



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

석사학위논문

조선업 도장작업자의 유기용제 노출에
의한 생물학적 노출지표의 농도 특성 및
일간변이에 관한 연구



HANSUNG
2016년
UNIVERSITY

한성대학교 대학원
기계시스템공학과
산업위생공학전공
이 윤 경

석사학위논문
지도교수 박두용

조선업 도장작업자의 유기용제 노출에
의한 생물학적 노출지표의 농도 특성 및
일간변이에 관한 연구

A Study on Daily Variation of Biological Exposure Indices of
Organic Solvent Exposure of Painting Workers in a Shipyards

2016년 6월 일

한성대학교 대학원
기계시스템공학과
산업위생공학전공
이 윤 경

석사학위논문
지도교수 박두용

조선업 도장작업자의 유기용제 노출에
의한 생물학적 노출지표의 농도 특성 및
일간변이에 관한 연구

A Study on Daily Variation of Biological Exposure Indices of
Organic Solvent Exposure of Painting Workers in a Shipyards

위 논문을 공학 석사학위 논문으로 제출함

2016년 6월 일

한성대학교 대학원
기계시스템공학과
산업위생공학전공
이 윤 경

국 문 초 록

조선업 도장작업자 유기용제 노출에 의한 생물학적 노출지표의 농도 특성 및 일간변이에 관한 연구

한성대학교 대학원
기계시스템공학과
산업위생공학전공
이 윤 경

전남 소재 대형 조선소의 선체 도장근로자 5명을 대상으로 2015년 10월 19일부터 11월 13일까지 20일간 도장작업 종료 후, 소변시료를 채취하여 메틸마노산과 마노산을 분석하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

도장근로자 5명의 메틸마노산의 농도는 0.043~1.183 g/gCr 수준으로 측정되었다. 이것은 소변 중 메틸마노산의 기준인 1.5 g/gCr와 비교할 때 8.6%~78.9%의 수준인 것으로 나타났다. 마노산의 농도는 0.018~0.891 g/gCr 수준으로 나타났으며, 이것은 마노산의 노출기준인 2.5 g/gCr과 비교하여 0.72%~35.64% 정도인 것으로 나타났다.

주로 직접 도장작업을 하는 외국인 근로자 3명은 소변 중 메틸마노산의 평균 농도가 각각 0.21, 0.09 및 0.12 g/gCr으로 주로 관리감독을 하는 한국인 근로자의 소변 중 메틸마노산 평균인 0.29 및 0.48 g/gCr보다 낮은 것으로 나타났다. 이것은 외국인 근로자의 경우 항상 방독마스크를 착용하고 작업하는 반면 한국인 근로자는 종종 마스크 착용을 하지 않은 상태에서 작업하기 때문인 것으로 추정된다. 이러한 경향은 소변 중 마노산에서도 그대로 나타났다. 외국인 근로자 3명의 소변 중 마노산 평균 농도는 각각 0.18, 0.18 및

0.14 g/gCr인 반면 한국인 근로자의 마노산 농도는 0.15 및 0.39 g/gCr인 것으로 나타났다.

소변 중 메틸마노산과 마노산 농도간에서는 상관관계가 나타나지 않았다. 이것은 다양한 종류의 페인트에 희석제 성분이 일정하지 않기 때문인 것으로 보인다.

이 작업장의 최근 5년간 작업환경 측정결과와 특수건강진단 결과를 분석한 결과, 크실렌의 공기 중 노출농도는 낮은 경우에 약 7~8 ppm, 높은 경우에는 약 60~80 ppm 수준이었으며, 톨루엔의 공기 중 농도는 0.1~1 ppm 수준에서 높은 경우에도 약 5 ppm 수준이었다. 한편 2011년부터 2015년까지 특수건강진단 결과는 메틸마노산 농도가 0.27 ± 0.59 g/gCr였고, 마노산의 농도는 0.29 ± 0.28 g/gCr였다. 특수건강진단결과의 소변 중 메틸마노산이나 마노산의 농도는 작업환경 측정결과인 공기 중 노출농도와 전혀 상관성이 없는 것으로 나타났다.

【주요어】 메틸마노산, 마노산, 톨루엔, 크실렌, 도장작업, 도장근로자

목 차

제 1 장 서 론	1
제 1 절 연구의 배경 및 목적	1
제 2 장 연구대상 및 방법	3
제 1 절 대상 공정	3
제 2 절 시료 채취	4
제 3 절 분석대상물질	4
제 4 절 분석방법	5
1) 분석원리	5
2) 표준용액 제조	6
3) 시료전처리	6
4) 분석조건(HPLC, High performance liquid chromatography)	6
5) 계 산	7
제 3 장 연구 결과	8
제 1 절 메틸마노산 및 마노산 일일 농도	8
1) 소변 중 메틸마노산 농도	8
2) 소변 중 마노산 농도	8
제 2 절 메틸마노산과 마노산농도의 분포 양상	14

1) 소변 중 메틸마노산의 분포 양상	14
2) 소변중 마노산의 분포 양상	18
제 3 절 메틸마노산과 마노산의 일간변이	22
1) 근로자별 농도 일간변이	22
2) 메틸마노산과 마노산의 농도 차이	25
제 4 절 메틸마노산과 마노산의 상관관계	30
제 5 절 특수건강진단 결과와의 비교 분석	33
제 6 절 작업환경측정 결과와의 비교 분석	41
제 4 장 결 론	44
참 고 문 헌	46
ABSTRACT	49

표 목 차

<표 1 > 근로자의 일반적 특성	3
<표 2 > 근로자별 주요 도장작업 공정 및 특성	3
<표 3 > 근로자 5명의 소변 중 메틸마노산 및 마노산 농도(g/g Cr)	10
<표 4 > 메틸마노산과 마노산의 농도차이	26
<표 5 > 소변 중 메틸마노산 특수건강진단 결과	34
<표 6 > 소변 중 마노산 특수건강진단 결과	35
<표 7 > 본 연구 결과 값과 5년간 검진결과 값의 비교(g/gCr)	36
<표 8 > 연구대상 검진결과 메틸마노산 농도	37
<표 9 > 연구대상 검진결과 마노산 농도	37
<표 10> 연구대상 검진결과 메틸마노산과 마노산의 농도차이	38
<표 11> 해당 사업장 5년간 작업환경 측정결과 크실렌 농도	42
<표 12> 해당 사업장 5년간 작업환경 측정결과 톨루엔 농도	43

그림 목 차

[그림 1] 근로자 5명의 소변 중 메틸마뇨산 농도수준(산술평균)	12
[그림 2] 근로자 5명의 소변 중 마뇨산 농도수준(산술평균)	12
[그림 3] 근로자 5명의 소변 중 메틸마뇨산 농도수준(기하평균)	13
[그림 4] 근로자 5명의 소변 중 마뇨산 농도수준(기하평균)	13
[그림 5] 근로자 1 메틸마뇨산 농도 분포양상	15
[그림 6] 근로자 2 메틸마뇨산 농도 분포양상	15
[그림 7] 근로자 3 메틸마뇨산 농도 분포양상	16
[그림 8] 근로자 4 메틸마뇨산 농도 분포양상	16
[그림 9] 근로자 5 메틸마뇨산 농도 분포양상	17
[그림 10] 근로자 1 마뇨산 농도 분포양상	19
[그림 11] 근로자 2 마뇨산 농도 분포양상	19
[그림 12] 근로자 3 마뇨산 농도 분포양상	20
[그림 13] 근로자 4 마뇨산 농도 분포양상	20
[그림 14] 근로자 5 마뇨산 농도 분포양상	21
[그림 15] 근로자 1 농도 일간변이	23
[그림 16] 근로자 2 농도 일간변이	23
[그림 17] 근로자 3 농도 일간변이	24
[그림 18] 근로자 4 농도 일간변이	24
[그림 19] 근로자 5 농도 일간변이	25
[그림 20] 메틸마뇨산과 마뇨산 차이	27
[그림 21] 근로자 1의 메틸마뇨산과 마뇨산 차이	27
[그림 22] 근로자 2의 메틸마뇨산과 마뇨산 차이	28
[그림 23] 근로자 3의 메틸마뇨산과 마뇨산 차이	28
[그림 24] 근로자 4의 메틸마뇨산과 마뇨산 차이	29
[그림 25] 근로자 5의 메틸마뇨산과 마뇨산 차이	29
[그림 26] 근로자 1의 메틸마뇨산과 마뇨산간 상관관계	30
[그림 27] 근로자 2의 메틸마뇨산과 마뇨산간 상관관계	31

[그림 28] 근로자 3의 메틸마노산과 마노산간 상관관계	31
[그림 29] 근로자 4의 메틸마노산과 마노산간 상관관계	32
[그림 30] 근로자 5의 메틸마노산과 마노산간 상관관계	32
[그림 31] 본 연구 결과 값과 5년간 검진결과 값의 비교	36
[그림 32] 근로자 1의 메틸마노산과 마노산 농도 차이	38
[그림 33] 근로자 2의 메틸마노산과 마노산 농도 차이	39
[그림 34] 근로자 3의 메틸마노산과 마노산 농도 차이	39
[그림 35] 근로자 4의 메틸마노산과 마노산 농도 차이	40
[그림 36] 근로자 5의 메틸마노산과 마노산 농도 차이	40



제 1 장 서 론

제 1 절 연구의 배경 및 목적

조선업은 제조업으로 분류되지만 공정의 특성은 건설업과 같이 시간의 흐름에 따라 일련의 공정이 진행됨에 따라 매우 다양한 공정이 순차적으로 진행되며, 각각의 공정에 따라 작업장소 및 공간특성과 작업환경 특성 및 작업장의 특성이 완전히 다르다. 따라서 조선업에서의 작업환경관리 및 근로자 건강관리는 작업공정별로 세분하여 시기별, 공정별, 작업자 집단별로 구분하여 이루어지는 것이 바람직하다.

산업보건학적 관점에서 조선업에서 도장공정은 용접작업과 함께 가장 광범위하고 일반적인 대표적 유해공정이다. 조선업에서의 도장작업은 매우 넓은 장소에서 다양한 구조물을 도장해야 하므로 도장작업 자체가 매우 다양하고 변화무쌍하다는 특징이 있다. 작업장이 좁고 위험한 작업이 많아 작업환경을 측정하기도 쉽지 않다. 따라서 현재와 같이 상반기나 하반기에 1회씩 하는 작업환경측정만으로는 근로자에 대한 유해물질노출평가를 제대로 하기 어렵다는 문제점이 제기되곤 한다. 작업환경측정의 대안으로 생체시료 중 유기용제나 그 대사산물을 측정하는 생물학적 측정방안이 제시되곤 한다. 생물학적 측정이란 혈액, 소변, 모발 등 생체시료에서 유해물질 그 자체 또는 유해물질의 대사산물 또는 생화학적 변화산물 등 생물학적 노출지표를 분석하여 유해물질노출에 의한 체내 흡수정도를 평가하는 것이다.

작업환경측정은 근로자의 호흡구 위치의 공기 중 농도를 측정하는 것이다. 공기 중 농도와 실제 근로자가 흡수한 유해물질 간에는 차이가 있을 수 있다. 흡수율이 다르거나 보호구를 착용하는 경우 및 피부로 흡수되는 되는 양 등에서 차이가 발생할 수 있기 때문이다. 반면 생물학적 측정은 개인간 또는 일간 변이가 심하다는 단점이 있다. .

본 연구에서는 일간 변이가 심한 조선업의 도장공정의 작업자를 대상으로 약 20일간 연속으로 소변을 채취하여 소변 중 마노산과 메틸마노산을 분석하여 소변 중의 마노산 및 메틸 마노산 수준은 물론 일간 변이를 살펴 봄으로

써 생물학적 측정을 통한 조선업 도장근로자의 유해위험물질 노출 정도의 추정과 향후 근로자 관리에 참고할 기초자료 및 학술연구의 기초자료를 제공하기 위해 수행되었다.



제 2 장 연구대상 및 방법

제 1 절 대상 공정

본 연구는 전남 소재 대형 조선소의 선체 도장근로자 5명을 대상으로 실시하였다. 근로자들의 일반적인 특성 및 작업특성은 <표 1> 및 <표 2>와 같다.

<표 1> 근로자의 일반적 특성

	연령	성별	국적	근속년수	공정명
근로자 1	44	남자	한국	8년	도장
근로자 2	50	남자	한국	27년	도장
근로자 3	28	남자	베트남	4년7개월	도장
근로자 4	28	남자	베트남	3년10개월	도장
근로자 5	27	남자	베트남	3년10개월	도장

<표 2> 근로자별 주요 도장작업 공정 및 특성

	공정명	작업 특성
1	도장 (스프레이)	주작업: 도장근로자 관리업무 부작업: 근로자2와 동일한 작업
2		주작업 : 건조 중인 선박내부로 들어가 선체 내외부에 페인트를 스프레이건을 이용하여 분사하는 작업
3, 4, 5	도장 (붓도장)	주작업 : 선박 내외부 스프레이작업 후 페인트를 붓으로 덧칠하거나 수정하는 작업 부작업 : 근로자1,2와 같은 작업자 보조 업무

조선업 선체도장은 건조(建造)가 거의 완료된 선박을 정박한 상태에서 선체 내외부에 페인트칠을 하는 것으로 주로 스프레이와 붓도장(현장에서는 통상적으로 ‘터치업’이라고 함)이란 직종으로 나뉜다. 스프레이는 페인트가 들어있는 용기에 긴 호스를 넣고 그 호스 끝에 스프레이건이 있어 이 스프레이건을 통해 페인트를 선박면에 직접 분사하는 작업을 하는 것이다. 터치업은 스프레이 작업으로 전체적으로 도장된 선박에 칠이 되지 않은 곳이나 미세한 부분 등을 붓으로 수정하고 덧칠하는 작업이다. 주로 이런 작업을 하지만 페인트 믹싱작업, 다른 근로자 작업 보조 등 여러 가지 형태의 작업도 이루어지고 있었다. 이번 연구의 측정대상자는 한 팀으로 5명의 근로자가 모두 선체도장을 하며 동시에 같은 작업을 하지는 않았으나 같은 공정에서 비슷한 작업을 수행하였다. 작업량은 그날의 물량이나 근무인원에 따라 많은 차이가 있었다.

제 2 절 시료 채취

조선업의 선체 도장 근로자 5명을 대상으로 매일 작업이 종료될 즈음에 20일간 소변을 채취하였다. 소변 채취시 채취시간, 채취일자를 기록하였다. 소변 시료는 채취 직후 수거하여 실험실로 운반한 후 냉장고에 보관하였고, 시료는 일주일에 한 번씩 분석하였다.

제 3 절 분석대상물질

이번 연구의 대상인 도장작업의 작업환경측정 자료를 분석한 결과 톨루엔과 크실렌이 많이 검출되었기에 톨루엔과 크실렌의 생물학적 노출지표인 마노산과 메틸마노산을 분석하였다.

마노산의 노출기준은 2.5 g/gCr이고 메틸마노산의 노출기준은 1.5 g/gCr이다. 노출기준값은 미국의 생물학적 노출기준(Biological Exposure Indices, BEI)와 독일의 생물학적 허용농도(Biologischer Arbeitsstoff-Toleranz-Wert, BAT)와 국내의 연구결과를 참조하여 산업안전보건연구원의 생물학적 노출기준 전문가회의에서 제시하는 수치이다. 톨루엔은 주로 호흡기를 통해 흡수되며 약

20%정도는 변화되지 않은 채로 호기 중으로 배출된다. 액체상태나 가스상태의 경우에는 피부로도 흡수된다. 흡수된 80%는 microsomal mixed function oxidase system에 의해 benzoyl alcohol이 되고 alcohol dehydrogenase 및 aldehyde dehydrogenase system에 의해 산화 대사를 거쳐서 Benzoic acid(안식향산)이 되며 글리신과 결합하여 마노산(hippuric acid)으로 변환된다.

변환된 마노산은 소변 중으로 배설되며, 일부는 오르토-크레졸(o-cresol) 혹은 벤조일 글루쿠로나이드(benzoyl glucuronide)등의 형태로 소변 중으로 배설된다.

크실렌 또한 호흡기를 통해 흡수되지만 일부 피부를 통해서도 흡수된다. 체내에서 microsomal mixed function oxidase system에 의해 methylbenzoyl alcohol이 되고 alcohol dehydrogenase 및 aldehyde dehydrogenase system에 의해 산화 대사를 거쳐서 o-, m-, p-methyl benzoic acid로 산화되었다가 최종적으로 메틸마노산(o-, m-, p-methyl hippuric acid)으로 변환된다. 생물학적 반감기는 대략 3시간 정도이다.

제 4 절 분석방법

1) 분석원리

액체크로마토그래프(High-performance liquid chromatography, HPLC)를 이용하여 소변 중 마노산, 메틸마노산을 분리하여 정량한다. HPLC 방법은 용매를 이동상으로 하여 시료를 전개시키며, 용매와 함께 이동한 목적성분이 컬럼 내에서 분배, 흡착, 이온교환 등의 과정을 거쳐 분리가 일어나게 된다. 이렇게 분리된 각각의 성분들은 자외선/가시광선 검출기(UV, Visspectrophotometer)를 거치면서 특정 파장의 자외선을 흡수하게 되며, 이를 검출기의 신호 값으로 변환하여 크로마토그램으로 표현한다. 미지시료에서 검출된 신호값을 표준물질의 신호 값 또는 면적과 비교하여 정량을 수행한다.

2) 표준용액 제조

가. 마노산 0.3g을 100mL용량 플라스크에 옮기고 증류수로 표선을 채워 마노산 3000mg/L 표준용액 원액을 만든다. 메틸마노산은 각각 0.05g을 100mL용량 플라스크에 옮기고 증류수로 표선을 채워 각각 500mg/L 표준용액원액을 만든다

나. 표준용액 원액을 각각 1, 3, 5, 7, 9 mL 취하여 10 mL 용량플라스크에서 희석하여 마노산은 300, 900, 1500, 2100, 2700 mg/L 메틸마노산은 50, 150, 250, 350, 450mg/L의 검량선용 표준용액을 제조한다.

3) 시료전처리

가. 시료를 교반기에 3분정도 잘 섞어준다.

나. 표준용액 및 시료 200 μ l를 취한 후 증류수로 10배 희석한다.

다. 희석액을 0.45 μ m 멤브레인 필터로 여과하여 시료를 준비한다.

4) 분석조건(HPLC, High performance liquid chromatography)

가. 컬럼: Kinetex 5u C180, 150 \times 4.6mm

나. 이동상(n-tetrabutyl ammonium bromide 5.5g + KH_2PO_4 1.5g)/
1L DW : MeOH= 10:6 (v/v)

다. 유속:1.0 ml/min

라. 온도:40 $^{\circ}C$

마. 검출기: UV 225nm

5) 계 산

검량선용 표준용액의 양에 따라 HPLC의 반응면적으로 검량선을 작성한다. 동시에 소변 중 크레아티닌도 분석하여 다음과 같이 크레아티닌 1 g 당 마뇨산 또는 메티틸마뇨산의 농도로 나타낸다.

$$\text{농도(m g/gCr)} = \frac{\text{측정농도(mg/L)}}{\text{크레아티닌농도(g/L)}}$$



제 3 장 연구 결과

제 1 절 메틸마노산 및 마노산 일일 농도

1) 소변 중 메틸마노산 농도

본 연구 결과 선박도장근로자의 대부분 작업 종료 후 일일 소변 중 메틸마노산의 농도는 <표 3>과 같다. 5명의 근로자의 메틸마노산의 농도는 0.043~1.183 g/gCr 수준으로 측정되었다. 이것은 소변 중 메틸마노산의 기준인 1.5 g/gCr와 비교할 때 8.6%~78.9%의 수준인 것으로 나타났다.

근로자 1의 경우 0.048~0.939 g/gCr 수준으로 측정되었으며 산술평균 (Arithmetic Mean, AM)은 0.29 g/gCr, 상대표준편차(Relative Standard Deviation, RSD)는 83.2%로 나타났다. 근로자 2는 0.091~1.183 g/gCr 수준으로 측정되었으며 AM은 0.48 g/gCr, RSD는 69.2%로 나타났으며, 5명의 근로자 중 가장 높은 수치를 보였다. 근로자 3은 0.050~0.804 g/gCr 수준으로 측정되었으며 AM은 0.21 g/gCr, RSD는 88.7%로 나타났다. 근로자 4는 0.043~0.157 g/gCr 수준이었으며 AM은 0.09 g/gCr, RSD는 30.3%로 나타났으며, 5명의 근로자 중 가장 낮은 수치를 보였다. 근로자 5는 0.047~0.519 g/gCr 수준으로 나타났으며 AM은 0.12 g/gCr, RSD는 85.4%로 나타났다.

2) 소변 중 마노산 농도

5명의 근로자의 마노산의 농도는 0.018~0.891 g/gCr 수준으로 나타났으며, 이것은 마노산의 노출기준인 2.5 g/gCr과 비교하여 0.72%~35.64% 정도인 것으로 나타났다.

근로자 1의 경우 0.018~0.519 g/gCr 수준으로 측정되었으며 AM은 0.15 g/gCr, RSD는 88.1%로 나타났다. 근로자 2는 0.129~0.891 g/gCr 수준이었으며 AM은 0.39 g/gCr, RSD는 54.8%로 나타났으며 메틸마노산

과 마찬가지로 5명의 근로자 중 가장 높은 수치를 보였다. 근로자 3은 0.057~0.339 g/gCr 수준이었으며 AM은 0.18 g/gCr, RSD는 40.3%로 나타났다. 근로자 4는 0.069~0.590 g/gCr 수준이었으며 AM은 0.18 g/gCr, RSD는 61.3%로 나타났다. 근로자 5는 0.027~0.520 g/gCr 수준으로 측정되었으며 AM은 0.14 g/gCr, RSD는 89.9%로 나타났으며 5명의 근로자 중 가장 낮은 수치를 보였다.

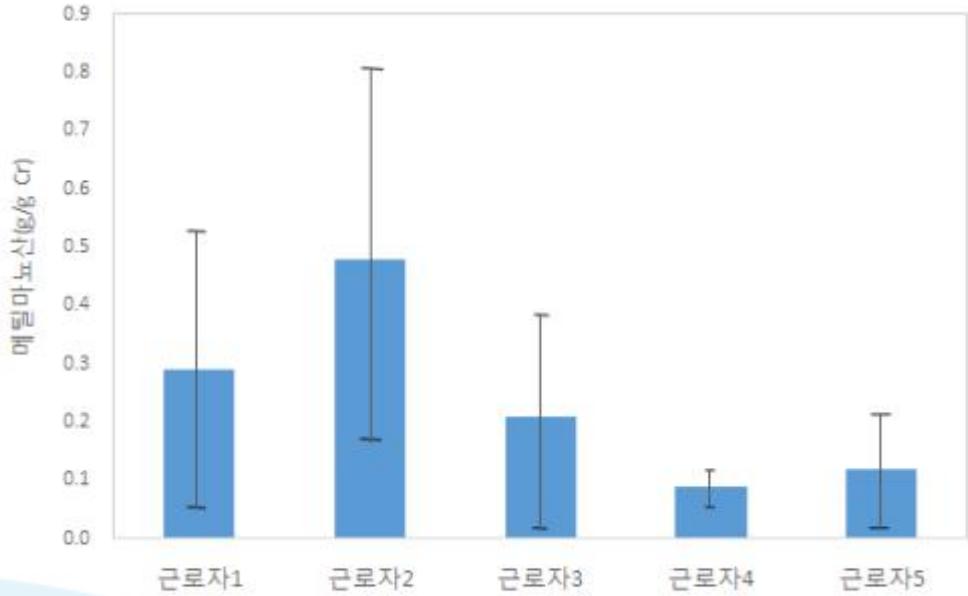


<표 3> 근로자 5명의 소변 중 메틸마노산 및 마노산 농도(g/g Cr)

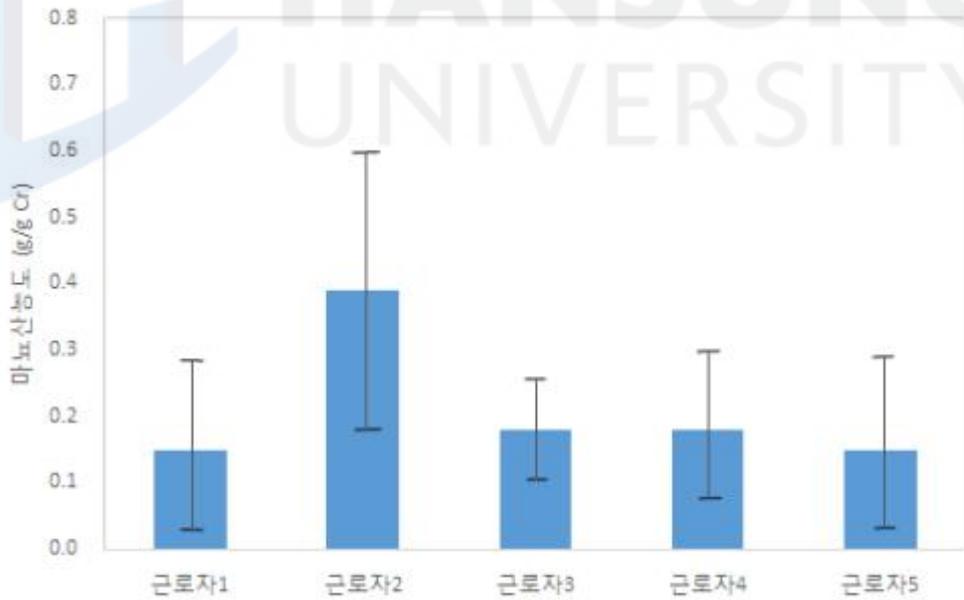
No	날짜	근로자 1			근로자 2			근로자 3		
		소변 채취 시간	메틸 마노산	마노산	소변 채취 시간	메틸 마노산	마노산	소변 채취 시간	메틸 마노산	마노산
1	10/19	21:30	0.413	0.112	21:50	0.241	0.294	18:05	0.283	0.201
2	10/20	20:00	0.527	0.122	21:00	1.115	0.229	21:23	0.103	0.169
3	10/21	21:25	0.116	0.039	21:25	0.185	0.483	19:35	0.144	0.339
4	10/22	19:20	0.165	0.031	19:22	0.168	0.258	20:50	0.105	0.205
5	10/23	19:05	0.125	0.068	19:03	0.202	0.237	20:55	0.096	0.096
6	10/26	19:20	0.048	0.018	22:24	0.091	0.526	19:45	0.066	0.171
7	10/27	17:15	0.077	0.018	18:11	0.585	0.435	17:00	0.050	0.095
8	10/28	19:30	0.492	0.184	17:07	0.185	0.248	19:30	0.424	0.159
9	10/29	17:40	0.203	0.024	19:21	0.489	0.374	18:50	0.152	0.152
10	10/30	19:05	0.498	0.240	17:37	0.533	0.359	20:50	0.804	0.194
11	11/2	17:05	0.939	0.376	18:59	0.798	0.254	20:00	0.459	0.202
12	11/3	17:45	0.422	0.111	17:07	0.868	0.263	20:50	0.392	0.319
13	11/4	12:05	0.119	0.150	13:19	0.528	0.129	20:50	0.281	0.147
14	11/5	17:00	0.294	0.308	18:45	0.454	0.251	20:50	0.190	0.137
15	11/6	18:50	0.081	0.150	18:47	0.721	0.528	17:00	0.208	0.241
16	11/9	21:50	0.102	0.196	16:53	0.662	0.764	17:15	0.099	0.057
17	11/10	21:35	0.086	0.050	18:53	0.150	0.214	22:45	0.064	0.193
18	11/11	22:42	0.638	0.519	20:45	0.214	0.748	23:35	0.068	0.073
19	11/12	17:00	0.081	0.064	21:35	0.188	0.255	22:20	0.161	0.206
20	11/13	21:30	0.355	0.267	22:40	1.183	0.891	18:00	0.079	0.173
AM			0.29	0.15		0.48	0.39		0.21	0.18
SD			0.24	0.13		0.33	0.21		0.19	0.07
RSD(%)			83.16	88.04		69.21	54.18		88.68	40.27
GM			0.21	0.10		0.37	0.34		0.16	0.16
GSD			2.39	2.76		2.14	1.65		2.16	1.56

<표 3> 계속

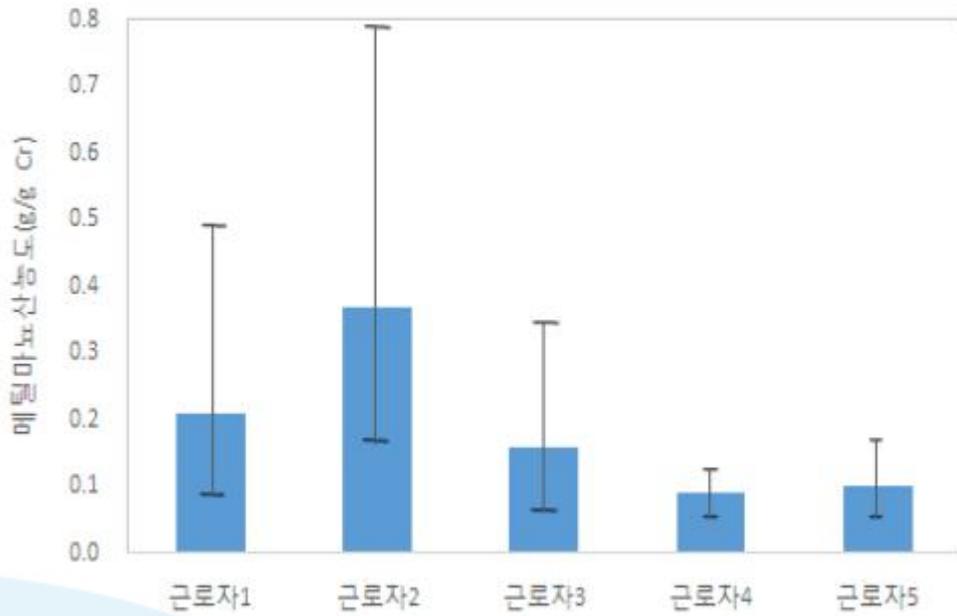
No	날짜	근로자 4			근로자 5		
		소변 채취 시간	메틸 마노산	마노산	소변 채취 시간	메틸 마노산	마노산
1	10/19	21:00	0.089	0.202	8:00	0.061	0.165
2	10/20	22:00	0.104	0.168	8:00	0.047	0.072
3	10/21	13:00	0.077	0.129	8:00	0.048	0.039
4	10/22	19:30	0.088	0.180	19:00	0.161	0.080
5	10/23	19:00	0.077	0.094	16:55	0.073	0.027
6	10/26	19:10	0.068	0.083	18:04	0.125	0.205
7	10/27	19:00	0.083	0.125	19:02	0.104	0.158
8	10/28	17:00	0.088	0.136	17:02	0.519	0.397
9	10/29	19:25	0.066	0.124	19:20	0.103	0.110
10	10/30	19:00	0.157	0.200	18:03	0.096	0.520
11	11/2	20:40	0.062	0.069	20:38	0.075	0.086
12	11/3	20:05	0.134	0.177	20:02	0.118	0.071
13	11/4	20:50	0.096	0.116	20:50	0.159	0.084
14	11/5	20:47	0.126	0.155	20:45	0.149	0.087
15	11/6	20:40	0.075	0.141	18:35	0.114	0.066
16	11/9	17:00	0.125	0.217	18:56	0.058	0.302
17	11/10	22:45	0.043	0.590	20:45	0.150	0.101
18	11/11	23:35	0.110	0.300	21:35	0.080	0.082
19	11/12	20:30	0.079	0.286	17:54	0.080	0.082
20	11/13	17:00	0.121	0.189	21:30	0.056	0.084
AM			0.09	0.18		0.12	0.14
SD			0.03	0.11		0.10	0.13
RSD(%)			30.26	61.26		85.38	89.94
GM			0.09	0.16		0.10	0.11
GSD			1.36	1.62		1.74	2.06



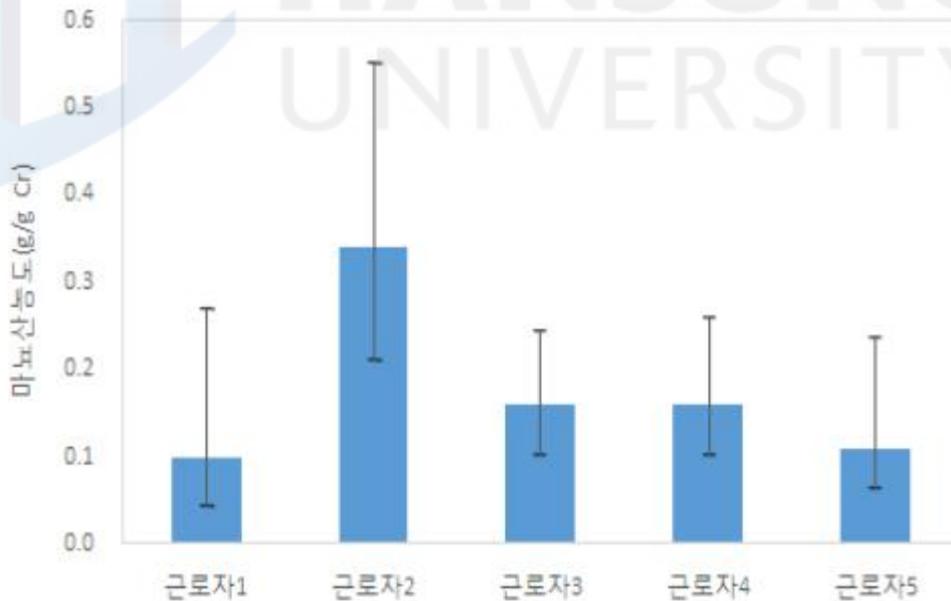
[그림 1] 근로자 5명의 소변 중 메틸마노산 농도수준(산술평균).



[그림 2] 근로자 5명의 소변 중 마노산 농도수준(산술평균).



[그림 3] 근로자 5명의 소변 중 메틸마노산 농도수준(기하평균).



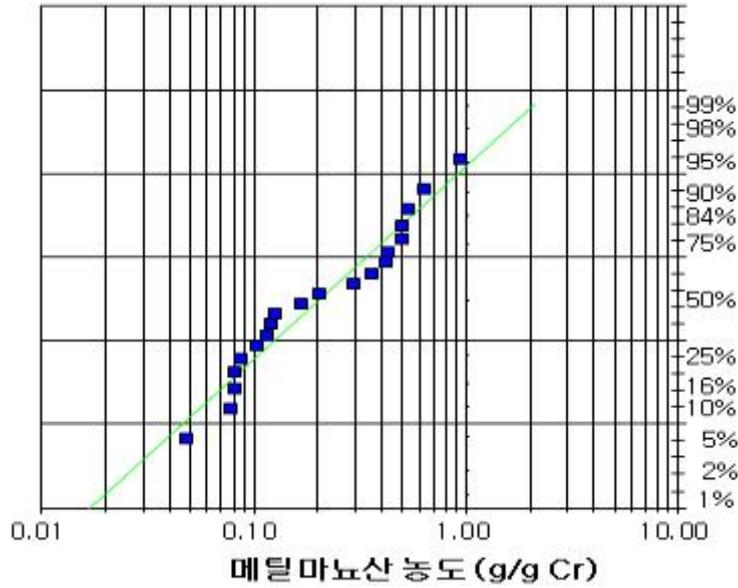
[그림 4] 근로자 5명의 소변 중 마노산 농도수준(기하평균).

제 2 절 메틸마노산과 마노산농도의 분포 양상

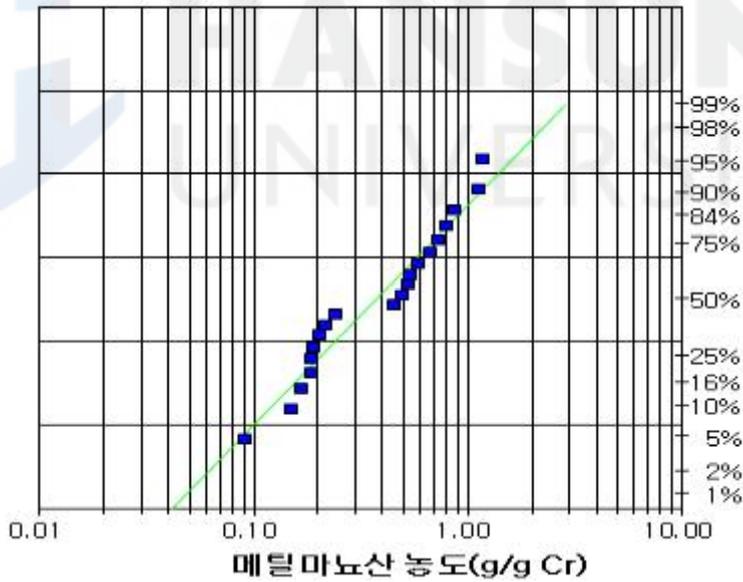
1) 소변 중 메틸마노산의 분포 양상

근로자 1의 소변 중 메틸마노산 농도는 0.048 g/gCr의 매우 낮은 수준의 농도에서 0.939 g/gCr까지 분포하는 기하분포의 형태를 보였으며 그 중 0.077~0.125 g/gCr 농도와 0.413~0.527 g/gCr 농도에 주로 분포하였다([그림 5]). 대수정규분포 확률지에서 농도분포가 일직선이 아닌 형태를 보임에 따라 농도분포는 3가지 그룹으로 분류되는 것으로 보인다. 근로자 2의 소변 중 메틸마노산 농도는 0.091 g/gCr 의 매우 낮은 수준의 농도에서 1.183 g/gCr까지 분포하는 기하분포의 형태를 보였으며 그 중 0.150~0.241 g/gCr 농도와 0.454~0.721 g/gCr 농도에 주로 분포하였다([그림 6]). 근로자 3의 소변 중 메틸마노산 농도는 0.050 g/gCr 의 매우 낮은 수준의 농도에서 0.804 g/gCr까지 분포하는 기하분포의 형태를 보였으며 그 중 한 개의 시료 농도를 제외하고 대부분 0.050~0.459 g/gCr 낮은 농도에 주로 분포하였다([그림 7]). 근로자 4의 소변 중 메틸마노산 농도는 0.043~0.157 g/gCr까지 낮은 농도에 집중적으로 분포하여 급격한 경사를 보였고 정규분포이면서 기하분포인 형태를 보였다([그림 8]). 근로자 5의 소변 중 메틸마노산 농도는 0.047~0.519 g/gCr의 낮은 농도의 기하분포의 형태를 보였다. 특히 0.519 g/gCr 농도인 한 시료를 제외하면 대부분이 0.047~0.161 g/gCr 사이로 낮은 농도의 대수정규분포에 가까워지는 것으로 나타났다([그림 9]).

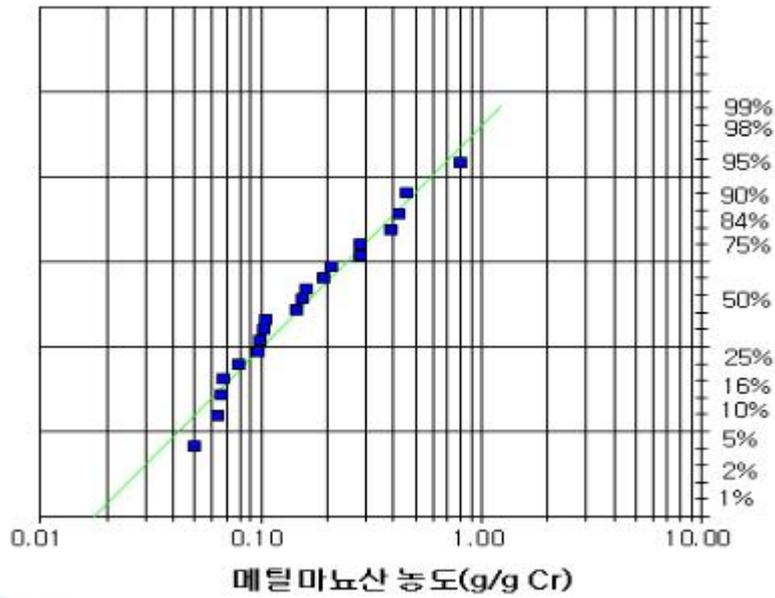
어느 경우에도 소변 중 메틸마노산의 농도는 1.2 g/gCr를 넘어가는 경우는 없었다. 특히 외국인 근로자의 경우 직접 도장작업을 하는 경우가 많아 크실렌 등의 유기용제 노출농도가 높을 것으로 추정됨에도 불구하고 소변 중 메틸마노산의 농도는 한국인(근로자 1, 2)와 비교하여 소변 중 메틸마노산 농도가 훨씬 낮게 나타났다. 이들 외국인 근로자의 소변 중 메틸마노산 농도는 단 하루도 1 g/gCr를 넘어가는 경우는 없었으며, 특히 근로자 4와 5의 경우 모두 0.2 g/gCr를 넘어가는 경우는 없었다.



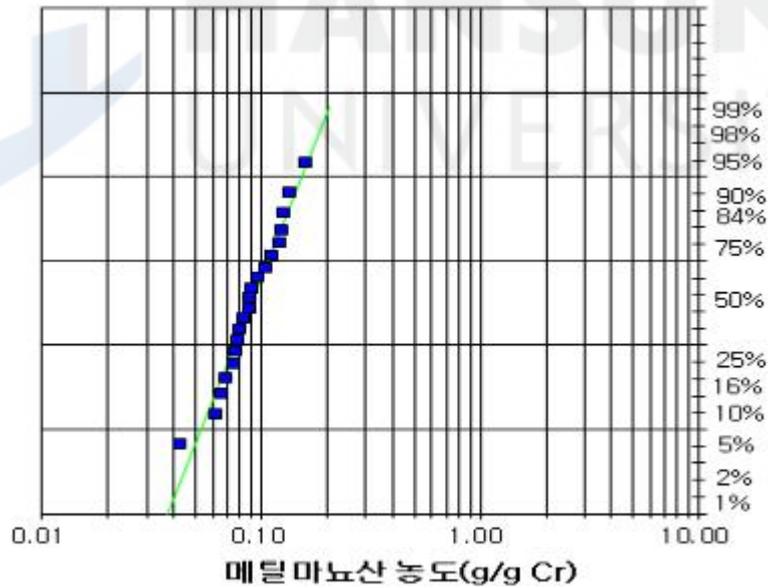
[그림 5] 근로자 1 메틸마노산 농도 분포양상.



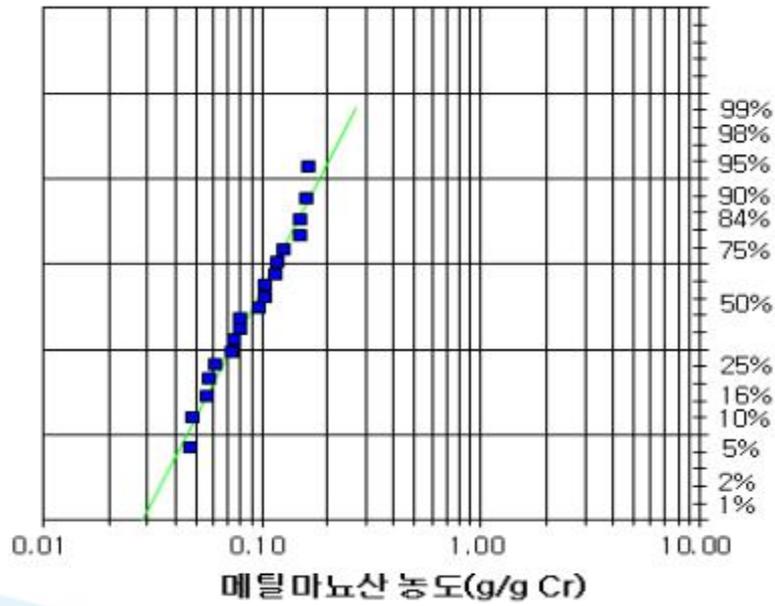
[그림 6] 근로자 2 메틸마노산 농도 분포양상.



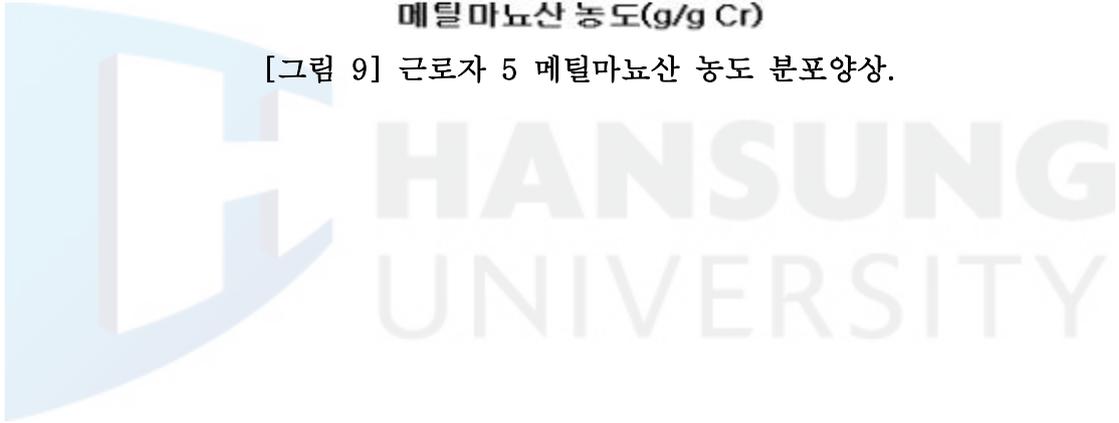
[그림 7] 근로자 3 메틸마요산 농도 분포양상.



[그림 8] 근로자 4 메틸마요산 농도 분포양상.



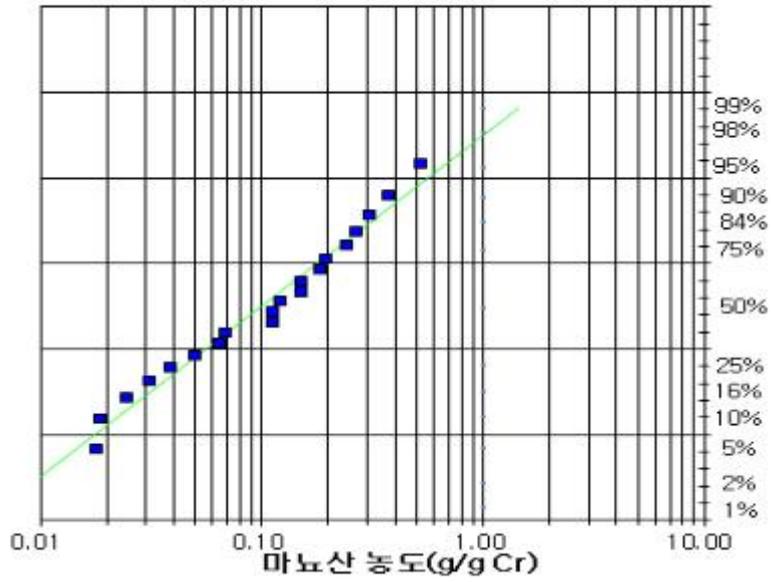
[그림 9] 근로자 5 메틸마요산 농도 분포양상.



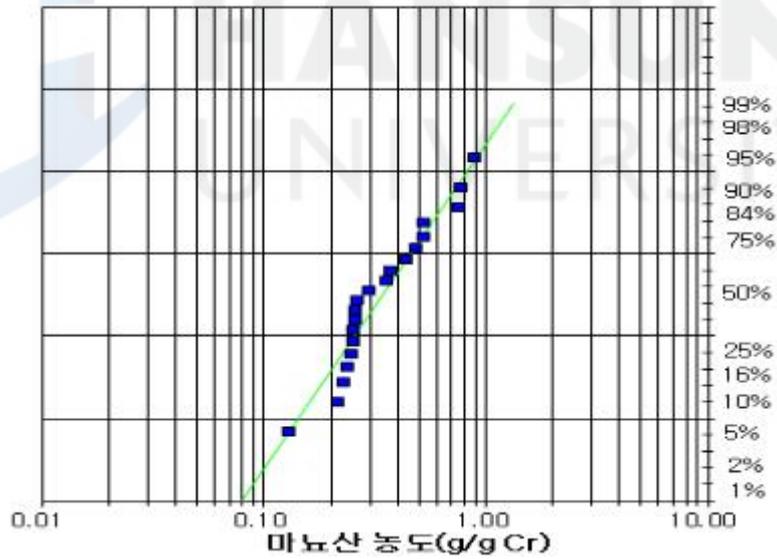
2) 소변중 마뇨산의 분포 양상

근로자 1의 소변 중 마뇨산 농도는 0.018~0.519 g/gCr 사이 골고루 분포하여 낮은 농도에서 기하분포의 형태를 보였다([그림 10]). 근로자 2의 소변 중 마뇨산 농도는 0.129~0.891 g/gCr 비교적 높은 농도에서 기하분포를 나타냈다. 특히 0.214~0.294 g/gCr 농도사이에 절반의 데이터가 밀집되어 있어 급격한 경사를 보이는 형태를 보였다([그림 11]). 근로자 3의 소변 중 마뇨산 농도는 0.057~0.339 g/gCr 사이에 비교적 낮은 농도를 나타냈으며 그 중 0.137~0.206 g/gCr 사이 13개 농도데이터가 밀집되어 급격한 경사를 이루고 있다. 분포양상은 정규분포이면서 기하분포인 형태를 보였다([그림 12]). 근로자 4의 소변 중 마뇨산 농도는 0.069~0.590 g/gCr 사이에 비교적 낮은 농도의 기하분포를 나타냈다. 그 중 0.069~0.300 g/gCr 사이에 농도데이터가 19개 밀집되어있어 0.590g/g의 농도데이터를 제외하면 정규분포에 가까운 형태를 보였다. 근로자 5의 소변 중 마뇨산 농도는 0.027~0.520 g/gCr 사이에 비교적 낮은 농도의 기하분포를 나타냈다. 그 중 0.066~0.110 g/gCr 사이에 12개 농도데이터가 밀집되어 있어 급격한 경사를 이루고 있다.

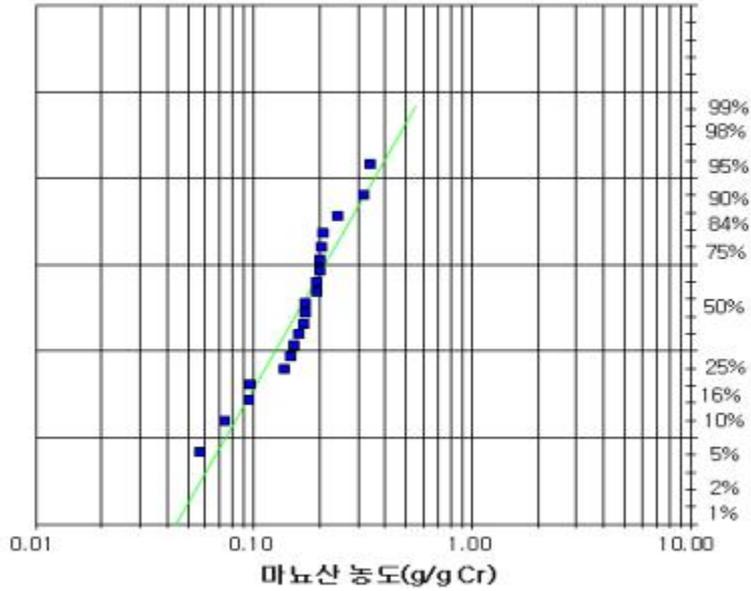
소변 중 마뇨산의 농도는 1 g/gCr를 넘어가는 경우는 없었다. 특히 외국인 근로자의 경우 직접 도장작업을 하는 경우가 많아 톨루엔 등의 유기용제 노출농도가 높을 것으로 추정됨에도 불구하고 소변 중 마뇨산의 농도는 한국인(근로자 1, 2)와 비교하여 비교적 낮게 나타났다.



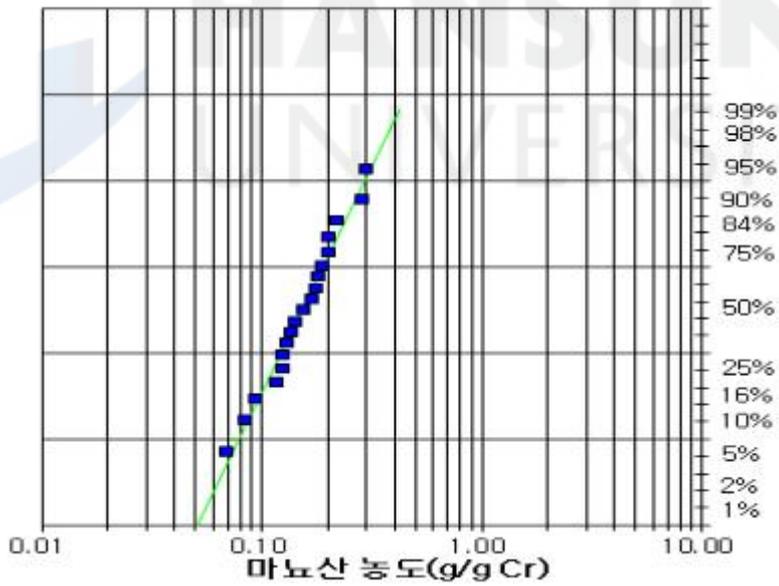
[그림 10] 근로자 1 마노산 농도 분포양상.



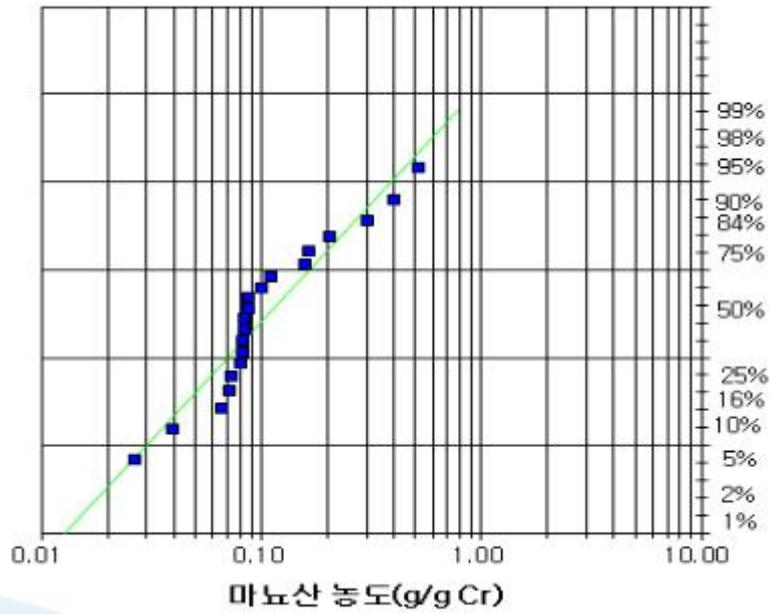
[그림 11] 근로자 2 마노산 농도 분포양상.



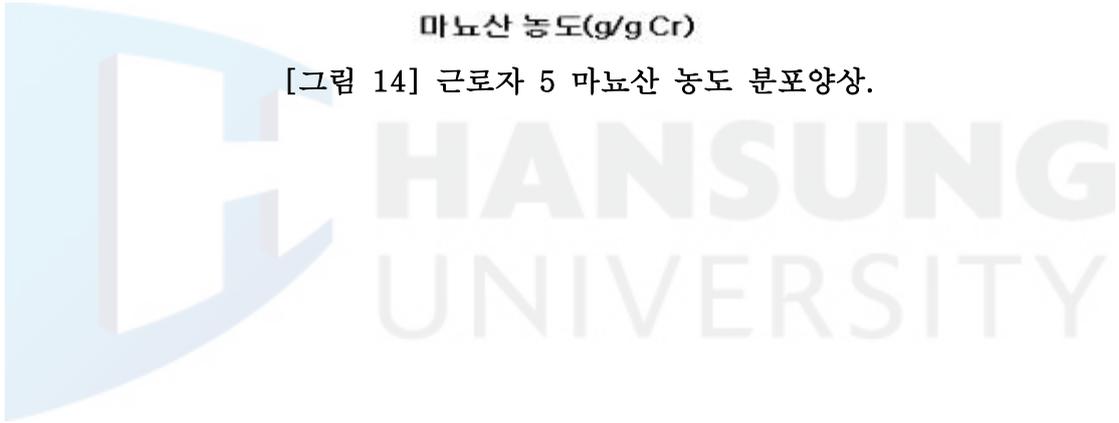
[그림 12] 근로자 3 마노산 농도 분포양상.



[그림 13] 근로자 4 마노산 농도 분포양상.



[그림 14] 근로자 5 마노산 농도 분포양상.



제 3 절 메틸마노산과 마노산의 일간변이

1) 근로자별 농도 일간변이

근로자 1의 경우 메틸마노산의 일간변이가 마노산보다 더 큰 것으로 나타났다. 대체로 메틸마노산과 마노산의 일간변이는 일치하는 경향을 보였으나 일부 날짜에서는 다르게 나타났다. 이것은 페인트를 희석하는 희석제의 성분에서 톨루엔과 크실렌의 비가 달랐기 때문일 것으로 추정된다.

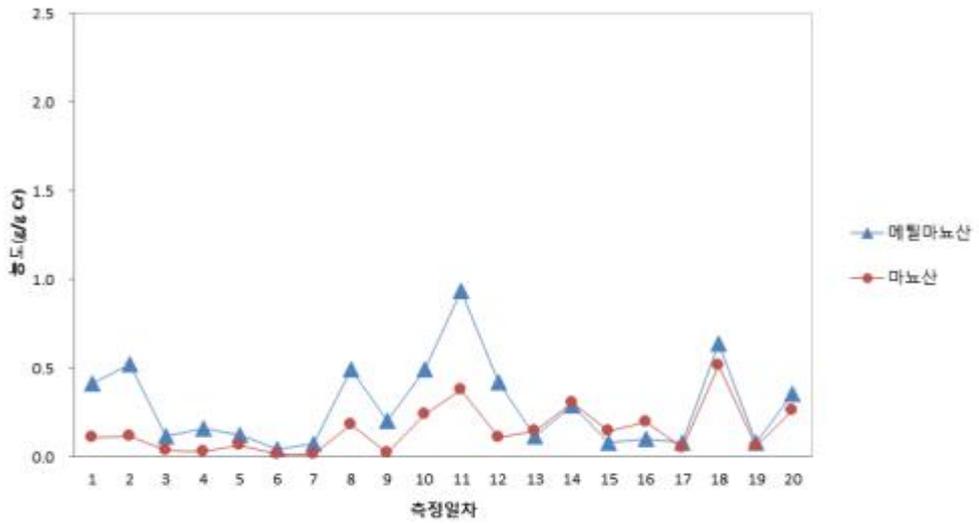
근로자 2의 경우, 메틸마노산과 마노산의 일간 변이는 크게 나타났으며, 메틸마노산과 마노산간에는 일정한 패턴을 보이지 않았다.

근로자 3의 경우에도 메틸마노산이나 마노산의 일간변이도 비교적 크게 나타났다고, 둘 간의 상관관계는 나타나지 않고 서로 다른 양상을 보였다.

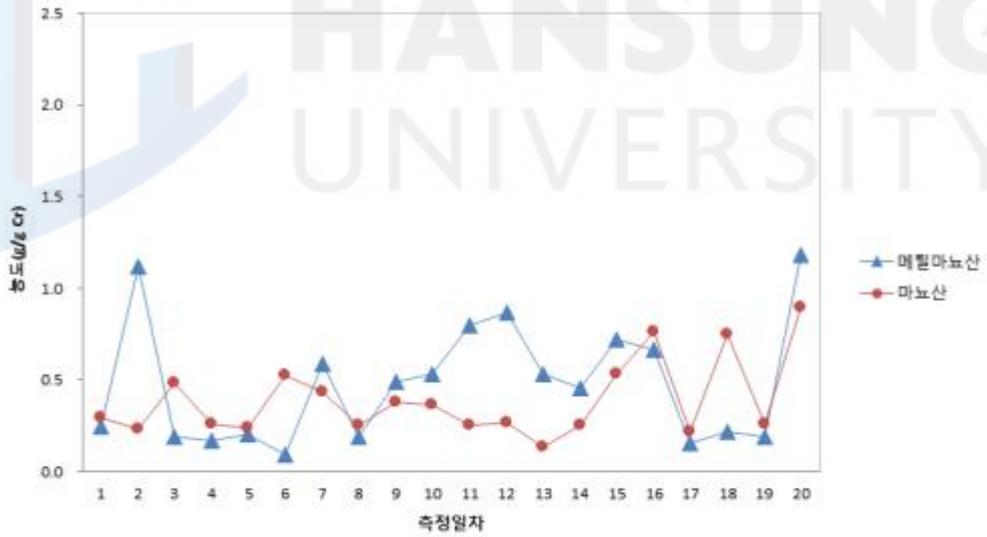
근로자 4의 경우에는 마노산의 경우 17일차를 제외하고는 메틸마노산이나 마노산 모두 상당히 낮게 나타났다. 이것은 현장에서 근로자 4가 작업시 항상 방독마스크를 착용하여 실제 체내로 흡수되는 유기용제 양은 상대적으로 상당히 적었기 때문인 것으로 풀이된다. 17일차의 경우 어떤 이유에 의해서든 톨루엔의 일시적으로 과다하게 노출되었거나 피부흡수에 의한 영향이 있었을 것으로 추정된다.

근로자 5의 경우에도 메틸마노산이나 마노산의 농도가 대체적으로 낮은 농도수준을 보였으며, 가끔씩 약간 증가하는 날이 있었던 것으로 나타났는데 이것은 크실렌이나 톨루엔이 다량 함유된 희석제(신너)를 직접 취급하는 과정에서 과다하게 노출되었기 때문이 아닌가 추측된다.

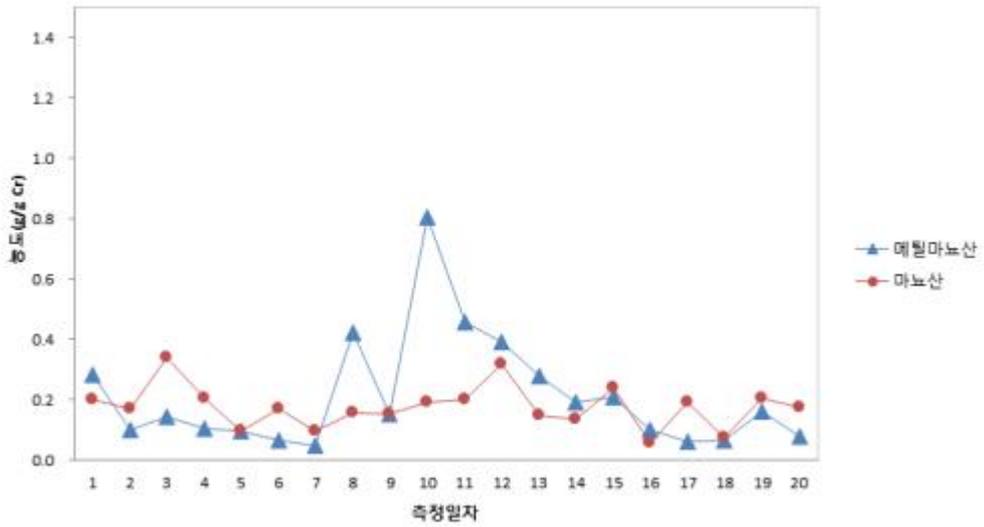
앞서 언급한 조선업 특성상 도장작업의 경우 작업량이 당일 물량이나 근무인원에 따라 변동이 크고 야외 작업인 만큼 노출농도변이도 클 것으로 추정되는데 실제 소변 중 메틸마노산이나 마노산의 농도변이는 생각보다 작게 나타나 추후 그 원인을 면밀하게 분석해 볼 필요성이 나타났다.



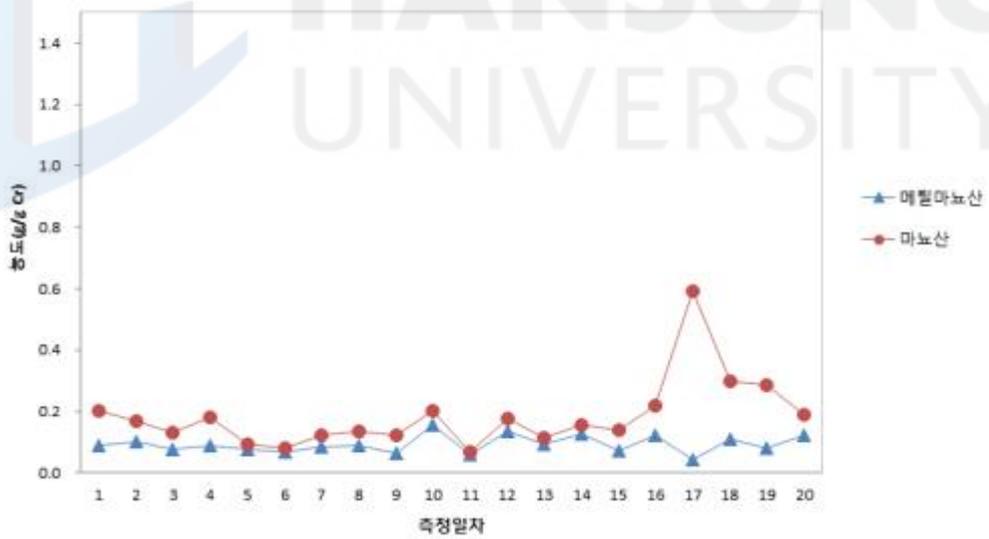
[그림 15] 근로자 1 농도 일간변이.



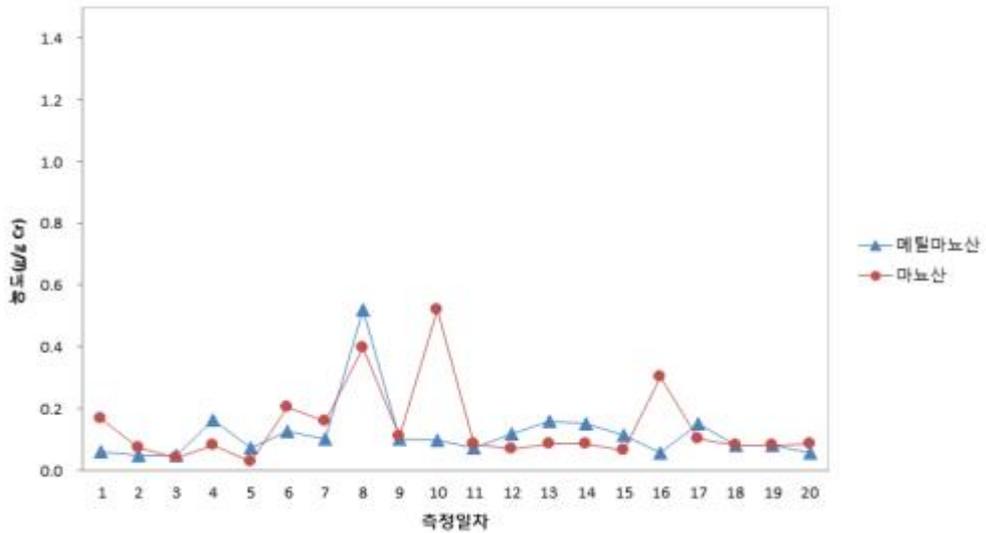
[그림 16] 근로자 2 농도 일간변이.



[그림 17] 근로자 3 농도 일간변이.



[그림 18] 근로자 4 농도 일간변이.



[그림 19] 근로자 5 농도 일간변이.

2) 메틸마노산과 마노산의 농도 차이

도장작업의 경우 비슷한 페인트를 사용한다면 희석제의 유기용제 성분이 비슷할 것이고, 그렇다면 메틸마노산이나 마노산의 비가 일정할 것이다. 실제 도장 작업장의 소변 중 메틸마노산과 마노산의 차이를 살펴 본 결과 <표 4>와 같이 나타났다.

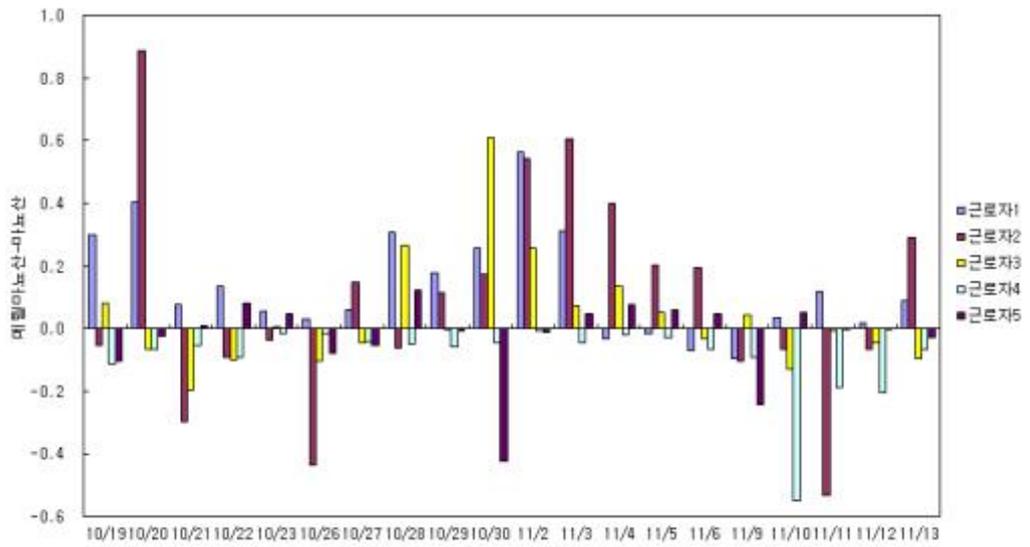
근로자 1은 측정 기간 동안 대부분 메틸마노산 농도가 높게 나왔으며, 메틸마노산과 마노산의 차이는 최고 0.563 g/gCr이었다. 근로자 2는 메틸마노산 높은 경우가 10일, 마노산이 높게 나온 경우가 10일로 반반이었다. 근로자 3은 메틸마노산 농도가 높게 나오는 경우가 20일 중 8일이었고, 마노산 농도가 높게 나오는 경우는 9일, 차이가 없는 경우가 2일로 나타났다. 근로자 4는 측정일 모두 마노산의 농도가 높게 나타났으며 최고 0.547 g/gCr 농도차이가 났다. 근로자 5는 메틸마노산 농도가 높게 나오는 경우는 20일 중 9일로 최고 0.122 g/gCr 농도 차이가 났으며 마노산 농도가 높게 나오는 경우는 11일로 최고 0.424 g/gCr 농도 차이가 났다.

이와 같이 근로자별로 메틸마노산과 마노산간 관계는 일정한 패턴을 찾기

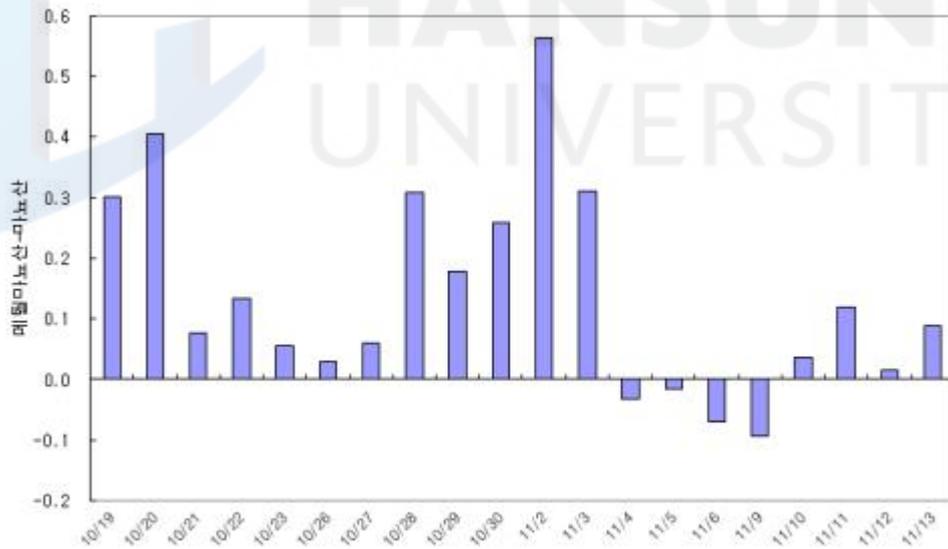
는 어려웠다. 작업자별로 도장작업하는 내용이 달랐을 것이라고 추정이 될 뿐이다.

<표 4> 메틸마노산과 마노산의 농도차이

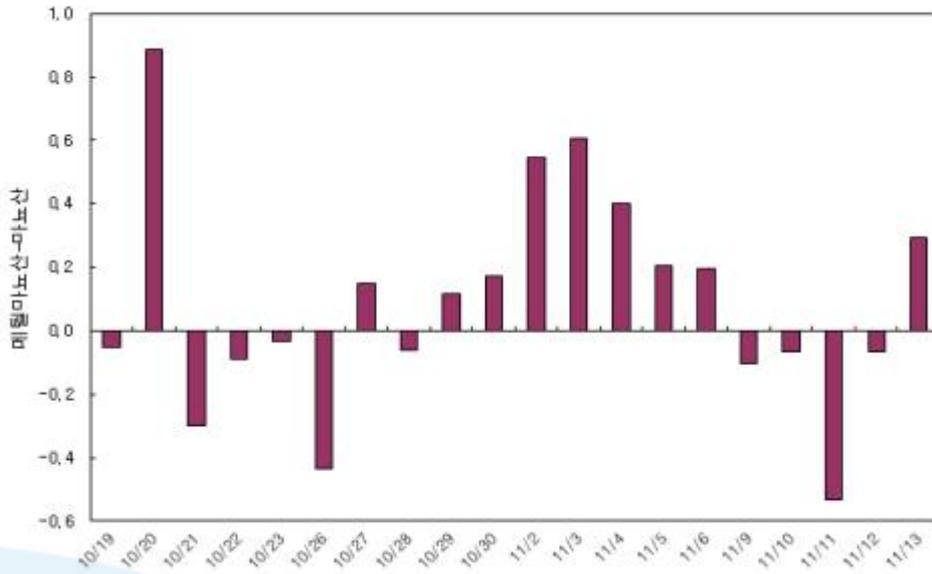
일자	근로자 1	근로자 2	근로자 3	근로자 4	근로자 5
2015.10.19	0.301	-0.052	0.082	-0.112	-0.104
2015.10.20	0.406	0.886	-0.066	-0.064	-0.026
2015.10.21	0.077	-0.298	-0.195	-0.052	0.008
2015.10.22	0.134	-0.090	-0.100	-0.092	0.082
2015.10.23	0.056	-0.036	0.000	-0.017	0.047
2015.10.26	0.030	-0.436	-0.105	-0.015	-0.080
2015.10.27	0.060	0.150	-0.045	-0.042	-0.054
2015.10.28	0.309	-0.063	0.265	-0.048	0.122
2015.10.29	0.179	0.115	0.000	-0.059	-0.007
2015.10.30	0.258	0.173	0.611	-0.043	-0.424
2015.11.02	0.563	0.544	0.257	-0.007	-0.012
2015.11.03	0.311	0.605	0.073	-0.044	0.047
2015.11.04	-0.031	0.399	0.134	-0.021	0.075
2015.11.05	-0.014	0.203	0.053	-0.029	0.062
2015.11.06	-0.070	0.193	-0.034	-0.066	0.048
2015.11.09	-0.093	-0.102	0.042	-0.093	-0.244
2015.11.10	0.036	-0.064	-0.129	-0.547	0.050
2015.11.11	0.119	-0.534	-0.005	-0.190	-0.002
2015.11.12	0.016	-0.067	-0.044	-0.206	-0.002
2015.11.13	0.088	0.292	-0.094	-0.068	-0.028
AM	0.14	0.10	0.04	-0.09	-0.02
SD	0.17	0.35	0.18	0.12	0.12



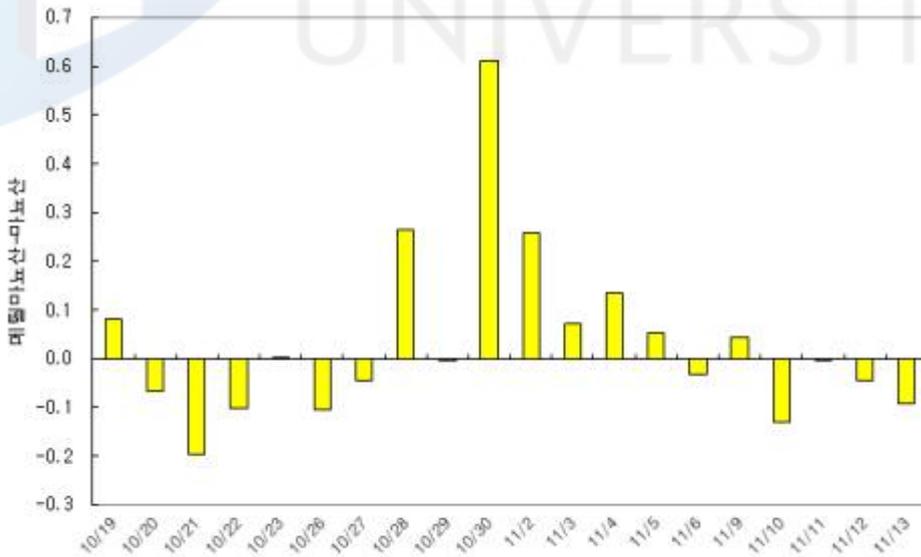
[그림 20] 메틸마노산과 마노산 차이.



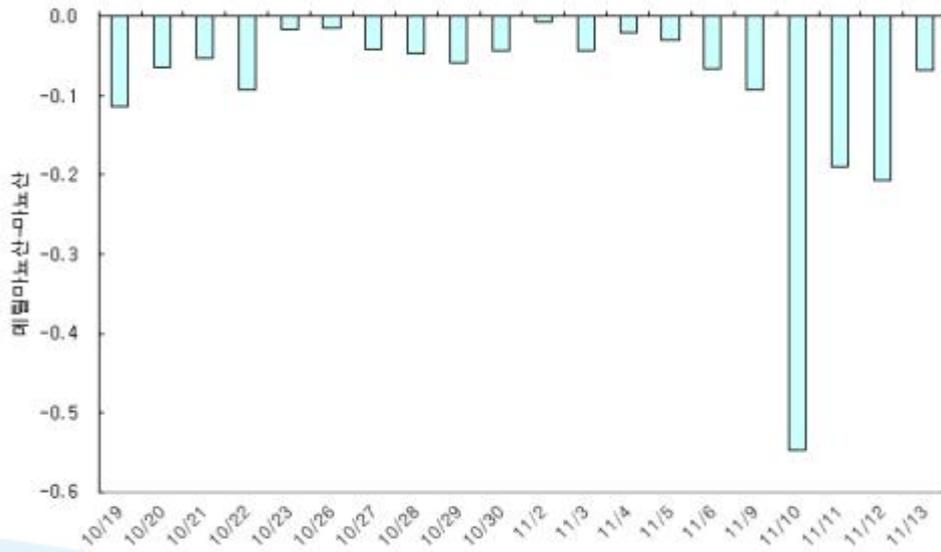
[그림 21] 근로자 1의 메틸마노산과 마노산 차이.



[그림 22] 근로자 2의 메틸마뇨산과 마뇨산 차이.



[그림 23] 근로자 3의 메틸마뇨산과 마뇨산 차이.



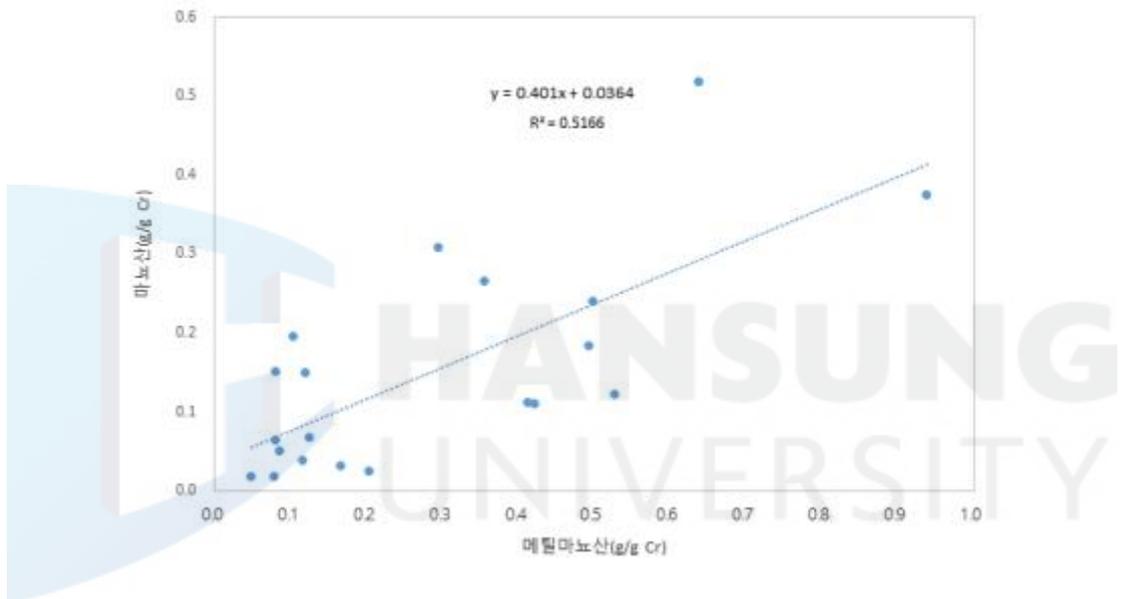
[그림 24] 근로자 4의 메틸마노산과 마노산 차이.



[그림 25] 근로자 5의 메틸노산과 마노산 차이.

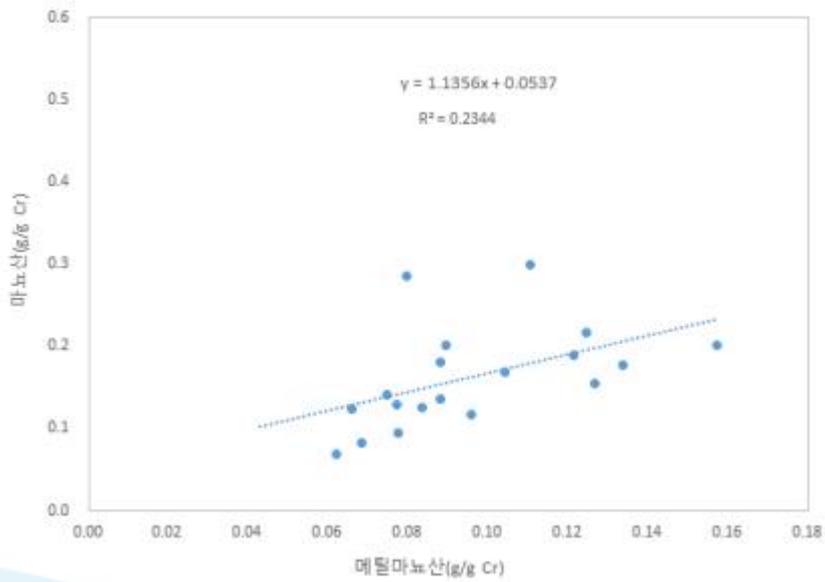
제 4 절 메틸마노산과 마노산의 상관관계

각 근로자별로 메틸마노산이나 마노산간 상관관계를 살펴본 결과는 [그림 26] 내지는 [그림 30]이다. [그림 26]에서 보는 바와 같이 근로자 1의 경우 메틸마노산이나 마노산간 상관관계는 일정하지는 않지만 비교적 양의 상관관계를 보이고 있다.

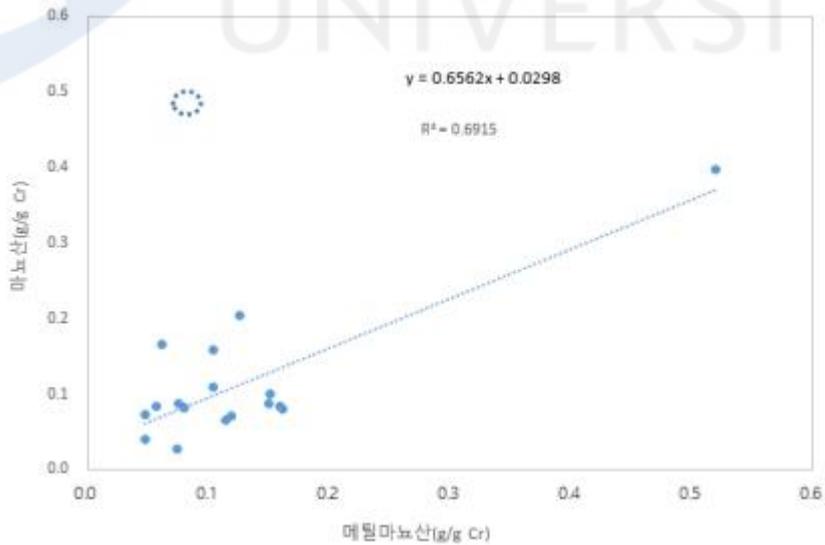


[그림 26] 근로자 1의 메틸마노산과 마노산간 상관관계.

근로자 2의 경우 [그림 27]에서는 보는 바와 같이 메틸마노산이나 마노산간 상관관계는 거의 보이지 않는다. 아마도 이것은 작업할 때마다 페인트 희석제의 톨루엔과 크실렌의 비율이 각각 다르기 때문인 것으로 추정된다. 나머지 근로자의 경우에도 마노산이 증가하면 메틸마노산도 약간 증가하는 경향을 보이기는 하지만 뚜렷한 상관관계를 보이지는 않았다.



[그림 29] 근로자4의 메틸마노산과 마노산간 상관관계.



[그림 30] 근로자 5의 메틸마노산과 마노산간 상관관계.

제 5 절 특수건강진단 결과와의 비교 분석

이 사업의 근로자들은 매년 특수건강진단을 받고 있다. 특수건강진단을 받을 때, 소변 중 메틸마노산과 마노산 등 생물학적 노출을 측정하고 있다. 2011년부터 2015년까지 특수건강진단 결과는 <표 5>에서 보는 바와 같이 메틸마노산 농도는 0.27 ± 0.59 g/gCr였고, 마노산의 농도는 0.29 ± 0.28 g/gCr였다. 이 결과는 본 연구에서의 측정 평균인 메틸마노산의 0.24 ± 0.25 g/gCr과 마노산의 0.21 ± 0.16 g/gCr과 비교할 때, 평균값은 큰 차이를 보이지 않았고, 표준편차는 비교적 큰 차이를 보였다.

근로자 개개인을 비교해보면 근로자 1의 경우 본 연구의 측정결과는 메틸마노산 0.29 ± 0.24 g/gCr이고, 마노산은 0.15 ± 0.13 g/gCr였다. 5년간 건강진단결과의 평균은 메틸마노산 0.10 ± 0.10 g/gCr였고, 마노산은 0.17 ± 0.17 g/gCr으로 본 연구에서의 측정결과 메틸마노산은 다소 높게 나타났다.

근로자 2의 경우에는 본 연구에서의 측정결과는 메틸마노산이 0.48 ± 0.33 g/gCr, 마노산이 0.39 ± 0.21 g/gCr으로, 최근 5년간 검진결과인 메틸마노산 0.16 ± 0.25 g/gCr, 마노산 0.38 ± 0.24 g/gCr과 비교할 때, 역시 마노산은 거의 비슷하나 메틸마노산이 약 3배 더 높게 나타났다.

근로자 3의 경우, 본 연구의 측정결과는 메틸마노산 0.21 ± 0.19 g/gCr, 마노산 0.18 ± 0.07 g/gCr, 최근 3년간 검진결과 메틸마노산 0.20 ± 0.35 g/gCr, 마노산 0.18 ± 0.05 g/gCr과 비교할 때, 메틸마노산이나 마노산 모두 큰 차이가 없는 것으로 나타났다.

근로자 4의 경우 본 연구에서의 측정결과는 메틸마노산 0.09 ± 0.03 g/gCr, 마노산 0.18 ± 0.11 g/gCr인 반면, 최근 2년간 검진결과에서 메틸마노산은 검출되지 않았고, 마노산만 0.32 ± 0.35 g/gCr이었던 것으로 나타났다. 근로자 5의 경우, 본 연구에서 측정결과는 메틸마노산이 0.12 ± 0.10 g/gCr, 마노산 0.14 ± 0.13 g/gCr이었으나 최근 3년간 검진결과는 메틸마노산 0.01 ± 0.01 g/gCr, 마노산은 0.15 ± 0.05 g/gCr로 나타나 역시 메틸마노산은 거의 검출되지 않은 것으로 나타났다.

<표 5> 소변 중 메틸마뇨산 특수건강진단 결과

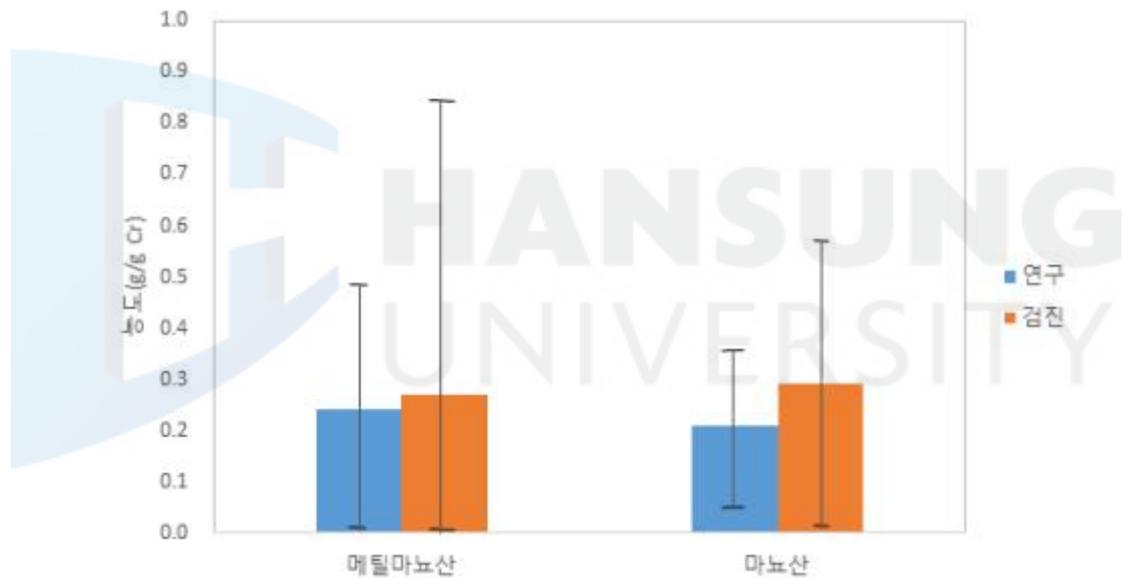
No	2011년		2012년		2013년		2014년		2015년	
	5/30	12/1	5/2	12/13	6/5	11/12	6/3	10/23	5/22	11/2
1	0.08	0.17	0.91	0.00	0.00	0.00	0.01	0.03	0.00	0.00
2	1.17	4.20	0.08	0.51	0.00	0.06	0.01	0.03	0.35	0.00
3	0.03	0.01	1.25	0.06	0.12	0.00	0.00	0.16	0.08	0.11
4	0.00	0.10	0.19	0.03	0.01	0.00	0.00	0.92	0.01	0.00
5	0.07	0.53	1.22	0.03	0.00	0.00	0.03	0.07	0.04	0.00
6	0.00	0.00	1.23	0.12	0.06	0.01	0.27	0.14	0.00	0.20
7	0.00	0.00	0.09	0.84	0.17	0.00	0.00	0.05	0.13	0.00
8	0.00	0.28	0.04	0.28	0.00	0.00	0.12	0.13	0.09	0.00
9	0.01	0.00	0.04	1.14	0.00	0.00	0.11	0.48	0.01	0.00
10	0.05	0.02	0.36	1.92	0.55	0.05	0.41	0.07	0.01	0.00
11	1.58	3.54	0.15	0.35	0.00	0.13	0.17	0.01	0.01	0.00
12	0.03	0.47	0.23	0.06	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00	0.13
13	0.00	0.74	0.99	0.05	0.19	0.01	0.14	0.01	0.17	0.03
14	0.01	0.01	0.02	0.28	0.02	0.00	0.22	0.42	0.17	0.04
15	0.00	0.16	0.61	0.64	0.44	0.00	0.00	1.47	0.66	0.18
16	0.90	0.74	0.06	0.09	0.22	0.00	0.04	0.01	0.68	0.00
17	0.00	0.26	1.08	0.06	0.00	0.01	0.00	0.00	0.09	0.48
18	0.13	0.89	0.53	0.00	0.00	0.53	0.05	0.09	0.01	0.00
19	0.05	1.40	0.06	2.73	0.00	0.01	0.00	0.03	0.26	0.00
20	0.00	0.00	0.11	0.12	0.19	0.00	0.13	0.01	0.33	0.00
21	0.00	0.57	0.09	0.05	0.17	0.00	0.05	0.00	0.49	0.00
22	0.04	0.03	0.14	0.01	0.00	0.03	0.14	-	0.04	0.53
23	0.05	0.24	0.78	0.07	0.00	0.01	0.56	-	0.10	0.03
24	0.34	0.00	0.38	0.08	0.25	0.02	0.90	-	0.17	0.00
25	0.56	4.52	0.13	0.63	0.00	0.04	0.00	-	0.12	0.21
26	0.03	0.16	0.34	0.14	0.00	0.09	0.04	-	0.18	-
27	-	1.06	0.36	0.09	-	0.00	0.00	-	0.71	-
28	-	0.43	0.05	1.29	-	0.05	-	-	0.03	-
29	-	0.31	-	3.72	-	0.03	-	-	0.18	-
30	-	0.00	-	0.19	-	0.00	-	-	0.00	-
31	-	0.12	-	0.09	-	0.01	-	-	0.20	-
32	-	1.59	-	2.72	-	0.00	-	-	0.08	-
33	-	0.01	-	0.42	-	-	-	-	-	-
34	-	0.10	-	0.09	-	-	-	-	-	-
35	-	-	-	0.07	-	-	-	-	-	-
36	-	-	-	0.11	-	-	-	-	-	-
AM	0.20	0.67	0.41	0.53	0.09	0.03	0.13	0.19	0.17	0.08
SD	0.41	1.16	0.42	0.89	0.15	0.10	0.21	0.36	0.20	0.15
RSD	206.06	174.09	102.22	167.61	159.26	279.89	163.76	189.55	121.18	187.79

<표 6> 소변 중 마뇨산 특수건강진단 결과

No	2011년		2012년		2013년		2014년		2015년	
	5/30	12/1	5/2	12/13	6/5	11/12	6/3	10/23	5/22	11/2
1	0.14	0.17	0.40	0.17	0.51	0.24	0.06	0.31	0.18	0.46
2	0.42	1.96	0.15	0.21	0.18	1.41	0.27	0.11	0.18	0.17
3	0.03	0.15	0.19	0.09	0.07	0.18	0.20	0.37	0.25	0.90
4	0.13	0.09	0.11	0.09	0.10	0.14	0.16	0.21	0.26	0.17
5	0.04	0.25	0.36	0.06	0.37	0.14	0.08	0.77	0.34	0.41
6	0.04	0.06	0.35	0.10	0.28	0.03	0.07	1.79	0.13	0.41
7	0.00	0.01	0.08	0.17	0.14	0.13	0.09	0.12	0.10	0.10
8	0.33	0.22	0.01	0.25	0.24	0.14	0.12	0.40	0.12	0.36
9	0.14	0.56	0.01	0.30	0.14	0.18	0.19	0.22	0.11	0.43
10	0.15	0.65	0.28	0.52	0.75	0.29	0.63	0.53	0.11	0.24
11	0.06	1.14	0.05	0.40	0.30	0.25	0.14	0.08	0.17	0.34
12	0.14	0.34	0.20	0.17	0.42	0.08	0.09	0.05	0.12	0.25
13	0.06	0.52	0.33	0.39	1.26	0.02	0.20	0.17	0.66	0.04
14	0.25	0.13	0.01	0.82	0.08	0.12	0.20	0.57	0.11	0.18
15	0.17	0.48	0.28	0.42	0.23	0.19	0.83	0.20	0.20	0.53
16	0.48	0.37	0.44	0.10	0.25	0.24	0.48	0.16	0.14	0.45
17	0.10	0.10	0.13	0.03	0.20	0.26	0.17	0.12	0.08	0.33
18	0.67	0.87	0.18	0.01	0.36	0.03	0.04	0.09	0.05	0.28
19	0.36	0.59	0.13	1.07	0.18	0.15	0.00	0.23	0.62	0.20
20	0.12	0.03	0.23	0.26	0.17	0.03	0.14	0.16	0.46	0.11
21	0.34	0.45	0.20	0.37	0.44	0.02	0.55	0.24	0.47	0.09
22	0.26	0.79	0.18	0.18	0.00	0.08	0.12	0.08	0.11	0.98
23	0.07	0.43	0.44	0.30	0.02	0.93	0.74	-	0.51	0.08
24	0.41	0.25	0.69	0.20	0.27	0.11	0.22	-	0.12	0.32
25	0.61	0.68	0.30	0.25	0.12	0.29	0.05	-	0.27	0.29
26	0.15	0.28	0.21	0.26	0.26	0.55	0.26	-	0.36	-
27	-	0.16	0.97	0.16	-	0.22	0.09	-	0.62	-
28	-	0.48	0.40	0.68	-	0.17	-	-	0.17	-
29	-	0.58	-	1.13	-	0.07	-	-	0.32	-
30	-	0.46	-	0.21	-	0.24	-	-	0.24	-
31	-	0.79	-	0.06	-	0.20	-	-	0.08	-
32	-	1.00	-	1.25	-	0.03	-	-	0.13	-
33	-	0.18	-	0.18	-	-	-	-	-	-
34	-	0.14	-	0.25	-	-	-	-	-	-
35	-	-	-	0.30	-	-	-	-	-	-
36	-	-	-	0.23	-	-	-	-	-	-
AM	0.22	0.45	0.26	0.32	0.28	0.22	0.23	0.32	0.24	0.32
SD	0.18	0.39	0.21	0.30	0.26	0.28	0.22	0.38	0.17	0.23
RSD	83.74	86.96	80.04	94.20	91.43	124.08	95.95	118.50	71.60	70.45

<표 7> 본 연구 결과 값과 5년간 검진결과 값의 비교(g/gCr)

	본 연구의 측정 총 데이터		5년간 검진결과 총 데이터	
	메틸마노산	마노산	메틸마노산	마노산
AM	0.24	0.21	0.27	0.29
SD	0.25	0.16	0.59	0.28
RSD(%)	104.17	76.19	218.52	96.55



[그림 31] 본 연구 결과 값과 5년간 검진결과 값의 비교.

<표 8> 연구대상 검진결과 메틸마노산 농도

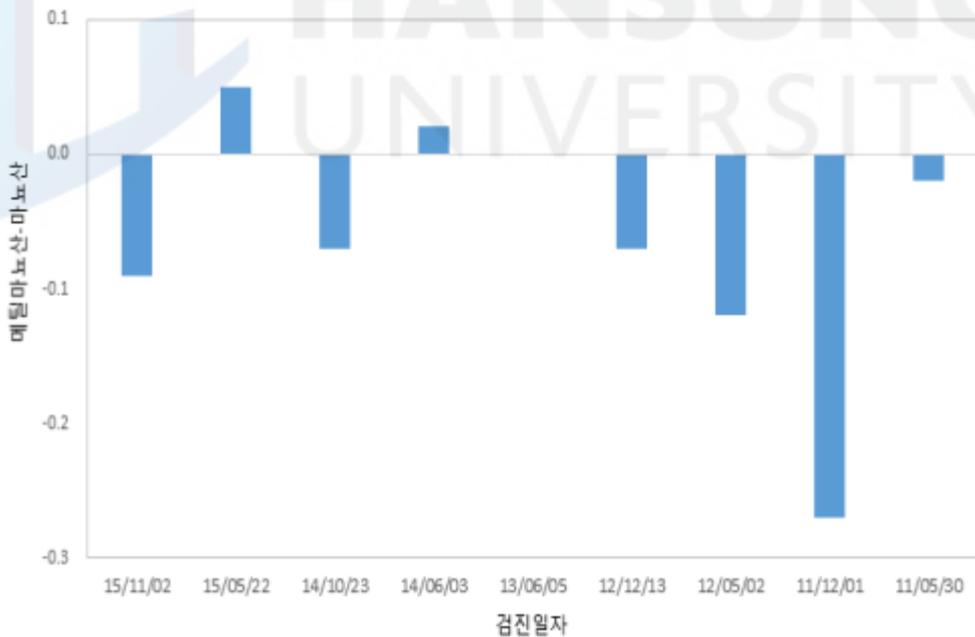
	근로자 1	근로자 2	근로자 3	근로자 4	근로자 5
15/11/02	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00
15/05/22	0.17	0.33	0.03	0.00	0.00
14/10/23	0.05	0.16	0.04	0.00	0.03
14/06/03	0.14	0.00	0.90	0.00	0.00
13/11/12	-	0.01	0.00	-	0.00
13/06/05	0.00	0.00	-	-	-
12/12/13	0.09	0.01	0.19	-	-
12/05/02	0.11	0.78	-	-	-
11/12/01	0.31	0.24	-	-	-
11/05/30	0.05	0.05	-	-	-
AM	0.10	0.16	0.20	0.00	0.01
SD	0.10	0.25	0.35	0.00	0.01
RSD(%)	95.20	156.97	176.61	-	223.61

<표 9> 연구대상 검진결과 마노산 농도

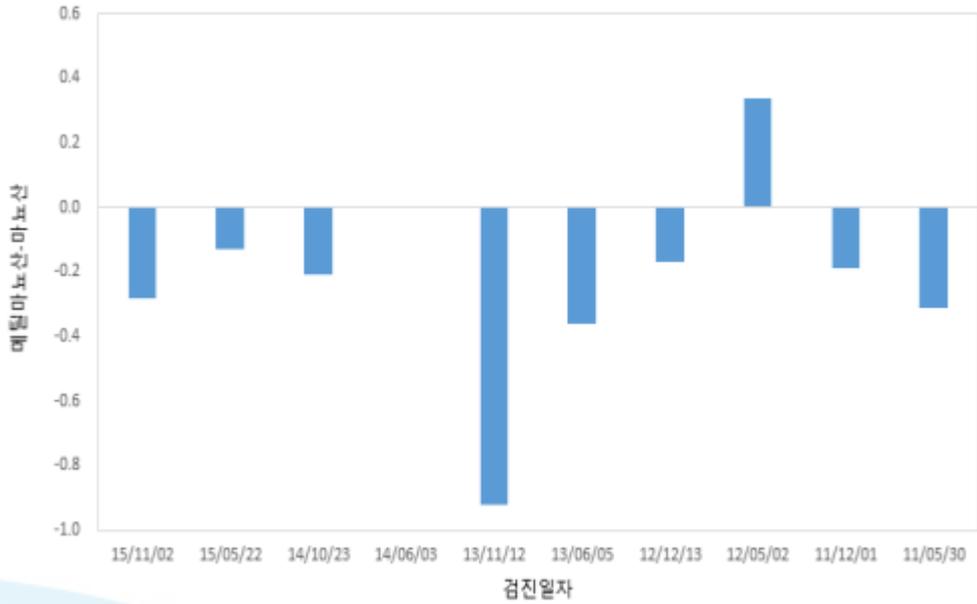
	근로자 1	근로자 2	근로자 3	근로자 4	근로자 5
15/11/02	0.09	0.28	0.08	0.24	0.17
15/05/22	0.12	0.46	0.17	0.12	0.13
14/10/23	0.12	0.37	0.16	0.08	0.23
14/06/03	0.12	0.00	0.22	0.83	0.09
13/11/12	-	0.93	0.22	-	0.14
13/06/05	0.00	0.36	-	-	-
12/12/13	0.16	0.18	0.21	-	-
12/05/02	0.23	0.44	-	-	-
11/12/01	0.58	0.43	-	-	-
11/05/30	0.07	0.36	-	-	-
AM	0.17	0.38	0.18	0.32	0.15
SD	0.17	0.24	0.05	0.35	0.05
RSD(%)	101.17	62.50	30.52	109.72	34.31

<표 10> 연구대상 검진결과 메틸마뇨산과 마뇨산의 농도차이

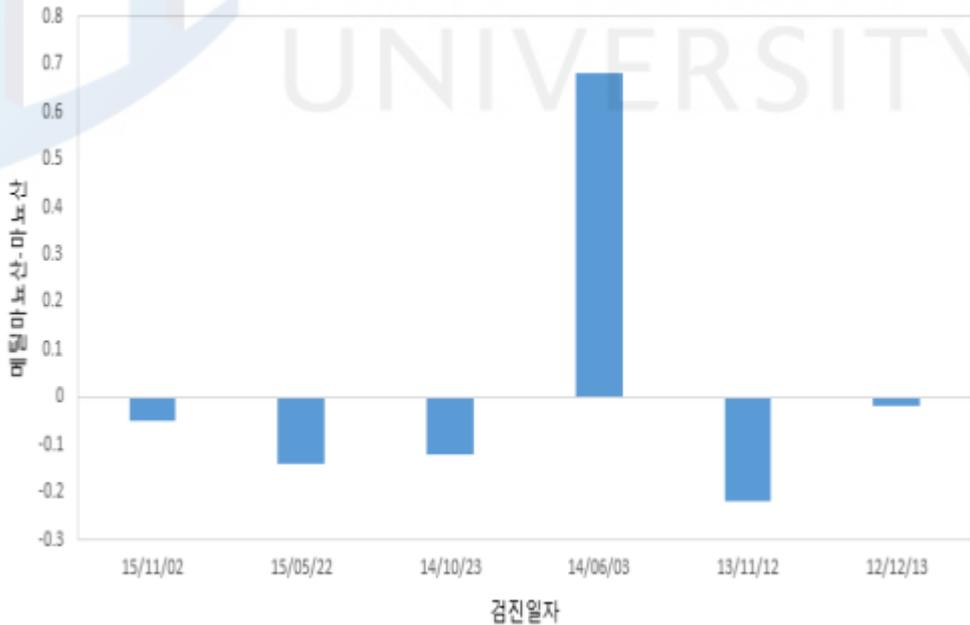
	근로자 1	근로자 2	근로자 3	근로자 4	근로자 5
15/11/02	-0.09	-0.28	-0.05	-0.24	-0.17
15/05/22	0.05	-0.13	-0.14	-0.12	-0.13
14/10/23	-0.07	-0.21	-0.12	-0.08	-0.20
14/06/03	0.02	0.00	0.68	-0.08	-0.09
13/11/12	-	-0.92	-0.22	-	-0.14
13/06/05	0.00	-0.36	-	-	-
12/12/13	-0.07	-0.17	-0.02	-	-
12/05/02	-0.12	0.34	-	-	-
11/12/01	-0.27	-0.19	-	-	-
11/05/30	-0.02	-0.31	-	-	-
AM	-0.06	-0.22	0.02	-0.32	-0.15
SD	0.10	0.32	0.33	0.35	0.04



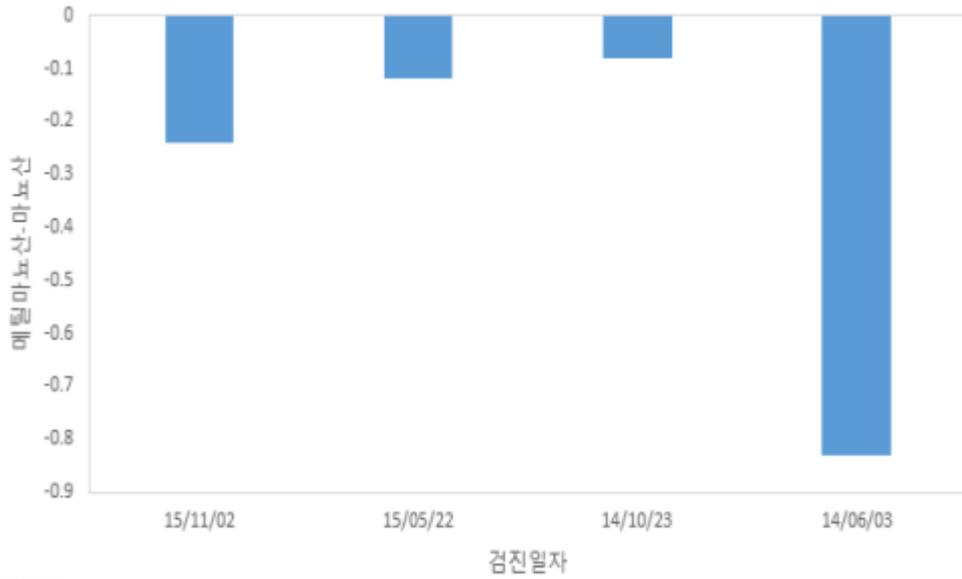
[그림 32] 근로자 1의 메틸마뇨산과 마뇨산 농도 차이.



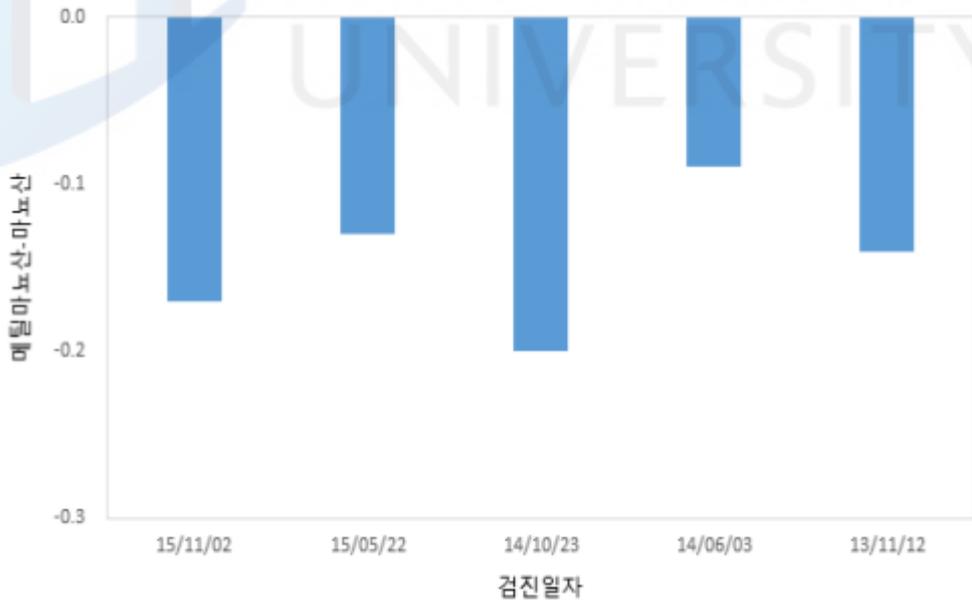
[그림 33] 근로자 2의 메틸마노산과 마노산 농도 차이.



[그림 34] 근로자 3의 메틸마노산과 마노산 농도 차이.



[그림 35] 근로자 4의 메틸마노산과 마노산 농도 차이.



[그림 36] 근로자 5의 메틸마노산과 마노산 농도 차이.

제 6 절 작업환경측정 결과와의 비교 분석

이 작업장에서 지난 5년간 실시한 작업환경 측정결과, 크실렌 및 톨루엔의 노출농도는 <표 11> 및 <표 12>와 같다.

이 측정결과에 의하면 크실렌의 노출농도는 낮을 경우에는 약 7~8 ppm에서 높은 경우에는 약 60~80 ppm 수준까지 올라갔다. 그러나 톨루엔의 농도는 0.1~1 ppm 수준에서 높은 경우에도 약 5 ppm 수준이었다. 따라서 소변 중 대사산물로 메틸마노산이 높게 나오는 것이 정상일 것이다. 그러나 앞에서 본 바와 같이 특수건강진단 결과에서는 대부분 마노산보다 메틸마노산이 더 적게 검출된 것으로 나타났다. 이것은 공기 중 농도 측정시점과 소변시료 채취시점이 달라서 그런 것인지, 측정에서의 오차에서 비롯된 것인지는 알 수가 없다. 추후 이에 대한 연구가 진행되어 확인이 필요하다고 할 것이다.



<표 11> 해당 사업장 5년간 작업환경 측정결과 크실렌 농도

No	2011		2012		2013		2014		2015			
	5/26	11/21	2/2	5/18	11/28	5/22	11/22	5/21	11/27	2/12	5/19	11/16
1	38.228*	163.206*	3.808*	9.869	1.08*	0.531*	1.866*	2.199*	0.12*	48.981	5.017*	0.937*
2	24.375*	1.446	1.459*	10.302	1.473*	1.172*	2.017*	50.621*	48.166	85.121	6.07*	1.116*
3	14.834	3.016	-	-	6.811	10.8	4.813	156.579	48.386	66.738	14.608	1.206
4	5.266	3.184	-	-	21.558	11.885	29.76	86.431	55.644	44.105	27.932	6.865
5	15.306	2.864	-	-	5.568	13.922	8.727	44.274	65.943	-	14.121	3.075
6	8.146	-	-	-	16.372	2.881	2.151	161.008	-	-	11.267	36.837
7	2.409	-	-	-	-	11.555	4.897	63.65	-	-	28.609	-
8	3.489	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
9	0.181	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
AM	12.47	34.74	2.63	10.09	8.81	7.54	7.75	80.68	43.65	61.24	15.37	8.34
SD	12.36	71.82	1.66	0.31	8.34	5.74	10.01	59.05	25.39	18.66	9.54	14.14
GM	6.21	5.79	2.35	10.03	5.26	4.49	4.68	49.05	15.93	59.19	12.81	3.15
GSD	4.97	6.65	1.97	1.03	3.39	3.74	2.71	4.31	15.42	1.35	1.96	4.15

* 스프레이 직종, 나머지는 터치업 직종

<표 12> 해당 사업장 5년간 작업환경 측정결과 톨루엔 농도

No	2011		2012		2013		2014		2015			
	5/26	11/21	2/2	5/18	11/28	5/22	11/22	5/21	11/27	2/12	5/19	11/16
1	16.632*	0.443*	0.25*	0.422	0.694*	0.025*	0.353*	불검출*	불검출*	0.233	0.092*	불검출*
2	9.845*	불검출	0.249*	-	0.923*	1.234*	0.141*	0.234*	0.085	0.451	0.113*	0.227*
3	4.214	불검출	-	-	4.06	2.963	0.197	0.644	0.078	0.306	0.421	0.527
4	불검출	불검출	-	-	12.363	3.477	0.223	1.137	0.094	0.187	0.479	2.681
5	5.385	불검출	-	-	4.104	3.939	0.627	0.166	0.128	-	0.413	0.12
6	2.276	-	-	-	9.752	0.655	0.392	0.615	-	-	0.931	13.394
7	0.241	-	-	-	-	27.552	1.639	0.188	-	-	0.428	-
8	0.184	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
AM	5.54	0.44	0.25	0.42	5.32	5.69	0.51	0.50	0.10	0.29	0.41	3.39
SD	5.93	-	0.00	-	4.75	9.75	0.52	0.38	0.02	0.12	0.28	5.69
GM	2.33	-	0.25	-	3.30	1.56	0.36	0.38	0.09	0.28	0.32	0.87
GSD	5.81	-	1.00	-	3.28	8.69	2.28	2.20	1.24	1.46	2.30	6.81

* 스프레이 직종, 나머지는 터치업 직종

제 4 장 결 론

전남 소재 대형 조선소의 선체 도장근로자 5명을 대상으로 2015년 10월 19일부터 11월 13일까지 20일간 도장작업 종료 후, 소변시료를 채취하여 메틸마노산과 마노산을 분석한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 5명의 근로자의 메틸마노산의 농도는 0.043~1.183 g/gCr 수준으로 측정되었다. 이것은 소변 중 메틸마노산의 기준인 1.5 g/gCr와 비교할 때 8.6%~78.9%의 수준인 것으로 나타났다.

2. 5명의 근로자의 마노산의 농도는 0.018~0.891 g/gCr 수준으로 나타났으며, 이것은 마노산의 노출기준인 2.5 g/gCr과 비교하여 0.72%~35.64% 정도인 것으로 나타났다.

3. 주로 직접 도장작업을 하는 외국인 근로자 3명은 소변 중 메틸마노산의 평균 농도가 각각 0.21, 0.09 및 0.12 g/gCr으로 주로 관리감독을 하는 한국인 근로자의 소변 중 메틸마노산 평균인 0.29 및 0.48 g/gCr보다 낮은 것으로 나타났다. 이것은 외국인 근로자의 경우 항상 방독마스크를 착용하고 작업하는 반면 한국인 근로자는 종종 마스크 착용을 하지 않은 상태에서 작업하기 때문인 것으로 추정된다.

4. 이러한 경향은 소변 중 마노산에서도 그대로 나타났다. 외국인 근로자 3명의 소변 중 마노산 평균 농도는 각각 0.18, 0.18 및 0.14 g/gCr인 반면 한국인 근로자의 마노산 농도는 0.15 및 0.39 g/gCr인 것으로 나타났다.

5. 소변 중 메틸마노산과 마노산 농도간에서는 상관관계가 나타나지 않았다. 이것은 다양한 종류의 페인트에 희석제 성분이 일정하지 않기 때문인 것으로 보인다.

6. 이 작업장의 최근 5년간 작업환경 측정결과와 특수건강진단 결과를 분석한 결과, 크실렌의 공기 중 노출농도는 낮을 경우에 약 7~8 ppm, 높은 경우에는 약 60~80 ppm 수준이었으며, 톨루엔의 공기 중 농도는 0.1~1 ppm 수준에서 높은 경우에도 약 5 ppm 수준이었다. 한편 2011년부터 2015년까지 특수건강진단 결과는 메틸마노산 농도가 0.27 ± 0.59 g/gCr였고, 마노산의 농

도는 0.29 ± 0.28 g/gCr였다. 특수건강진단결과의 소변 중 메틸마노산이나 마노산의 농도는 작업환경 측정결과인 공기 중 노출농도와 전혀 상관성이 없는 것으로 나타났다.



참 고 문 헌

1. 국내문헌

- 김청식 등. (2004). 크실렌 노출로 인한 요중 메틸마노산 배설에 미치는 유전자 다형성 연구. 『예방의학회지』, 37(4), 321-328.
- 박홍재, 김형준, 정성욱, 이병호. (2005). 작업장 특성에 따른 톨루엔 노출 근로자의 마노산 배설 특성. 『한국환경과학회지』, 14(2), 336-345.
- 배기택 등. (1991). 톨루엔 크실렌 및 벤젠폭로의 생화학적지표들에 관한 연구. 『대한산업의학회지』, 3(2), 165-176.
- 산업안전보건연구원. (2010). 『생물학적 노출평가 기준 및 분석방법 연구 I』. 안전보건공단.
- 산업안전보건연구원. (2012). 『근로자 건강진단 실무지침』. 안전보건공단.
- 이성수, 안규동, 이병국, 남택승. (1989). 톨루엔 사용 근로자의 폭로량과 요중 마노산 배설량. 『대한예방의학회지』, 22(4), 480-485.
- 이귀영. (2012). 『작업공정별 근로자의 톨루엔 노출정도와 뇨중 마노산의 상관성』. 충북대학교 산업대학원.
- 이채언, 신해림, 조병만, 문덕환, 손혜숙, 조규일, 김성천, 김용완. (1988). 톨루엔 폭로 근로자들의 요중 마노산 배설량. 『대한예방의학회지』, 21(2), 374-379.
- 장성훈. (1995). 톨루엔, 크실렌 폭로량과 생물학적 지표들과의 상관성 연구. 『대한산업의학회지』, 7(2), 295-305.
- 최경희, 장성훈, 김형수, 오원기, 고상백, 이건세, 박수경. (2006). 톨루엔 및 크실렌 노출 근로자에서 안식향산나트륨 섭취에 따른 요중 대사산물 농도의 시간적 변화. 『대한직업환경의학회지』, 18(3), 163-170.

- 조병만. (1990). 『Toluene, Xylene 폭로근로자의 요중마노산 및 메틸마노산 배설 농도에 관한 연구』 . 부산대학교 대학원.
- 황정호, 김주자, 이경재, 노재훈, 원종욱, 김치년, 이혜진. (2002). 톨루엔 노출 근로자의 생물학적 노출지표로서의 요중 마노산 , 톨루엔 및 오르토 - 크레졸 비교. 『한국산업보건학회지』 , 12(2), 79-87.
- 황천현, 이원진, 장성훈, 김형아. (2000). 톨루엔 폭로근로자의 혈장중 마노산 과 공기중 톨루엔과의 상관관계. 『예방의학회지』 , 33(1), 45-50.



2. 국외문헌

- Anamai Thetkathuek, Wanlop Jaidee, Sastri Saowakhontha, Wiwat Ekburanawat. (2015). Neuropsychological Symptoms among Workers Exposed to Toluene and Xylene in Two Paint Manufacturing Factories in Eastern Thailand. *Journal Advances in Preventive Medicine*, 10(1155), 1–10.
- Carrisson A. (1982). Exposure to toluene uptake distribution and elimination in man. *Scad J Work Environ Health*, 8, 43–55.
- Crispin H Pierce, Yili Chen, Russell L Dills, David A Kalman, Michael S Morgan. (2002). Toluene metabolites as biological indicators of exposure. *Journal Toxicology Letters*, 129 , 65–76.
- Masana Ogata, Hiromi Michitsuji, Yukio Fujiki. (1999). Estimating amounts of toluene inhaled by workers with protective mask using biological indicators of toluene. *Journal Toxicology Letters*, 108, 233–239.
- Ogata M. (1985). Indices of biological monitoring with special reference to urinalysis for metabolites of organic solvents. *Jap J Indus Health*, 27, 229–41.
- Somsiri Decharat. (2014). Hippuric Acid Levels in Paint Workers at Steel Furniture Manufacturers in Thailand. *Journal Safety and Health at Work*, 5(4), 227–233.
- Takeshi Saito, Takahiko Kusakabe, Sanae Takeichi. (2003). Hippuric acid and methyl hippuric acid in rat hair: possible monitoring of xylene and toluene exposure. *Journal Forensic Science International*, 133, 146–151.

ABSTRACT

A Study on Daily Variation of Biological Exposure Indices of Organic Solvent Exposure of Painting Workers in a Shipyards

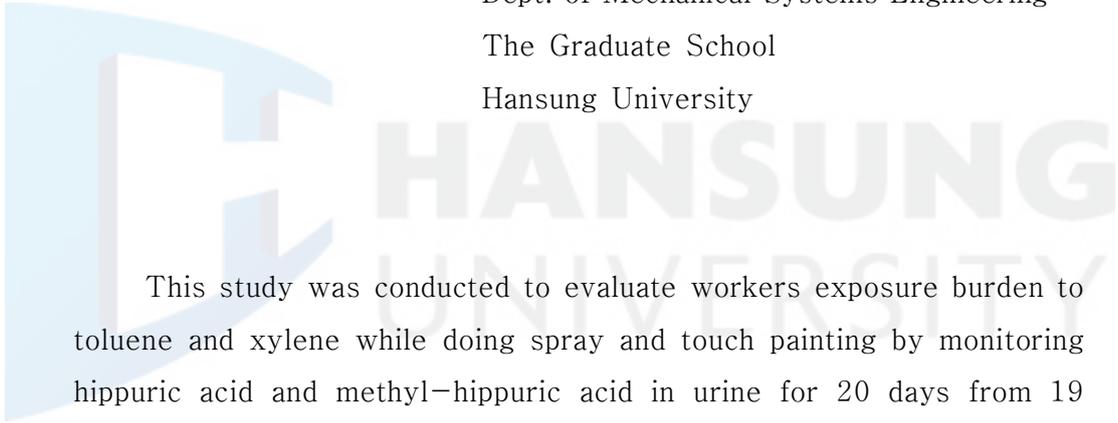
Lee, YunKung

Major in Industrial Hygiene Engineering

Dept. of Mechanical Systems Engineering

The Graduate School

Hansung University



This study was conducted to evaluate workers exposure burden to toluene and xylene while doing spray and touch painting by monitoring hippuric acid and methyl-hippuric acid in urine for 20 days from 19 October to 13 November 2015 in a shipyard. The results were as shown in the follows.

1. Methyl hippuric acid levels in urine for 5 painting workers were 0.043~1.183 g/gCr. There levels ranged from 8.6% to 78.9% of reference value of 1.5 g/gCr.

2. Hippuric acid levels in urine for 5 painting workers were 0.018~0.891 g/gCr. There levels ranged from 0.72% to 35.64% of reference value of 2.5 g/gCr.

3. Methyl hippuric acid levels in urine for 3 foreign workers were

0.21, 0.09 and 0.12 g/gCr respectively. These methyl hippuric acid levels were lower than Korean workers levels of 0.29 및 0.48 g/gCr. In general, it was expected that the levels of foreign workers were higher than the Korean workers since foreign workers were doing more directly painting jobs than Korean workers did. However, actual level were shown lower in foreign workers. It was presumed that absorbed dose of foreign worker were lower than Korean workers because they always worn respirators.

4. It was found that there is no relationship between methyl hippuric acid and hippuric acid in urine.

5. Annual workplace monitoring data from 2011 to 2015 shows that the airborne xylene level were 7–8 ppm to 60–80 ppm and airborne toluene concentration were 0.1–1 ppm and 5 ppm levels. However, Annual medication examination data from 2011–2015 show that methyl hippuric acid in urine was 0.27 ± 0.59 g/gCr and hippuric acid in urine was 0.29 ± 0.28 g/gCr. Therefore, medication examination results and workplace monitoring data were completely mismatch.

【Keywords】 methyl hippuric acid, hippuric acid, xylene, toluene, painting workers.