

석사학위논문

트리클로로에틸렌 세척공정 작업자의
소변 중 총삼염화물 및 삼염화에탄올
농도의 일간 변이에 관한 연구

2017년

한성대학교 대학원
기계시스템공학과
산업위생공학전공
김 준 규

석사학위논문
지도교수 박두용

트리클로로에틸렌 세척공정 작업자의
소변 중 총삼염화물 및 삼염화에탄올
농도의 일간 변이에 관한 연구

A Study on Characteristics of Total Trichloro compounds
and Trichloroethanol in Urine for a Worker exposed to
Trichloroethylene in a Degreasing Process

2016년 12월 일

한성대학교 대학원
기계시스템공학과
산업위생공학전공
김 준 규

석사학위논문

지도교수 박두용

트리클로로에틸렌 세척공정 작업자의
소변 중 총삼염화물 및 삼염화에탄올
농도의 일간 변이에 관한 연구

A Study on Characteristics of Total Trichloro compounds
and Trichloroethanol in Urine for a Worker exposed to
Trichloroethylene in a Degreasing Process

위 논문을 공학 석사학위 논문으로 제출함

2016년 12월 일

한성대학교 대학원

기계시스템공학과

산업위생공학전공

김 준 규

김 준 규의 공학 석사학위 논문을 인준함

2016년 12월 일

심사위원장 김상현 (인) 

심사위원 강상욱 (인) 

심사위원 박두용 (인) 

국 문 초 록

트리클로로에틸렌 세척공정 작업자의 소변 중 총삼염화물 및 삼염화에탄을 농도의 일간변이에 관한 연구

한성대학교 대학원
기계시스템공학과
산업위생공학전공
김 준 규

인천지역에 위치한 자동차부품 생산 사업장에서 TCE 자동세척공정에 종사하는 2명의 작업자를 대상으로 2016년 8월 9일부터 2016년 10월 9일까지 매일 소변시료를 채취하여 TCE의 대사산물인 삼염화초산, 삼염화에탄을 그리고 이를 합한 총 삼염화물의 농도를 분석하였다.

공정은 자동세척기에 의한 트리클로로에틸렌(Trichloroethylene, TCE) 탈지공정이었고, 작업자는 2명이었다. 근무시간은 수요일을 제외하고는 월-금까지 08:00~20:40(수 08:00~18:00)이었고 점심(12:20~13:00), 저녁(18:10~18:40) 오전, 오후 휴식시간(10분씩)을 제외하면 실제 작업시간은 약 11시간이었다. 작업시간이나 근무시간은 물량이나 회사사정에 따라 약간의 변동이 있었으나 대개는 이 범위를 벗어나지 않았다. 소변채취 시간은 오후 5~6시였고 2016년 9월 26일부터 10월 9일까지 14일 동안은 1일 오전 8~9시와 오후 5~6시 2회에 걸쳐 소변시료를 채취하였다.

방독마스크를 착용하지 않은 8월 9일부터 10월 3일까지 총 37일 및 38일간 두 작업자의 소변 중 삼염화초산 농도는 각각 46.0 ± 21.6 mg/g creatinine 및 20.8 ± 12.4 mg/g creatinine, 삼염화에탄올은 80.0 ± 46.7 mg/g creatinine 및 16.2 ± 11.0 mg/g creatinine, 총삼염화물 농도는 126.0 ± 58.6 mg/g creatinine 및 36.9 ± 17.7 mg/g creatinine로 나타났다.

총삼염화물이 특수건강진단 기준인 300 mg/g creatinine을 초과하는 값은 1개였다. 이 기준은 주말시료 기준이므로 6주 측정 중 1주가 초과된 것으로 볼 수 있다. 따라서 초과율은 약 1/6 (16.7%)이었다. 미국산업위생전문가협회(ACGIH)의 총삼염화물 생물학적 노출기준(BEI)와 비교할 때 한 명은 100% 초과했고, 다른 한 명은 50% 초과하였다.

소변 중 삼염화초산의 농도는 월요일에서 주말에 이를 때까지 지속적으로 증가하는 것으로 나타났다. 그러나 요일에 상관없이 소변 중 대사산물의 농도가 높게 나타나는 경우도 많았다. 이것은 작업량, 제품모양 및 특성, 작업방법 등에 의해 시간적으로 공기 중 TCE 농도가 심하게 변하기 때문인 것으로 보인다. 이러한 변동은 반감기가 짧은 삼염화에탄올에서 크게 나타났다. 방독마스크를 착용한 경우, 마스크를 착용하지 않았을 때보다 소변 중 대사산물의 농도가 확연히 떨어지는 것으로 나타났다.

【주요어】 트리클로로에틸렌, TCE, 삼염화초산, 삼염화에탄올, 총삼염화물, 세척작업, 생물학적 측정, Trichloroacetic acid, Trichloroethanol

목 차

제 1 장 서 론	1
제 1 절 연구배경 및 목적	1
제 2 장 연구대상 및 방법	3
제 1 절 연구대상	3
제 2 절 소변시료 채취시점 및 기간	4
제 3 절 소변시료의 분석	4
제 4 절 분석방법	5
1) 분석원리	5
2) 표준용액 제조	5
3) 시료 및 표준용액 전처리	5
4) 기기 조건 및 분석	6
5) 계 산	6
제 3 장 연구 결과	7
제 1 절 소변 중 삼염화초산, 삼염화에틸렌 및 총삼염화물 농도	7
1) 소변 중 총삼염화물 농도	8
2) 소변 중 삼염화초산 농도	9
3) 소변 중 삼염화에탄올 농도	9
제 2 절 소변 중 삼염화초산, 총삼염화물의 농도 일간변이	11
1) 소변 중 삼염화초산 농도의 일간변이	11

2) 소변 중 작업자1,2의 총삼염화물 농도 일간변이	11
제 3 절 소변 대사물질의 요일별 변화	13
1) 소변 중 삼염화초산의 요일별 변화	13
2) 요일별 삼염화에탄올 평균농도 변화	13
3) 요일별 총삼염화물 평균농도 변화	13
제 4 절 TCE의 소변 중 대사산물 노출기준	16
1) 국내기준	16
2) ACGIH-BEI	16
3) ACGIH 기준으로 보정 전 측정데이터 비교	18
제 5 절 하루 중 오전과 오후의 소변 중 대사산물 농도차이	19
1) 삼염화초산 평균농도 변화	19
2) 삼염화에탄올 평균농도 변화	20
3) 총삼염화물의 평균 농도 변화	20
제 6 절 방독마스크 착용 전후의 소변 중 대사산물 농도 차이	26
1) 방독마스크 착용 전후의 삼염화초산 농도 차이	26
2) 방독마스크 착용 전후의 삼염화에탄올 농도 차이	29
3) 방독마스크 착용 전후의 총삼염화물 농도 차이	29
제 4 장 결 론	31
참 고 문 헌	34
ABSTRACT	37

표 목 차

〈표 1〉 조사대상 사업장 개요	3
〈표 2〉 작업자 소변 중 삼염화초산, 삼염화에틸렌 및 총삼염화물 농도	9
〈표 3〉 우리나라 특수건강진단 판정기준	16
〈표 4〉 ACGIH의 BEIs변화 추이	17
〈표 5〉 작업자 소변 중 삼염화초산, 삼염화에틸렌 및 총삼염화물 농도 ..	22
〈표 6〉 방독마스크 착용 전후 소변 중 대사산물의 농도	27
〈표 7〉 방독마스크 착용 전후 소변 중 대사산물의 평균 농도변화	28

그림 목 차

[그림 1] 소변 중 삼염화초산의 일간변이	12
[그림 2] 소변 중 총삼염화물의 일간변이	12
[그림 3] 요일별 삼염화초산 평균농도 변화	14
[그림 4] 요일별 삼염화에탄올 평균농도 변화	15
[그림 5] 요일별 총삼염화물 평균농도 변화	15
[그림 6] 작업자 1의 소변 중 삼염화초산 농도	18
[그림 7] 작업자 2의 소변 중 삼염화초산 농도	19
[그림 8] 작업자 1의 작업 전후 소변 중 삼염화초산 농도	23
[그림 9] 작업자 2의 작업 전후 소변 중 삼염화초산 농도	23
[그림 10] 작업자 1의 작업 전후 소변 중 삼염화에탄올 농도	24
[그림 11] 작업자 2의 작업 전후 소변 중 삼염화에탄올 농도	24
[그림 12] 작업자 1의 작업 전후 소변 중 총삼염화물 농도	25
[그림 13] 작업자 2의 작업 전후 소변 중 총삼염화물 농도	25
[그림 14] 방독마스크 착용 전후 소변 중 삼염화초산 농도변화	28
[그림 15] 방독마스크 착용 전후 소변 중 삼염화에탄올 농도변화	30
[그림 16] 방독마스크 착용 전후 소변 중 총삼염화물 농도변화	30

제 1 장 서 론

제 1 절 연구배경 및 목적

우리나라에서 50인 미만 사업체 수는 2014년도 기준으로 약 38만 6천 개소(전체 제조업체 수의 97.3%)이고, 근로자 수는 221만3천명(전체 근로자 수의 55.9%)이다.¹⁾ 최근 협력업체나 외주화 경향을 볼 때 앞으로 소규모 사업장은 더욱 증가할 것으로 보인다.

소규모사업장의 가장 기본적인 특성은 다품종 소량생산이라고 할 수 있다. 원청이나 주문자의 요구에 따라 생산 품목은 물론 생산량도 변화가 매우 크다. 심지어는 하루에도 몇 십 가지의 제품을 생산하기도 한다. 제품에 따라서 작업조건이 달라지므로 작업환경은 시시각각으로 달라진다. 따라서 상반기와 하반기로 나누어 1년에 두 번 작업환경을 측정하는 현재의 제도로는 유해물질에 노출되는 특성을 정확하게 파악하기 힘들다.

기본적으로 작업자의 노출위험특성은 작업환경 측정이나 평가를 통해 이루어져야 하지만 작업환경측정 결과만으로는 실제 작업자가 얼마나 노출되었는지를 직접 평가할 수는 없다. 작업자가 호흡보호구를 착용하였거나 화학물질이 피부 접촉을 통해 흡수된 경우 작업자에게 실제 노출 또는 흡수된 양은 공기 중 유해물질의 농도보다 높거나 낮을 수 있기 때문이다.

이러한 문제점을 보완하기 위한 수단으로 생체시료 중 화학물질이나 그 대사산물의 농도를 측정하는 생물학적 측정 방법이 제시되어 왔다. 생물학적 노출 측정은 기존 작업환경측정 문제점을 보완하는데 유용한 방법이 될 것으로 기대를 받아왔다. 왜냐하면 근로자의 호흡위치에서 공기 중 농도를 측정하는 작업환경측정은 작업자에게 노출되는 정도를 평가 할 수 있는 장점은 있지만, 보호구 착용이나 피부접촉에 의한 흡수 등에 의해 공기 중 농도와 실제 근로자의 흡수량 간에는 차이가 있을 수 있기 때문이다. 생물학적 노출측정은 체내로 흡수된 유해물질 또는 대사산물을 측정함으로써 실제 노출량을 파악할

1) 김수근. (2016). “소규모 제조업의 산업보건 전망” 『월간산업보건』, 11(343): 2-3.

수 있다.

그러나 생물학적 지표는 작업자의 신체특성, 나이, 국적 성별, 건강상태, 식습관 등 개인적 요인에 의해 변이가 매우 크기 때문에 작업장에서 공기 중 노출농도와 상관관계가 낮다는 문제점이 있어서 그 동안 산업보건 분야에서 노출평가에 전적으로 활용되지는 못하였다.

트리클로로에틸렌(Trichloroethylene, TCE, 이하 ‘TCE’라 함)은 매우 광범위하게 사용되는 유기용제로 다양한 사업장에서 많은 근로자에게 노출빈도가 높을 뿐만 아니라 노출농도도 높다.²⁾ TCE는 건강에 미치는 악영향도 매우 크다. 최근에는 발암성이 확인되어 고용노동부에서도 ‘16년 8월 22일, 화학물질 및 물리적인자의 노출기준에 TCE의 발암성 분류를 1B에서 1A로 강화한 바 있다. 또한 노출기준도 8시간평균과 단시간 노출기준을 각각 50 ppm과 200 ppm에서 10 ppm과 25 ppm으로 강화하였다.

본 연구에서는 금속제품 등의 탈지공정(degreasing process)의 세척제로 가장 널리 사용되는 TCE에 노출되는 경우, 소변으로 배출되는 총삼염화물과 삼염화에탄올 농도를 추적 조사하여 그 특성을 파악함으로써 향후 TCE 노출 근로자의 노출특성을 파악하고 이를 통해 TCE 근로자의 건강을 보호하는데 기초자료를 제공하기 위해 수행되었다.

2) 임성국, 최아름. (2014). “허용기준 대상물질 13종 노출 실태 조사 연구
트리클로로에틸렌” 『월간산업보건』, 6(314): 27-33.

제 2 장 연구대상 및 방법

제 1 절 연구대상

본 연구는 인천지역에 위치한 자동차 부품을 주로 생산하는 사업장에서 TCE 세척작업에 종사하는 작업자 2명을 대상으로 소변 중 TCE 산물로 알려진 총삼염화물과 삼염화에탄올을 연구대상으로 하였다.

대상 사업장은 자동차부품(주요생산품), 전자부품 등 총 200개 이상의 여러 가지 제품을 생산하는 소규모 사업장으로 총 근로자는 32명이었다. 세척작업은 금속제품에 묻어 있는 기름찌꺼기를 제거하기 위한 탈지작업(degreesing)으로 세척작업은 2명이 담당하고 있었다. 세척제는 TCE를 사용하고 있었다. 세척기는 자동세척기였으며, 작업자 1명은 자동세척기에 세척할 제품을 넣고 다른 1명은 세척이 끝난 후 나오는 제품을 받아서 적재장소로 옮기거나 건조가 될 된 제품은 압축공기를 불어넣어 건조시키는 작업을 하고 있었다. 세척작업은 매일 8시간 이상 이루어졌다. 세척하는 제품은 10가지 정도로 다양했고 제품마다 건조 상태에 차이가 있었다.

사업장 개요는 <표 1>과 같다.

<표 1> 조사대상 사업장 개요

항목	특성
업종	자동차 부품 제조업
주요생산품	자동차부품, 전자부품
총 근로자 수	32명
세척제	Trichloroethylene
세척작업자 수	2명
세척작업자 작업시간	월화목금 08:00-20:40 수요일 08:00-18:00

제 2 절 소변시료 채취시점 및 기간

소변채취 대상자는 TCE 자동세척기 작업자 2명이었다. 한명(작업자 1, 61세)은 세척기에서 세척이 끝난 후 자동세척기에서 나오는 제품을 받아 적재장소나 건조대로 옮기는 작업자였으며, 다른 한명(작업자 2)은 세척기투입구에서 제품을 투입하는 작업자였다.

작업자들의 작업시간은 물량에 따라 일부 변동이 있기는 하지만 통상적으로 수요일을 제외한 작업시간은 오전 8시에 시작하여 오후 8시 40분까지 약 13시간이었다. 수요일은 가정의 날로 특별한 일이 없으면 보통 6시에 일을 마치고 퇴근하고 있었으므로 근무시간은 오전 8시에서 오후 6시까지였다.

기간은 2016년 8월 29일에서 9월 23일까지 30일간과 9월 26일부터 10월 9일까지 14일 동안으로 총 44일간의 소변을 채취하였다.

소변채취시간은 17시에서 18시 사이였다. 따라서 소변 채취 이후에도 약 2-3시간 정도 더 작업을 하고 있었다. 다만 9월 26일에서 10월 9일까지는 오전(8~9시 사이)과 오후(17~18시 사이) 2회 채취하였다.

제 3 절 소변시료의 분석

소변시료는 채취 직후 사업장에 비치한 냉장고에 보관토록 한 다음, 매일 오후 작업종료 이후 수거하였다. 수거된 소변시료는 실험실 냉동실에 보관하였으며, 7일에서 10일치를 모아 한꺼번에 분석하였다.

분석한 소변 중 대사산물은 총삼염화물(Total Trichloro Compounds)과 삼염화에탄올(Trichloroethanol)이었다.

제 4 절 분석방법

1) 분석원리

삼염화초산은 휘발성이 없으므로 휘발성을 부여하기 위해 메틸기를 첨가하여 메틸 유도체화 시켜 분석한다. 삼염화에탄올은 유리형 뿐 아니라 글루크론산 포함체로도 배설되므로 산으로 가수분해하여 총삼염화에탄올의 형태로 분석한다. 삼염화초산 또는 총삼염화에탄올의 농도는 트리클로로에틸렌의 노출지표로 이용한다.

2) 표준용액 제조

- ㉠ 삼염화에탄올 100 mg (65 μ l), 삼염화초산 100 mg을 50 mL 용량플라스크에 옮기고 탈이온수로 표선을 채워 각각 약 2000 mg/L, 2000 mg/L의 표준원액을 만든다.
- ㉡ ㉠의 표준원액을 0.01, 0.05, 0.1, 0.25, 0.5, 1, 2 mL를 취하여 10 mL 용량플라스크에 옮기고 탈이온수로 표선을 채워 2.0, 10.0, 20.0, 50.0, 100.0, 200.0, 400.0 mg/L 수준의 검량선용 표준용액을 만든다.

3) 시료 및 표준용액 전처리

- ㉢ 표준용액 및 시료를 각각 0.5 mL씩 시험관에 취한다.
- ㉣ 메탄올 0.25 mL, 황산 0.5 mL을 각각 가한 후 마개를 닫고 섞어준다.
- ㉤ 100°C 항온조에서 15분간 가수분해한 후 상온에서 식힌다.
- ㉥ 추출용매인 노말헥산 250 mL에 오르소-디클로로벤젠 0.05 mL을 첨가한 후 이를 각 시험관에 2 mL씩 넣는다.
- ㉦ 1분간 진탕기 (vortex mixer)에서 잘 섞은 후 원심분리 (2000 rpm, 3분)하여 상층액 (헥산층)을 취하여 바이알에 옮겨 GC에 주입한다.

4) 기기 조건 및 분석

- ㉓ 기기명 Gas Chromatography Agilent 6890plus ECD(USA)
- ㉔ 분리관: 컬럼 DB-WAX 30m x 0.32mm ID x 0.15 μ m film thickness
- ㉕ 가스: H₂, N₂
- ㉖ 온도: 주입구: 250°C
분리관 조건: 70°C(1분) - (20°C/분) - 220°C(3분)
검출기(ECD): 250°C
- ㉗ 시료주입비: 50:1
- ㉘ 유량: 1 mL/min
- ㉙ 주입량: 1 μ l

5) 계 산

검량선용 표준용액의 농도를 가로(x)축으로 하고, 피크 높이를 세로(y)축으로 한 후 내부표준물검량법(Intenal Standard Method)으로 농도(mg)를 구한다.

소변은 물의 섭취량에 따라 농축 또는 희석될 수 있으므로 크레아티닌으로 보정한다.

$$\text{크레아티닌보정} = \frac{D_s \times 100}{D_{cr}}$$

D_s : 검량선에서 얻어진 검출량(mg)

D_{cr} : 크레아티닌(mg/dl)

제 3 장 연구 결과

제 1 절 소변 중 삼염화초산, 삼염화에틸렌 및 총삼염화물 농도

2016년 8월 9일부터 10월 3일까지 TCE 세척공정에서 두 명의 작업자(작업자 1 및 작업자 2)를 대상으로 소변 중 삼염화초산, 삼염화에탄올 및 총삼염화물의 농도를 측정한 결과는 <표 2>에서 보는 바와 같다.

작업자 1의 크레아티닌 1 g당 삼염화초산이 19~105 mg/g creatinine으로 나타났다. 총 37일 측정한 시료의 평균은 46 mg/g creatinine 표준편차는 21.6 mg/g creatinine으로 나타났다. 삼염화에탄올은 80 ± 46.7 mg/g creatinine으로 나타났으며, 총삼염화물은 126 ± 58.6 mg/g creatinine으로 나타났다.

작업자 2의 크레아티닌 1 g당 삼염화초산이 0~56 mg/g creatinine으로 나타났다. 총 38일 측정한 시료의 평균은 20.8 mg/g creatinine 표준편차는 12.4 mg/g creatinine으로 나타났다. 삼염화에탄올은 16.2 ± 11.0 mg/g creatinine으로 나타났으며, 총삼염화물은 36.9 ± 17.7 mg/g creatinine으로 나타났다.

작업자 1은 세척 후 제품을 꺼내 적재장소로 옮겨 적재하거나 건조가 덜 된 제품을 압축공기를 불어 건조시키는 작업을 하고 있었고, 작업자 2는 건조시킬 제품을 자동세척기에 넣어주는 작업을 하고 있었다. 따라서 작업자 1이 작업자 2보다 TCE 노출농도가 훨씬 높기 때문에 소변 중 대사산물의 농도도 작업자 1이 높게 나타난 것으로 보인다.

체내에 흡수된 TCE는 간에서 cytochrome P-450에 의해 삼염화초산과 삼염화에탄올 등으로 변환된 후 소변으로 배출된다. 따라서 TCE의 생물학적 노출측정에 사용되는 대표적인 지표는 총삼염화물 이다. 우리나라에서는 TCE 노출 작업자에 대한 특수건강진단의 소변 중 대사산물 지표는 총삼염화물과 삼염화초산을 제시하고 있는데 각각의 기준은 주말에 채취한 시료를 기준으로 300 mg/g creatinine과 100 mg/g creatinine이다.

한편 미국산업위생전문가협회(American Conference of Governmental

Industrial Hygienists, ACGIH, 이하 'ACGIH라 함)에서는 TCE에 대한 생물학적 노출지수(Biological Exposure Indices, BEI)로 소변 중에는 삼염화초산(Trichloroacetic acid)을 제시하고 있으며 그 기준은 주 후반(End of shift at end of workweek) 채취시료를 기준으로 15 mg/L를 제시하고 있다.

Monster, Boersma등에 의하면 TCE 50 ppm과 380 ppm 사이에 노출된 경우, 흡수된 TCE의 약 58%가 소변 중 대사산물로 배출된다고 한다(Monster, Boersma et al. 1976; Monster, Boersma et al. 1979).

공기 중 TCE에 노출된 후 소변으로 배출되는데 걸리는 시간은 삼염화에탄올이 삼염화초산 보다 짧은 것으로 알려져 있다. 소변 중 삼염화초산은 TCE에 노출되면 서서히 증가하다 노출이 중단되더라도 3~4일 이후에 최고치에 도달했다가 서서히 감소한다고 한다. 반감기가 길기 때문이다. 삼염화초산의 반감기는 약 50~100시간으로 알려져 있다. 소변 중 삼염화에탄올은 TCE 노출 후 약 3시간 만에 최고치에 도달하며, 반감기는 12~26시간이라고 한다. 한편 Sato 및 Monster 등은 삼염화에탄올의 생물학적 반감기가 약 10시간이며, 삼염화초산의 생물학적 반감기는 약 52시간이라고 한 바 있다(Sato, Nakajima et al. 1977; Monster, Boersma et al. 1979).

이러한 연구결과로 볼 때 일일 변화량은 소변 중 삼염화에탄올이 더 잘 반영할 것으로 보이며, 주중 누적된 노출량은 삼염화초산이 더 잘 반영할 것으로 보인다.

1) 소변 중 총삼염화물 농도

총삼염화물은 삼염화초산과 삼염화에탄올을 합한 것이다. 작업자 1과 2의 소변 중 총삼염화물 농도는 9~326 mg/g creatinine이었다. 특수건강검진 판정 기준농도인 300 mg/g creatinine과 비교해보면 3~108%의 수준이다.

작업자 1의 소변 중 총삼염화물 농도 범위는 40~326 mg/g creatinine으로 나타났으며 평균은 126 mg/g creatinine이고 표준편차는 58.6의 편차를 나타냈다. 작업자 1에게서 특수건강검진 판정 기준농도인 300 mg/g creatinine을 초과하는 시료가 1개 나타났다. 이것은 총 6주의 측정 중에서 1주가 노출기

준 초과한 것으로 나타난 것이다.

작업자 2의 소변 중 총삼염화물 농도는 9~82 mg/g creatinine으로 나타났다. 평균은 36.9 mg/g creatinine이었고 표준편차는 17.7 mg/g creatinine이었다.

소변 중 총삼염화물의 농도는 자동세척기에서 세척 후 제품을 꺼내어 적재하거나 건조작업을 하는 작업자 1이 작업자 2보다 약 3배이상 높았다.

2) 소변 중 삼염화초산 농도

작업자 1의 소변 중 삼염화초산의 농도는 19~105 mg/g creatinine으로 나타났다. 평균은 46 mg/g creatinine이었고, 표준편차는 21.6 mg/g creatinine이었다. 작업자 2는 0~56 mg/g creatinine로 나타났으며, 평균은 20.8 mg/g creatinine이었고, 표준편차는 12.4 mg/g creatinine으로 나타났다. 작업자 1이 작업자 2보다 약 2배정도 높은 것으로 나타났다.

3) 소변 중 삼염화에탄올 농도

작업자 1의 소변 중 삼염화에탄올의 농도는 4~239 mg/g creatinine으로 나타났다. 평균은 80 mg/g creatinine이었고, 표준편차는 46.7 mg/g creatinine이었다. 작업자 2는 1~43 mg/g creatinine로 나타났으며, 평균은 16.2 mg/g creatinine이었고, 표준편차는 11.0 mg/g creatinine으로 나타났다. 작업자 1이 작업자 2보다 약 5배정도 높은 것으로 나타났다.

〈표 2〉 작업자 소변 중 삼염화초산, 삼염화에틸렌 및 총삼염화물 농도(mg/g creatinine)

NO	채취날짜	작업자 1			작업자 2			특이작업
		삼염화초산	삼염화에탄올	총삼염화물	삼염화초산	삼염화에탄올	총삼염화물	
1	8/9(화)	42	114	156	29	28	58	2차건조
2	8/10(수)	49	108	156	25	39	64	청소
3	8/11(목)	70	94	164	40	27	67	
4	8/12(금)	55	96	151	41	15	56	

〈표 2〉 계속

NO	채취날짜	작업자 1			작업자 2			특이작업
		삼염화 초산	삼염화 에탄올	총삼 염화물	삼염화 초산	삼염화 에탄올	총삼 염화물	
5	8/16(화)	23	37	60	11	11	21	
6	8/17(수)	28	69	97	11	6	18	
7	8/18(목)	53	93	145	9	2	11	
8	8/19(금)	-	-	-	13	27	40	청소
9	8/22(월)	23	21	44	19	12	31	
10	8/23(화)	49	83	132	23	4	27	2차건조
11	8/24(수)	51	110	161	25	16	41	2차건조
12	8/25(목)	40	103	143	26	16	42	청소
13	8/26(금)	59	172	231	38	17	54	2차건조
14	8/29(월)	38	28	66	23	17	40	2차건조
15	8/30(화)	57	45	102	22	14	36	2차건조
16	8/31(수)	105	81	186	40	42	82	2차건조
17	9/1(목)	87	239	326	45	15	59	청소
18	9/2(금)	105	95	200	56	18	74	2차건조
19	9/5(월)	54	103	156	25	17	42	2차건조
20	9/6(화)	53	32	85	21	3	24	2차건조
21	9/7(수)	62	60	122	20	5	25	
22	9/8(목)	70	75	145	24	7	31	
23	9/9(금)	61	115	177	24	19	43	
24	9/12(월)	25	28	53	8	25	33	
25	9/13(화)	52	41	93	15	16	31	2차건조
26	9/19(월)	23	43	66	4	6	9	2차건조
27	9/20(화)	28	63	91	6	6	11	
28	9/21(수)	36	118	154	0	37	37	청소
29	9/22(목)	35	97	132	10	11	20	
30	9/23(금)	26	112	137	12	22	34	
31	9/26(월)	19	83	102	4	15	18	
32	9/27(화)	24	36	60	10	20	30	
33	9/28(수)	38	154	192	13	43	55	
34	9/29(목)	24	73	97	14	15	29	
35	9/30(금)	38	50	89	27	12	38	
36	10/01(토)	20	68	89	14	11	25	
37	10/02(일)	47	17	64	23	1	24	
38	10/03(월)	36	4	40	22	1	23	
N		37	37	37	38	38	38	
평균		46.0	80.0	126.0	20.8	16.2	36.9	
표준편차		21.6	46.7	58.6	12.4	11.0	17.7	

제 2 절 소변 중 삼염화초산, 총삼염화물의 일간변이

1) 소변 중 삼염화초산의 일간변이

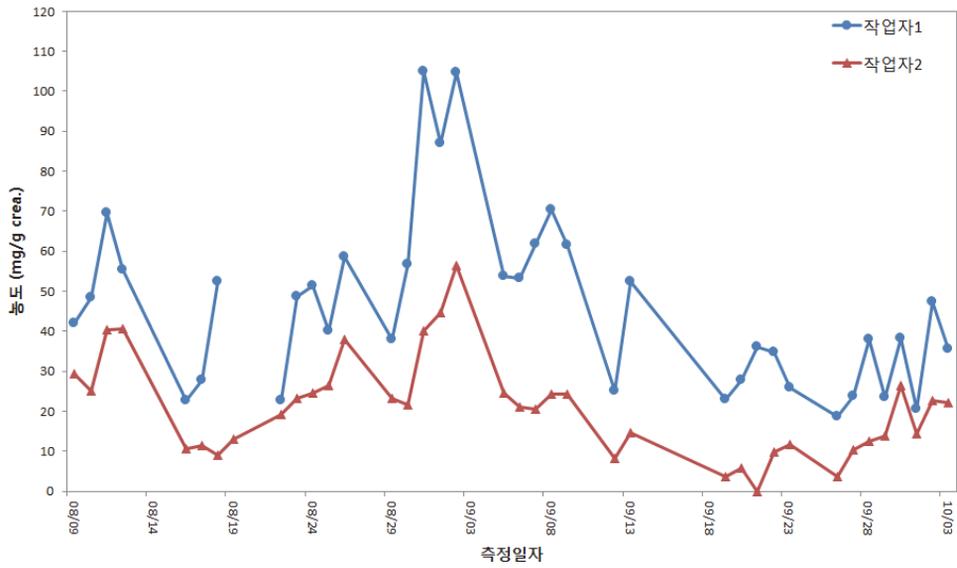
8월 9일부터 10월 3일까지 작업자 1과 작업자 2의 소변 중 삼염화초산의 농도는 <표 2> 및 [그림 1]에서 보는 바와 같다. 두 작업자의 소변 중 삼염화초산 농도는 일정하게 작업자 1이 높게 나타났으며, 증감의 유형은 비슷하게 나타났다. 작업자 1이 작업자 2보다 높게 나타난 것은 작업자 1의 공기 중 TCE 노출농도가 높기 때문인 것으로 보인다.

삼염화초산의 반감기가 길기 때문에 소변 중 삼염화초산의 농도는 전반적으로 주중 후반인 목요일이나 금요일에 높게 나타날 것으로 예측되었지만 실제 농도는 그러한 경향을 보이기는 했지만 반드시 그렇지는 않았다. 이것은 아마도 작업량이나 작업조건에 따라 매일매일 노출되는 TCE 농도가 일정하지 않기 때문인 것으로 보인다.

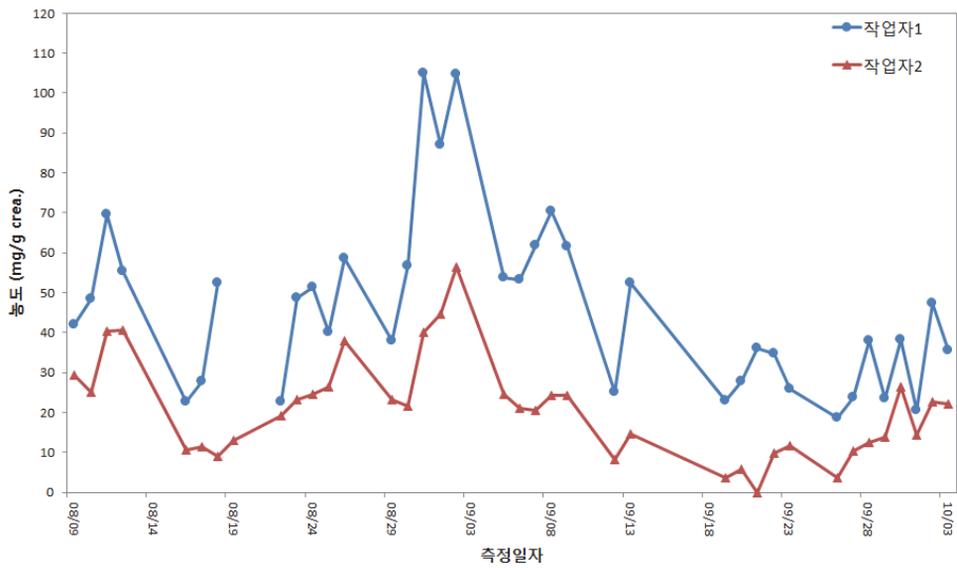
2) 소변 중 총삼염화물 농도 일간변이

소변 중 총삼염화물 농도의 일간변이는 <표 2> 및 [그림 2]에서 보는 바와 같다. 소변 중 총삼염화물 농도변이도 작업자 1에게서 높게 나타났으며, 그 차이가 삼염화초산보다 더 큰 것으로 나타났다. 농도의 증감은 작업자간 비슷한 패턴을 보이는 것으로 나타났다.

다만 작업자 1의 변화폭은 삼염화초산 보다 더욱 심하게 나타났다. 이것은 상대적으로 반감기가 짧은 삼염화에탄올의 영향 때문인 것으로 보인다.



[그림 1] 소변 중 삼염화초산의 일간변이.



[그림 2] 소변 중 총삼염화물의 일간변이.

제 3 절 소변 대사물질의 요일별 변화

1) 소변 중 삼염화초산의 요일별 변화

청소 작업등 특별한 상황을 제외하고 일반적인 작업특성일자를 모아서 작업자에게 미치는 요일별 삼염화초산의 평균농도의 변화를 살펴보면 [그림 3]과 같다.

작업자 1 과 작업자 2 모두 작업자에 노출된 농도차이는 있었지만 월요일부터 금요일까지 순차적으로 오르는 경향을 나타내고 있다.

2) 요일별 삼염화에탄올 평균농도 변화

작업자 1과 작업자 2의 삼염화에탄올의 요일별 평균 농도를 살펴보면 [그림 4]와 같다.

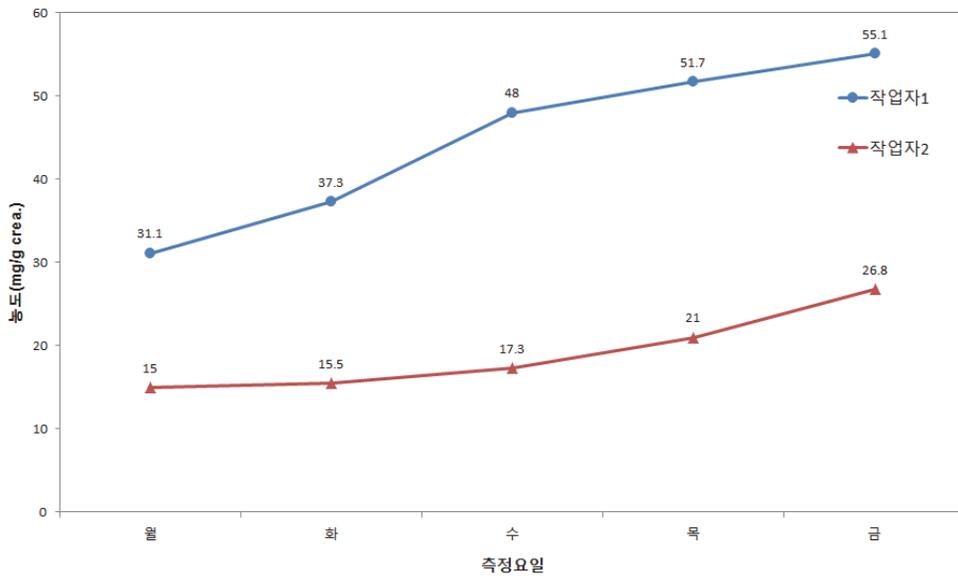
작업자 1은 월요일에 44.2 mg/g creatinine에서 금요일에 104.5 mg/g creatinine로 계속 값이 증가하는 양상을 보이고 있다.

작업자 2는 월요일에 13.2 mg/g creatinine 화요일에는 11.4 mg/g creatinine 수요일에는 23.5 mg/g creatinine 목요일에는 11.6 mg/g creatinine 으로 증감이 반복되는 양상을 보였다. 일반적으로 삼염화에탄올의 반감기는 12~26 시간으로 짧기 때문에 당일 또는 전날의 TCE 노출농도가 바로 영향을 미쳤기 때문인 것으로 보인다. 따라서 삼염화에탄올은 주중 후반에 시료를 채취하는 것으로 주간의 누적된 노출을 평가하기 어렵다는 것이 나타났다.

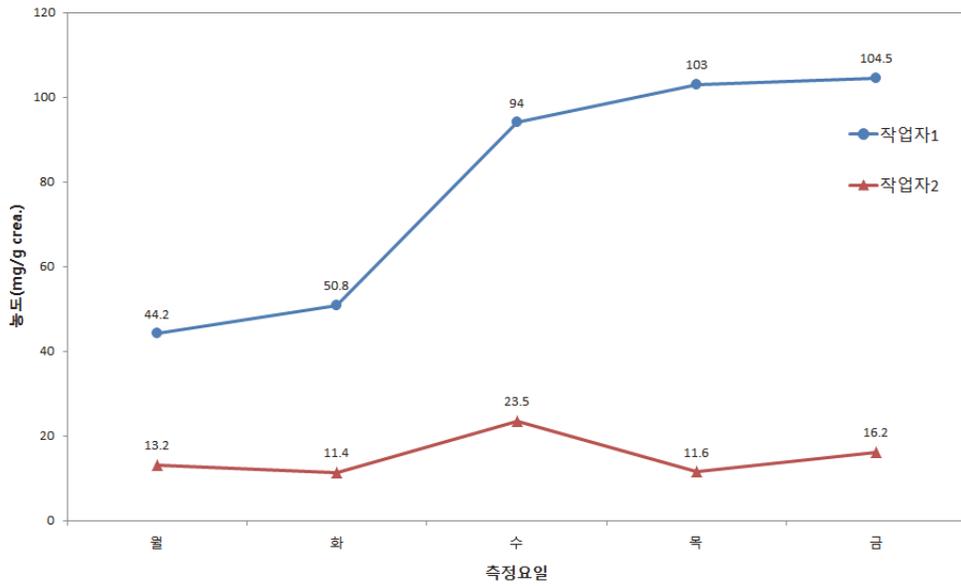
3) 요일별 총삼염화물 평균농도 변화

작업자 1과 작업자 2의 총삼염화물의 요일별 평균 농도를 살펴보면 [그림 5]와 같다. 작업자 1과 작업자 2 모두 월요일부터 금요일까지 계속 오르는 양상을 나타내고 있다. 다만 작업자 1은 증가정도는 매우 크지만 작업자 2의 증가는 매우 완만하게 나타났다.

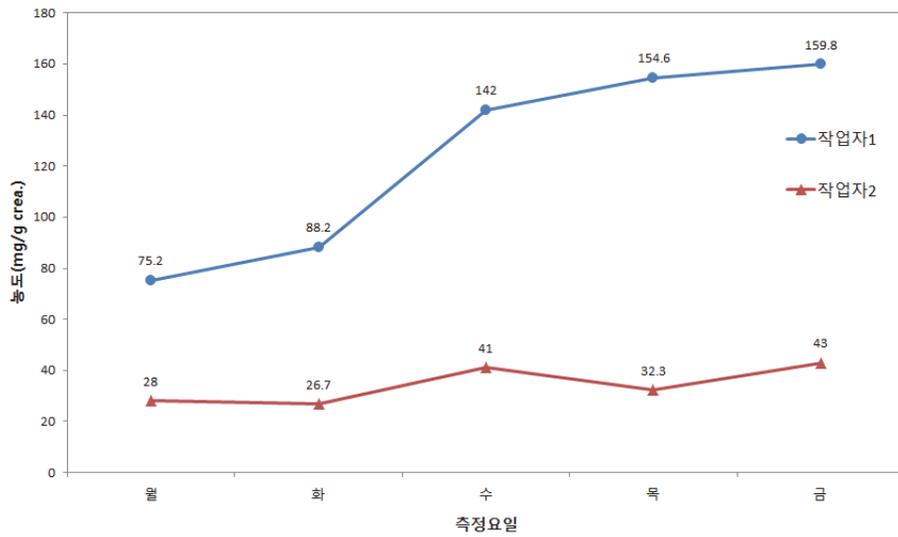
이러한 패턴만 보면 소변시료는 주중 후반에 채취하는 것이 가장 바람직한 것으로 보인다. 그러나 이것은 주중에 고농도의 TCE에 노출되는 자동세척기 세척작업과 같은 단시간 작업이 있는 경우를 제외한 것이다. 정상적인 작업, 즉 매일 일정한 작업을 하며 비슷한 노출이 될 때를 가정하는 경우에는 맞지만, 주중 하루 또는 짧은 시간에 고농도의 노출이 있거나 노출수준의 변이가 크면 잘 맞지 않을 수도 있다.



[그림 3] 요일별 삼염화초산 평균농도 변화.



[그림 4] 요일별 삼염화에탄올 평균농도 변화.



[그림 5] 요일별 총삼염화물 평균농도 변화.

제 4 절 TCE의 소변 중 대사산물 노출기준

1) 국내기준

우리나라 특수건강 진단 시 유소견자 판단기준은 <표 3>에서 보는 바와 같이 삼염화초산(Trichloroacetic acid in Urine)은 100 mg/g creatinine, 총삼염화물(Trichloroacetic acid and trichloroethanol in Urine)은 300mg/g creatinine을 설정해 놓고 있다. 이것은 ACGIH 1992년의 BEI와 같다.

2) ACGIH-BEI

TCE에 대한 ACGIH의 생물학적 노출기준인 BEI는 <표 4>에서 보는 바와 같다. 1986년도 삼염화초산 100 mg/L과 총삼염화물 300 mg/L에서 1991년도 삼염화초산 100 mg/L, 총삼염화물은 300 mg/g creatinine으로 바뀌고 1992년에는 삼염화초산의 기준만 100 mg/g creatinine 바뀌고 총삼염화물의 수치는 1991년과 동일하였다.

2008년부터는 총삼염화물의 기준은 삭제되었고 삼염화초산 기준만 15 mg/L로 변경되었다. 이후 2016년 현재까지 동일하다.

<표 3> 우리나라 특수건강진단 판정기준

연도	분석물질	시료채취시간	BEI
2016	삼염화초산 (Trichloroacetic acid in Urine)	주중 후반	100 mg/g creatinine
	총삼염화물 (Trichloroacetic acid and trichloroethanol in Urine)	주중 후반	300 mg/g creatinine

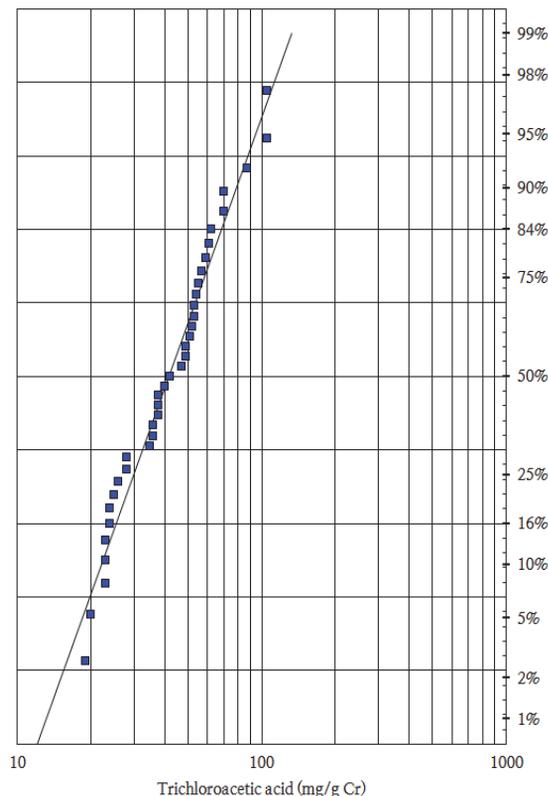
〈표 4〉 ACGIH의 BEIs 변화 추이

연도	분석물질	시료채취시간	BEI
1984 (Proposed)	Trichloroacetic acid in Urine	End of workweek	100 mg/L
	Trichloroacetic acid and trichloroethanol in Urine	End of shift at end of workweek	320 mg/g creatinine 300 mg/L
1986 (Adopted)	Trichloroacetic acid in Urine	End of workweek	100 mg/L
	Trichloroacetic acid and trichloroethanol in Urine	End of shift at end of workweek	320 mg/g creatinine 300 mg/L
1991 (Revised)	Trichloroacetic acid in Urine	End of workweek	100 mg/L
	Trichloroacetic acid and trichloroethanol in Urine	End of shift at end of workweek	300 mg/g creatinine
1992 (Revised)	Trichloroacetic acid in Urine	End of workweek	100 mg/g creatinine
	Trichloroacetic acid and trichloroethanol in Urine	End of shift at end of workweek	300 mg/g creatinine
2001-2002 (Proposed)	Notice of Intended Change		
	Trichloroacetic acid in Urine	End of workweek	100 mg/L
	Trichloroacetic acid and trichloroethanol in Urine	End of shift at end of workweek	300 mg/g creatinine
2003-2005 (Proposed)	Notice of Intended Change		
	Trichloroacetic acid in Urine	End of workweek	80 mg/L
	Trichloroacetic acid and trichloroethanol in Urine	End of shift at end of workweek	300 mg/g creatinine
2006	Withdraw 2005 Notice of Intended Change		
2007 (Proposed)	Notice of Intended Change		
	Trichloroacetic acid in Urine	End of workweek	15 mg/L
2008 (Adopted)	Trichloroacetic acid in Urine	End of shift at end of workweek	15 mg/L

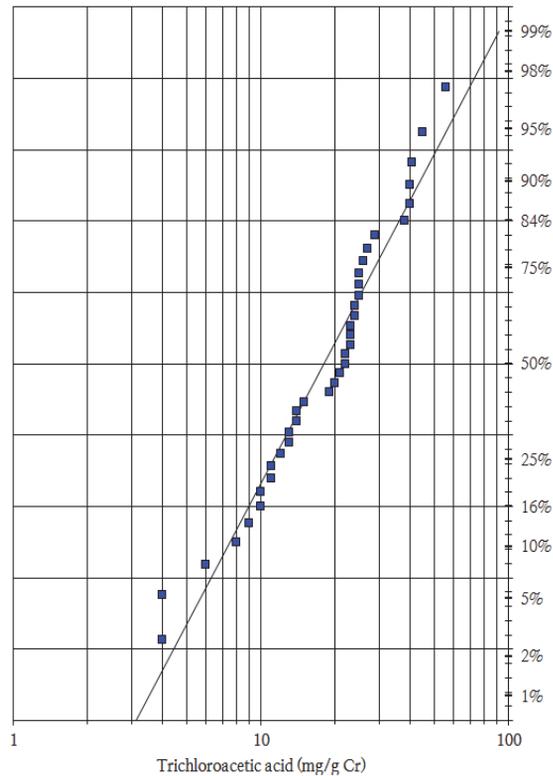
3) ACGIH 기준으로 보정 전 측정데이터 비교

1991년과 1992년 ACGIH의 BEI를 보면 삼염화초산의 기준이 100 mg/L에서 100 mg/g creatinine으로 변경되면서 수치는 변경없이 단위만 바뀌었다. 이러한 점으로 미루어 볼 때 소변 중 삼염화초산은 mg/L와 mg/g creatinine 간 큰 차이가 없는 것으로 보인다.

삼염화초산의 ACGIH-BEI 기준은 2008년 개정된 이후 15mg/L이다. 작업자 1의 소변 중 삼염화초산 농도 분포는 [그림 6]과 같다. 농도 분포를 보면 ACGIH BEI 기준 15 mg/L을 모두 초과하는 것으로 나타났다. 한편 작업자 2의 소변 중 삼염화초산 농도 분포는 [그림 7]과 같으며 약 절반이 ACGIH의 BEI 기준 15 mg/L를 초과하는 것으로 나타났다.



[그림 6] 작업자 1의 소변 중 삼염화초산 농도.



[그림 7] 작업자 2의 소변 중 삼염화초산 농도.

제 5 절 하루 중 오전과 오후의 소변 중 대사산물 농도차이

1) 삼염화초산 평균농도 변화

9월 26일부터 10월 9일까지 토요일, 일요일을 포함한 작업자 1, 2의 삼염화초산, 삼염화에틸렌, 총삼염화물의 오전, 오후에 채취한 수치는 <표 5>와 같다.

삼염화초산의 작업자에게 채취된 농도는 0 ~ 71 mg/g creatinine 수준으로 측정되었다. 이것을 삼염화초산 특수건강검진 판정 기준 농도인 100 mg/g creatinine 비교해보면 0% ~ 71%의 수준으로 나타났다.

작업자 1의 경우는 오전에는 14 ~ 71 mg/g creatinine 오후에는 8 ~ 47

mg/g crea으로 측정되었으며 평균은 오전 34.9 mg/g creatinine, 오후 29.9 mg/g creatinine로 나타났다.

작업자 2의 경우는 오전에는 4 ~ 35 mg/g creatinine 오후에는 0 ~ 27 mg/g creatinine으로 측정되었으며 평균은 오전 14.7 mg/g creatinine, 오후 10.5 mg/g creatinine로 나타났다.

작업자의 삼염화초산의 오전, 오후의 변화추이는 [그림 8], [그림 9] 과 같다. 작업자 1과 작업자 2 모두 오전과 오후 중에 오전 평균값이 더 높은 추이를 나타냈다.

2) 삼염화에탄올 평균농도 변화

삼염화에탄올의 작업자에게 채취된 농도는 0 ~ 179 mg/g creatinine 수준으로 측정되었다.

작업자 1의 경우는 오전에는 8 ~ 179 mg/g creatinine 오후에는 4 ~ 154 mg/g creatinine으로 측정되었으며 평균은 오전 61.7 mg/g creatinine, 오후 51.3 mg/g creatinine로 나타났다.

작업자 2의 경우는 오전에는 0 ~ 25 mg/g creatinine 오후에는 0 ~ 43 mg/g creatinine으로 측정되었으며 평균은 오전 5.7 mg/g creatinine, 오후 8.7 mg/g creatinine로 나타났다.

작업자의 삼염화에탄올의 오전, 오후의 변화추이는 [그림 10], [그림 11] 과 같다. 작업자 1은 오전보다 오후 더 낮은 평균농도를 나타냈고 작업자 2는 오후보다 오전이 더 낮은 추이를 나타냈다.

3) 총삼염화물의 평균 농도 변화

총삼염화물의 작업자에게 채취된 농도는 0 ~ 217 mg/g creatinine 수준으로 측정되었다. 이것을 총삼염화물 특수건강검진 판정 기준 농도인 300 mg/g creatinine 비교해보면 0% ~ 72%의 수준으로 나타났다.

작업자 1의 경우는 오전에는 29 ~ 217 mg/g creatinine 오후에는 15 ~

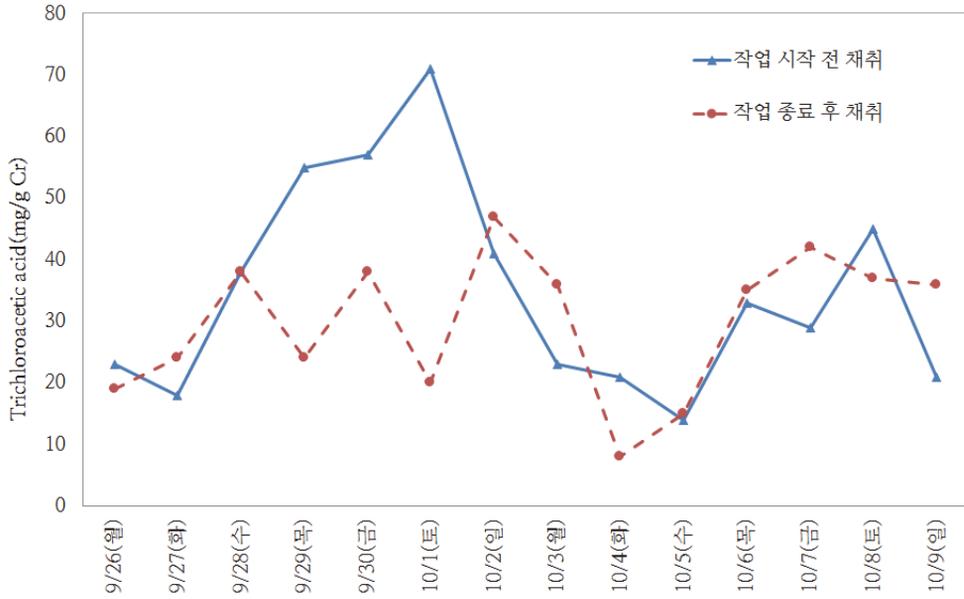
192 mg/g creatinine으로 측정되었으며 평균은 오전 96.7 mg/g creatinine, 오후 81.2 mg/g creatinine로 나타났다.

작업자 2의 경우는 오전에는 6 ~ 47 mg/g creatinine 오후에는 0 ~ 56 mg/g creatinine으로 측정되었으며 평균은 오전 20.5 mg/g creatinine , 오후 19.2 mg/g creatinine로 나타났다.

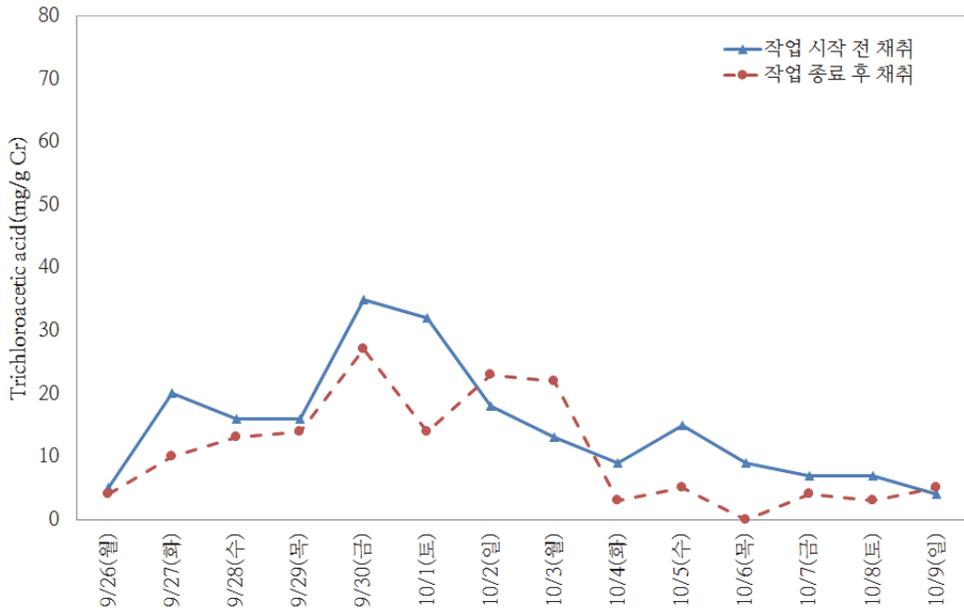
작업자의 총삼염물의 오전, 오후의 변화추이는 [그림 12], [그림 13] 과 같다. 작업자 1과 작업자 2 모두 오전과 오후 중에 오전 평균값이 더 높은 추이를 나타냈다.

〈표 5〉 작업자 소변 중 삼염화초산, 삼염화에틸렌 및 총삼염화물 농도(mg/g creatinine)

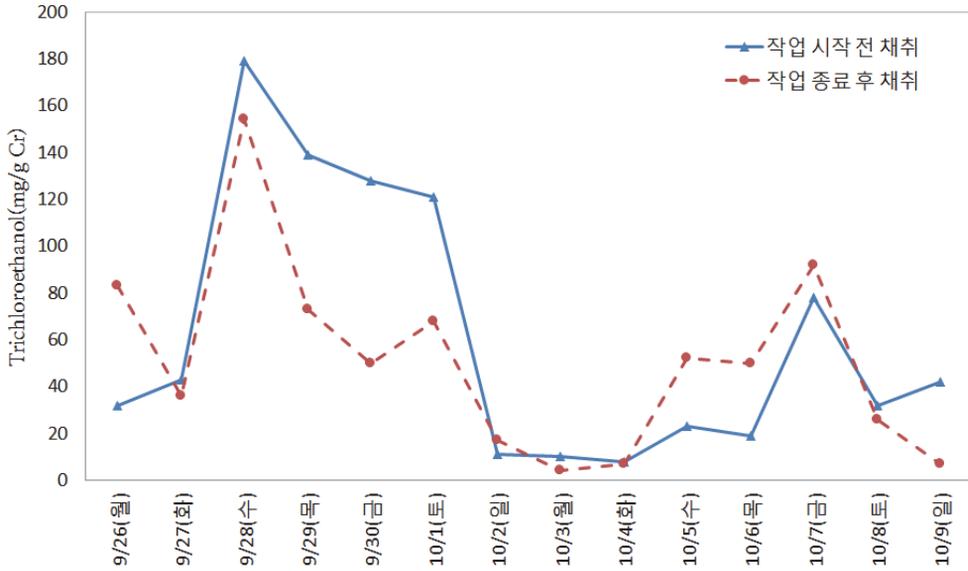
채취날짜	삼염화초산				삼염화에틸렌				총삼염화물			
	작업자 1		작업자 2		작업자 1		작업자 2		작업자 1		작업자 2	
	오전	오후	오전	오후	오전	오후	오전	오후	오전	오후	오전	오후
9/26(월)	23	19	5	4	32	83	3	15	55	102	8	19
9/27(화)	18	24	20	10	43	36	6	20	61	60	26	30
9/28(수)	38	38	16	13	179	154	25	43	217	192	41	56
9/29(목)	55	24	16	14	139	73	17	15	194	97	33	29
9/30(금)	57	38	35	27	128	50	12	12	185	88	47	39
10/1(토)	71	20	32	14	121	68	13	11	192	88	45	25
10/2(일)	41	47	18	23	11	17	2	1	52	64	20	24
10/3(월)	23	36	13	22	10	4	1	1	33	40	14	23
10/4(화)	21	8	9	3	8	7	0	1	29	15	9	4
10/5(수)	14	15	15	5	23	52	0	0	37	67	15	5
10/6(목)	33	35	9	0	19	50	0	0	52	85	9	0
10/7(금)	29	42	7	4	78	92	0	0	107	134	7	4
10/8(토)	45	37	7	3	32	26	0	2	77	63	7	5
10/9(일)	21	36	4	5	42	7	2	1	63	43	6	6
평균	34.9	29.9	14.7	10.5	61.7	51.3	5.7	8.7	96.7	81.2	20.5	19.2
표준편차	17.0	11.4	9.4	8.5	56.7	41.3	7.9	12.1	68.8	43.5	15.1	16.2



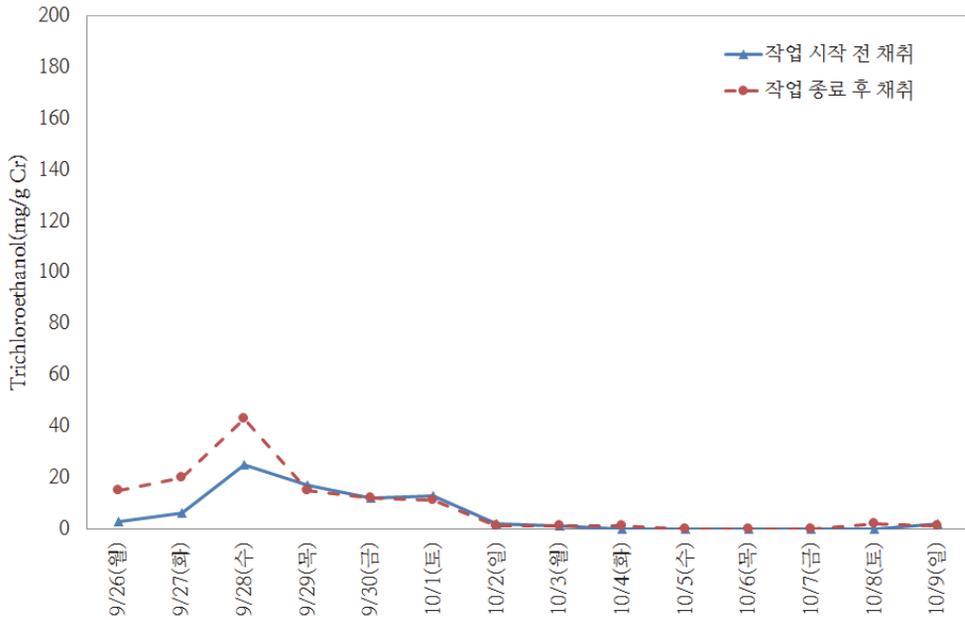
[그림 8] 작업자 1의 작업 전후 소변 중 삼염화초산 농도.



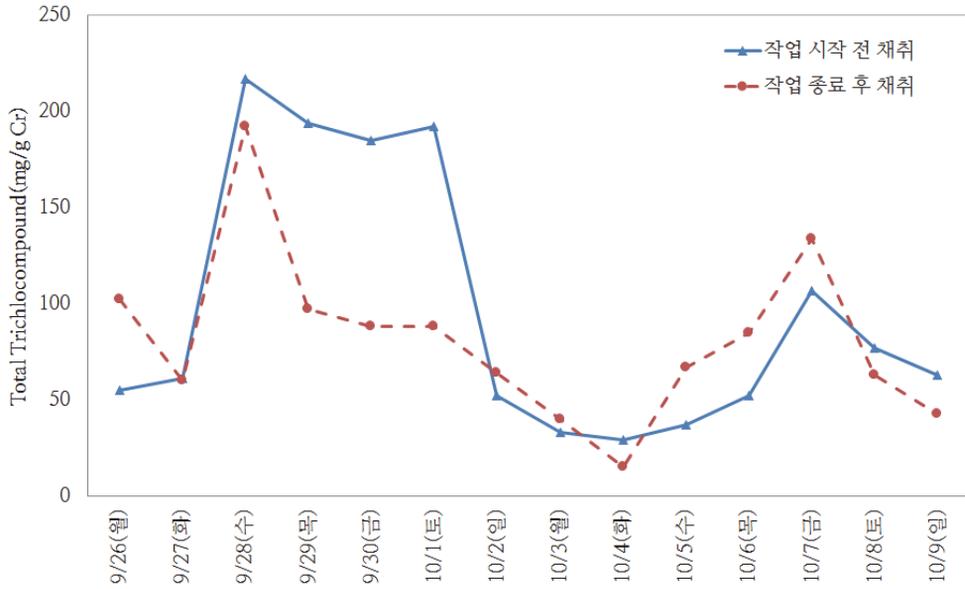
[그림 9] 작업자 2의 작업 전후 소변 중 삼염화초산 농도.



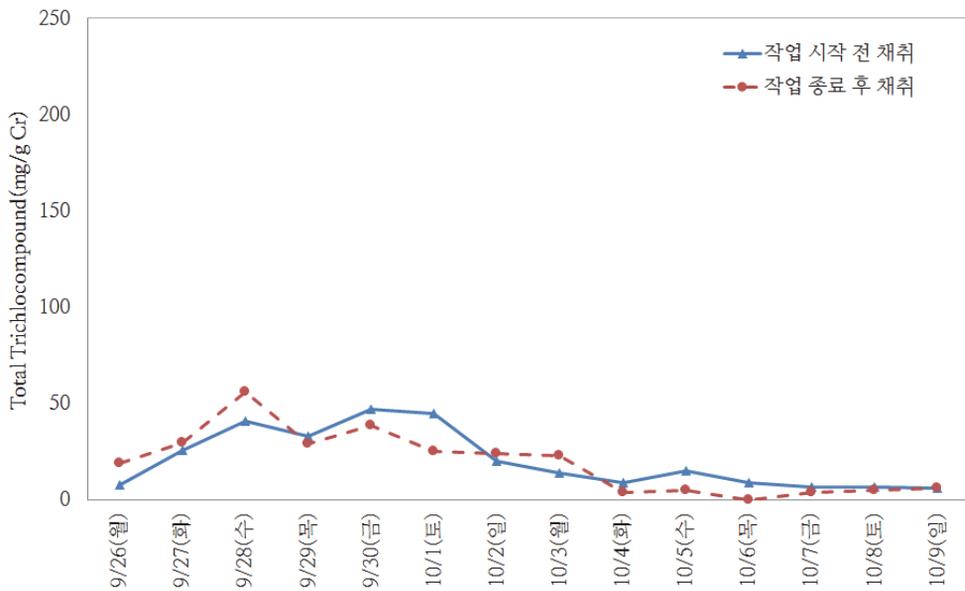
[그림 10] 작업자 1의 작업 전후 소변 중 삼염화에탄올 농도.



[그림 11] 작업자 2의 작업 전후 소변 중 삼염화에탄올 농도.



[그림 12] 작업자 1의 작업 전후 소변 중 총삼염화물 농도.



[그림 13] 작업자 2의 작업 전후 소변 중 총삼염화물 농도.

제 6 절 방독마스크 착용 전후의 소변 중 대사산물 농도 차이

소변 중 대사산물 농도는 실제 인체에 흡수된 화학물질량에 영향을 받는다. 따라서 호흡보호구를 착용하면 공기 중 화학물질의 농도에는 변화가 없더라도 소변 중 대사산물의 농도는 낮아질 것이다.

본 연구에서는 이러한 호흡보호구 착용효과를 보기 위해 호흡보호구의 착용 전과 후에 작업자의 소변을 채취하여 대사산물의 농도 차이를 살펴보았다. 먼저 9월 26일부터 10월 3일까지는 평소대로 방독마스크를 착용하지 않은 상태로 작업을 하는 동안 8일간 작업시작 전인 오전 8~9시 사이와 오후 5~6시 사이에 각각 소변 시료를 채취하였다. 이들 작업자는 물량에 따라 일부 변동이 있기는 하지만 통상적으로 수요일을 제외한 작업시간은 오전 8시에 시작하여 오후 8시 40분까지 약 13시간이었다. 수요일은 가정이 날로 특별한 일이 없으면 보통 6시에 일을 마치고 퇴근하고 있었다.

10월 4일부터는 직결식반면형 방독마스크를 착용하고 작업을 하도록 하였다. 방독마스크를 착용하는 동안인 10월 4일부터 10월 9일까지 총 6일 동안 방독마스크 착용하기 이전과 동일한 시간대에 소변을 채취하였다. 그 결과는 <표 6>과 같고 방독마스크 착용 전후 소변 중 대사산물의 농도 차이 결과는 <표 7>과 같다.

1) 방독마스크 착용 전후의 삼염화초산 농도 차이

작업자의 삼염화초산의 방독마스크 착용 전후 소변 중 농도변화 추이는 [그림 14]와 같다.

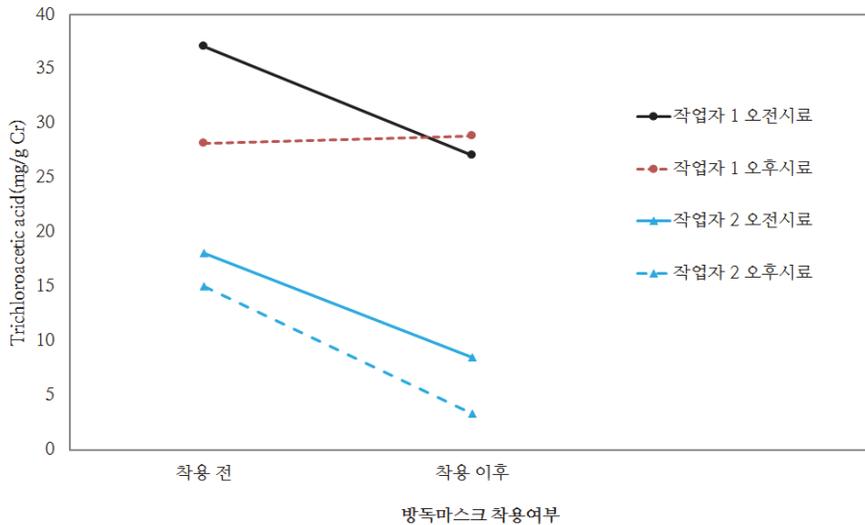
작업자가 방독마스크를 착용하기 이전까지 작업자 1의 오전 중 채취한 소변시료 중 삼염화초산 평균농도는 37.1 mg/g creatinine이었으나 방독마스크를 착용한 이후에는 27.1 mg/g creatinine으로 약 27% 감소하였다. 오후 시료는 방독마스크를 착용하기 이전까지는 28.2 mg/g creatinine이었고 방독마스크를 착용한 이후에는 28.8 mg/g creatinine으로 거의 변화가 없었다.

〈표 6〉 방독마스크 착용 전후 소변 중 대사산물의 농도 (mg/g creatinine)

채취날짜	삼염화초산				삼염화에탄올				총삼염화물					
	작업자 1		작업자 2		작업자 1		작업자 2		작업자 1		작업자 2			
	오전	오후	오전	오후	오전	오후	오전	오후	오전	오후	오전	오후		
보호구 미착용														
9/26(월)	23	19	5	4	32	83	3	15	55	102	8	19		
9/27(화)	18	24	20	10	43	36	6	20	61	60	26	30		
9/28(수)	38	38	16	13	179	154	25	43	217	192	41	56		
9/29(목)	55	24	16	14	139	73	17	15	194	97	33	29		
9/30(금)	57	38	35	27	128	50	12	12	185	88	47	39		
10/1(토)	71	20	32	14	121	68	13	11	192	88	45	25		
10/2(일)	41	47	18	23	11	17	2	1	52	64	20	24		
10/3(월)	23	36	13	22	10	4	1	1	33	40	14	23		
평균	37.1	28.2	18.1	15.0	74.6	54.8	9.7	14.0	110.8	82.1	26.9	28.1		
표준편차	20.9	12.3	9.9	7.6	66.6	47.1	7.9	12.6	83.6	51.0	15.4	13.4		
보호구 착용														
10/4(화)	21	8	9	3	8	7	0	1	29	15	9	4		
10/5(수)	14	15	15	5	23	52	0	0	37	67	15	5		
10/6(목)	33	35	9	0	19	50	0	0	52	85	9	0		
10/7(금)	29	42	7	4	78	92	0	0	107	134	7	4		
10/8(토)	45	37	7	3	32	26	0	2	77	63	7	5		
10/9(일)	21	36	4	5	42	7	2	1	63	43	6	6		
평균	27.1	28.8	8.5	3.3	33.6	39.0	0.3	0.6	60.8	67.8	8.8	4.0		
표준편차	10.9	13.8	3.6	1.8	24.5	32.6	0.8	0.8	28.4	40.2	3.2	2.0		

〈표 7〉 방독마스크 착용 전후 소변 중 대사산물의 평균 농도변화 (mg/g creatinine)

대산물	작업자	시료채취 시각	방독마스크 여부	
			미착용	착용 시 (%)
삼염화초산	작업자 1	오전 8-9시	37.1	27.1 (73.0%)
		오후 5-6시	28.2	28.8 (102.1%)
	작업자 2	오전 8-9시	18.1	8.5 (47.0%)
		오후 5-6시	15.0	3.3 (22.0%)
삼염화에탄올	작업자 1	오전 8-9시	74.6	33.6 (45.0%)
		오후 5-6시	54.8	39.0 (71.2%)
	작업자 2	오전 8-9시	9.7	0.3 (3.1%)
		오후 5-6시	14.0	0.6 (4.3%)
총삼염화물	작업자 1	오전 8-9시	110.8	60.8 (54.9%)
		오후 5-6시	82.1	67.8 (82.6%)
	작업자 2	오전 8-9시	26.9	8.8 (32.7%)
		오후 5-6시	28.1	4.0 (14.2%)



[그림 14] 방독마스크 착용 전후 소변 중 삼염화초산 농도변화.

작업자 2의 오전 중 채취한 소변시료 중 삼염화초산 평균농도는 18.1 mg/g creatinine이었으나 방독마스크를 착용한 이후에는 8.5 mg/g creatinine으로 매우 큰 폭인 약 53%나 감소하였다. 오후 시료도 방독마스크를 착용하기 이전까지는 15.0 mg/g creatinine이었으나 방독마스크를 착용한 이후에는 3.3 mg/g creatinine으로 약 78%나 감소하였다.

2) 방독마스크 착용 전후의 삼염화에탄올 농도 차이

작업자의 삼염화에탄올의 방독마스크 착용 전후 소변 중 농도변화 추이는 [그림 15]와 같다.

작업자가 방독마스크를 착용하기 이전까지 작업자 1의 오전 중 채취한 소변시료 중 삼염화에탄올 평균농도는 74.6 mg/g creatinine이었으나 방독마스크를 착용한 이후에는 33.6 mg/g creatinine으로 약 55% 감소하였다. 오후 시료는 방독마스크를 착용하기 이전까지는 54.8 mg/g creatinine이었으나 방독마스크를 착용한 이후에는 39.0 mg/g creatinine으로 약 29% 감소하였다.

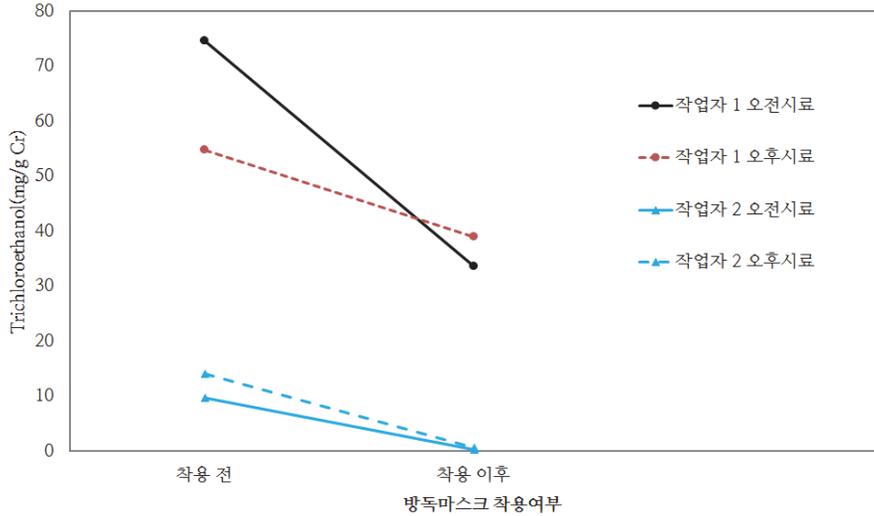
작업자 2의 오전 중 채취한 소변시료 중 삼염화에탄올 평균농도는 9.7 mg/g creatinine이었으나 방독마스크를 착용한 이후에는 0.3 mg/g creatinine으로 매우 큰 폭인 약 97%나 감소하였다. 오후 시료도 방독마스크를 착용하기 이전까지는 14.0 mg/g creatinine이었으나 방독마스크를 착용한 이후에는 0.6 mg/g creatinine으로 약 96%나 감소하였다.

3) 방독마스크 착용 전후의 총삼염화물 농도 차이

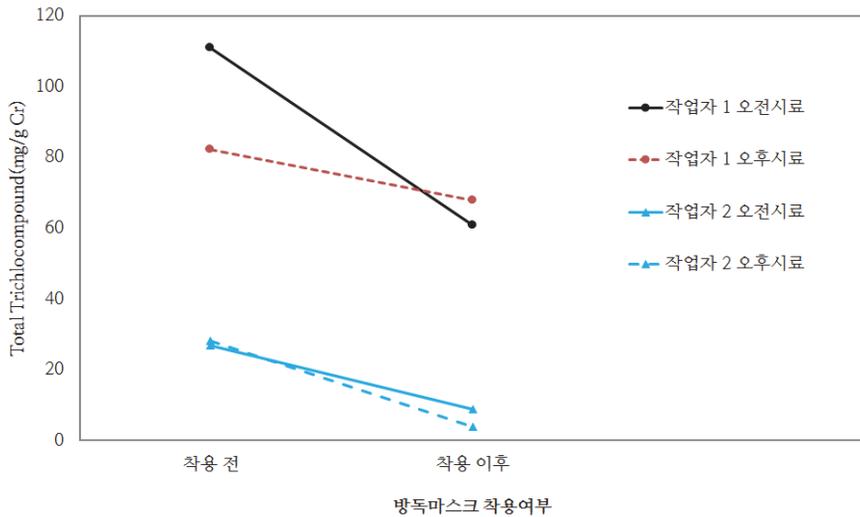
작업자의 총삼염화물의 방독마스크 착용 전후 소변 중 농도변화 추이는 [그림 16]과 같다.

작업자 1의 오전 중 채취한 소변시료 중 총삼염화물 평균농도는 방독마스크를 착용하기 이전까지는 110.8 mg/g creatinine이었으나 방독마스크를 착용한 이후에는 60.8 mg/g creatinine으로 약 45% 감소하였다. 오후 시료는 방독마스크를 착용하기 이전까지는 82.1 mg/g creatinine이었으나 방독마스크를 착용한 이후에는 67.8 mg/g creatinine으로 약 18% 감소하였다.

작업자 2의 오전 중 채취한 소변시료 중 삼염화물 평균농도는 26.9 mg/g creatinine이었으나 방독마스크를 착용한 이후에는 8.8 mg/g creatinine으로 매우 큰 폭인 약 77%나 감소하였다. 오후 시료도 방독마스크를 착용하기 이전까지는 28.1 mg/g creatinine이었으나 방독마스크를 착용한 이후에는 4.0 mg/g creatinine으로 약 86%나 감소하였다.



[그림 15] 방독마스크 착용 전후 소변 중 삼염화에탄올 농도변화.



[그림 16] 방독마스크 착용 전후 소변 중 총삼염화물 농도변화.

제 4 장 결 론

본 연구는 인천지역에 위치한 자동차부품 생산 사업장에서 TCE 자동세척 공정에서 일하는 2명의 작업자를 대상으로 2016년 8월 9일부터 2016년 10월 9일까지 매일 소변시료를 채취하여 TCE의 대사산물인 삼염화초산, 삼염화에탄을 그리고 이를 합한 총 삼염화물의 농도를 측정하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 세척공정은 가공된 금속제품의 기름때를 제거하는 공정으로 자동세척기가 설치되어 있었다. 자동세척기 안에는 트리클로로에틸렌(Trichloroethylene, TCE) 세척조가 있고 투입구에서 배출구까지 제품을 이동하는 컨베이어 장치가 설치되어 있다. 먼저 작업자(작업자 2)가 세척할 금속부품을 용기에 담아 자동세척기 투입구에 넣어주면 자동으로 TCE 세척조에 금속제품을 담겨져 기름때를 제거하는 탈지작업(degreasing process)이 이루어진다. 탈지가 끝난 후 제품이 담긴 용기는 컨베이어 벨트를 타고 반대편 배출구 쪽으로 나온다. 이때 다른 작업자(작업자 1)가 제품을 받아 적재장소로 옮겨 적재하거나 건조가 될 된 제품이 있을 경우 압축공기로 불어 건조시키는 작업을 한다.

2. 작업자 1은 약 10일 한번 꼴로 자동세척기 내부청소작업을 하였다. 내부 청소작업은 자동세척기 안으로 들어가 세척조에 쌓인 불순물을 제거하고 기름때를 닦아내는 작업으로 약 20-30분씩 소요되었으며 매우 높은 농도의 TCE에 노출되는 것으로 보였다. 세척기 청소작업 시에는 반면형 방독마스크를 착용하였다. 그러나 평상시에는 마스크를 착용하지 않았다. 단 10월 4일부터 10월 9일까지는 방독마스크 착용에 의한 영향을 보기 위해 작업시간동안 반면형 방독마스크를 착용하였다.

3. 근무시간은 수요일을 제외하고는 월요일에서 금요일까지 통상적으로 08:00~20:40(수요일 08:00-18:00)으로 12시간 40분이었다. 점심시간은 12:20~13:00, 저녁시간은 18:10~18:40 그리고 오전과 오후에 각각 휴식시간이 10분씩 있었으므로 보통 실제 작업시간은 약 11시간이었다. 작업시간이나 근무시간은 물량이나 회사사정에 따라 약간의 변동이 있었으나 대개는 이 범위를 벗어나지 않았다.

4. 소변채취 시간은 보통 저녁식사를 하기 전인 오후 5~6시였다. 2016년 9월 26일부터 10월 9일까지 14일 동안은 오전과 오후를 비교해 보기 위해 오후 5~6시 채취시료에 더하여 추가적으로 오전 8~9시 사이의 소변시료도 채취하였다.

5. 방독마스크를 착용하지 않고 작업을 해오던 8월 9일부터 10월 31일까지 총 37일 및 38일간 작업자 1과 작업자 2의 소변 중 삼염화초산 농도는 각각 46.0 ± 21.6 mg/g creatinine 및 20.8 ± 12.4 mg/g creatinine로 나타났다. 삼염화에탄올은 80.0 ± 46.7 mg/g creatinine 및 16.2 ± 11.0 mg/g creatinine로 나타났다. 한편 총삼염화물 농도는 126.0 ± 58.6 mg/g creatinine 및 36.9 ± 17.7 mg/g creatinine이었다.

6. 소변 중 총삼염화물이 우리나라 특수건강진단 기준인 300 mg/g creatinine을 초과하는 값은 1개였다. 소변시료는 주말에 채취하게 되어 있으므로 총 6주 정도 연속 측정된 것 중 1개 시료가 초과된 것으로 볼 수 있다. 따라서 초과율은 약 1/6 (16.7%) 정도라고 할 수 있다. 작업자 2의 측정치는 전부 이 기준을 초과하지 않았다. 그러나 미국산업위생전문가협회(ACGIH)의 생물학적 노출기준(BEI)와 비교할 때 작업자 1의 총삼염화물은 100% 초과하는 것으로 나타났으며, 작업자 2는 약 50%가 초과하였다.

7. TCE 자동세척장비 안을 청소하는 등의 단시간 고농도 작업을 제외하면 소변 중 삼염화초산의 농도는 월요일에서 주말에 이를 때 까지 지속적으로 증가하는 경향을 보이는 것으로 나타났다. 그러나 요일에 상관없이 소변 중 대사산물의 농도가 높게 나타나는 경우도 많았다. 이것은 작업량, 제품모양 및 특성, 작업방법 등에 의해 시간적으로 공기 중 TCE 농도가 심하게 변하기 때문인 것으로 보인다. 이러한 변동은 반감기가 짧은 삼염화에탄올에서 크게 나타났다.

8. 방독마스크를 착용한 경우, 마스크를 착용하지 않았을 때보다 소변 중 대사산물의 농도가 확연히 떨어지는 것이 확인되었다. 그러나 방독마스크 효과를 보기 위한 실험방법이 동일한 작업자를 대상으로 시간적으로 먼저 방독마스크를 착용하지 않은 상태에서 측정(8일간)하고, 그 이후 방독마스크를 착용한 상태에서 측정(6일간)하여 두 집단 간 차이를 본 것이므로 소변 중 대사

산물의 차이가 마스크 효과 때문인지 공기 중 TCE 농도가 낮아져서 그런 것 인지는 명확하게 알 수는 없다. 그러나 전반적으로 작업조건이나 작업량에는 큰 차이가 없어 소변 중 대사산물의 농도가 감소한 것은 방독마스크에 의한 효과인 것으로 추정된다.

9. 본 연구의 제한점과 아쉬운 점은 첫째, 소변시료 채취시점을 작업이 완전히 종료된 시점인 오후 8시 40분으로 맞추지 못한 점, 둘째, 총삼염화물을 별도로 분석하기 않고 삼염화초산과 삼염화에탄올을 분석한 다음 합산하는 방법으로 측정하여 약간 과소평가될 우려가 있다는 점, 셋째, 방독마스크 착용이후 5일간만 측정하여 방독마스크 착용으로 인한 효과를 충분히 검증하지 못했다는 점이다. 왜냐하면 삼염화초산의 반감기는 약 50시간으로 길어서 방독마스크를 착용한 다음, 그로 인한 효과가 나타나기 위해서는 약 1주일 이상 시간이 걸리기 때문이다. 사업장의 사정과 현장의 여건상 이러한 점을 충분히 반영하지 못하였다.

참 고 문 헌

1. 국내문헌

- 고용노동부. (2016). 『화학물질 및 물리적인자의 노출기준(고용노동부고시 제2016-41호)』. 경기: 고용노동부.
- 김치년. (2016). 노출평가를 위한 BEI의 근거-트리클로로에틸렌. 『월간산업보건』, 4(336), 22-25.
- 노영만, 김치년 등. (2008). 『작업환경 허용기준 도입을 위한 유해물질 선정 및 허용기준수준에 관한 연구』. 인천 : 한국산업안전공단 한국산업안전보건연구원.
- 이윤경. (2016). 『조선업 도장작업자의 유기용제 노출에 의한 생물학적 노출 지표의 농도 특성 및 일간변이에 관한 연구. 서울: 한성대학교 대학원.
- 안진수. (2016). 『모 조선업 도장작업자 유기용제 노출 농도의 특성 및 일간 변이에 관한 연구. 서울: 한성대학교 대학원.
- 이선웅, 김은아, 김대성, 고동희, 강성규, 김병규, 김민기. (2008). 직업적 노출에 의한 스트븐슨-존슨 증후군에서 트리클로로에틸렌의 노출수준-3예의 사례와 문헌고찰을 중심으로. 『대한산업의학회지』, 20(2), 132-146.
- 이세훈, 김형아, 임현우, 정혜선, 김형렬. (2006). 『화학물질 노출기준 제·개정 연구(트리클로로에틸렌)』. 인천: 한국산업안전공단 산업안전보건연구원.
- 임성국, 최아름. (2014). 허용기준 대상물질 13종 노출 실태 조사연구 트리클로로에틸렌. 『월간산업보건』, 6(314), 27-33.
- 조준형, 윤희인, 강환구, 성하정, 오구택, 이영재, 정상희, 조명행, 홍충만. (2006). 『독성학요론』. 서울: MIP출판사.

산업안전보건공단(2016). 『근로자건강진단 실무지침』. 울산: 한국산업안전
공단 산업안전연구원.

2. 국외문헌

- ACGIH. (2016). *Threshold Limit Values for Chemical Substances and Physical Agents and Biological Exposure Indices*. Cincinnati: ACGIH.
- Monster, A. C. G. Boersma, et al. (1976). Pharmacokinetics of trichloroethylene in volunteers, influence of workload and exposure concentration. *International Archives of Occupational & Environmental Health*, 38(2), 87-102.
- Monster, A. C. G. Boersma, et al. (1979). Kinetics of trichloroethylene in repeated exposure of volunteers. *International Archives of Occupational & Environmental Health*, 42(3-4), 283-92.
- Marcello Imbriani, Qiao Niu, Sara Negri, Sergio Ghittori. (2001). Trichloroethylene in Urine as Biological Exposure Index, *Industrial Health*, 39(3), 225-230.
- Redeerat Mahaboonpeeti, Pornpimol Kongtip, Suttinun Chantanakul, Vajira Singhakajen, Prapin Tharpoophasiam. (2010) Risk Evaluation of Trichloroethylene Exposure among Workers in Industry. *J Health Res 2010*, 24(3), 95-101.
- Sato, A., T. Nakajima, et al. (1977). A pharmacokinetic model to study the excretion of trichloroethylene and its metabolites after an inhalation exposure, *British Journal of Industrial Medicine*, 34(1), 56-63.

ABSTRACT

A Study on Characteristics of Total Trichlorocompounds and Trichloroethanol in Urine for a Worker exposed to Trichloroethylene in a Degreasing Process

Kim, Jun Kyu
Major in Industrial Hygiene Engineering
Dept. of Mechanical Systems Engineering
The Graduate School
Hansung University

This study was conducted to evaluate characteristics of Trichloroacetic Acid(TCA), Trichloroethanol(TCETOH) and Total Trichlorocompounds(TTCs) in urine samples taken from workers who exposed to trichloroethylene in a degreasing process. Thirty eights urine samplers were collected during 9th August to 3rd October and five urine samples were additionally collected to evaluate the effectiveness of wearing a respirator during 4th to 9th October.

The results of this study were as follows.

1. The samples were collected between PM 4~5 everyday. The normal working hour was 8:00~20:40 from Monday to Friday except for Wednesday (8:00~18:00). Except for break time(Lunch 12:20~13:00, Dinner 18:10~18:40, 10 min Morning Break & 10 Afternoon Break), the

degreasing working hour was estimated around 11 hour a day except for Wednesday.

2. A worker conducted a cleaning task of the automatic degreasing machine once a while (average 1/10 days). It takes around 20–30 minutes. During the cleaning inside the machine, it was estimated that the worker was exposed to TCE at a very high concentration. Workers did not wear any respirators until 3rd October. From 4th to 9th October, workers worn a half face charcoal cartridge respirators for the purpose of evaluation of respirators.

3. Urine samples were collected between 5pm–6pm. During 4th to 9th October, addition to the urine sample between 5pm–6pm, morning sample before a workshift (between 8am–9am) was also taken to make a comparison between morning and afternoon.

4. The average concentration of trichloroacetic acid (TCA) in urine for 37 and 38 days for 2 workers during 9th August to 3rd October were 46.0 ± 21.6 mg/g creatinine and 20.8 ± 12.4 mg/g creatinine respectively. Trichloroethanol (TCEtOH) in urine for 37 and 38 days for 2 workers were 80.0 ± 46.7 mg/g creatinine and 16.2 ± 11.0 mg/g creatinine respectively. Total Trichloro compounds (TTCs) in urine for 37 and 38 days for 2 workers were 126.0 ± 58.6 mg/g creatinine and 36.9 ± 17.7 mg/g creatinine respectively.

5. One sample exceeded 300 mg/g creatinine, the Korean Workers Medical Examination Criteria for TTCs. Since the sample should be collected at the end of workshift at the end of workweek and the samples were collected for 6 weeks, it is determined that 1 week sample among 6 weeks' samples was exceeded. Thus 1/6 (16.7%) samples was exceeded the Korean Criteria. However, comparing to ACGIH-BEI, 15 mg/L, All samples for Worker 1 exceeded the ACGIH-BEI of TTCs, and 50% of urine samples for Worker 2 exceeded the the ACGIH-BEI of TTCs.

6. After wearing the charcoal cartridge masks, it was found that all values of metabolites in urine were dropped down.

【Keywords】 Trichloroethylene, Trichloroacetic acid, Trichloroethanol,
Total trichlorocompound, Degreasing process, TCE urine