Ethylene glycol monoethyl ether)	5	-
2-Ethoxy ethyl acetate(Ethylene glycol monoethyl ether acetate)	5	-

^AACGIH TLV: 50 ppm

^BOSHA PEL : 100 ppm

2. 방법

1) 함유성분 조사

조선업종 도장부서 근로자가 노출될 수 있는 유해물질의 종류는 두가지 방향으로 실시하였다.

첫째, 각 업체에서 보유하고 있는 조사대상 도료의 MSDS를 검토하여 유기용제를 비롯하여 근로자가 노출가능한 유해 물질을 파악하였다. 일반적으로 지금까지 조사결과를 살펴보면 도장작업 근로자가 노출되는 유해인자중에서 주로 관심을 기울여 왔으나 다른 유해물질에 대해서는 크게 인식하지 않았다. 따라서 도료와 관련된 MSDS에 표시되어 있는 각 성분이 출현하는 제품수와 함량을 조사함으로써 조선업 도장작업 근로자가 노출될 수 있는 주요 유해물질을 파악하는 한편, 유기용제외 인체에 대한 독성이 큰 특정 유해물질을 파악하였다.

둘째, 노출되는 유기용제 성분을 중점적으로 조사하기 위해 유기용제 증기의 주요 발생원인 신너를 수거하여 Gas chromatograph(Hewlett Packard, 5890 Series II)/Mass Detector(Hewlett Packard 5971 Series)(GC/MSD)를 사용하여 함유된 성분을 분석하였다. 성분을 분석하기 위해 채취한 신너 원액 0.1 ~ 0.5 μ L를 GC에 주입하였으며 Table 4와 같은 조건에서 분석하였다. 대상 신너는 앞에서 설명한 바와 같고 대상 업체에서 빈번하게 사용되고 있는 제품이었다.

Table 4. Analytical Conditions for Identifying and Quantifying Solvents

Parameter	Identification	Quantitation
Instrument	GC/MSD	GC/FID
Injection port temperature	270	250
Oven temperature	100	55
Detector temperature	300	270
Carrier gas	He (0.702 mL/min)	N ₂ (25 mL/min)
Column	HP1(50m $\times$ 0.2mm)	HP1(25m $\times$ 0.2mm)
Electron energy	70eV	
Database for searching	Wiley 138 Library	
Mass spectrum		

2) 근로자 노출 농도 평가

조선업 도장공정에서는 사용되는 도료와 그 중에 함유된 유기용제 성분도 매우 다양하다. 측정당일 사용했던 도장재료에 함유된 MSDS와 정성분석 결과를 보면 방향족탄화수소화합물, 지방족탄화수소화합물, 알코올류, 아세테이트류, 케톤류, 에스테류 등이 주로 존재하는 것으로 확인되었다. 공기중에 존재하는 이들 물질에 대한 미국 국립산업안전보건연구소(National Institute for Occupational Safety and Health, NIOSH)⁽⁹⁾의 측정방법에 따르면 일부 특정 물질을 제외하고는 대부분 활성탄관(charcoal tube)에 시료를 포집 gas chromatograph/flame ionization detector(GC/FID)를 사용해서 분석하도록 권고하고 있고 또한 특별히 실리카겔관(silicagel tube)를 사용해서 채취해야 하는 물질이 발견되지 않았기 때문에 공기시료를 활성탄관에 포집하였다. 한편, 일부 업체의 경우 취급하고 있는 도료에서 ethylene glycol momoethyl ether(cellosolve) 계통의 유기용제가 발견되었기 때문에 NIOSH 'Method 1403'⁽¹⁰⁾에 따라 0.5 Lpm의 유량으로 공기시료를 채취하였다. 한 업체의 경우 두 개의 활성탄관을 동시에 부착하여 시료를 채취한 후 한 시료에 대해서는 cellosolve 류를 분석하였고 나머지 시료에 대해서는 다른 유기용제 성분을 분석하는데 사용하였다. 유기용제 분석을 위한 GC/FID(Hewlett Packard, 5890 Series II) 조건은 Table 4와 같다.

시료의 파과(breakthrough)를 방지하기 위하여 고농도 증기에 노출되는 근로자의 경우 작업 중간에 활성탄관을 교체하여 시료를 채취하였다. 근로자의 노출평가를 위해 작업환경측정실시규정(노동부 고시 95-25호)⁽¹¹⁾에 따라 대부분 6시간 이상 시료를 채취하였다. 다만, 측정당일 공정흐름상의 문제가 발생하여 작업이 일시 중단되는 등의 이유로 인해 작업이 6시간 이상 채취 못한 경우 근로자의 작업상황을 관찰하여 8시간 가중평균(8 hour time weighted average, TWA)을 산출하였다. 근로자의 노출평가는 노동부 노출기준 및 ACGIH TLV과 비교하였다. 근로자의 노출수준은 각 물질의 노출기준과 비교하여 평가하였고 또한 상가작용이 있는 물질에 동시 노출되는 경우 혼합물질 노출 평가방법⁽¹¹⁾에 따라 평가하였다. 대부분의 유기용제는 자극, 마취작용, 중추신경 독성을 보유하고 있으나, 2-ethoxy ethanol, ethylene 2-ethoxy ethyl acetate, trimethyl benzene 등과 같은 물질은 조혈기능장애 또는 생식장해를 유발하므로 노출기준도 이와 같은 장애를 예방하기 위해 설정되었다.⁽¹²⁾ 따라서 이들 물질은 혼합물 노출평가에 포함시키지 않고 독립적으로 평가하였다.

III. 결과 및 고찰

조선업종 도장 작업 근로자가 노출되는 유해인자의 노출 정도는 매우 다양한 요인에 의해 결정된다. 도장 재료로 사용되는 페인트, 신너, 경화제의 종류는 선박의 종류, 선주의 선호도, 도장의 목적 등에 따라 수시로 달라질 수 있다. 도장 재료를 제품 종류마다 함유된 성분의 종류와 조성은 차이가 있으므로 그 시기에 어떤 제조회사의 제품을 사용하느냐에 따라 근로자가 노출되는 유해인자의 종류와 노출수준은 달라질 것이다. 이러한 요인외에도 작업물량, 작업시간, 환기, 작업방법, 작업내용 등도 근로자의 노출정도에 영향을 미치는 중요한 요인이다. 이러한 점들을 고려해 볼 때 어느 시기에 조사한 결과는 근로자의 유해인자 노출실태에 대한 극히 부분적인 정보만을 제공할 것이다. 따라서 본 연구에서는 현장을 방문하여 취급하고 있거나 보관중인 도장 원료와 공기시료를 채취하여 근로자의 유기용제 노출실태를 조사하는 한편, 조선업종의 도장 작업자가 노출될 수 있는 유해물질을 포괄적으로 파악하기 위해 업체에서 보관하고 있는 MSDS를 검토하였다.

1. MSDS에 근거한 유해물질 노출실태 조사

대상사업장이 비치하고 있는 MSDS 자료를 검토하여 도장 제품에 함유되어 있는 모든 성분을 파악하였다. 도막형성제, 안료, 용제 및 첨가제로 사용되고 있는 물질은 다음과 같다.

1) 피막형성제(Film former)

페인트와 경화제에는 피도장물체에 피막을 형성시키는 기능을 가진 다양한 종류의 피막형성제가 사용된다. 도료에 사용되고 있는 피막형제의 종류는 Table 5에서 보는 바와 같다. Table 5에서 보듯이 일반적으로 에폭시 수지

(epoxy resin), 알키드 수지(alkyd resin), 아크릴수지(acrylic resin), 폴리아마이드 수지(polyamide resin), 염화비닐 수지(vinyl chloride), 폴리우레탄(polyurethane resin) 등의 합성수지가 사용되고 있는 것으로 나타났다. 이 중 에폭시수지가 함유된 도료는 35.8%였고, 다음으로 알키드계 수지 및 아크릴계 수지가 함유된 도료가 각각 16% 및 14.2%였다.

일반적으로 에폭시계 페인트는 bisphenol A와 epichlorohydrin의 반응생성물에 기초한 수지와 반응성이 큰 저분자량의 amine에 기초한 경화제(curing agent or hardner)로 구성된 이액형의 페인트로 뛰어난 점착성, 내마모성, 내열성을 보유하고 있다. 에폭시수지계 페인트는 사용하기전 에폭시수지를 경화제(대개 폴리아민 화합물임)와 배합한다. 전형적인 폴리아민 화합물은 diethylene triamine 및 triethylene tetramine과 같은 저분자량의 지방성 아민으로 매우 낮은 농도에서도 상기도에 강한 자극과 감각작용을 유발한다. 이 물질에 의한 건강상의 위험은 저휘발성의 아민 유도체(amine adduct)와 고분자량의 아민경화제로 대체함으로써 감소시킬 수 있다. 이 수지는 glycidyl ether와 같은 반응성의 신너에 의해 변성될 수 있다. 어떤 페인트에서는 폴리아민 또는 그 유도체가 glycidyl ether와 같은 용매에 용해되어 있기 때문에 이 물질에 의해 피부 자극과 감각반응이 유발될 수 있다.^(1,2)

폴리우레탄계 도료의 경우 상기도 감각유발물질인 toluene diisocyanate, diphenylmethane diisocyanate, hexamethylene diisocyanate 등과 같은 물질이 존재할 수 있는 것으로 알려져 있다.^(1,2)

아크릴계 수지는 tributyl organotin methacrylate 공중합체로 유기 주석이 함유되어 있는 것이 특징적이다. 일부 도료에는 linseed oil, 천연수지인 rosin, phenyl methyl polysiloxane이 함유되어 있었다.

Table 5. Type of Film Formers Contained in Paints and Binders

Type of Film Former	No. of Products (N=162) ^A
Synthetic resin	
Epoxy	58 (35.8) ^B
Alkyd	26 (16.0)
Acrylic	23 (14.2)
Epoxy & Amino	13 (8.0)
Vinyl chloride	8 (4.9)
Chlorine rubber	3 (1.9)
Polyurethane	2 (1.2)
Polyamide	2 (1.2)
Silicone	2 (1.2)
Polyurethane&Alkyds	1 (0.6)
Phenyl methyl poly	1 (0.6)
Natural resin	
Petroleum	1 (0.6)
Lump Gum Rosin	1 (0.6)
Dring and Semidring oils	
Lineseed oil	1 (0.6)
Others	9 (5.6)
Not contained	11 (6.8)
Not presented in MSDS ^C	149

^ATotal number of paints and binders investigated

^B(): %

^CNot included in the calculation of the percentage.

한편, 수지성분에 대한 자료가 없는 제품의 수는 149종이었다. 이 제품은 모두 IPK 사의 제품으로 수지를 기타성분에 포함시켜 MSDS를 작성한 것으로 생각된다. 비록 수지 자체는 인체에 대한 유해성이 크지 않다고 하더라도 중합 과정에서 반응하지 않은 원료와 첨가물질에 의한 건강장해를 받을 수 있으므로 이러한 물질을 파악하고 관리할 수 있도록 MSDS에는 수지의 종류, 원료 및 첨가물질에 대해 기술하는 것이 바람직하다.

2) 용제

안료 등 도료 원료를 용해시키거나 분산시킴으로써 피도장물체에 도포할수 있는 제재로 유지시키는 역할을 하는 용제는 도장공정에서 가장 일반적인 유해물질이다. 용제는 대부분의 페인트에 포함되어 있으며 또한 이것과 일정한 비율로 배합하여 사용하는 신너와 경화제에도 포함되어 있다. Table 6 및 Fig. 1은 307개 페인트, 50개 신너, 34개의 경화제의 MSDS를 조사하여 이들 제품에 함유되어 있는 용제 성분을 파악한 것이다.

페인트, 신너 및 경화제에는 방향족 탄화수소(aromatic hydrocarbons), 지방족탄화수소(aliphatic hydrocarbons), 케톤(ketones), 알코올(alcohols)이 주로 함유되어 있으며 이외에도 에스테르(esters), 글리콜 에테르(glycol ether) 등 다양한 종류의 유기용제가 함유되어 있었다. 방향족 탄화수소중 xylene은 가장 빈번히 출현하는 용제로 244개 페인트(79.5%), 32개 신너(64%), 14개 경화제(41.2%) 제품에 함유되어 있었으며 페인트, 신너 및 경화제 제품을 합하면 290개 제품(74.2%)에 함유되어 있는 것으로 나타났다.

Xylene 다음으로 페인트에 자주 출현하는 단일 유기용제는 n-butanol(20.5%), methyl isobutyl ketone(12.4%), propylene glycol monomethyl ether(14.7%), toluene(9.5%), isopropyl alcohol(7.8%), 1-methoxy-2-propyl acetate(7.2%), n-butyl acetate(7.2%), methyl ethyl ketone(6.8%), methyl isoamyl ketone(4.6%), isobutyl alcohol(4.2%) 등이었다.

총 50개 신너 제품중 xylene 다음으로 자주 나타나는 것은 methyl isobutyl ketone(26%), propylene glycol monomethyl ether(24%), toluene(22%), isopropyl alcohol(14%), n-butanol(8%), ethyl benzene(6%), trimethyl benzene(6%) 등으로 페인트에서 발견되는 유기용제와 유사하나 n-butanol이 함유되어 있는 신너의 수가 적은 것이 차이가 있었다.

경화제에는 xylene 외에 n-butanol(29.4%), isobutyl alcohol, methyl ethyl ketone(14.7%), toluene(11.8%), propylene glycol monomethyl ether(11.8%), isopropyl alcohol(8.8%), m-xylenediamine, 2-ethoxy ethanol(5.9%)이 주로 함유되어 있어 페인트와 신너 경우와 유사하지만, methyl isobutyl ketone의 경우 페인트와 신너에는 자주 출현되나 경화제에는 methyl ethyl ketone이 자주 출현하는 용제였다. 한편, 경화제에는 m-xylene diamine이나 2-ethoxy ethanol이 함유되어 있는 제품도 있었다.

Table 6. Organic Solvents in Paint, Binder and Thinner

Solvent Name	Paint ^A (N=307) ^D	Binder ^B (N=34)	Thinner ^C (N=50)	Total (N=391)
Aromatic Hydrocarbons				
Xylene	244 (79.5)	14 (41.2)	32 (64)	290 (74.2)
Toluene	29 (9.5)	4 (11.8)	11 (22)	44 (11.3)
Trimethyl benzene	16 (5.2)	1 (2.9)	3 (6)	20 (5.1)
Ethyl benzene	10 (3.3)	- -	3 (6)	13 (3.3)
Beanzo(a)pyrene	3 (0.98)	- -	- -	3 (0.8)
Hydrocarbon mixture				
Aromatic Hydrocabons	28 (9.1)	- -	2 (4)	30 (7.7)
Light Aromatic Solvent Naphtha	14 (4.6)	2 (5.9)	5 (10)	21 (5.4)
Alkyl Benzene	8 (2.6)	- -	- -	8 (2.0)
Mineral spirits	29 (9.4)	- -	1 (2)	30 (7.7)
White sprits	13 (4.2)	- -	2 (4)	15 (3.8)
Petroleum distillate	9 (2.9)	- -	1 (2)	10 (2.6)
Kerosene	7 (2.3)	- -	- -	7 (1.8)
Stoddard solvent	6 (2.0)	- -	- -	6 (1.5)
Ketones				
Methyl isobutyl ketone	38 (12.4)	1 (2.9)	13 (26)	52 (13.3)
Methyl ethyl ketone	21 (6.8)	5 (14.7)	3 (6)	29 (7.4)
Methyl iso amyl ketone	14 (4.6)	- -	- -	14 (3.6)
Cyclohexanone	3 (1.0)	- -	- -	3 (0.8)
5-Methylhexan-2-one	1 (0.3)	- -	- -	1 (0.3)
2-Butanone oxime	5 (1.6)	- -	- -	5 (1.3)
Di-iso butyl ketone	1 (0.3)	- -	- -	1 (0.3)
Alcohols				
N-Butanol	63 (20.5)	10 (29.4)	4 (8)	77 (19.7)
Isopropyl alcohol	24 (7.8)	3 (8.8)	7 (14)	34 (8.7)
Isobutyl alcohol	13 (4.2)	7 (20.6)	1 (2)	21 (5.4)
Ethyl alcohol	8 (2.6)	1 (2.9)	- -	9 (2.3)
2-Methyl propanol	5 (1.6)	- -	1 (2)	6 (1.5)
Methanol	- -	1 (2.9)	- -	1 (0.3)
Others				
Coal Tar	40 (13.0)	- -	- -	40 (10.2)

^A No. of paint products containing the organic solvent

^B No. of binder products containing the organic solvent

^C No. of thinner products containing the organic solvent

^D N=Number of products investigated

Table 6. Continued

Solvent Name	Paint ^A (N=307) ^D	Binder ^B (N=34)	Thinner ^C (N=50)	Total (N=391)
Ester				
n-Butyl acetate	22 (7.2)	- -	5 (10)	27 (6.9)
Ethyl acetate	4 (1.3)	1 (2.9)	1 (1)	6 (1.5)
Ethyl hexyl acetate	1 (0.3)	- -	- -	1 (0.3)
Gylcol & Glycol ether acetate				
Propylene glycol monomethy ether (1-methoxy-2-propanol)	45 (14.7)	4 (11.8)	12 (24)	61 (15.6)
Propylene glycol monomethy ether acetate(1-methoxy-2-propyl acetate)	22 (7.2)	- -	- -	25 (6.4)
Ethylene glycol monoethyl ether (2-ethoxy ethanol, cellosolve)	1 (0.3)	2 (5.9)	1 (2)	4 (1.0)
Ethylene glycol monoethyl ether acetate(2-ethoxy ethyl acetate, cellosolve acetate)	2 (0.7)	1 (2.9)	2 (4)	5 (1.3)
Ethylene glycol monomethyl ether (2-methoxy ethanol, methyl cellosolve)	1 (0.3)	- -	- -	1 (0.3)
Ethylene glycol monobutyl ether (2-buthoxy ethanol, butyl cellosolve)	2 (0.7)	- -	1 (2)	3 (0.8)
3-Methyl-3-methoxy butanol		- -	1 (2)	1 (0.3)
Chlorinated Hydrocarbons				
Dichloromethane(methylene chloride)	1 (0.3)	- -	- -	1 (0.3)
Other				
Triethylene tetramine	- -	1 (2.9)	- -	1 (0.3)
m-Xylenediamine	- -	3 (8.8)	- -	3 (0.8)

^A No. of paint products containing the organic solvent^B No. of binder products containing the organic solvent^C No. of thinner products containing the organic solvent^D N=Number of products investigated

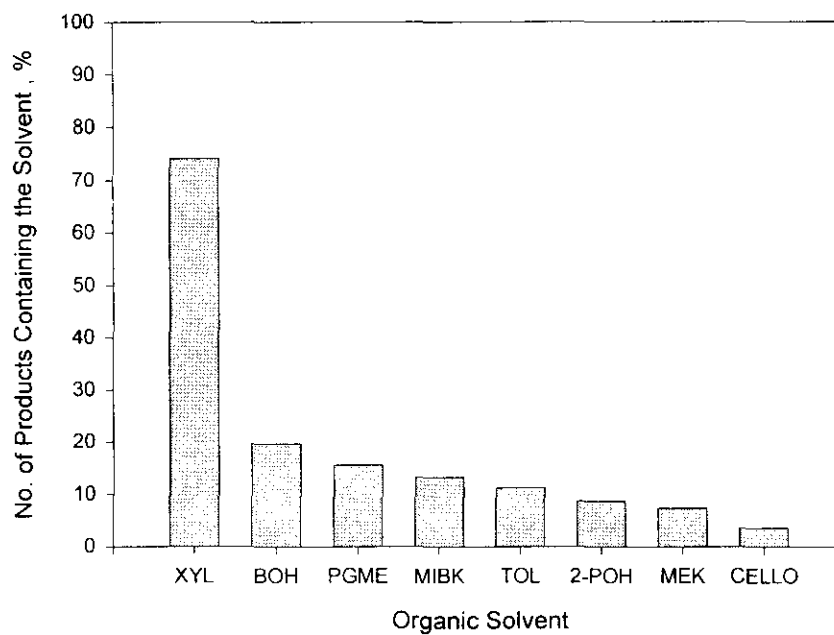


Fig. 1. Distribution of organic solvents in painting materials (paints, thinner and binder). Number of paints, thinners and binders investigated are 307, 50, 34, respectively (total number=391).

XYL: xylene, BOH: n-butanol, PGME: 1-methoxy propanol, MIBK: methyl isobutyl ketone, TOL: toluene, 2-POH: 2-propanol, MEK: methyl ethyl ketone, CELLO: cellosolve, and methyl and butyl cellosolves.

페인트, 신너 및 경화제 전체를 볼 때 xylene(74.2%), n-butanol(19.7%), methyl isobutyl ketone(13.3%), toluene(11.3%), propylene glycol monomethyl ether(15.6%), isopropyl alcohol(8.7%), methyl ethyl ketone(7.4%), n-butyl acetate(6.9%), propylene glycol monomethyl ether(6.4%) 등이 주로 함유되어 있는 성분이었다.

유기용제는 일반적으로 피부, 점막, 호흡기 자극, 중추신경장애(depression of central nervous system)과 같은 독성이 있는 것으로 알려져 있다. 그러나 어떤 종류는 이러한 독성 외에도 특별한 독성을 지니고 있다.⁽¹³⁾

● 방향족 탄화수소화합물

방향족 탄화수소화합물은 중추신경장애를 유발할 수 있는 물질이다, Toluene과 같은 특정 방향족 탄화수소는 간 및 신장 장애를 유발할 수 있는 물질도 있다.⁽¹³⁾ 벤젠은 혈관육종(leukemia)을 일으킬 수 있는 발암물질이므로⁽¹³⁾ 이물질을 사용하지 않아야 한다. 조상대상 제품에서 벤젠 성분이 표시된 제품은 없으나 불순물로 존재할 수 있으므로 벤젠의 존재여부를 확인할 필요가 있다. Trimethyl benzene은 자극작용, 중추신경저해 뿐만 아니라 천식성 기관지염(asthmatic bronchitis)과 blood dyscrasis를 유발할 수 있으므로⁽¹²⁾ 이에 근거하여 ACGIH에서는 TLV를 25 ppm으로 설정하고 있다.⁽⁸⁾

한편, 다핵방향족탄화수소화합물(polynuclear aromatic hydrocarbons, PAH)인 benzo(a)pyrene이 존재하는 것으로 MSDS에 기록되어 있는 제품이 3건이 있었다. 일부 페인트 제품에 콜타르피치(coal tar pitch)가 사용되는 것으로 알려져 있으므로⁽¹²⁾ PAH 성분이 콜타르에 기초한 페인트에 함유될 가능성이 있다.

콜타르피치가 함유되어 있는 페인트는 40종(13%)이었다. 콜타르피치는 용제로 사용된 것은 아니고 페인트 기초물질(base)로 사용된 것이다. 콜타르는 증류과정후 남는 흑색 또는 암갈색의 무정형 지꺼기로 PAH가 함유되어 있다. 널리 알려진 PAH는 naphthalene, acenaphthylene, acenaphthene, fluorene, penanthrene, anthracene, fluoranthene, pyrene, benzo(a)anthracene, chrysene, benzo(b)fluoranthene, benzo(k)fluoranthene, dibenz(a,h)anthracene, benzo(a)pyrene, benzo(g,h,i)perylene, indeno(1,2,3,c,d)pyrene 등이 있다. Benzo(a)-pyrene과 같은 고분자량의 PAH는 발암물질로 알려져 있다.⁽¹²⁾ 콜타르피치가 함유된 도료를 취급할 때 발생하는 콜타르피치휘발물질(coal tar pitch volatiles)에 대한 노출평가와 관리가 필요할 것으로 판단된다.⁽¹²⁾

● 케톤류

케톤기를 가진 유기용제중 MIBK는 약 13%의 제품에 함유되어 있는 것으로 나타났다. 다음으로 MEK가 약 7%의 제품에 함유되어 있었다. 조사 대상 신너중 MIBK 및 MEK가 함유되어 있는 제품은 각각 26% 및 6%였다. 케톤류는 자극성이 있는 물질로 분자량이 크고 이중결합이 많을수록 독성이 증가한다. 따라서 MIBK는 MEK보다 독성이 더 강해 노출기준도 MEK는 200 ppm인데 비해 MIBK는 50 ppm으로 설정되어 있다. 이와 같이 구조가 유사하더라도 독성에 있어서 차이가 있으므로 독성이 작은 물질을 사용하여 제품을 제조하는 것이 바람직하다. 특히, 조사대상 도료에는 발견되지는 않았지만 methyl n-butyl ketone(MBK)은 hexane처럼 강한 신경독성물질인 2,5-hexanedione으로 대사되기 때문에 MEK보다 독성이 더 강하며 노출기준도 5 ppm으로 설정되어 있다.⁽¹²⁾ 이 물질과 같이 독성이 강한 물질은 가능하면 사용하지 않도록 하고 불순물로 존재하는 지에 대해서도 주의를 기울여야 한다.

● 알코올류

알코올류는 자극 작용과 마취 작용을 하는 극성의 물질이다.⁽¹³⁾ 조선업종에서 도료 제품에서 n-butanol, isopropyl alcohol, isobutyl alcohol 및 ethyl alcohol 이 출현하는 제품은 각각 19.7%, 8.7%, 5.4% 및 2.3%로 나타났다. 이 중 가장 독성이 강한 물질은 n-butyl alcohol로 이물질은 청력손실과 전정(vestibular) 기능 손실을 가져오는 것으로 보고되었다.⁽¹²⁾ 노동부의 노출기준⁽⁷⁾과 ACGIH의 노출기준⁽⁸⁾은 천장치(Ceiling)로서 50 ppm이며 피부흡수에 대한 주의가 명시되어 있다. Isobutyl alcohol은 n-butanol에 비해 급성독성은 약간 더 크나 청력손실에 대한 보고자료가 없다. 이 물질에 대한 노동부 노출기준 및 ACGIH TLV는 모두 50 ppm(TWA)으로 설정되어 있으며 피부흡수에 대한 주의표시는 없다. 다음으로 독성이 큰 물질은 isopropyl alcohol이며 ethyl alcohol은 독성이 가장 작은 것으로 알려져 있다. 그러므로 용제를 선정할 때 물리화학적 특성뿐 만 아니라 이와 같은 독성자료도 고려하여야 할 것이다.

● 글리콜에테르류

글리콜에테르는 코팅시 표면에 응집, 다른 유기용제의 증발속도를 낮추고 건조력, 점도를 부여한다. MSDS 조사결과 발견된 글리콜 에테르는 다음과 같다.

- 2-Ethoxy ethanol(Cellosolve, Ethylene glycol monoethyl ether)
- 2-Ethoxyethyl acetate(Cellosolve acetate, Ethylene glycol monoethyl

ether acetate)

- 2-Methoxy ethanol(Methyl Cellosolve, Ethylene glycol monomethyl ether)
- 2-Buthoxy ethanol(Butyl Cellosolve, Ethylene glycol monobutyl ether)
- 1-Methoxy-2-propanol(Propylene glycol monomethyl ether)
- 1-Methoxy-2-propyl acetate(Propylene glycol monomethyl ether acetate)
- 3-Methyl-3-methoxy butanol

글리콜에테르중 2-methoxyethyl acetate가 함유되어 있는 제품은 없었다. 글리콜 에테르중 2-ethoxy ethanol, 2-ethoxyethyl acetate, 2-methoxy ethanol, 2-methoxyethyl acetate는 조혈기능과 생식기능을 억제하는 작용을 하는 물질로 확인되었다. 생식기능장해로는 고환위축, 정자수감소, 정자운동감소, 비정상적 정자수의 증가, 정모세포의 감소, 임신률의 감소 등이 보고되었고, 동물실험결과 임신기간의 연장, 신생아 체중감소, 기형 등이 보고되었다.⁽¹²⁾ 조혈기능장해로는 헤모글로빈, 혈구용적치, 적혈구수, 백혈구수, 혈소판수의 감소증이 보고되었으며 임상적으로는 재생불량성빈혈등이 진단되기도 한다. 국내에 모 조선업 도장부서근로자의 백혈구 감소증세가 2-ethoxyethyl acetate의 노출과 연관성이 있는 것으로 추정한 보고서가 발표된 바 있다.⁽⁶⁾

우리나라와 ACGIH의 경우 2-ethoxy ethanol, 2-ethoxyethyl acetate, 2-methoxy ethanol, 2-methoxyethyl acetate의 노출기준을 5 ppm으로 설정하고 있으며, OSHA⁽¹⁴⁾에서는 각각 200 ppm, 100 ppm, 25 ppm 및 25 ppm으로 설정하고 있다. 2-Buthoxy ethanol의 경우 래트에게서 적혈구감소증상이 보고되었다.⁽¹²⁾ 이 물질에 대한 노출기준은 우리나라와 ACGIH는 25 ppm으로 설정하고 있고 OSHA⁽¹⁴⁾는 50 ppm이다. 그러나 1-methoxy-2-propanol의 경우 조혈기증 장해나 생식장해에 대한 보고가 없으며 일반 유기용제와 같은 자극, 마취작용, 중추신경장해를 일으키는 것으로 보고되었다.⁽¹²⁾

Table 6에서 보듯이 많은 신너 뿐만 아니라 페인트 및 경화제에도 글리콜 에테르류가 함유되어 있는 것으로 나타났다. 2-ethoxy ethanol, 2-ethoxyethyl acetate, 2-methoxy ethanol, 2-buthoxy ethanol이 함유된 제품수는 각각 4종, 5종, 1종 및 3종이었다. 1-methoxy-2-propanol과 1-methoxy-2-propyl acetate는 글리콜에테르중에서 가장 많이 사용되고 있는 물질로 나타났으며 391개 제품중 86개(22%) 제품에 함유되어 있었다. 이 두가지 물질은 다른 글리콜에테르보다 독성이 비교적 약하기 때문에 이 물질들을 주로 사용하고 있다는 것은 매우 다행스러운 일이다. 1996년에 조선업종에서 도장근로자에게서 백혈구 감

소중환자가 발생된 이래로 저독성인 1-methoxy-2-propanol로 많이 대체된 듯하다. 이들 물질의 함유량을 보면 1-methoxy propanol의 경우 60-70% 까지 함유된 제품이 있었고, 2-ethoxy ethyl acetate의 경우 40-60%, 2-ethoxy ethanol의 경우 8-18%, 2-methoxy ethanol의 경우 11-20%까지 함유되어 있는 제품이 있었다.

● 유기용제 혼합물

일부 제품의 MSDS에는 mineral spirits, white spirits, Stoddard solvent, petroleum distillate, 등유(kerosene), aromatic solvent naphtha, aromatic hydrocarbon 등의 명칭을 가진 탄화수소화합물 혼합물이 기록되어 있었다. 일반적으로 석유나 석탄에서 유래된 탄화수소 혼합물(naphtha)은 조성, 끓는점, 밀도 등의 특성에 따라 여러 가지 종류로 분류되어 각각 다른 명칭을 가지고 있다.

ACGIH 또는 OSHA에서는 naphtha를 petroleum ether(benzin), rubber solvent, petroleum naphtha(petroleum distillate mixture), VM&P naphtha, mineral spirits, Stoddard solvent, kerosene, coal tar naphtha, gasoline 등으로 분류하고 있으며⁽¹⁵⁾ 각 naphtha 들의 일반적인 성질은 Table 7에 제시되어 있다. 우리나라 산업안전보건상에는 이러한 혼합물을 제3종 유기용제로 분류하고 있으며 여기에는 가솔린, 미네랄스프리트(미네랄신너, 페토롤리움스프리트, 화이트스프리트, 미네랄타아펜을 포함한다), 석유납사, 석유벤진, 석유에테르, 코올타르납사, 테레핀유가 포함된다.⁽¹⁶⁾

ACGIH 또는 OSHA에서 정의한 petroleum ether와 rubber solvent는 탄소수가 각각 C5-C6 및 C5 -C8인 지방족탄화수소로 구성되어 있다. Petroleum naphtha, VM&P naphtha, mineral spirits, Stoddard solvent, kerosene는 비점이 약간 다르고 탄소수는 각각 C6-C8, C7-C11, C9-C12, C9-C12, C9-C16인 탄화수소 혼합물이며 방향족 탄화수소의 존재비는 20% 미만이다. Coal tar naphtha는 비점이 110-190 ℃인 콜타르로부터 유래된 탄화수소 혼합물을 총칭하는 용어로 주로 탄소수가 8 - 12개인 방향족 탄화수소로 구성되어 있다. 등급에 따라 solvent naphtha, high flash naphtha, refined naphtha 및 heavy naphtha로 분류되어 있다. 가솔린은 일반적으로 다른 naphtha보다는 비점이 낮으며 탄소수가 3 - 13개인 파라핀계(paraffin), 올레핀계(olefinic), 및 방향족 탄화수소의 혼합물로 구성되어 있다.⁽¹⁵⁾

Table 7. Properties of Naptha Hydrocarbons

Name	Boiling Range(℃)	Vapor Pressure, kPa(mm Hg) @ 20 ℃	Liquid Density (g/mL) @15 ℃	Predomi- nant Hy- drocarbo ns Speceis	OSHA	ACGIH	NIOSH
Petroleum ether	30-60	13(100) (13 ℃)	0.63-0.66	C ₅ -C ₈ Aliphatic	-	-	350(C1800) mg/m3
Rubber solvent	45-125	-	0.67-0.85	C ₅ -C ₈ Aliphatic	100	400 (1590)	100(400)
Petroleum naphtha(Petroleum distillate)	30-238	5 (40)	0.6-0.8	C ₆ -C ₈	500 (2000)	각성분	- (350)
VM&P naphtha	95-165	0.3-3 (2-20)	0.72-0.76	C ₇ -C ₁₁ <20% aromatic	-	300 (1370)	- (350)
Mineral spirits(White spirits)	150-200	0.2758 (2)	0.77-0.81	C ₉ -C ₁₂ <20% aromatic	500 (2900)	100 (525)	- (350)
Stoddard solvent	150-210	0.2758 (2)	0.75-0.80	C ₉ -C ₁₂ <20% aromatic	500 (2900)	100 (525)	- (350)
Kerosene	175-325	-	0.8	C ₉ -C ₁₆ <20% aromatic	-	-	- (100)
Coal tar naphtha	110-190	<0.7 (<5)	0.86-0.89	C ₈ -C ₁₂ aromatic	100 (400)	100 (400)	-
Gasoline	39(initial); 60(after 10% dist- illed); 110; 170(after 90% dist- illed); 204 (final)		0.72-0.76	C ₃ -C ₁₃ paraffin, olefinic, and aromatic		300 (890)	

Source: NIOSH ¹³.

● 도료 종류별 함유 용제 조성 차이

도료의 종류에 따라 함유된 용제의 조성 차이를 살펴보았다. 도료의 종류는 에폭시계, 알키드계, 염화비닐계 등이 있으며 조사대상 도료중 도료의 종류가 확인되는 제품을 대상으로 MSDS에 기록되어 있는 용제의 종류를 조사하였다. 해당 유기용제가 함유되어 있는 도료의 수를 파악하였으며 그 결과는 Table 8과 같다.

Table 8에서 보듯이 xylene은 도료의 종류에 관계없이 광범위하게 사용되는 유기용제임을 알 수 있다. 44개 제품의 에폭시계 도료중 41개(93.2%) 제품에 xylene이 1 - 30 % 함량으로 존재하였다. 조사 대상 에폭시-폴타르 도료 11종 전체에 xylene이 10-30% 정도 함유되어 있었다. 또한 85.7%의 비닐계 도료에서 xylene이 10-45%의 함량으로 존재하는 것이 확인되었다.

Toluene은 3종의 아미노계 도료에서 모두 검출었고 그 함량은 10-20%였다. 그러나 xylene과는 달리 toluene이 검출된 에폭시계 도료는 13.6%, 비닐계 도료는 14.3% 밖에 되지 않았다. 조사대상 8종의 알키드계 도료중 toluene이 검출되는 제품은 없었다.

알키드계 도료의 용제로는 주로 탄화수소혼합물이 사용되는 것을 알 수 있었다. 즉 26종의 조사대상 알키드계 도료중 미네랄스피릿트나 스토타드솔벤트가 용제로 사용된 제품은 23종이었다. 아미노계 도료와 알키드계 도료중 글리콜 에테르류의 유기용제가 함유되어 있는 제품은 하나도 없었다.

에폭시계 도료에는 방향족 탄화수소, 알코올, 케톤, 에스테르, 글리콜에테르/에스테르 등 함유된 유기용제 종류가 다양하였으나 비닐계 및 아미노계 도료의 경우 그 조성이 비교적 간단하다. 에폭시계 도료에는 2-methoxy propanol과 같은 글리콜 에테르 또는 에스테르가 함유되어 있는 도료가 있으나 26종의 조사대상 알키드계 도료와 3종의 아미노 도료에는 이런 종류의 유기용제가 함유되지 않았다.

Table 8. Distribution of Organic Solvents in Paint by Type of Paints

Solvent	Vinyl (N=7)		Alkyd (N=26)		Amino (N=3)		Epoxy (N=44)		Epoxy Amide (N=13)		Epoxy coaltar (N=14)		Coaltar (N=9)	
	No.	Cont. ^A , %	No.	Cont., %	No.	Cont., %	No.	Cont., %	No.	Cont., %	No.	Cont., %	No.	Cont., %
Aromatics														
Xylene	6 (85.7)	10-45	8 (30.8)	2-30	1 (33.3)	1-5	41 (93.2)	1-30	11 (84.6)	10-30	14 (100)	2-30	7 (77.8)	1-25
Toluene	1 (14.3)	5-15	-	-	3 (100)	10-20	6 (13.6)	1-15	3 (23.1)	1-42	5 (35.7)	1-10	1 (11.1)	30-40
Ethyl benzene	1 (14.3)	5-10	-	-	-	-	1 (2.3)	1-2	1 (7.7)	1-5	3 (21.4)	2-5	-	-
Ketones														
Methyl Ethyl Ketone	1 (14.3)	18	-	-	2 (66.7)	10-20	9 (20.5)	1-10	3 (23.1)	1-20	1 (7.1)	0-2	-	-
Methyl isobutyl ketone	3 (42.9)	5-35	-	-	-	-	4 (9.1)	1-7	1 (7.7)	1-3	4 (28.6)	2-15	2 (22.2)	10-20
Alcohols														
Ethanol	1 (14.3)	5-15	-	-	-	-	1 (2.3)	0-1	-	-	1 (7.1)	0-1	1 (11.1)	0-5
Isopropanol	1 (14.3)	10-20	-	-	3 (100)	1-5	-	-	3 (23.1)	1-50	1 (7.1)	1-5	-	-
n-Butanol	-	-	-	-	-	-	13 (29.5)	1-10	7 (53.8)	3-20	5 (35.7)	1-5	-	-
Isobutanol	-	-	-	-	-	-	13 (29.5)	2-10	-	-	-	-	-	-
Methyl Propanol	-	-	-	-	-	-	5 (11.4)	1-5	-	-	-	-	-	-
Esters														
Ethyl acetate	-	-	-	-	-	-	4 (9.1)	1-10	-	-	-	-	-	-
Butyl acetate	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1 (7.1)	0-10	-	-
Glycol ethers, esters														
2-Methoxy ethanol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2-Butoxy ethanol	-	-	-	-	-	-	1 (2.3)	1-5	-	-	-	-	-	-
2-Methoxy propanol	1 (14.3)	20-30	-	-	-	-	12 (27.3)	1-15	4 (30.8)	1-5	7 (50.0)	1-10	1 (11.1)	1-10
2-Methoxy propyl acetate	1 (14.3)	2-5	-	-	-	-	5 (11.4)	1-10	-	-	-	-	1 (11.1)	0-10
Mixture of hydrocarbons														
Mineral sprits/White sprits	-	-	18 (69.2)	5-50	-	-	1 (2.3)	30-60	1 (7.7)	13	-	-	-	-
Stoddard Solvent	-	-	5 (19.2)	25-35	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

^ACont.: content of the solvent in paint, %

3) 안료 및 체질안료(Pigments and Extenders)

MSDS를 검토하여 페인트에 함유된 안료와 체질안료의 종류를 파악한 결과는 Table 9와 같다. 페인트의 무기 안료는 iron oxide, lead chromate, titanium dioxide, zinc oxide가 주로 사용되고 있었고 유기 안료는 phthalocyanine green(blue)가 사용되고 있었다. 전체 도료중 약 8%의 도료에서 lead chromate와 zinc potassium chromate가 함유되어 있는 것으로 나타났다. 이 화합물에는 발암성 물질인 6가 크롬과 인체에 독성이 큰 납이 포함되어 있어 이러한 페인트를 취급하는 경우 도장작업 근로자뿐 만 아니라 심지어 이 페인트가 도장된 철판을 용접하는 근로자도 용접시 크롬에 노출될 가능성을 배제할 수 없다. 최 등⁽¹⁷⁾이 페인트 도장 크롬이 함유된 페인트를 취급하는 스프레이 도장 작업자에게서 비중격 천공이 발생하였다는 보고가 있는 바, 도장작업 근로자의 6가 크롬 등을 비롯한 독성이 큰 금속에 대한 노출평가와 관리가 필요하리라 본다.

조사대상 페인트의 MSDS에는 제시되어 있지 않았지만 방청용 즉 보호용 페인트에는 카드뮴이 사용되는 것으로 알려져 있다. 309개 도료에서 이 금속을 함유성분으로 제시한 제품은 없었지만 미량 첨가되는 원료의 경우 MSDS에서 누락시켰을 가능성도 배제할 수 없다. 아연은 철판을 보호를 위해 도장전 또는 용접전에 가장 널리 사용되는 금속이다. 그러므로 아연의 경우 도장 작업자와 용접 작업자가 고농도로 노출될 수 있는 금속이다. 과거에는 납이 보호용 페인트에 많이 사용되어 왔으나 현재에는 독성이 작은 zinc phosphate가 널리 사용되는 것으로 알려져 있다.⁽¹²⁾ 그러나 본 조사에서는 대상 페인트중 납이 함유된 페인트가 10% 정도로 나타나 비교적 높은 수치를 보였다. 따라서 보호용 물질로 독성이 작은 물질을 사용해서 페인트를 제조하는 것은 물론, 사용업체에서도 페인트에 함유된 성분의 독성을 고려하여 페인트를 선정해야 할 것이다.

체질안료로는 실리카, 탈크, calcium carbonate, mica 등이 주로 사용되고 있었다. 결정형의 실리카는 규폐증과 폐암을 일으키는 물질로 의심되기 때문에 페인트의 원료로 사용되는 실리카가 결정형인지에 대한 평가가 이루어져야 할 것이다.

Table 9. Pigments and Extenders in Paints

Pigment/Extender	Chemicals	No. of Products^A
Pigment (inorganic)	carbon black	3 (1.0) ^B
	iron oxide red	31 (10.1)
	zinc potassium chromate	2 (0.7)
	lead chromate	22 (7.2)
	lead sulfate	2 (0.7)
	titanium dioxide	34 (11.1)
	magnesium silicate	3 (1.0)
	zinc phosphate	13 (4.2)
	zinc oxide and powder	30 (9.8)
	silver powder	2 (0.7)
Pigment (organic)	phthalocyanine Green	2 (0.7)
	phthalocyanine Blue	6 (0.7)
Extender	silica(Silicon dioxide)	27 (8.8)
	aluminum silicate(china clay)	12 (3.9)
	mica	10 (3.3)
	talc	51 (16.6)
	calcium carbonate	19 (6.2)
	barium sulfate(barite)	13 (4.2)

^A No. of paint products containing the chemicals. Total number of paint brands investigated = 309.

^B (): %

4) 보조제(Additives)

페인트에는 수지 등의 피막형성제, 안료, 용제 뿐만 아니라 다른 특수한 기능을 보유하도록 여러 가지 보조물이 첨가되어 있다. 많은 기능을 가진 보조제가 있지만 중요한 보조제로는 살균제, 보존제(antiskinning agent), 가소제, 건조촉진제, 방염제 등이 있다.^(1,2,3)

살균제는 외관의 오염을 방지하거나 수생식물의 부착을 방지하기 위해 사용하는 것으로 대상 페인트에는 tributyl tin과 같은 유기주석과 산화구리(cuprous oxide)가 사용되고 있었다. 유기주석은 금속주석보다 독성이 강한 물질로 노출기준도 더 낮다.⁽¹²⁾ 도장 근로자는 유기주석에 노출될 수 있음을 주의하여야 한다.

본 대상 페인트의 성분으로는 기록되어 있지만 과거에는 phenyl mercury와 같은 유기수은, 비소(arsenic), pentachlorophenol, coal tar 제품이 사용되었고 현재에는 copper naphthenate, zinc naphthenate, N-(trichloromethylthio)phthalimide 등이 사용되는 것으로 보고되어 있다.⁽²⁾ 이와 같은 여러 종류의 물질이 사용되고 있지만 대상 페인트에서는 이에 대한 기록은 없다. 대부분의 MSDS에는 미량으로 첨가되는 보조제의 경우 성분과 함량을 표시하지 않기 때문에 이러한 물질들이 누락되었을 수 있다.

페인트를 용기에 보관할 때 공기와 접촉한 표면에서 피막형성제의 중합에 의해 고체 또는 젤라틴과 같은 피막이 형성되는 것을 방지하기 위한 보존제로는 페놀화합물이나 테레핀유가 사용된다.^(2,3) 본 연구 대상 도료에서는 tris-2,4,6-trimethyl phenol, alkyl phenol이 함유되어 있었다.

건조촉진제로는 naphthanate 염과 같은 유기산의 금속염, 수지산 등이 사용되는 것으로 보고되어 있는데,^(2,3) MSDS에 발견된 lead naphthenate, lead octoate, cobalt octoate, zirconium octoate 등이 건조제의 역할을 하는 것으로 판단된다. Dioctyl phthalate는 가소제, chlorinated paraffin은 방염제로 첨가된 물질로 판단된다. 그외 일부의 도료에서 dimer acid, methyl mathacrylate, 2-butanone oxime 등이 페인트에 첨가되는 물질로 기록되어 있었다.⁽²⁾

2. 근로자 유기용제 노출 평가

1) 물질시료 분석결과

(1) 신너

Table 10은 현장에서 채취한 일부 도료, 경화제 및 신너제품에 함유되어 있는 유기용제 성분을 GC/MSD로 분석한 결과이다. Fig. 2는 Table 10의 자료중에서 주요한 유기용제가 검출된 제품 수를 나타낸 것이다. 그림에서는 GC/MSD 분석결과와 함께 MSDS 검토결과도 제시되어 있다.

신너중에 일반적으로 존재하는 용제는 xylene, ethyl benzene 및 toluene이었다. Xylene은 27개 제품중 19개 제품(70.4%)에서 검출되었고 함량이 최고 92%인 제품이 있었다, xylene은 조선업종 근로자들이 가장 일반적으로 노출되는 용제임을 알 수 있다. Ethyl benzene도 70.4%의 제품에서 검출되었으며 구성비는 1.2 - 3.3%였다. Toluene이 검출된 제품은 63.0%로 xylene이나 ethyl benzene보다 검출된 제품수가 약간 적으나 구성비가 약 96%에 해당하는 제품이 있었다.

Benzene이 검출된 제품은 1건 있었으나 구성비가 0.17% 정도로 미량 존재하였다. 따라서 조선업종에서 사용되는 대부분의 신너에는 벤젠이 거의 검출되지 않음을 알 수 있다.

Table 10. Major Organic Solvents in Thinners Detected by GC/MSD

Solvent Name	No. of Products ^A (N=29) ^B		% Area ^C
Aromatics			
Xylene	26 (89.7)	54.4±25.2 ^D	0.9 - 92.5 ^E
Ethyl benzene	25 (86.2)	11.9± 8.9	1.00 - 32.9
Toluene	22 (75.9)	23.0±29.4	0.15 - 87.0
Benzene	1 (3.4)		0.17
Propyl benzene	6 (20.7)	1.2± 0.3	0.98 - 1.72
(1-methylethyl) benzene	10 (34.5)	0.6± 0.8	0.02 - 2.33
Trimethyl benzene(isomers)	7 (24.1)	12.4±6.6	3.08 - 24.50
Ethyl methyl benzene	6 (20.7)	8.8±6.8	3.77 - 20.3
Ethyl dimethyl benzene(isomers)	3 (10.3)	0.3± 0.2	0.3 - 1.9
Diethyl benzene(isomers)	3 (10.3)	0.5±0.3	0.17 - 0.75
Tetramethyl benzene(isomers)	3 (10.3)	12.3±20.9	0.27 - 36.4
1-Methyl-2-(1-methylethyl) benzene(isomers)	4 (13.8)	1.2± 0.3	0.83 - 1.50
1-Methyl-3-propyl benzene(isomers)	3 (10.3)	1.9± 2.3	0.22 - 4.57
Decahydro-trans-naphthalene	1 (3.4)		0.48
Aliphatics			
2,6-Dimethyl heptane(isomers)	1 (3.4)		0.55
3-Ethyl-2-methyl heptane(isomers)	1 (3.4)		2.32
Octane	1 (3.4)		1.18
3-Methyl octane(isomers)	1 (3.4)		4.76
2,6-Dimethyl octane(isomers)	1 (3.4)		2.16
Nonane	1 (3.4)		7.63
5-Methyl nonane(isomers)	1 (3.4)		6.30
Decane	2 (6.9)	5.9±5.8	1.79 - 9.95
5-Methyl decane(isomers)	1 (3.4)		6.02
Undecane	1 (3.4)		3.52
Butyl cyclopentane	1 (3.4)		0.81
Pentyl cyclopentane	1 (3.4)		0.80
1-Methyl-2-propyl cyclopentane	1 (3.4)		0.84
Ethyl cyclohexane	1 (3.4)		0.84
1,4-Dimethyl cyclohexane(isomers)	2 (6.9)	0.5± 0.6	0.10-0.98
1-Ethyl-4-methyl cyclohexane	1 (3.4)		4.50
1-Ethyl-4-dimethyl cyclohexane	1 (3.4)		0.57
1-Methyl-2-propyl cyclohexane	1 (3.4)		0.54
1,2,3-Trimethyl cyclohexane	2 (6.9)	1.3± 1.6	0.17 - 2.44
Propyl cyclohexane	2 (6.9)	1.3± 0.2	1.16 - 1.44
Butyl cyclohexane	2 (6.9)	1.0± 0.9	0.35 - 1.63

^ANo. of thinner brands detected the solvent, ^BNo. of thinner brands analyzed, ^CPercent area of total ion abundance. The values indicate the approximate contents of the solvent. ^Dmean±SD, ^Erange

Table 10. Continued

Solvent Name	No. of Products ^A (N=29) ^B	% Area ^C	
Alcohol			
Isopropanol	5 (17.2)	34.3±45.1	1.02 - 89.0
Ethanol	1 (3.4)		12.1
1-Butanol	4 (13.8)	11.2±12.8	1.40 - 29.9
Ketones			
4-Methyl-2-pentanone(MIBK)	7 (24.1)	5.6± 4.0	0.48 - 12.1
2-Butanone(MEK)	3 (10.3)	18.8±24.9	2.10 - 47.4
Ester			
Ethyl acetate	1 (3.4)		4.71
Butyl acetate	5 (17.2)	7.4± 3.3	5.40 - 13.2
Glycols, Glycol ether, Glycol ester			
2-Methoxy ethanol	1 (3.4)		0.67
2-Ethoxy ethanol	2 (6.9)	0.9± 1.0	0.17 - 1.58
2-Ethoxy ethyl acetate	2 (6.9)	4.3±2.4	2.60 - 5.97
2-Ethoxy 1-propanol	3 (10.3)	4.7±3.8	0.34 - 7.31
2-Butoxy ethanol	1 (3.4)		1.72
2-(2-Methoxyethoxy) ethanol	2 (6.9)	0.5±0.5	0.13 - 0.78

^ANo. of tinner brands detected the solvent, ^BNo. of thinner brands analyzed, ^CPercent area of total ion abundance. The values indicate the approximate contents of the solvent. ^DMean±SD, ^ERange

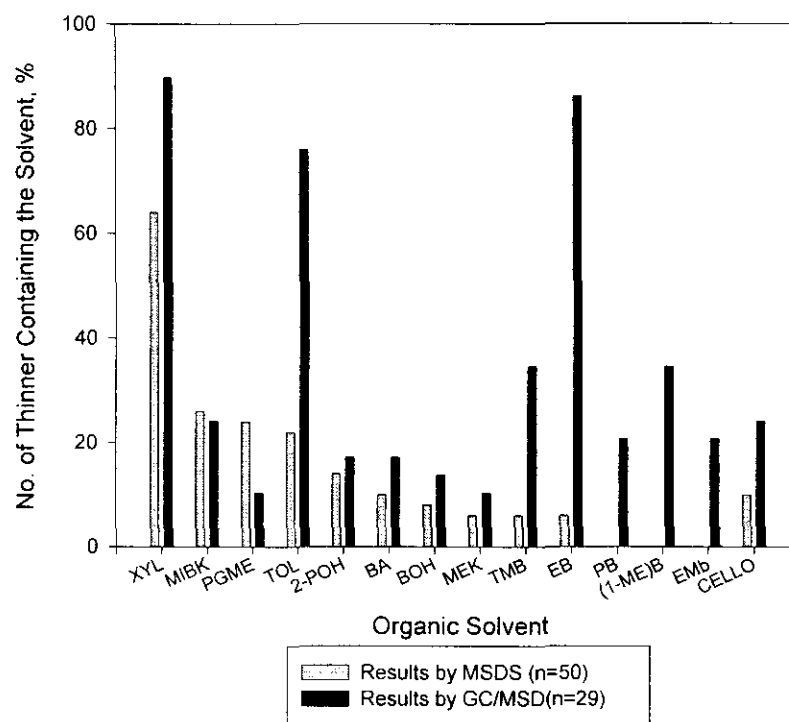


Fig. 2. Distribution of organic solvents in thinner.

XYL: xylene, MIBK: methylethyl ketone, PGME: 2-methoxy propanol, TOL: toluene, 2-POH: 2-propanol, BA: n-butylacetate, BOH: n-butyl acetate, MEK: methylethyl ketone, TMB: trimethyl benzene, EB: ethyl benzene, PB: propyl benzene, (1-ME)B: (1-methylethyl) benzene, EMB: ethylmethyl benzene, Cello: cellosolve, and methy and butyl cellosolves

이밖에 비교적 빈번히 검출되는(1-methylethyl) benzene으로 8개 제품 (29.6%)에서 검출되었고 함량이 0.1 - 6.5% 수준이었다. Trimethyl benzene isomer 및 1-ethyl-4-methyl benzene(이성질체 포함), diethyl benzene(이성질체 포함), tetramethyl benzene 및 1-methyl-2-(1-methylethyl) benzene(이성질체 포함)의 출현빈도는 각각 14.8%, 14.8%, 7.4%, 14.8%, 14.8%였고 구성비는 각각 8.5-28.5%, 7.3-20.3%, 0.5-1.0%, 0.9-36.4%, 0.4-4.1%로 나타났다. Trimethyl benzene isomer, 1-ethyl-4-methyl benzene, tetramethyl benzene은 비교적 높은 비율로 존재하는 물질임을 알 수 있었다. Trimethyl benzene isomer의 경우 조혈기능장해를 유발할 수 있는 물질로 보고되어 있으므로 이 물질이 함유되어 있는 제품을 사용하는 경우 이에 대한 노출 평가가 필요하리라 본다.

방향족 화합물외의 알코올, 지방적화합물, 케톤, 에스테르, 글리콜에테르와 같은 유기용제가 검출되는 제품수는 적었다. 그러나 특정 제품에는 isopropanol, MIBK, butyl acetate는 비교적 구성비가 높았으며 각각 74.5 - 89.0%, 0.3-17.2% 및 5.8-18.8%였다.

글리콜 에테르류는 2-ethoxy ethanol(cellosolve, ethylene glycol monoethyl ether), 2-ethoxy propanol, 2-butoxy ethanol(ethylene glycol monobutyl ether, butyl cellosolve) 등이 검출되었으며 구성비는 각각 0.34-1.6%, 5.2%, 14.7%, 3.4%로 나타났다. 글리콜 에테르류는 Table 6에서 보듯이 많은 신너 뿐만 아니라 페인트 및 경화제에도 함유되어 있다. 이들 물질이 함유되어 있는 제품의 MSDS를 살펴본 결과, 1-methoxy propanol의 경우 60-70%까지 함유된 제품이 있었고, 2-ethoxy ethyl acetate의 경우 40-60%, 2-ethoxy ethanol의 경우 8-18%, 2-methoxy ethanol의 경우 11-20%까지 함유되어 있는 제품이 있었다. 이들 글리콜 에테르중 2-methoxy ethanol(methyl cellosolve), 2-ethoxy ethyl acetate, 2-ethoxy ethanol, 2-butoxy ethanol은 조혈기능장해와 생식기능장해를 유발하는 물질로 알려져 있다. 그러나 앞에서 언급한 글리콜 에테르와 유사한 구조인 1-methoxy propanol(propylene glycol monomethyl ether) 또는 methoxy propyl acetate(propylene glycol monomethyl ether acetate)는 조혈기증 장애나 생식장해에 대한 보고가 없으며 일반 유기용제와 같은 자극, 마취작용, 중추신경장해를 일으킬 수 있다.⁽¹²⁾

Cellosolve 계통의 유기용제에 대한 노출기준은 조혈기증 및 생식장해를 예방하기 위한 기준인 현재 5 ppm이고 1-methoxy propanol의 노출기준은 100

ppm으로 설정되어 있다.^(8,12) 이러한 독성의 차이는 산업위생학적으로 매우 중요한 의미를 가진다. 글리콜 에테르의 고유한 특성으로 인해 이 용제를 사용해야 하고 대체할 다른 용제가 개발되어 있지 않다면 독성이 작은 용제를 사용해야 하는 것이 직업병 예방을 위한 근본적인 관리방안이다. 그러므로 cellosolve 계통의 글리콜 에테르를 대신에 독성이 작은 1-methoxy propanol을 사용하기를 권고한다. 이것은 페인트 등의 제품을 생산하는 단계에서 저독성의 물질로 대체하여야 하고 또한 취급하는 업체에서는 MSDS자료나 물질분석자료를 미리 검토하여 원료 중에 특이한 독성을 유발하는 성분이 존재하는 지를 확인하여 이러한 물질이 존재하는 제품은 사용하지 않는 것이 바람직하다.

김 등⁽¹⁸⁾은 자동차 도장공정, 금속 도장 및 목재 도장공정에서 사용되는 신너의 성분을 보고하였다. 자동차 도장 공정의 신너에는 toluene, xylene, MEK, MIBK 및 isopropyl alcohol, 금속도장 공정의 신너에는 xylene, toluene 및 acetone, 목재도장 공정의 신너에는 toluene, xylene 및 MIBK가 주로 검출되는 성분이라고 보고하였다. 전체 신너중 유기용제 검출율은 toluene이 76.4%로 가장 높았고, xylene 및 MIBK의 검출율은 각각 70.6% 및 35.5%였다. 조선업종에서 사용되는 신너를 대상으로한 본 연구에서는 xylene의 검출율은 70.4%로 가장 높았고 다음으로 ethyl benzene이 검출율이 높았다. Toluene이 검출되는 신너는 63%로 나타나 이 유기용제도 비교적 자주 검출됨을 알 수 있었다. 그러나 조선업종에서 사용되는 신너에서 ethyl benzene이 자주 검출되나 그 함량은 비교적 적기 때문에 주성분으로는 볼 수 없다. 최 등⁽¹⁹⁾은 그라비아 인쇄업에서 사용되는 잉크의 희석제로 사용되는 신너의 주성분은 toluene, MEK, ethyl acetate로 보고하였는데, xylene이 주성분에 포함되지 않은 것으로 보아 조선업종에서 사용되는 신너의 주성분과는 차이가 있었다.

● Mineral Spirits(White Spirits)의 조성

모 업체에서 사용하는 신너 제품에 대한 MSDS에 수록된 조성을 검토한 결과 복합유기용제인 mineral spirits(white spirits, Stoddard solvent)가 기록되어 있었다. 산업안전보건법에서는 이 물질을 3종 유기용제 및 근로자 노출기준은 100 ppm으로 규정하고 있다.

MSDS를 조사한 총 309개 페인트 제품중 57개(18.6%) 제품이 mineral spirits(white spirits, petroleum distillate, Stoddard solvent)이 함유되어 있고 총 50개 신너 제품중 4개(8%) 제품에 이 용제가 포함되어 있었다. MSDS 자료상에는 이 혼합 유기용제의 구체적인 성분이 제시되어 있지 않았기 때문에 본 연구에서는 mineral spirits가 함유된 신너를 분석하여 그 성분을 확인하였으며 Table 11에서 보는 바와 같다. GTA 004는 3개 업체에서 각각 채취한 4개 시료를 분석하였고 S101는 한 업체에서 채취한 시료를 분석하였다.

Table 11에서 보듯이 mineral spirits에는 다양한 방향족 및 지방족 탄화수소 화합물이 존재하였고 GTA 004 제품에는 크실렌이 주성분으로 평균 32.1 (1.4-64.9)%였다. 그외 toluene(ND-13.4%), ethyl benzene(ND-11.3%), 1-ethyl-2(3,4)-methyl benzene(ND-11.3%), trimethyl benzene(ND-9.3%), butyl acetate(8.1%), tetramethyl benzene(ND-6.9), 2-(dimethylhydrazono) butanal(ND-5.1%)이 5% 이상 비교적 높은 비율로 존재하였다. 또한 이 성분들외에도 Table 에 제시된 바와 같이 여러 가지 물질이 검출되었으나 모두 5% 미만이었다. 이밖에도 다른 성분들이 검출되었지만 0.5% 미만으로 매우 소량 검출되었기 때문에 Table 11에는 제시하지 않았다.

동일한 제품이지만 그 중에 존재하는 성분 조성은 현저한 차이가 있었다. Table 11에서 보듯이 서로 다른 업체에서 채취한 GTA 004 4개 시료중 1번 시료는 3번 시료와 조성이 유사하였으나 2번 및 4번 시료와 조성이 크게 차이가 있었다. 한편 2번 시료와 4번 시료는 거의 유사한 조성을 보였다.

S101 제품은 decane 10%, 1-ethyl-2(3,4)-methyl benzene 9.8%, trimethyl benzene 8.5%, nonane 7.6%, 2,3-dimethyl decane 6.1% 정도로 검출되었다. Xylene이 4.2%, ethyl benzene 1.2%로 미량 검출되었고 toluene은 검출되지 않아 GTA 004의 조성과는 차이가 있었다. 4개의 GTA 004 시료중 1개 시료에서 butyl acetate가 8% 정도로 검출된 것을 제외하면 mineral spirits는 대부분 xylene, ethyl benzene 등의 방향족 탄화수소와 decane, nonane 등의 지방족

Table 11. Organic Solvents and Their Content in Thinner of White Spirits or *Mineral Sprit

Organic Solvent	GTA 004 (White Sprits)				S101 (Mineral Sprits)
	a ^A	b	c	d	
Xylene	1.4 ^B	64.4	2.3	60.3	4.2
Toluene		12.0		13.4	
1,2,3(1,3,5;1,2,4)-Trimethyl benzene(isomers)	1.0		9.3		8.5
Ethyl benzene		11.3		12.1	1.2
Propyl benzene	2.0		2.0		1.5
1-methyl-3(4)-propyl benzene(isomers)	0.8		3.0		4.6
1-Ethyl-2(3,4)-methyl benzene(isomer)	8.8		11.3		9.8
1,2,3,4(1,2,3,5;1,2,4,5)-Tetramethyl benzene(isomers)	6.9		0.9		
1-Ethyl-3,5(2,3;2,4)-dimethyl benzene(isomers)	2.1		0.8		1.9
1-Methyl-2(3,4)-(1-methylethyl) benzene(isomers)	11.4		4.1		1.1
3-Ethyl-2-methyl heptane	7.1				2.3
Octane					1.2
2(3,4)-Methyl octane(isomers)	2.9				4.7
2,3(6)-Dimethyl octane	2.5				2.2
Nonane	4.3				7.6
2(3,5)-methyl nonane(isomers)	7.7				6.3
5-Ethyl-5-methyl-decane			0.9		
Decane	8.5		5.4		10.0
2(3,4,5)-methyl decane	2.3				6.1
Undecane	0.4				3.5
1-methyl-2-propyl cyclopentane	1.2				1.0
1,4-Dimethyl cyclohexane					1.0
Propyl cyclohexane					1.4
Butyl cyclohexane					1.6
1,1,3(1,2,3;1,2,4)-trimethyl cyclohexane(isomers)	2.9		0.5		2.4
1-Ethyl-4-methyl-trans-cyclohexane					4.5
4-Decanone			1.2		
Butyl acetate		8.1		8.1	
1-Methyl piperidine			1.0		
2,3-Dimethyl piperidine			1.5		
2-(Dimethylhydrazono) butanal			5.1		
2,3(6)-Dimethyl-1,4-dioxane		3.8			
2-Propyl thiopene			2.4		
3,4,4-trimethyl-2-pentanal			1.0		

^ABatch of GTA004

^BThe percent area on total ion abundance indicate a approximate content of the solvent in thinner, %

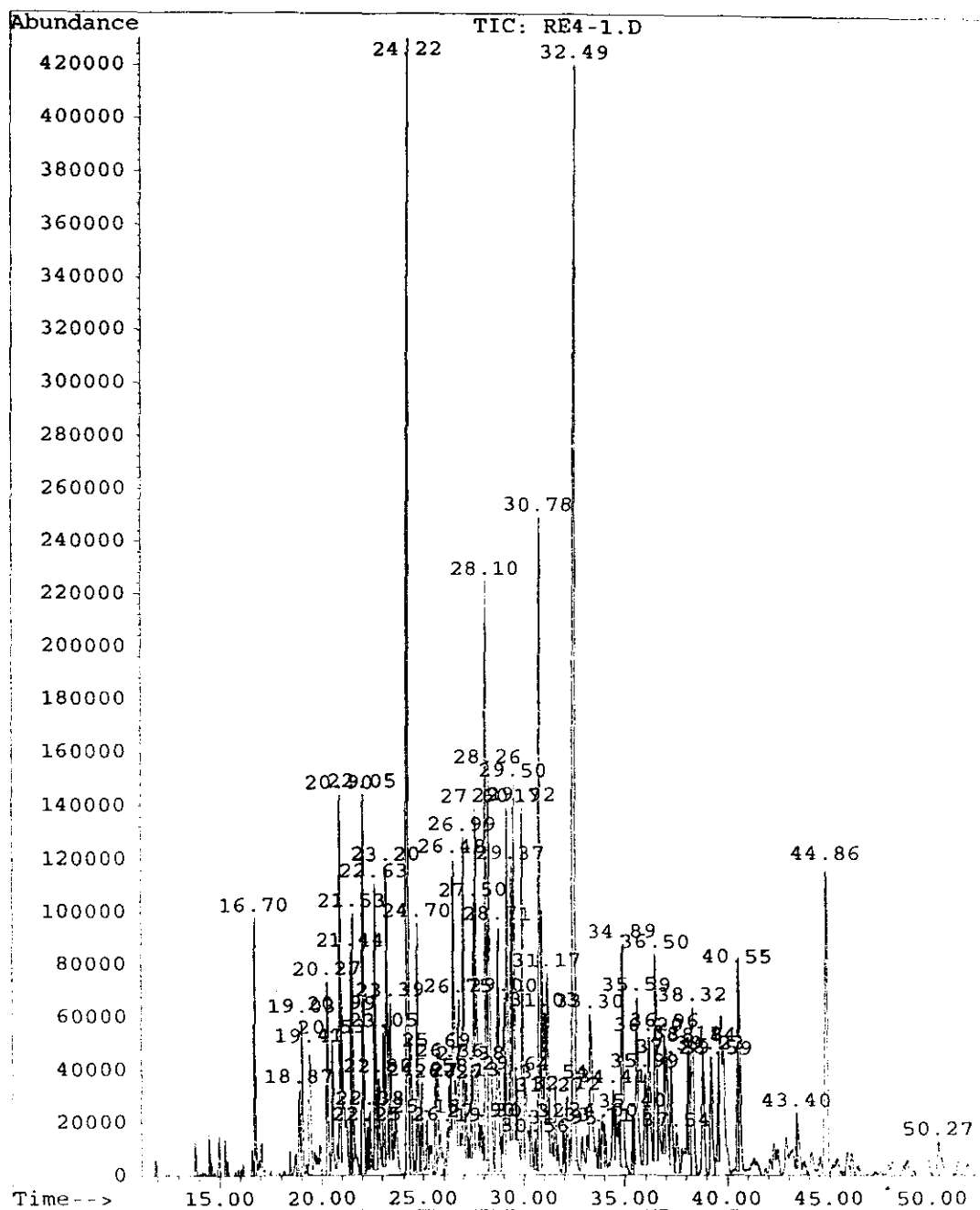


Fig. 3. Total ion chromatogram for a white spirits, S101, used as thinner.

탄화수소가 혼합되어 있는 것으로 나타났다. 특히 조혈기능장해 및 천식성 기관지염을 일으킬 수 있는 trimethy benzene이 9.3%까지 검출되는 시료가 있어 근로자는 이 물질에 노출될 위험이 있는 것으로 판단된다. 따라서 해당 업체에서는 취급하는 도료나 신너에 이러한 성분이 존재하는지를 확인하여 근로자의 노출평가와 관리를 하여야 할 것이다.

MSDS를 작성하는 목적은 취급하는 물질의 유해성 등에 정확한 정보를 확보, 적절한 관리대책을 강구하므로써 노출가능한 유해물질에 의한 건강장해를 예방하는 데 그 목적이 있다. 따라서 mineral spirits 중에 특별한 유해성을 가진 물질이 존재하는지를 확인하여 이러한 물질을 MSDS에 제시해 주는 것이 바람직하다. 또한 동일한 제품이라 할지라도 성분 조성이 뚜렷한 차이가 있는 것으로 밝혀졌다. 대부분 업체들은 어떤 제품에 대해 한번 작성한 MSDS를 계속 사용하기 때문에 제조업체에서는 그 제품을 제조시 원료를 변경하는 경우가 있으면 이를 취급업체에 알려주어야 한다. 또한 가능하면 취급업체에서는 제조업체에서 제공한 성분에 대한 자료를 확인해 보는 것이 바람직하다.

● 제조회사별 신너 조성 비교

제조회사에 따라 신너 조성은 Table 12와 같다. 업체에서 사용하고 있거나 보관중인 제품을 대상으로 하였으며 제품을 제조한 제조업체는 6개 업체였다. 먼저 특징적인 독성이 있는 물질의 함유여부에 대해 살펴보았다. 조혈기장해 및 생식장해를 유발할 수 있는 물질로 알려져 있는 cellosolve 계통의 유기용제는 DJI사와 JKJ사를 제외한 4개 업체에서 제조한 일부 제품에서 검출되었다. 한편, 조혈기능장해 및 혈액장해를 일으킬 수 있는 물질인 trimethyl benzene은 IPK, DJI, 및 KSC 제조업체의 일부 제품에서 검출되었으나 동일한 조건에서 분석한 KRC, BSC 및 JKJ사의 제품에서는 검출되지 않았다.

대부분의 제조업체에서 xylene, ethyl benzene, toluene 등의 방향족 탄화수소가 주요 원료로 사용하고 있었다. IPK사의 제품중 1개 제품에서 butanol이 8% 정도 검출된 것을 제외하고는 alcohol이나 ketone이 검출되지 않았다. 그러나 KSC사의 1개 제품에는 MIBK가 17% 정도 함유되어 있었으며 KRC, BSC사 제품에도 이 성분이 약간 함유되어 있었다. KRC사의 3개 제품에는 isopropyl alcohol이 74.5-89.0%로 많은 양이 함유되어 있었다. Butyl acetate는 D사의 1개 제품에서 19% 정도로 검출된 것을 제외하고는 다른 제조사의 제품에서는 미량 검출되거나 검출되지 않았다.

Table 12. Composition of Thinners by Manufacturer

Solvent Name	Manufacturer					
	IPK(N ^A =6)	DJC(N=5)	KSC(N=3)	KRC(N=6)	BSC(N=2)	JKJ(N=5)
Toluene	5 ^B (0.3-12.0) ^C	2(0.3-96.2)	1(43)	3(1.0-6.2)	1(7.6-73.4)	59(0.3-91.0)
Ethyl benzene	5(8.3-30.2)	3(6.6-11.6)	3(1.2-21.1)	2(12.5-16.4)	1(3.0-3.8)	5(7.1-78.4)
Xylene	5(3.3-91.2)	3(66.3-90.6)	3(4.2-78.6)	2(79.9-82.3)	1(22.8-24.8)	5(7.1-78.4)
Benzene			1(0.5)			
Propyl benzene	2(2.0-2.3)	2(1-1.0)	1(1.5)			
(1-methylethyl) benzene	2(0.1-6.5)		2(0.1-0.3)	2(0.3-2.3)		2(0.25-0.3)
1,2,3-trimethyl benzene	2(4.1-11.7)	1(7.3)	1(2.3)			
1,2,4-trimethyl benzene	2(5.2-28.0)	1(2.8)	1(1.6)			
1,3,5-trimethyl benzene			1(4.6)			
1-Ethyl-4-methyl benzene	2(1.8-11.0)	1(1.0)				
1-Ethyl-2-methyl benzene	1(2.7-10.5)	1(19.3)	1(7.3)			
1-Ethyl-3-methyl benzene	1(7.0)					
1,2-Diethyl benzene	2(0.5-1.3)					
1,3-Diethyl benzene	1(1.3)					
1,2,3,4-tetramethyl benzene	2(0.5-36.4)	1(5.6)				
1,2,3,5-tetramethyl benzene	2(0.5-0.9)					
1,2,4,5-tetramethyl benzene	1(0.4)					
1-Methyl-2-(1-methylethyl) benzene	2(0.4-1.1)		1(0.6)			
1-Methyl-4-(1-methylethyl) benzene	2(0.5-1.0)	1(0.5)	1(0.8)			
1-Methyl-3-(1-methylethyl) benzene	2(1.1-3.1)					
1,1,3-trimethyl cyclohexane	1(0.5)		1(1.0)			
Decane	1(5.4)		1(10.0)			
Nonane			1(7.6)			
Isopropanol				3(74.5-89.)		
Ethanol				1(24.2)		
Butanol	1(8.29)					
Benzaldehyde	2(71.2-82.8)	1(94.3)			1(77.4)	1(76.5)
4-Methyl-2-pentanone(MIBK)			1(17.2)	1(0.4-0.5)	2(0.31-4)	
2-Butanone(MEK)					1(1.1)	
Butyl acetate	1(8.1)			1(18.8)		2(5.8-6.4)
Ethyl acetate				1(9.4)		
2-Ethoxy ethanol	1(1.6)			1(0.34)		
2-Ethoxy ethyl acetate				1(5.2)		
2-Ethoxy 1-propanol	1(14.7)					
2-Butoxy ethanol					1(3.4)	
2-(2-Methoxyethoxy) ethanol			1(0.4)			

^A Number of products analyzed

^B Number of products containing the solvents

^C The content of the solvent in the thinner, %

이와 같은 결과로 보아 IPK 사 제품의 경우 일반적으로 다양한 방향족 탄화수소화합물이 고른 비율로 분포되는 양상을 보였으나, 다른 제조업체의 제품은 1 - 2개의 방향족 또는 알코올 종류가 높은 비율로 존재하지만 다른 성분들은 비교적 적은 비율로 존재하는 것이 특징적이다. 제조업체에 따라 신너 등을 포함한 도장재료 성분은 차이가 있으므로 제품을 선정할 때 선정요건으로는 여러 가지가 있을 수 있지만 제품 중에 특히 유해한 물질의 함유여부를 면밀히 조사하여야 한다. 독성이 큰 물질이 함유된 제품을 사용하지 않거나 사용할 때에는 특별한 주의를 요한다.

(2) 페인트

2개 회사에서 제조한 8종의 제품을 페인트 시료를 채취하여 페인트에 함유되어 있는 유기용제의 조성을 확인하였다. 페인트의 종류는 알키드계, 에폭시계, 콜타르계였다. 이들을 GC/MSD 분석한 결과, 상대 존재비가 0.5% 이상인 물질만 제시하였으며 그 결과는 Table 13과 같다. 여기에 제시된 값은 head space에서 증발되는 휘발성 물질만을 대상으로 하였기 때문에 원래의 페인트의 조성과는 차이가 있을 수 있다. 한편, 페인트의 조성은 제조회사 및 제품에 따라 큰 차이가 있을 수 있으며 본 연구의 대상 제품의 수는 8종으로 한정되었기 때문에, 본 연구의 대상이 아닌 다른 제품의 경우 용제의 조성은 Table 13에 제시된 값과 다를 수 있다.

신너와 마찬가지로 페인트의 용제로 가장 널리 사용되는 성분은 xylene으로 나타났다. Xylene이 검출된 페인트는 7종(87.5%)로 존재비는 평균 38.7% (3.2-64.4%)였다. Ethyl benzene은 6종(75%)의 도료에서 검출되었으며 평균 9.7% (5.6-14.8)정도 함유되어 있었다. Isopropyl alcohol은 4종의 도료에서 검출되었으나 존재비율은 평균 0.53%로 낮았다. 그러나 분석 대상에 포함되지 않았던 특정 제품의 경우 MSDS에 제시된 자료에 근거했을 때 60%까지 isopropyl alcohol이 함유되어 있는 것으로 나타났다.

Toluene, trimethyl benzene, 2-ethoxy ethyl acetate, 1-butanol 및 MIBK는 3종의 도료에서 검출되었으며, ethanol, 1-butanol, MIBK의 존재비는 10 - 20%로 존재 비율이 비교적 높았다. 이 밖에 1 - 2개의 페인트 제품에서 검출된 유기용제는 MEK, propyl benzene, 2-ethoxy ethanol, 1-methoxy-2-propanol, butyl acetate 등이었다.

Table 13. Distribution of Organic Solvents in Paints Detected by GC/MSD

Solvent Name	No. of Paints ^A (N=8) ^B	Area %	
		Mean $\pm$ SD	Range
Xylene	7	38.7 $\pm$ 23.07	3.23-64.4
Ethyl benzene	6	9.72 $\pm$ 3.94	5.60-14.8
Trimethyl benzene	3	6.69 $\pm$ 6.05	2.85-13.7
Toluene	3	0.89 $\pm$ 0.34	0.50-1.13
Ethylmethyl benzene	2	7.61 $\pm$ 6.29	3.16-12.1
Propyl benzene	2	1.08 $\pm$ 0.94	0.41-1.74
Ethanol	3	18.9 $\pm$ 23.5	3.55-46.0
Isopropyl alcohol	4	0.53 $\pm$ 0.21	0.33-0.83
1-Butanol	3	12.8 $\pm$ 10.8	0.39-19.6
2-Methyl propyl alcohol	1		1.54
MEK	2	1.03 $\pm$ 0.71	0.52-1.53
MIBK	3	19.2 $\pm$ 2.33	16.6-20.9
2-Ethoxy ethanol	1		6.50
2-Ethoxy ethyl acetate	3	5.34 $\pm$ 4.15	0.55-7.95
1-Methoxy-2-propanol	1		22.9
Ethyl acetate	1		17.0
Butyl acetate	2	24.3 $\pm$ 3.11	22.1-26.5
Nonane	1		12.8
Decane	1		6.62

^ANo. of paints products the solvent detected

^BTotal no. of paints analyzed.

^CPercent area of total ion abundance. The values indicate the approximate contents of the solvent.

(3) 경화제

Table 14에서 보듯이 경화제에는 xylene, ethyl benzene, toluene, ethanol, isopropyl alcohol, 1-butanol, ethyl acetate, butyl acetate, 2-ethoxy ethyl acetate, 1-methoxy-2-propanol이 존재하는 것으로 나타났다. 페인트의 경우와 마찬가지로 제조회사 및 제품에 따라 조성이 크게 차이가 날 수 있으므로 대상에 포함되지 않은 제품의 경우 Table 14에 제시된 성분외에 다른 성분이 존재할 수 있다. MSDS에 제시된 조성과 마찬가지로 본 연구결과에서도 xylene이 검출된 제품수가 가장 많았고 그 존재 비율도 비교적 높았다. 페인트, 신너 및 경화제 시료분석결과로 미루어 보아, 조선업종 도장작업 근로자가 가장 일반적으로 노출되는 용제는 xylene임을 알 수 있다.

**Table 14. Distribution of Organic Solvents in Binders
Detected by GC/MSD**

Solvent Name	No. of Paints ^A (N=8) ^B	Area %	
		Mean $\pm$ SD	Range
Xylene	4	48.1 $\pm$ 23.39	13.3-64.0
Ethyl benzene	2	12.9 $\pm$ 2.28	11.3-14.5
Toluene	1		1.50
Ethanol	2	2.51 $\pm$ 0.19	2.37-2.64
Isopropyl alcohol	3	1.23 $\pm$ 0.47	0.69-1.51
1-Butanol	3	19.96 $\pm$ 6.60	14.9-27.4
2-Ethoxy ethyl acetate	1		3.98
1-Methoxy-2-propanol	2		0.98-1.39
Ethyl acetate	3	77.8 $\pm$ 25.54	59.7-95.8
Butyl acetate	1		39.7

^ANo. of binder products the solvent detected

^BTotal no. of binder products analyzed.

^CPercent area of total ion abundance. The values indicate the approximate contents of the solvent.

2) 근로자 노출수준 평가

(1) 개별 사업장에 대한 평가

Table 15에서 보듯이 측정당시 A 업체의 근로자는 xylene, ethyl benzene, MEK, MIBK에 주로 노출되고 있었다. 이 업체의 스프레이 도장(spray painting) 작업자의 xylene에 대한 평균 노출농도는 247.6 ppm으로 노동부 노출기준 및 ACGIH TLV 100 ppm을 2배 이상 초과하였다. 그리고 공기중 ethyl benzene, toluene, MEK 및 MIBK의 평균 농도는 각각 47.8 ppm, 36.2 ppm, 2.3 ppm 및 2.8 ppm으로 노출기준 이하로 나타났다. 이 업체의 스프레이 도장 작업자의 혼합물 노출 지수는 평균 3.38(0.03-10.2)으로 나타나 '노출기준 초과' 판정 기준인 1을 3배 이상 초과하였다. 스프레이 도장 작업자 10명중 6명(60%)이 혼합물 노출에 대한 노출기준을 초과하였다. 한편, 블록내부의 도장 작업시 단시간 노출농도(STEL)은 xylene 1,592 ppm, ethyl benzene 587.7 ppm, MIBK 247.8 ppm으로 단시간 노출기준이 설정되어 있는 ethyl benzene(STEL: 125 ppm), MIBK(STEL: 75 ppm)을 각각 5배 및 3배 정도 초과하였다. 다른 두 개 물질이 검출되지 않는 것은 이 물질들이 함유되지 않은 도장재료를 사용하였기 때문이다.

붓도장(brush painting, touch-up) 작업은 스프레이 도장이 불가능한 부위나 도장이 미흡한 부위를 붓을 사용하여 도료를 칠하는 작업으로 스프레이 도장 작업자에 비해 훨씬 낮은 노출 수준으로 나타났다. 농도가 가장 높게 나타난 xylene의 평균 농도는 27.9 ppm으로 노출기준 이하였으며, 혼합물 노출 평가결과 노출기준 1을 초과하는 시료는 없었다. 원료를 배합하거나 사수를 보조하는 작업자의 경우 붓도장 작업자의 노출수준과 비슷하였다. 가장 높은 농도 분포를 보인 xylene의 평균 농도는 28.2 ppm으로 노출기준 이하였고 혼합물 노출평가결과도 모두 노출기준을 초과하지 않았다. A 사업장 측정대상 전체 18명중 복합노출 평가결과 노출기준을 초과하는 근로자는 7명(38.9%)이었다.

B 업체의 스프레이 도장 작업자의 경우 개별 물질에 대한 평가결과, Table 16에서 xylene (평균 195.5 ppm)만이 노출기준을 초과하였다. 이 사업장의 경우 A 사업장과는 다른 유기용제 노출 분포를 보였다. 스프레이 도장시 MIBK와 butyl acetate의 평균농도는 각각 33.3 ppm 및 101.0 ppm으로 비교적 높았으며 노출기준을 초과하는 시료도 있었다. 평균 복합노출 평가지수는 4.05였고

Table 15. Worker's Exposure Levels to Organic Solvent Vapors in Company A (DW)

Job Title or Process	N	Vapor Concentration in Air, ppm					Combined Exposure Index	No. of Samples Violated
		Xylene	Ethyl Benzene	Toluene	MEK ^A	MIBK ^B		
Spray Painting	10	247.6±219.3	47.8±52.5	36.2±88.6	2.3±4.7	2.8±4.4	3.38±3.27	6(60%)
		1.79-544.3	0.78-153.2	ND ^C -287.1	ND-15.1	ND-14.1	0.03-10.2	
SprayPainting (STEL ^D)	2	1,591.9±128.8	587.7±57.2	ND	ND	247.8±182.1	20.7±2.94 ^E	
		1,500-1683.0	547.3-628.2				18.7-22.9	
Brush Painting	3	27.9±34.0	8.1±10.2	6.0±8.2	1.03±1.12	10.9±17.4	0.64±0.75	1(33.3%)
		3.1-66.7	0.74-19.7	1.24-15.4	ND-2.23	0.78-31.0	0.07-1.5	
Mixer/Asisstant	5	28.2±16.9	5.31±4.35	11.1±9.04	1.42±1.37	1.75±1.47	0.49±1.47	
		9.59-44.7	ND-9.30	ND-21.1	ND-2.74	ND-3.59	ND-3.59	
Background (Shop)	1	55.6	10.1	50.3	ND	5.7	1.27	
Overall	18	157.2±114.9	27.0±19.9	18.6±15.7	1.69±0.64	5.15±5.01	2.14±1.39	7(38.9%)
		3.1-544.3	0.74-153.2	ND-287.1	ND-15.1	ND-31.0	0.03-10.2	

^AMEK: methyl ethyl ketone, ^BMIBK: methyl isobutyl ketone, ^CND: non detectable, ^DSTEL: short term exposure level, ^EThe STEL was applied to calculate the TLVs of mixture.

Table 16. Worker's Exposure Levels to Organic Solvent Vapors in Company B (HJ)

Job Title or Process	N	Vapor Concentration in Air, ppm						Combined Exposure Index	No. of Samples Violated
		Xylene	Ethyl Benzene	MIBK ^A	Isopropyl alcohol	Butyl Acetate	2-Ethoxy Ethanol		
Spray Painting	6	195.5±268.4 0.06-652.0	75.3±101.4 ND ^B -234.8	33.34±60.98 ND-151.8	2.71±6.67 ND-16.4	101.0±185.5 ND-460.6	ND	4.05±5.10 0.001-11.7	3(50.0%)
Brush Painting	1	23.2	6.25	0.58	ND	ND	ND	0.31	0
Mixer/Assistant	5	6.82±14.0 ND-31.9	1.77±3.68 ND-8.35	0.53±0.88 ND-2.09	0.45±1.01 ND-2.26	0.37±0.82 ND-1.84	0.83±1.86 ND-4.16	0.10±0.18 0.004-0.41	0
Overall	12	75.2±104.5 ND-652.0	27.8±41.2 ND-234.8	11.5±18.9 ND-151.8	1.05±1.45 ND-16.4	33.8±58.2 ND-460.6	0.28±0.48 ND-4.16	1.49±2.22 0.001-11.7	3(25.0%)

^AMIBK: methyl isobutyl ketone

^BND: Non detectable

6명중 3명이 기준을 초과하였다. 붓도장 및 배합 공정 작업자의 xylene 등의 유기용제 노출농도는 노출기준보다 훨씬 낮은 수준이었으며, 복합노출평가 실시결과 노출기준을 초과하는 근로자는 없었다.

Table 17에서 보듯이 C 업체 스프레이 도장 작업자의 혼합 노출 평가결과 1명이 노출기준을 초과하였다. 이 근로자의 xylene의 노출 농도는 242 ppm이었다. 스프레이 작업자의 평균 노출농도는 xylene, ethyl benzene, isopropyl alcohol이 각각 86.9 ppm, 25.1 ppm, 7.98 ppm이었다. 붓도장 및 배합 공정 근로자의 xylene 노출농도는 각각 5.21 ppm 및 5.93 ppm이었고 다른 유기용제는 이 값보다 더 낮았다. 이 업체의 경우 전체 11명의 측정대상 근로자중 1명이 노출기준을 초과하였다. 한편, 이 업체에서는 도장 작업중 공기중에는 혈액장애를 유발할 수 있는 2-ethoxy ethanol, trimethyl benzene이 검출되었다. 이 물질들은 검출된 다른 유기용제와는 다른 독성을 가지고 있으므로 혼합 노출 평가에 포함시키지 않았다. 2-Ethoxy ethanol의 공기중 농도는 스프레이 도장, 배합 작업 공정에서 각각 평균 0.66 ppm 및 0.98 ppm으로 노출기준(5 ppm)의 1/5 수준이었다. Trimethyl benzene의 농도는 스프레이 도장에서 검출되었으며 평균 1.75 ppm으로 노출기준 25 ppm보다 훨씬 낮은 수준이었다.

Table 18에서 보듯이 D 업체의 경우 다른 업체와 마찬가지로 xylene 농도가 가장 높아 스프레이 도장 평균 76.1 ppm, 붓도장 14.2 ppm, 배합 22.1 ppm이었다, 스프레이 도장 작업자의 toluene, ethyl benzene, MIBK, ethyl acetate, butyl acetate의 평균 농도는 21.4 ppm, 13.3 ppm, 21.3 ppm, 31.0 ppm, 24.5 ppm이었다. 혼합 유기용제 노출평가 결과, 스프레이 작업자의 경우 14명중 7명(50%), 붓도장 작업자의 경우 7명중 1명, 배합 또는 사수보조자의 경우 9명중 2명이 기준을 초과하여 전체 평가대상 30명중 10명(33.3%)가 노출기준을 초과하였다.

이 사업장은 특히 2-ethoxy ethyl acetate가 함유된 도장 재료를 사용하고 있어 노출기준인 5 ppm을 초과하는 시료도 있었다. 스프레이 도장 작업의 평균 2-EGEEA의 평균 농도는 4.90 ppm 이었으나 최대 18.3 ppm의 농도를 보인 시료가 있었다. 14명중 7명이 이 물질의 노출기준인 5 ppm을 초과하는 것으로 나타났다. 붓도장 및 배합의 경우 EGEEA를 제외한 혼합물질 노출 평가에서 각각 노출기준 초과율이 각각 14.3% 및 22.2%였으나 EGEEA의 노출기준에 대해 평가한 결과 각각 57.1 % 및 66.7%로 더 높은 초과율을 보였다. 전체 30명중 EGEEA 노출기준을 초과하는 시료는 17건(56.7%)이었다.

Table 17. Worker's Exposure Levels to Organic Solvent Vapors in Company C (DS)

Job Title or Process	N	Vapor Concentration in Air, ppm							Combined Exposure Index	No. of Samples Violated
		Xylene	Ethyl Benzene	MIBK ^A	Isopropyl alcohol	Butyl Acetate	2-Ethoxy Ethanol	Trimethyl Benzene		
Spray Painting	4	86.3±105.3 21.9-242.4	25.1±29.6 5.19-68.6	0.27±0.30 ND ^B -0.69	7.98±5.50 ND-12.1	0.06±0.13 ND-0.25	0.66±0.76 ND-1.40	1.75±3.47 ND-6.95	1.14±1.36 0.27-3.15	1(25%)
Brush Painting	3	5.21±7.13 ND-13.34	1.61±2.45 ND-4.43	0.03±0.06 ND-0.10	3.61±4.26 ND-8.31	ND	ND	ND	0.08±0.09 0.02-0.19	0
Mixer/Assistant	4	5.93±11.01 ND-22.4	1.29±2.59 ND-5.17	0.18±0.37 ND-0.74	1.16±2.32 ND-4.64	ND	0.98±1.31 ND-2.76	ND	0.08±0.13 0.01-0.28	0
Overall	11	32.5±46.6 ND-242.4	9.33±13.7 ND-68.6	0.16±0.12 ND-0.74	4.25±3.45 ND-12.1	0.02±0.03 ND-0.25	0.55±0.50 ND-2.76	0.58±1.01 ND-6.95	0.43±0.61 0.01-3.15	1(9.1%)

^AMIBK : methyl isobutyl ketone^BND: non detectable

Table 18. Worker's Exposure Levels to Organic Solvent Vapors in Company D (HDH)

Job Title or Process	N	Vapor Concentration in Air, ppm								Combined Exposure Index	No. of Samples Violated ^c
		Xylene	Toluene	Ethyl Benzene	MIBK ^a	Butanol	Ethyl Acetate	Butyl Acetate	EGEEA ^b		
Spray Painting	14	76.1±78.5	21.4±40.3	13.3±11.6	21.3±42.9	7.73±21.8	31.0±38.8	24.5±37.2	4.90±4.91	1.87±1.84	7(50%)
		4.83-249.5	0.28-154.6	1.38-39.8	0.03-159.2	ND ^d -82.9	ND-109.5	ND-108.5	ND-18.3	0.33-5.34	7(50%)
Brush Painting	7	14.2±23.0	5.29±9.83	3.05±4.45	4.95±7.66	0.34±0.74	16.0±37.1	5.63±14.4	3.06±4.34	0.43±0.58	1(14.3%)
		1.01-64.1	0.05-27.3	0.59-12.8	1.00-21.7	ND-2.00	ND-99.5	ND-38.4	ND-10.5	0.12-1.71	4(57.1%)
Mixer/Assistant	9	22.1±21.7	8.38±6.66	4.22±4.47	7.03±12.1	2.88±4.89	13.3±11.1	12.3±23.0	2.49±3.31	0.68±0.59	2(22.2%)
		1.07-71.2	ND-18.4	ND-14.0	0.06-39.0	0.35-14.9	ND-30.7	ND-72.5	ND-10.0	0.14-2.12	6(66.7%)
Overall	30	37.5±33.7	11.7±8.55	6.86±5.61	11.1±8.90	3.65±3.75	20.1±9.54	14.1±9.57	3.48±1.26	0.99±0.77	10(33.3%)
		1.01-249.5	ND-154.6	ND-39.8	0.03-159.2	ND-82.9	ND-109.5	ND-108.5	ND-18.3	0.12-5.34	17(56.7%)

^aMIBK: methyl isobutyl ketone

^bEGEEA: 2-ethoxy ethyl acetate

^cNumber of samples exceeding the exposure limit

^dND: non detectable

(2) 업체 및 공정별 공기중 유기용제 농도 비교

Table 15 - Table 18에서 보듯이 업체에 따라 근로자가 노출되는 유기용제 종류와 농도는 차이가 있음을 알 수 있다. 이것은 업체마다 조성이 서로 다른 제품을 사용하기 때문이다. 제품에 따라 함유되어 있는 조성에 따라 공기중에 존재하는 유기용제가 결정할 것이다.

Fig. 4는 조사대상 업체 도장작업 근로자가 가장 대표적으로 노출되는 xylene 농도는 업체 및 공정(작업내용)별로 나타낸 결과로 공기중 xylene 농도는 업체 및 공정간에 유의한 차이가 있었다($p < 0.05$).

Xylene은 모든 사업장에서 가장 높은 농도 분포를 보였으나, 이 물질 외에 A 사업장은 ethyl benzene, toluene, C 사업장은 ethyl benzene, isopropyl alcohol, B 사업장 및 D 사업장은 ethyl acetate, butyl acetate이 특히 높은 농도를 보였다. 업체별로 대표적인 유기용제인 xylene의 농도차이를 보면, A, B, C, D 사업장에서 각각 157.2, 75.2, 32.5 및 37.5 ppm로 A 사업장이 가장 높은 노출 수준을 보였다. 복합노출 평가지수는 각각 2.14, 1.49, 0.43, 0.99로 xylene과 유사한 경향을 보였다.

측정 대상 4개 업체에서 측정한 유기용제 시료 전체를 공정별로 통계처리한 결과는 Table 19, Fig. 5 - Fig. 7과 같다. 작업내용에 따라 공기중 유기용제 농도는 유의한 차이가 있었다($p < 0.05$). 물질에 따라 차이가 있지만 스프레이 도장 작업자(Fig. 5)는 붓도장(Fig. 6) 및 배합(Fig. 7) 작업자보다 높은 농도의 유기용제에 노출되고 있었다. Xylene 농도는 스프레이도장, 배합, 붓도장 작업에서 각각 148.8 ppm, 43.8 ppm, 15.9 ppm이고, 복합노출지수는 2.61, 0.69, 0.39로 작업내용에 따라 큰 차이가 있었다. 전반적으로 스프레이 도장 작업은 배합 및 붓도장 작업에 비해 4 - 10 배 정도 공기중 농도가 높았다. 복합노출기준 평가결과, 스프레이 도장 작업에서 기준을 초과하는 시료수는 14개로 50%의 초과율을 보였다. 배합 작업에서는 23개 시료중 3개 시료가 기준을 초과하였고 붓도장작업에서는 기준을 초과하는 시료는 없었다. 그러나 한 업체에서는 2-ethoxy ethyl acetate의 노출기준을 적용한 결과 혼합물 노출 평가에 의한 평가결과 보다 기준 초과율이 더 높았다.

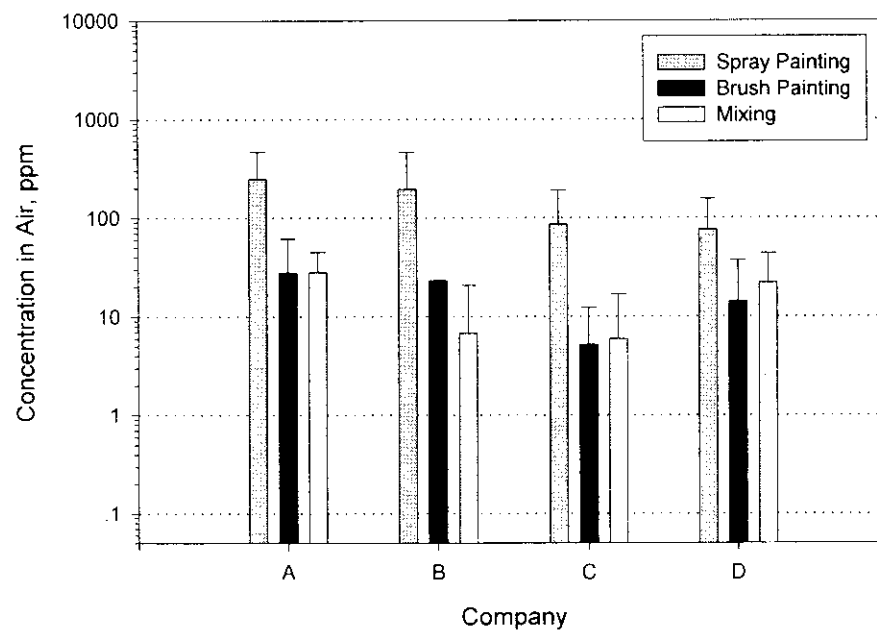


Fig. 4. Airborne xylene concentrations by factory and job.

Table 19. Airborne Solvent Vapor Concentrations by Job Measured at Four Shibuning Company.

Job Title	N	Solvent Vapor Concentration(ppm) and No. of Samples Exceeding Permissible Limit												TLV of Mixture
		Xylene	Ethyl Benzene	Toluene	MIBK ^A	MEK ^B	Butyl Alcohol	Ethyl Acetate	Butyl Acetate	Isopropyl Alcohol	EGEEA ^C	EGEE ^D	Trimethyl Benzene	
Spray Painting	34	148.8±183.1 ^E	35.5±53.5	19.5±54.6	15.3±37.8	0.69±2.67	3.18±14.2	12.8±28.9	27.9±84.1	1.42±4.06	2.02±3.94	0.08±0.31	0.21±1.19	2.61±3.07
		0.06-652.0 ^F	ND ^G -234.8	ND-287.1	ND-159.2	ND-15.1	ND-82.9	ND-109.5	ND-460.6	ND-16.4	ND-18.3	ND-1.40	ND-6.95	0.01-11.7
		14 ^H (41.2%) ^I	3(8.8%)	2(5.9%)	2(5.9%)	0	0	0	1(2.9%)	0	7(20.6%)	0	0	17(50.0%)
Brush Painting	14	15.9±22.3	4.05±5.66	3.93±7.85	4.85±9.43	0.22±0.62	0.17±0.53	7.98±26.5	2.82±10.2	0.77±2.27	1.53±3.35	ND	ND	0.39±0.53
		ND-66.7	ND-19.7	ND-27.3	ND-31.0	ND-2.23	ND-2.00	ND-99.5	ND-38.4	ND-8.31	ND-10.5			0.02-1.71
		0	0	0	0	0	0	0	0	0	2(14%)			2(14%)
Mixing	23	43.8±136.9	6.34±16.0	5.41±6.99	3.07±7.84	0.29±0.81	1.08±3.22	4.99±9.28	4.68±14.8	0.29±1.04	0.93±2.31	0.34±1.01	ND	0.69±1.57
		ND-680.8	ND-78.9	ND-21.1	ND-39.0	ND-2.74	ND-14.9	ND-30.7	ND-72.5	ND-4.64	ND-10.2	ND-4.16		0.01-7.71
		1(4.3%)	0	0	0	0	0	0	0	0	1(4.3%)	0		3(13.0%)
Overall Mean	71	69.5±70.1 ^J	15.3±17.3	9.61±8.59	7.74±6.61	0.40±0.25	1.48±1.54	8.59±3.94	11.8±14.0	0.83±0.57	1.49±0.55	0.14±0.18	0.07±0.12	1.23±1.20
		ND-680.8	ND-234.8	ND-287.1	ND-159.2	ND-15.1	ND-82.9	ND-109.5	ND-460.6	ND-16.4	ND-18.3	ND-4.16	ND-6.95	0.01-11.7
		15(21.1%)	3(4.2%)	2(2.8%)	2(2.8%)	0	0	0	1(1.4%)	0	10(14.1%)	0	0	22(31.0%)

^AMIBK: methyl isobutyl ketone, ^BMEK: methyl ethyl ketone, ^CEGEE: 2-ethoxy ethanol, ^DEGEEA: 2-ethoxy ethyl acetate, ^EMean ± standard deviation, ^FRange, ^GNon detectable, ^HNumber of samples exceeding the permissible limit, ^IPercent, ^JAverage of the mean concentrations for all jobs

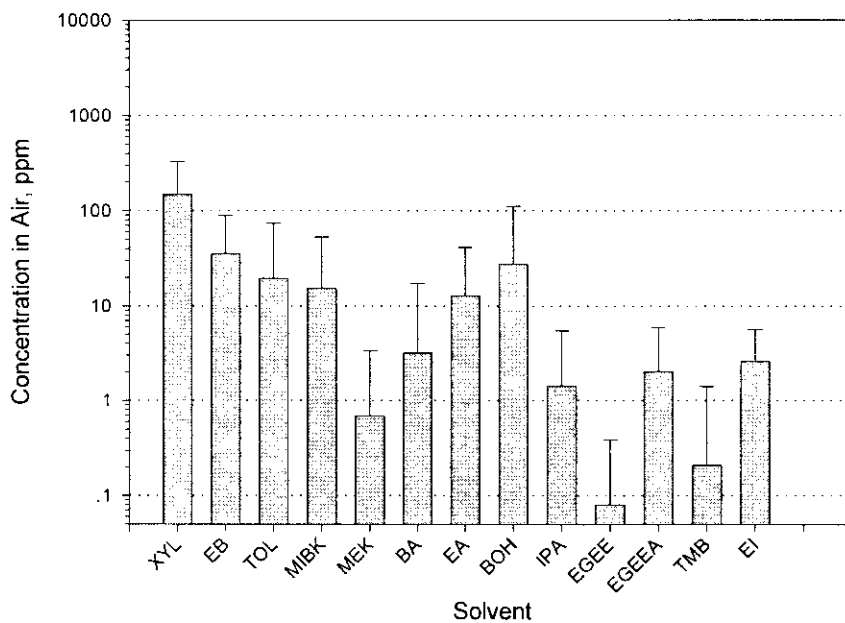


Fig. 5. Airborne solvent vapor concentrations in spray painting operation.

XYL: xylene, EB: ethyl benzene, MIBK: methyl isobutyl ketone, MEK: methyl ethyl ketone
 BA: butyl acetate, EA: ethyl acetate, BOH: n-butanol, IPA: 2-propanol, EGEE: 2-ethoxy
 ethanol EGEEA: 2-ethoxy ethyl acetate, TMB: trimethyl benzene, EI: TLV of mixutute

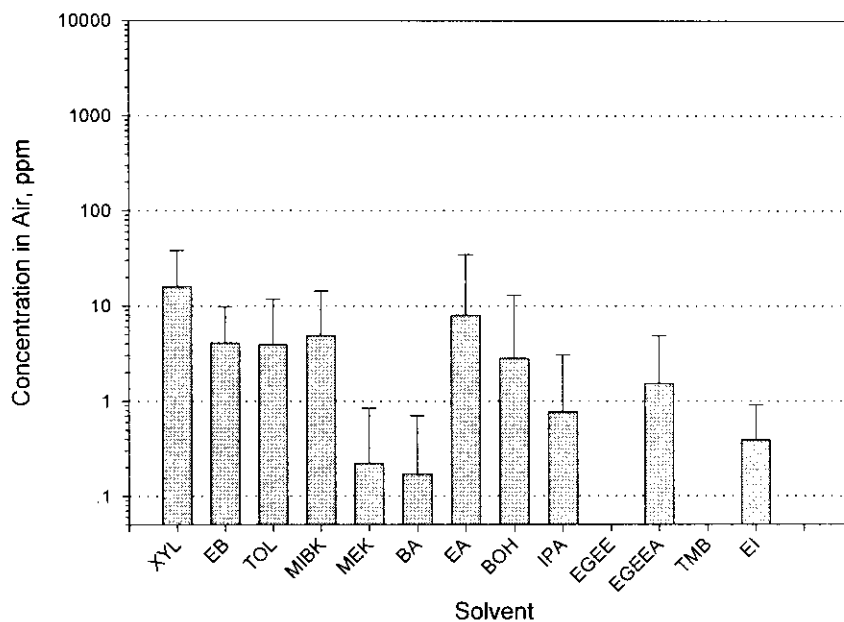


Fig. 6. Airborne solvent vapor concentrations in brush painting operation.

XYL: xylene, EB: ethyl benzene, MIBK: methyl isobutyl ketone, MEK: methyl ethyl ketone
 BA: butyl acetate, EA: ethyl acetate, BOH: n-butanol, IPA: 2-propanol, EGEE: 2-ethoxy
 ethanol EGEEA: 2-ethoxy ethyl acetate, TMB: trimethyl benzene, EI: TLV of mixutute

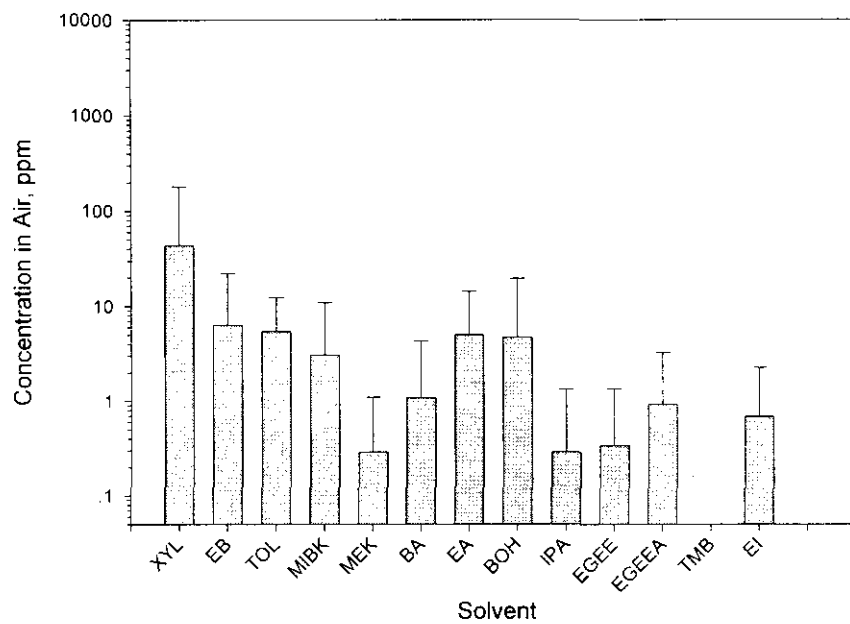


Fig. 7. Airborne solvent vapor concentrations in mixing operation.

XYL: xylene, EB: ethyl benzene, MIBK: methyl isobutyl ketone, MEK: methyl ethyl ketone
 BA: butyl acetate, EA: ethyl acetate, BOH: n-butanol, IPA: 2-propanol, EGEE: 2-ethoxy
 ethanol EGEEA: 2-ethoxy ethyl acetate, TMB: trimethyl benzene, EI: TLV of mixutute

3. 노출관리 문제점 및 개선대책

본 연구에서는 일반적인 도장작업 관리 요령을 언급하기 보다는 실제로 현장에서 발견된 문제점을 제시하고 이에 대한 개선대책을 제안하고자 한다.

1) MSDS 및 작업환경측정결과의 활용

대부분의 업체에는 보유하고 있는 MSDS를 제품 납품업체에서 제공한 것으로 일부 제품에 대한 성분 자료를 명확하게 기록되어 있지 않았다. Thinner의 경우 성분으로 단일물질만 기록되어 있지만 신너 시료를 채취하여 분석한 결과 2개 이상의 성분들이 검출되었다. 실제 신너시료를 분석한 결과, MSDS에 기록되어 있는 신너의 성분보다 많은 물질들이 검출되었다. 몇가지 신너제품에 대해 MSDS에 제시되어 있는 성분과 시료분석에 의해 확인된 성분을 비교한 결과는 Table 20에서 보는 바와 같다.

GTA 007의 MSDS에는 xylene이 100% 함유되어 있는 것으로 표시되어 있으나, 시료분석결과 xylene 86.3%, ethyl benzene 13.3%, toluene 0.4%가 검출되었다. Hempel 0808에는 xylene이 75-100%로 정확한 조성이 제시되어 있지 않았으나, xylene 92.5%, benzene 0.17%, toluene 0.15%, ethyl benzene 7.28%가 존재하는 것으로 나타났다. Thinner 002의 조성은 xylene 90-100로 되어 기록되어 있으나 xylene 외에 ethyl benzene이 17 % 정도 함유되어 있었으며 toluene도 미량 검출되었다. Thinner 17의 경우 xylene에 toluene 50%를 비롯, 2-methoxy ethanol도 미량 검출되었다. 이러한 성분은 불순물로 존재하는 물질이거나 또한 제조시 소량 첨가되기 때문에 성분표시를 하지 않았던 것으로 추측된다. 다른 한편으로는 제품의 성분을 변경시켰지만 MSDS를 수정하지 않고 이전의 것을 그대로 사용했을 수도 있다.

Table 20. Organic Solvent Composition determined by MSDS and GC/MSD

Thinner	Result by MSDS	Result by GC/MSD
GTA 007	xylene(100) ^A	xylene(86.3) ^B , ethyl benzene(13.3), toluene(0.40)
GTA 220	xylene(30-38), trimethylbenzene(30-38), n-butyl alcohol(24-40)	xylene(46.8), trimethyl benzene(14.4), n-butyl alcohol(8.9), toluene(0.23), ethyl benzene(13.9), propyl benzene(1.30), (1-methylethyl) benzene(1.54), ethyl methyl benzene(8.42)
GTA 713	xylene(40-60), 2-ethoxy ethyl acetate(40-60)	xylene(76.9), 2-ethoxy ethyl acetate(5.97), ethyl benzene(16.7), toluene(0.42),
Hempel 0845	xylene(30-40), n-butyl alcohol (20-30), ethyl benzene (5-10), 1-methoxy-2-propanol (5-10)	xylene(61.5), n-butyl alcohol(4.5), ethyl benzene(10.2), trimethyl benzene(14.8), propyl benzene(1.02), ethyl methyl benzene(5.65),
Hempel 0846	xylene(40-50), MIBK(40-50), ethyl benzene(5-10),	xylene(35.6), MIBK(8.6), MEK(6.92), ethyl benzene(5.8), isopropyl alcohol(1.15), toluene(41.9)
Hempel 0808	xylene(75-100)	xylene(92.5), benzene(0.17), toluene(0.15), ethyl benzene(7.28)
D-512	xylene(24-34), toluene(35-45), isobutyl alcohol(10-20), 1-methoxypropanol(10-20), MIBK(1-6)	xylene(44.7), toluene(45.3), isobutyl alcohol(0.40), 1-methoxy-2-propanol(0.5), MIBK(0.5), ethyl benzene(8.9)
Thinner 002	xylene(90-100)	xylene(81.7), ethyl benzene(17.9), toluene (0.35)
Thinner 025	xylene(50-60), MIBK(40-50)	xylene(62.4), MIBK(5.4), toluene(24.9), ethyl benzene(6.7)
Thinner 0608	isopropyl alcohol(90-100)	isopropyl alcohol(89.0), toluene(3.21), (1-methylethyl) benzene(2.33)
Thinner #9055	xylene(80-90), 1-methoxy-2-propanol(10-20)	xylene(80.9), 1-methoxy-2-propanol(6.34), ethyl benzene(10.9), toluene(1.84)
Thinner #7	xylene(>60)	xylene(49.0), toluene(50.0), ethyl benzene (1.00), 2-methoxy ethanol(0.7)
Thinner #17	xylene(65-75), 1-methoxy-2-propanol(25-35)	xylene(64.9), ethyl benzene(32.9), n-butyl alcohol(1.4), toluene(0.52)

^AWeight %

^BPercent of total ion abundance

한편, 도료에 소량 첨가되는 보조제의 성분이 표시되어 있지 않아 첨가제로 어떤 물질이 사용되었는지 알 수 없는 경우가 많았다. 첨가제중에는 곰팡이 방지를 위해 유기주석 등이 사용되는 것으로 알려져 있기 때문에 특정한 유해 물질이 첨가제로 사용된다면 그 성분을 밝혀주는 것이 바람직하다. 제품 제조 업체 뿐만 아니라 사용업체에서도 MSDS 작성시 그 성분과 유해성을 명확하게 표시하여야 할 것이다.

조사 대상업체에서는 제조업체에서 작성한 MSDS를 대부분 그대로 보관하고 있는데, MSDS를 형식적으로만 비치하지 말고 MSDS의 미흡한 부분이 있으면 보완하여야 할 것이다. 이와 같이 작성한 MSDS 내용을 토대로 근로자에게는 취급물질과 그 유해성 등에 대한 사실을 알려주어야 하고 작업장소에 비치하여야 한다.

조선업에서는 사용하는 도료의 종류가 매우 다양하며 각 제품에 함유되어 있는 물질의 종류에도 차이가 있다. 따라서 근로자는 매일 다른 도료를 사용할 수 있으며 이런 경우 근로자가 노출되는 유해물질은 매일 달라질 수 있다. 따라서 사업장의 보건관리자는 매일 근로자가 사용하는 도료의 종류와 MSDS를 확인함으로써 근로자가 노출될 수 있는 유해물질에 대한 관심을 기울여야 한다. 물론, 작업환경측정을 할 수 있는 여건이 된다면 근로자의 노출수준을 평가함으로써 개선이 필요하다면 적절한 개선방안을 강구해야 할 것이다. 그러나 대부분의 사업장은 이러한 활동을 수행하기에는 거의 불가능한 여건이었다. 한 사업장의 경우 전체 근로자 수가 15,000명에 가깝지만 실제 현장의 보건관리를 담당하는 보건관리자는 1명이었다. 다른 한 업체의 근로자 수는 900명을 초과하나 1명의 관리직 직원이 다른 업무를 하면서 보건관리 업무를 병행하고 있었다. 앞으로 근로자의 직업병 예방을 위한 활동의 중요성에 대한 인식변화와 노력이 절실히 요구된다.

한편, 현재 산업안전보건법에는 작업환경측정을 연 2회 하도록 규정되어 있어 각 사업장은 이 법적인 의무사항을 준수하기 위해 사업장은 작업환경측정을 연 2회 실시하고 있었다. 그러나 이러한 활동이 근로자의 직업병 예방을 위해 충분히 활용되고 있지 않았다. 1개 사업장을 제외하고는 측정당일 대상 근로자가 사용했던 도료와 신너가 기록되어 있지 않았다. 모 사업자의 작업환경 측정보고서에는 근로자가 벤젠에 노출된다고 보고되어 있으나 당일 취급했던 도료와 신너에 대한 기록은 없다. 근로자가 벤젠에 노출되는 것이 확인되었다면 벤젠이 함유된 도료와 신너를 파악하여 그 제품을 다른 제품으로 대체하는

것이 바람직하다.

2) 근로자 교육

산업안전보건법에는 사업주는 근로자가 취급하는 물질의 유해성을 알릴 의무가 있다고 명시되어 있다. 도장 작업 근로자를 대상으로 근로자가 노출될 수 있는 유해물질 종류, 물리화학적 특성, 유해성, 중독 예방을 위한 조치사항, 작업환경관리 및 개인 위생관리, 응급조치방법, 공정별 작업표준요령, 보호구의 사용방법, 제한조건, 청결유지법 등에 대한 교육을 실시하여야 한다.⁽³⁰⁾ 근로자 교육내용은 일반적인 내용도 필요하지만 실제적인 내용을 포함하고 있어야 한다. 도장 작업에서 노출될 수 유기용제의 일반적인 유해성과 관리에 대한 교육도 필요하지만, 실제로 사용하고 있는 도료와 신너중에서 포함되어 있는 특정 유해물질에 대한 내용이 중심이 되어야 한다. 예를 들면, EGEEA 등의 글리콜 에테르 아세테이트가 포함되어 있는 도료나 신너를 사용하고 있는 경우 근로자에 대해서는 적어도 EGEEA 노출되는 경우 조혈기능 장애와 생식장해를 유발할 수 있으며 다른 유기용제보다 특히 독성이 강하다는 사실을 반드시 주지시켜야 한다. 한편, 도장작업에서 발생할 수 있는 유해요인은 유기용제인 것으로 일반적으로 인식하고 있다. 그러나 도료에는 유기용제에 크롬, 납 등의 독성이 강한 물질이 다수 함유되어 있으므로 이러한 유해요인에 대한 위험을 알려주어야 한다. 물론, 사업장 보건관리자 등 근로자의 건강을 보호하는 역할이 있는 관련자도 이러한 사실을 반드시 인식하여야 하고 근로자는 표준작업을 준수하고 보호구를 착용하는 등 자신의 건강을 보호할 수 있도록 최선을 다해야 할 것이다.

3) 물질 대체

도료 취급업체에서는 EGEE, EGEEA, 6가 크롬, 납 등 독성이 큰 물질이나 매우 휘발이 잘되는 용제가 함유되어 있는 제품의 경우 이러한 물질이 없거나 이들 물질보다 독성이 작은 물질이 함유되어 있는 제품으로 대체한다. 도료 제조업체에서도 이러한 물질을 유사한 기능을 가진 보다 독성이 작은 것으로 대체하여야 한다.

예를 들면, 유기용제의 일반적인 유해성인 중추신경 장애 외에 조혈기능 장애와 생식장애를 유발할 수 있는 EGEE나 EGEEA를 보다 독성이 작은 methoxy propanol, methoxy propyl acetate 또는 ethyl-3-ethoxy propionate로 바꾼다.^(2,4) 안료로 사용되는 납과 크롬산을 아연 금속, 산화아연, 몰리브데이트로 대체한다.^(2,4) 방청물질로 사용되는 유기수은, 납, 비소화합물을 보다 독성이 약한 산화구리(cuprous oxide)나 유기주석으로 대체한다. 이와 같이 원료로 사용되는 고독성의 성분을 저독성의 물질로 대체하는 것이 근로자의 건강위험을 예방하기 위한 근본적인 방법이다.

4) 도장작업 인접 근로자의 노출관리

옥내에 도장물체를 운반해 놓고 도장 작업을 하는 경우 근로자 노출관리에 문제점이 있었다. 정상적인 상태에서는 옥내에 도장할 물체를 운반해 놓고 용접부위 검사를 하거나 보완 용접을 한 후 도장작업을 한다. 그러나 이러한 이러한 작업 절차가 정상적이지 않아 한쪽에서는 용접을 하고 있는 상태에서 인접한 장소에서 스프레이 도장을 하는 경우가 있었다. 도장 작업으로 인해 옥내 전체가 유기용제 등의 유해물질에 오염된 조건하에서 검사자나 용접작업자는 고농도의 유해물질에 노출되고 있었다. 특히 대부분의 검사자는 호흡보호구를 착용하지 않은 상태로 작업하고 있기 때문에 유해물질에 노출될 수 있다. 또한 용접 근로자는 호흡보호구를 착용하지만 용접에서 발생하는 흠, 흠입 방지를 위한 위해 방진마스크를 착용하고 작업하기 때문에 유기용제 증기에 의한 노출에 대한 보호를 받지 못하게 된다.

이러한 작업상황에서는 비도장 근로자의 노출대책이 요망된다. 그러므로 표준작업에 따라 검사나 용접 작업을 마친 후 도장을 실시하여야 하고, 부득히 동시에 작업이 이루어지는 경우 검사자는 반드시 호흡보호구를 착용하여야 하고 용접작업자의 경우 용접작업에서 발생하는 흠, 가스 등의 노출을 방지하고 인접위치에서의 도장작업에 의해 발생하는 유기용제 증기 노출을 방지하기 위한 호흡보호구를 착용하여야 한다. 용접작업자는 이러한 상황에서는 공기 공급식 호흡보호구 등 흠, 가스, 유기용제 증기로부터 보호할 수 있는 호흡보호구를 착용하는 것이 바람직하다. 또한 공기중으로 발생되는 유해물질을 발생원에서 제거하기 위한 국소배기시설과 전체환기 설비를 설치하여 가동하여야 한다.

5) 환기대책

옥내 유기용제 작업장소에서 설치하는 국소배기장치와 전체환기장치의 성능은 산업안전보건법⁽¹⁶⁾ 또는 ACGIH의 기준⁽²¹⁾에 적합하도록 설계하여야 한다.

옥내 도장 장소의 경우 도장작업에 의해 발생하는 유해물질이 축적되지 않도록 작업장을 개방할 수 있는 구조로 설계하여야 한다. 또한 도장 작업을 실시함으로써 다량의 유해물질이 발생되면 작업장을 개방하여 유해물질이 외부로 배출될 수 있도록 환기시도록 한다.

조선업종의 경우 대부분 도장 소재가 대형이고 블록 내부에서 작업하기 때문에 고정된 국소배기시설에 의한 유해물질 제어가 거의 불가능하다. 그러므로 밀폐된 공간에서는 이동식 국소배기 장치를 이용함으로써 축적된 고농도의 오염물질에 노출되지 않도록 하여야 한다. 조사대상 업체의 경우 이동식 국소배기시설을 거의 사용하지 않고 있었다. 블록내에서는 작업시 착용하는 송기 마스크에 전적으로 의존하는 실정이었다. 그러나 송기마스크의 이상이 있는 경우 근로자는 유기용제에 급성중독사고를 당할 수 있으며, 또한 인화성의 증기가 축적되어 화재 또는 폭발 사고가 일어날 수 있다. 조선업업체에서 밀폐된 공간에서 도장작업중 발생한 유기용제 증기가 축적되어 화재 또는 폭발 사고가 종종 일어나고 있다. 특히, 도장작업 장소와 인접한 장소에서 용접을 하면 이러한 사고의 원인이 될 수 있으므로 주의를 요한다. 본 연구 대상 업체중에서도 옥내의 도장작업에 의해 공기중에 증기가 고농도로 발생하는 도중에도 인접한 위치에서 용접 작업을 하고 있는 경우가 있었다.

옥내 도장 작업장에서도 배합작업은 아무런 환기장치가 없는 상태에서 이루어지고 있었다. 스프레이 도장 작업에 비해 유기용제 증기 등 유해물질 발생량이 상대적으로 적어 보호구 착용 등 노출방지를 위한 관리를 등한시하는 경유가 많다. 그러나 도료에 신너를 쏟아 넣거나 잘 균일한 상태로 되도록 휘젓을 때 고농도의 증기에 노출될 수 있으므로 적정한 국소배기설비 내에서 배합함으로써 유해물질 노출을 방지하여야 한다. 국소배기시설 내에서 작업이 불가능하면 근로자는 반드시 적절한 호흡보호구를 착용하여야 한다.

6) 호흡보호구의 착용 및 관리

스프레이 도장 작업자의 경우 특수한 경우를 제외하고는 대부분 전면식 송기마스크(두건)를 착용한 채로 작업하고 있었다. 이러한 두건을 착용하고 작업을 하는 경우 근로자의 노출을 크게 감소시킬 수 있다. 그러나 후드안쪽에서도 유기용제가 유의할 정도로 검출되기 때문에 후드 내로 증기가 유입되지 않도록 단단히 밀봉하며 또한 충분히 양압이 유지되도록 송풍량을 적정하게 공급하여야 한다. 또한, 공급하는 공기는 오염물질에 유입되지 않도록 관리를 철저히 하여야 한다. 모 업체의 도장 작업자는 공기에 오염되어 있는 이물질에 노출됨으로 인한 불편을 호소하였다. 공기를 정화하기 위한 필터는 보통 몇 개월 주기로 육안으로만 확인 교체하기 때문에 공기의 정화가 불충분하다고 주장하였다. 근로자에게 공급하는 공기는 오염물질에 오염되지 않도록 여과지를 자주 교체하는 등 관리를 철저히 하여야 할 것이다. 만약 공기의 분진 오염이 심하다면 가능하다면 후두 안에 방진마스크를 착용하는 방안이 필요하다.

앞에서도 언급한 바와 같이 스프레이 도장작업에서 보다 유해물질 발생량이 상대적으로 적은 작업에 종사하는 근로자, 즉 즉 배합, 사수보조, 붓도장 작업자는 호흡보호구를 착용하지 않고 작업하는 경우가 많았다. 도료를 섞을 때 다량의 유기용제 증기가 발생할 수 있을 뿐 만 아니라, 스프레이 도장작업 근처나 스프레이 도장이 끝난 직후 블록내에서 작업하는 경우 근로자는 비교적 고농도의 유해물질에 노출될 수 있을 것이다. 그러나 스프레이 도장 작업자는 송기 마스크를 쓰지만 다른 작업자의 경우 방독마스크의 착용실태가 미흡한 것으로 관찰되었다. 따라서 이와 같은 작업상태에서는 호흡보호구를 철저히 착용하는 등 근로자의 노출감소를 위한 관리를 하여야 한다.

조선업체의 경우 많은 협력업체 근로자가 도장 작업을 수행하고 있었다. 일부 업체에서는 협력업체 직원에 대한 보호구 지급은 본사 소관이 아니고 협력업체 소관이었다. 협력업체 직원의 경우 경제적인 문제로 인해 지급 보호구가 충분치 않은 등 본사 직원에 비해 유해물질 노출관리가 미흡하였다. 이와 같은 근로자 보건관리상의 문제점에 대한 개선이 필요하다고 본다.

7) 피부흡수물질 방지대책: 보호장갑, 보호의 착용

유해물질의 피부 접촉에 의한 피부장해 뿐 만 아니라 유기용제중에는 피부흡수가 용이하여 전신장해를 유발시킬 수 있는 것들이 많이 존재한다. 대상 조선업체에서는 피부로 흡수되는 EGEE, EGEEA, 유기주석, cumene (1-methylethyl benzene), isopropyl benzene, toluene, n-butyl alcohol, 2-methoxy ethanol, 2-butoxy ethanol, n-propyl alcohol 등⁽¹²⁾의 유기용제가 발견되었다. 따라서 이러한 물질들이 포함된 도료나 신너를 사용하는 경우 보호장갑, 보호신발, 보호복 등을 반드시 착용함으로써 피부 흡수에 의한 유기용제 장해를 예방하여야 한다. 이러한 보호복은 흡수를 방지할 수 있는 적절한 재질이어야 한다. 그러나 대부분의 근로자가 착용하고 있는 보호복은 합성 섬유로 제조된 것으로 흡수 방지효과는 미흡한 것으로 판단된다. 따라서 현재 사용하고 있는 보호복에 대한 용제 흡수 방지효과를 검증, 미흡한 것으로 결정되면 적절한 규격의 제품으로 대체하거나 개발하여야 할 것이다.

VI. 결 론

본 연구는 조선업체 도장작업 근로자를 대상으로 유기용제를 비롯, 이들 근로자의 유해물질 노출실태를 파악하는 한편, 노출방지를 위한 적절한 개선안 제안하고자 실시하였다. 본 연구결과는 다음과 같다.

1. 조선업종 도장 부서 근로자는 매우 다양한 유해요인에 노출되는 것으로 나타났다. 페인트 307개, 경화제 34개 제품에 대한 MSDS를 조사한 결과, 전색제로는 에폭시 수지가 19.9%의 페인트에서 발견되어 가장 많이 사용되었다. 알키드 수지가 및 아크릴 수지가 발견된 페인트는 각각 16% 및 14.2%로 에폭시 수지 다음으로 많이 사용되고 있었다. 에폭시계 페인트에 함유된 반응성이 큰 저분자량의 아민 화합물에 의해 피부자극과 감각이 유발될 수 있으며, 또한 폴리우레탄 페인트에 함유된 toluene diisocyanate나 hexamethylene diisocyanate와 같은 이소시아네이트 화합물에 의해 상기도의 감각반응이 유발될 수 있다.

2. 페인트, 신너 및 경화제에는 방향족 탄화수소(aromatic hydrocarbons), 지방족탄화수소(aliphatic hydrocarbons), 케톤(ketones), 알코올(alcohols)을 비롯하여 에스테르(esters), 에틸렌 글리콜 에테르(ethylene glycol ether) 등 매우

다양한 유기용제가 함유되어 있었다. 방향족 탄화수소중 xylene은 가장 빈번히 출현하는 용제로 나타났다. 이 물질은 244개 페인트(79.5%), 32개 신너(64%), 14개 경화제(41.2%) 제품에 함유되어 있었으며 총 290개 제품(74.2%)에서 발견되었다. Xylene 다음으로 페인트에 주로 사용되는 유기용제는 n-butanol (19.7%), methyl isobutyl ketone(13.3%), toluene(11.3%), propylene glycol monomethyl ether(15.6%)이었다.

3. 50종의 신너에 대한 MSDS를 조사한 결과, xylene(64%) 다음으로 자주 나타나는 유기용제는 methyl isobutyl ketone(26%), propylene glycol monomethyl ether(24%), toluene(22%), isopropyl alcohol(14%) 등으로 페인트에서 발견되는 유기용제와 유사하나 n-butanol이 사용되는 빈도는 페인트에서 보다 적었다. 29종의 신너에 함유된 성분을 GC/MSD로 분석한 결과, 주로 검출된 유기용제는 xylene, ethyl benzene 및 toluene이었다. Xylene은 29개 제품 중 26개 제품(89.7%)에서 검출되었고 함량이 최고 92%인 제품이 있었다. Ethyl benzene은 86.24%의 제품에서 1.2 - 3.3% 수준으로 존재하는 것으로 나타났다. 이 물질은 신너에서 주로 발견되는 물질이나 MSDS에 이 물질이 함유되어 있는 것으로 기록되어 있는 신너 제품은 22% 밖에 되지 않아 두 결과간에는 차이가 있었다. 이 물질은 비교적 소량 존재하기 때문에 MSDS에서 누락된 것으로 판단된다.

4. Benzene이 검출된 제품은 1건 있었으나 구성비는 약 0.5%로 작았다. 따라서 조선업종에서 사용되는 거의 대부분의 신너에 벤젠이 존재하지 않음을 알 수 있었다.

5. MSDS 검토결과, 신너, 페인트 및 경화제에는 조혈기능 및 생식기능을 저해하는 에틸렌글리콜이 함유되어 있는 것으로 나타났다. 2-ethoxy ethanol, 2-ethoxyethyl acetate, 2-methoxy ethanol, 2-butoxy ethanol이 함유된 제품 수는 각각 4 종, 5 종, 1 종 및 3 종이었다. 앞의 4가지 물질보다 독성이 낮은 1-methoxy-2-propanol과 1-methoxy-2-propyl acetate는 총 391개 중 86개 (22%) 제품에서 함유되어 있어 이 물질이 글리콜 에테르중에서 가장 널리 사용되는 것으로 나타났다.

6. 다핵방향족탄화수소화합물(polynuclear aromatic hydrocarbons, PAH)인 benzo(a)pyrene이 존재하는 것으로 MSDS에 기록되어 있는 제품이 3건이 있었다. 이 성분은 페인트 제품에 함유되어 있는 콜타르피치(coal tar)로부터 유래된 것으로 추정된다. 콜타르피치가 함유되어 있는 페인트는 40종(13%)이었

다.

7. 전체 페인트중 약 8%의 페인트에서 lead chromate와 zinc potassium chromate가 함유되어 있는 것으로 나타났다. 이들 페인트에는 발암성 물질인 6가 크롬과 인체에 독성이 큰 납이 포함되어 있어 이러한 페인트를 취급하는 경우 도장작업 근로자뿐 만 아니라 심지어 이 페인트가 도장된 철판을 용접하는 근로자도 용접시 크롬에 노출될 가능성이 있다. 도장 작업 근로자의 6가 크롬 등을 비롯한 독성이 큰 금속에 대한 노출평가와 관리가 필요하리라 본다.

8. 살균제는 외관의 오염을 방지하거나 수생식물의 부착을 방지하기 위해 사용하는 것으로 대상 페인트에는 tributyl tin과 같은 유기주석과 산화구리(cuprous oxide)가 주로 사용되고 있었다. 유기주석은 금속 주석보다 독성이 강해 노출기준도 낮다. 그러므로 도장 근로자의 주석 노출을 평가하는 경우 유기주석에 대한 노출기준을 적용하여야 한다.

9. 작업내용에 따라 공기중 유기용제 농도는 유의한 차이가 있었다($p < 0.05$). 스프레이 도장 작업자는 붓도장 및 배합 작업자보다 높은 농도의 유기용제에 노출되고 있었다. Xylene 농도는 스프레이도장, 배합, 붓도장 작업에서 각각 148.8 ppm, 43.8 ppm, 15.9 ppm이고, 복합노출지수는 2.61, 0.69, 0.39이었다. 전반적으로 스프레이 도장 작업자는 배합 및 붓도장 작업자에 비해 4 ~ 10 배 정도 높은 유기용제 농도에 노출되고 있었다.

10. 업체간 공기중 유기용제 종류와 근로자의 노출 수준은 차이가 있었다. 공기중에 존재하는 유기용제의 종류는 취급하고 있는 제품에 함유되어 있는 유기용제 조성에 의해 결정되며, 작업량, 환기상태 및 작업공간의 특성, 즉 밀폐정도 등은 공기중 농도를 결정하는 주요요인으로 판단된다.

11. MSDS에는 단일성분만 표시된 신너를 분석한 결과 2종 이상의 성분이 검출되었다. 대부분의 신너제품의 경우 MSDS에 제시되어 있는 주성분 외에 다른 유기용제 성분도 미량 검출되었다. 일부제품의 경우 MSDS에 표시된 조성과 성분분석 결과와 큰 차이가 있었다. 비록 함량이 낮더라도 독성과 증기압이 높은 물질인 경우 건강에 미치는 위험도가 크므로 근로자 노출관리가 필요하리라 본다.

12. 조선업종 도장 작업에서의 근로자의 유해물질 노출에 대한 관리는 미흡한 점이 많았다. 취급하는 도료, 신너의 수가 방대하기 때문에 MSDS에 그 성분이 자세히 기록되지 않은 제품이 있었다. 도장 작업에서는 유기용제 외에도 다른 다양한 유해물질에 노출될 수 있으므로 이들 물질에 대한 노출관리가 필

요하며 근로자에게는 그 유해성과 노출방지 방안에 대한 정보를 제공하여야 할 것이다. 특히, 유독한 성분이 도료나 신너에 함유되어 있다면 독성이 보다 약한 다른 성분으로 대체하는 것이 필요하다. 페인트를 신너 또는 경화제는 후드내에서 배합하여야 하고 부득이 한 경우 반드시 유기용제용 호흡보호구를 착용하여야 한다. 일반 유기용제의 피부접촉에 의한 피부장애와 2-ethoxy ethanol 및 2-ethoxy ethyl acetate 등과 같은 피부흡수가 용이한 물질에 의한 전신중독을 예방하기 위해서는 보호장갑, 보호복을 반드시 착용한 상태에서 작업하여야 한다. 밀폐된 공간에서는 고농도의 유기용제가 축적되어 건강장애나 폭발 등의 사고가 발생할 수 있으므로 이동식 국소배기장치를 가동한 상태에서 작업하는 것이 바람직하다.

참 고 문 헌

1. Cralley, L.V. P.F. Woolrich, J.E. Mutchler and K.J. Caplan: In-Plant Practices for Job Related Health Hazards Control. John Wiley & Sons, New York, pp. 457-485, 1989.
2. Burgess, W.A.: Recognition of Health Hazards in Industry: A Review of Materials and Process. NewYork, John Wiley & Sons Inc, 1981.
3. 한국산업안전공단: 조선업 유기용제 사용지침-도장작업편. 기술자료 조선 96-2-3, 한국산업안전공단, 1996.
4. National Institute for Occupational Safety and Health(NIOSH): Recommendations for Control of Occupational Safety and Health Hazards - Manufacture of Paint and Allied Coating Products. DHHS(NIOSH) Publication No. 84-115, Cincinnati, OH, NIOSH, 1984.
5. 한국산업안전공단: 사업장 관리 현황. 인천, 한국산업안전공단, 1997.
6. 한국산업안전공단 산업보건연구원: 현대중공업(주) 역학조사보고서. 보고서 센터 96-2-2, 인천, 한국산업안전공단, 1996.
7. 노동부. 유해물질 허용기준. 노동부고시 제91-21호. 노동부, 1991.
8. American Conference of Governmnetal Industrial Hygienists(ACGIH): Threshold Limit Values for Chemical Substances and Physical Agents, and Biological Exposure Indices. Cincinnati, OH, ACGIH, 1997.
9. National Institute for Occupational Safety and Health(NIOSH): NIOSH Manual of Analytical Methods. DHHS(NIOSH) Publication No. 94-113. Cincinnati, OH, NIOSH, 1994.
10. National Institute for Occupational Safety and Health(NIOSH): NIOSH Manual of Analytical Methods. DHHS(NIOSH) Publication No. 94-113. Cincinnati, OH, NIOSH, 1994.
11. 노동부: 작업환경측정실시규정. 노동부고시 제 95-25호, 노동부, 1995.
12. American Conference of Governmnetal Industrial Hygienists(ACGIH): Documentation of Threshold Limit Values, 6th Ed. Cincinnati, OH, ACGIH, 1997.
13. Scott, R.M: Chemical Hazards in the Workplace. Lewis Publishers.

Inc. Chelsea, MI, 1989.

14. U.S. Department of Labor, Occupational Safety and Health Administration: 29 CFR Part 1910, Air Contaminants; Final Rule. Fed. Reg. 54(12): 2936, 2554-2555 and 2375-2377, January 1989.

15. National Institute for Occupational Safety and Health(NIOSH): Criteria for a Recommended Standard. Occupational Exposure to Refined Petroleum Solvents. U.S. Department of Health, Education, and Welfare, Publication (NIOSH) 77-192, 1977.

16. 노동부: 산업보건기준에 관한 규칙. 노동부령 제 제91호, 노동부, 1994.

17. 최병순, 임현술, 정희경, 김두희, 황보근, 신용철: 크롬 함유 페인트 분무 작업자에서 발생한 비중격 천공. 동국의학 4: 49-62, 1997.

18. 김광중, 박원, 김정철: 도장작업 근로자의 복합유기용제 농도 분석에 관한 조사연구. 한국산업위생학회지 1: 8-15, 1991.

19. 최호춘, 김강윤, 안선희, 정규철: 일부 그라비아 인쇄업 근로자의 혼합 유기용제 노출농도. 한국산업위생학회지 7: 66-80, 1997.

20. 노동부, 한국산업안전공단: 유기용제 취급사업장 작업환경관리지침. 기술자료 보건 96-1-8. 인천, 한국산업안전공단, 1996.

21. American Conference of Governmental Industrial Hygienists(ACGIH): Industrial Ventilation, 22nd ed.. Cincinnati, OH, ACGIH, 1995.