

부·울·경에서 판매되는 도료 희석제의 구성성분 함량과 물질안전보건자료의 신뢰성에 관한 연구

우성준 · 하권철*

창원대학교 생명보건학부

Benzene Contents and Reliability of Material Safety Data Sheets for Paint Thinners sold in Busan, Ulsan, and Gyeongnam

Sungjun Woo · Kwonchul Ha*

Department of Biochemistry and Health Science, Changwon National University

ABSTRACT

Objectives: The importance of MSDS is emphasized for communicating hazardous information due to the increase in the types and usage of chemical substances. The purpose of this study is to assess the reliability of MSDS by collecting and examining paint thinners commercially available in South Korea.

Methods: Twenty-five paint thinners were purchased at paint stores and the provision of MSDS was checked. Quantitative and qualitative analysis was performed on the chemical constituents of the thinners using GC-MSD and GC-FID. Reliability was evaluated by the MSDS collection rate for the paint thinners and calculating the rate of matching between laboratory analysis results and the contents and composition of chemical constituents given in the MSDS.

Results: Unlike a study conducted in 2006, MSDS were provided for all 25 thinners. As a result of qualitative analysis using GC-MSD, 104 chemical substances were detected. The substances with the highest detection rate were identified in the order of toluene, butyl acetate, acetone, xylene, and ethyl benzene. A component matching rate of 41% was found by comparing the differences between the number of substances detected in laboratory testing and the number of substances listed in the MSDS. Benzene, a carcinogen not listed in the MSDS, was detected in two thinners produced by a small company. The detected benzene contents were 0.039 and 0.040%. When benzene is used, it should be strictly handled according to the Industrial Safety and Health Act. However, since it is not listed on the MSDS, it is judged that benzene was not being managed as a carcinogen in the workplaces where it is used.

Conclusions: Since the reliability of MSDS, which play an important role in hazard communication, was evaluated to be low, it is necessary to systematically and continuously secure this reliability. In particular, carcinogens should be managed more strictly.

Key words: Benzene, Material Safety Data Sheet(MSDS), paint thinner

I. 서 론

도장작업은 더러움이나 부식으로부터 제품을 보호하거나 아름답게 보이도록 도료를 표면에 얇게 칠하고 균

히 고체 막을 만드는 과정이다. 도료는 크게 분말 상의 착색제인 안료(pigment), 안정성과 부착성을 위한 수지(binder), 안료와 수지를 적절한 유동성으로 균일하게 혼합하는 용제, 특정한 목적으로 첨가하는 첨가제

*Corresponding author: Kwonchul Ha, Tel: 055-213-3553, E-mail: kcha@changwon.ac.kr

Department of Biochemistry and Health Science, Changwon National University, 20 Changwondaehak-ro, Uichang-gu, Changwon-si, Gyeongnam 51140

Received: September 13, 2022, Revised: October 14, 2022, Accepted: November 12, 2022

 Sungjun Woo <https://orcid.org/0000-0002-8932-4073>

 Kwonchul Ha <http://orcid.org/0000-0001-7014-9466>

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

등으로 구성되어 있다. 도료 희석제(thinner)는 휘발성이 강한 유기화합물 용제로 도료를 대상 물체에 도포할 때 도막을 양호하게 하고 점도를 조절하여 작업을 편리하게 하는 것으로 도막에 휘발 성분이 남지 않고 모두 증발하여야 한다(Lee *et al.*, 2003). 도료 희석제는 도료의 기능 다양화와 작업 방식에 따른 편리성 증대에 따라 그 제조법과 사용 방법이 발달하여 왔으며 화학구조, 용해력, 비점 등에 따라 분류할 수 있다(Park, 2002). 희석제는 구성성분에 따라 방향족, 염화계, 알코올류, 아세테이트류, 케톤류 등으로 나눌 수 있으며, 주로 톨루엔, 크실렌, 메탄올, 에틸벤젠, 메틸이소부틸케톤, 부틸셀로솔브아세테이트 등이 주성분이다(Paik *et al.*, 1998). 도료의 성상에 맞게 생산된 희석제이기 때문에 도장작업 시 사용하는 도료의 종류에 따라 그에 맞는 희석제를 사용해야 하며, 동일 계통의 희석제를 사용하지 않으면 엉김 현상, 줄무늬, 붓 자국, 백화현상 등이 나타날 수 있다. 도장작업자는 안료, 용제, 첨가제 등을 구성하는 다양한 화학물질에 노출될 수 있으며, UN 산하 국제암연구소(International Agency of Research on Cancer, IARC)는 도장공의 직업적 노출이 폐암 및 방광암 발생의 원인이 된다는 충분한 증거가 있다는데 근거하여 도장작업을 Group 1로 분류하였다.

한편 우리나라의 물질안전보건자료(Material Safety Data Sheet, MSDS) 제도는 1991년 원진레이온(주)의 이황화탄소 중독 사건과 1994년 LG전자부품(주)의 솔벤트 5200 세정제에 포함된 2-브로모프로판 중독에 의한 생식독성 사건을 계기로 노동자의 알 권리(right to know)를 보장하고 화학물질의 안전한 사용과 업무상 질병을 예방하기 위한 목적으로 도입되었다(Lee *et al.*, 2011). 산업안전보건법에서는 분류기준(제104조)에 해당하는 화학물질을 제조하거나 수입하려는 자가 MSDS를 작성하여 제출토록 하고 있으며(제110조), 양도받거나 제공받는 자에게 MSDS를 제공하여야 한다(제111조)고 명시되어 있다. MSDS는 유해화학물질 사용에 따른 노동자의 알 권리 외에도 작업환경측정, 특수건강진단, 위험성 평가 등을 수행하는 데 있어 필수 기초자료로 활용되고 있어 제품을 구성하고 있는 화학물질의 구성과 그 유해성에 대한 정보를 정확히 기재하여 제공하여야 한다.

도료 희석제를 대량으로 사용하는 사업장의 노동자들뿐만 아니라 일반인들도 생활권 가까이에 있는 도료

판매점 등에서 희석제를 손쉽게 구매하는 것이 가능하므로 도료 희석제의 구성성분으로 독성물질이 포함되어 있다면 노출될 수 있는 위험성이 있다. 해마다 빈발하고 있는 업무상 질병을 계기로 MSDS에 대한 신뢰성 문제가 꾸준히 제기되어 왔다. 그 예로 2022년 2월 경남 김해에 있는 세척제 제조업체에서 세척제 원료로 범상 관리 대상 물질인 트리클로로메탄(노출기준 시간가중평균치 10ppm, 발암성 2, 생식독성 2) 성분이 표시되지 않은 상태로 MSDS가 제공되어, 작업장에서 관리되지 않은 상태로 사용하다가 업무상 질병 문제가 발생하여 사회적으로 논란이 되었다. 임시건강진단을 시행한 결과 A 사업장 16명(가공, 세척 공정), B 사업장 13명(전처리, 도포공정)이 D1(트리클로로메탄에 의한 독성간염) 판정을 받았다. 작업환경에 대해 노출평가를 시행한 결과 노출 기준을 2배 이상 초과하는 것으로 확인되었다. 세척제를 구성하고 있는 화학물질 정보를 허위로 작성한 제조업체에는 산업안전보건법 시행령 별표 35에 의거 과태료가 부과되었고, 해당 세척제를 사용하여 급성중독으로 인한 중대산업재해가 발생한 사업장은 중대재해 처벌 등에 관한 법률의 첫 번째 기소 대상이 되었다(KIHA, 2022).

이러한 화학물질에 의한 업무상 질병의 빈발과 사회적 관심 증가로 MSDS의 신뢰성에 관한 연구들이 진행되어 MSDS에 기재된 구성성분과 도료 희석제를 구성하고 있는 화학물질 구성성분의 일치율이 낮고, 발암물질인 벤젠이 일부 희석제에 포함되었다는 연구(Kim *et al.*, 2006; Lee *et al.*, 2003; Paik *et al.*, 1998) 결과가 발표되었다. 이는 MSDS를 산업보건 사업에 기초자료로 활용하는 부분에 있어 심각한 문제를 초래할 수 있다. 기존 MSDS 신뢰성에 관한 연구도 15년 이상이 지나오며, 법규 강화 등 신뢰성을 향상시키기 위한 체계적 조치들이 이루어졌다.

이에 따라 본 연구에서는 부산, 울산, 경남(부·울·경)지역에서 판매 중인 도료 희석제 및 MSDS를 수집하여 MSDS 제공 정도, 화학적 구성성분, 특히 발암물질인 벤젠 등 독성물질들에 대한 함량을 조사하여 MSDS의 신뢰성에 대한 평가와 추이를 분석하고자 한다.

II. 대상 및 방법

1. 도료 희석제 및 MSDS 수집

2020년 7월 20일부터 8월 10일까지 부산, 울산, 경

남지역의 도로 판매점들을 방문하여 시판하고 있는 총 25개의 도로 희석제와 MSDS를 구매 수집하였다. 수집한 도로 희석제는 제조사별로 국내 대기업 및 중견기업에 속하는 4개사(A사, B사, C사, D사), 소규모 영세기업 2개사(E사, F사)에서 생산하여 공급하고 있었다.

2. 도로 희석제의 분석

1) 정성분석

도로 희석제를 구성하고 있는 화학물질을 파악하기 위하여 가스 크로마토그래피-질량검출기(gas chromatography-mass selective detector, GC-MSD)를 이용하여 정성분석을 실시하였다. GC-MSD 분석기기의 분석 조건 등은 Table 1과 같다. 정성분석은 GC에서 기화된 물질만을 분석한 것으로 실제 구성성분과 차이가 있을 수 있다.

2) 정량분석

정성분석을 통한 도로 희석제의 구성성분 파악 후 유독성이 강한 유기용제로 중추신경계 등에 악영향을 준다고 알려진 BTEX(벤젠(benzene), 톨루엔(toluene), 에틸벤젠(ethyl benzene), 크실렌(xylene))가 포함된 시료를 대상으로 이황화탄소(CS₂)를 용매로 가스 크로마토그래피-불꽃 이온화 검출기(gas chromatography-flame ionization detector, GC-FID)를 사용하여 정량분석을 하였다. 특히 발암성 물질인 벤젠이 검출된 시료에 대해서는 복수의 기관을 통해 정성 및 정량분석 결과를 재확인하였다. 가스 크로마토그래피의 분석 조건은 Table 2와 같다. 검출된 성분들의 함량은 전체 흡광도 면적의 상대적 비율을 구하여 표시하였다. 벤젠에 대한 검출한계(limit of detection)는 6 μ g/L이다.

Table 1. Systems and operating conditions of gas chromatography mass selective detector

Variables	Condition
Systems	
Gas chromatography	Perkin Elmer Clarus 690
Mass selective detector	Perkin Elmer Clarus SQ 8 C
Capillary column	DB-5MS(0.25mm×0.25 μ m×30m)
Operating Conditions	
Injection mode	Split(50:1)
Injection volume	1 μ l
Injector temperature	250 $^{\circ}$ C
MSD(Aux) temperature	250 $^{\circ}$ C
Oven temperature programming	35 $^{\circ}$ C to 130 $^{\circ}$ C(5min) at 10 $^{\circ}$ C/min, then to 230 $^{\circ}$ C(5min) at 10 $^{\circ}$ C/min
Carrier gas	He 1.0ml/min
Electric energy	70eV
Scan range	25-500 m/z
Database for searching	NIST MS Search 2.0

Table 2. Systems and operating conditions of gas chromatography for quantitative analysis

Variables	Condition
Systems	
Gas chromatography	YL Instrument 6500GC System
Capillary column	HP-1(0.32mm×0.25 μ m×30m)
Operating Conditions	
Injection mode	Split(20:1)
Injection volume	1 μ l
Injector temperature	250 $^{\circ}$ C
Detector temperature	300 $^{\circ}$ C
Oven temperature programming	40 $^{\circ}$ C to 230 $^{\circ}$ C(5min) at 10 $^{\circ}$ C/min

3. MSDS 신뢰성 분석

도료 희석제에 대한 MSDS 3번 항목에 표기된 구성 성분의 명칭 및 함유량의 내용과 GC-MSD 기기로 정 성분분석을 통해 검출된 화학물질을 비교하여 그 신뢰도를 파악하기 위해서 KOSHA GUIDE(W-2-2019)에서 제시하고 있는 Equation 1)과 같은 ‘화학물질 또는 화학물질을 함유한 제제의 구성성분 일치율’ 계산식을 활용하였다. 확보한 25개의 도료 희석제에 대한 MSDS 중 영업비밀로 구성성분이 표기되지 않은 10개의 MSDS를 제외한 15개 도료 희석제 MSDS에 대하여 구성성분의 일치율을 비교 분석하였다.

Equation 1)

$$\text{Component Match Rate(\%)} = \frac{\text{No. of substances indicated in MSDS among detection substances}}{\text{No. of substances detected as a result of qualitative analysis}} \times 100$$

III. 결과 및 고찰

1. 도료 희석제의 정성분석

부·울·경 지역에서 수집한 도료 희석제는 건축 및 일반도료 희석제, 자동차 보수용 도료 희석제, 위장 도료 희석제 등 사용 용도에 따라 제품별로 구분하여 Table 3에 나타내었다. 우레탄 희석제가 9개로 가장 많았고, 래커 5개, 에나멜 및 에폭시는 4개, 소부, 아크릴 희석제, 탈지제가 각각 1개씩이었다.

GC-MSD를 통해 검출된 화학물질의 크로마토그램에서 피크별 스펙트럼을 검색 프로그램(NIST MS Search 2.0)에 축적되어있는 화학물질별 고유 스펙트럼과 비교하여 일치하는 물질을 확인한 결과, 검출된 화학물질은 전체적으로 104종 283개로 나타났다. “정성분석의 경우 MSDS에 복합다성분물질(substance of unknown or variable composition, complex reaction products or biological materials, UVCB)로 표시된 경우에는

Table 3. Manufactures, uses and types of paint thinner collected

ID	Type of paint thinner	Manufacturer	Application field	Packing material (volume, unit: L)	Price per liter (unit: Won)
1	Urethan thinner	A	Camouflage	tin (18)	8,750
2	Epoxy thinner	A	Camouflage	tin (18)	11,250
3	Lacquer thinner	C	Automobile repair	tin (17)	2,765
4	Urethan thinner	D	Automobile repair	tin (18)	3,667
5	Urethan thinner	A	Automobile repair	tin (18)	7,250
6	Urethan thinner	A	Automobile repair	tin (16)	13,750
7	Degreasing agent	A	Automobile repair	tin (4)	5,500
8	Urethan thinner	A	Automobile repair	tin (4)	8,750
9	Lacquer thinner	E	Construction and general	plastic (1)	3,000
10	Sobu thinner	E	Construction and general	tin (4)	3,000
11	Enamel thinner	E	Construction and general	plastic (1)	3,000
12	Epoxy thinner	E	Construction and general	tin (4)	3,000
13	Urethan thinner	E	Construction and general	tin (4)	2,500
14	Lacquer thinner	F	Construction and general	plastic (2)	2,500
15	Epoxy thinner	F	Construction and general	tin (18)	2,500
16	Enamel thinner	F	Construction and general	plastic (2)	3,000
17	Urethan thinner	F	Construction and general	tin (18)	2,500
18	Lacquer thinner	A	Construction and general	tin (0.9)	6,667
19	Acrylic thinner	A	Construction and general	tin (0.9)	6,111
20	Enamel thinner	A	Construction and general	tin (0.9)	6,111
21	Epoxy thinner	A	Construction and general	tin (0.9)	6,667
22	Urethan thinner	A	Construction and general	tin (0.9)	6,667
23	Lacquer thinner	B	Construction and general	tin (1.8)	5,000
24	Enamel thinner	B	Construction and general	tin (1.8)	5,000
25	Urethan thinner	B	Construction and general	tin (1.8)	6,500

Table 4. Detection rate by chemical substance and legal hazard category revealed as a result of qualitative analysis

No.	Substance name	CAS No.	Detection rate (%)	Legal hazard category				
				Work environment measurement	Special health examination	Maintenance below the allowable standard	Hazardous substances requiring management	Special management materials
1	Ethyl benzene	100-41-4	40	○	○		○	
2	Methyl isobutyl ketone (MIBK)	108-10-1	28	○	○		○	
3	Toluene	108-88-3	64	○	○	○	○	
4	Tetrahydrofuran	109-99-9	20	○	○		○	
5	n-Hexane	110-54-3	32	○	○	○	○	
6	Hexahydrobenzene	110-82-7	4	○	○		○	
7	2-Butoxyethanol	111-76-2	12	○	○		○	
8	Butylacetate	123-86-4	48	○			○	
9	Ethyl acetate	141-78-6	20	○			○	
10	n-Heptane	142-82-5	32	○	○		○	
11	Hydrazine	302-01-2	4	○	○		○	○
12	Methanol	67-56-1	28	○	○	○	○	
13	2-Propanol	67-63-0	28	○	○		○	
14	Acetone	67-64-1	48	○	○		○	
15	n-Butyl alcohol	71-36-3	8	○	○		○	
16	Benzene	71-43-2	8	○	○	○	○	○
17	Dichloromethane	75-09-2	12	○	○	○	○	
18	Methyl ethyl ketone; MEK, 2-Butanone	78-93-3	4	○	○		○	
19	Methyl acetate	79-20-9	20	○			○	
20	Xylene	1330-20-7	44	○	○		○	
Total				20	17	5	20	2

세부 화학적 구성분을 파악하기 힘든 제한점이 있다.”

검출된 총 104종의 화학물질 중 Table 4에 나타낸 것과 같이 산업안전보건법 시행규칙 제186조 1항 관련 작업환경측정 대상 유해인자는 20종, 산업안전보건법 시행규칙 제201조 관련 특수건강진단 대상 유해인자는 17종이었다. 허용기준 이하 유지 대상 유해인자는 5종이었으며, 산업안전보건기준에 관한 규칙 제420, 439, 440조 관련 관리대상 유해물질의 종류는 20종, 그중 특별관리물질은 벤젠과 하이드라진 등 2종이었다.

특히 벤젠이 검출된 2개의 도료 희석제는 영세 업체인 F사에서 생산하여 시판하고 있는 건축용 및 일반 도료용 래커 희석제와 우레탄 희석제이다. 도료 희석제 2개의 정확한 벤젠 포함 여부를 검증하기 위하여 본 연구에서 사용한 GC-MSD 분석기와 타 기관에 분석을

의뢰하여 GC-MSD(gas chromatography(Agilent, 7890A), mass selective detector(Agilent, 5975C)) 기기를 통해 정성분석한 결과 각각 95% 이상의 일치율로 벤젠 성분이 검출되었음을 확인하였다.

희석제별로 검출 빈도가 높았던 화학물질은 톨루엔(64%), 부틸아세테이트(48%), 아세톤(48%), 크실렌(44%), 에틸벤젠(40%) 순이었으며, 이는 Paik *et al.* (1998)의 연구 결과와 유사하였다.

2. 도료 희석제의 정량분석

도료 희석제의 구성성분 비율은 계절 변화에 따른 온도 차이를 고려하여 다르게 제조된다. 기온, 바람, 습기 등의 환경 조건에 따라 희석제의 증발 속도가 변하므로 계절에 따라 희석제를 구별하여 사용하기 때문이다. 실

Table 5. BTEX Content by type of paint thinner

Type of paint thinner	ID	Content(%)				Total
		Benzene	Toluene	Ethyl benzene	Xylene	
Urethan	1	-	7.72	-	-	7.72
	4	-	-	-	-	-
	5	-	30.08	2.05	18.89	51.02
	6	-	-	-	-	-
	8	-	-	-	-	-
	13	-	4.62	-	-	4.62
	17	3.85	15.49	0.73	7.16	27.23
	22	-	31.40	25.49	22.51	79.40
	25	-	8.37	-	40.49	48.86
	Mean	3.85	16.28	9.42	22.26	51.81
Lacquer	3	-	27.38	7.22	62.31	96.91
	9	-	11.77	-	-	11.77
	14	3.68	14.99	0.71	6.96	26.34
	18	-	30.26	30.07	26.68	87.01
	23	-	40.74	2.50	48.18	91.42
	Mean	3.68	25.03	10.13	36.03	74.87
Epoxy	2	-	-	-	-	-
	12	-	7.40	-	-	7.40
	15	-	5.06	-	3.85	8.91
	21	-	-	6.82	52.47	59.29
	Mean	-	6.23	6.82	28.16	41.21
Enamel	11	-	-	-	-	-
	16	-	-	-	-	-
	20	-	-	15.17	14.90	30.07
	24	-	<LOQ	-	28.28	28.28
	Mean	-	-	15.17	21.59	36.76
Degreasing agent	7	-	-	-	-	-
Sobu	10	-	100	-	-	100
Acrylic	19	-	14.08	8.66	62.92	85.66

제로 일부 국내 도료 희석제 제조사에서는 여름철과 겨울철을 구분하여 동일한 명칭의 도료 희석제를 여름용과 겨울용 또는 지건, 속건으로 구분하여 표기한다 (Park, 2002).

같은 계통의 도료 희석제에서 검출되는 구성성분이 상이하다면 화학물질의 함량을 일률적으로 파악하기 어려우므로 본 연구에서는 도료 희석제의 구성성분 중 발암물질인 벤젠이 포함된 BTEX를 지표로 하여 정량분석을 하였다. GC-FID로 분석하여 검출된 BTEX 농도를 도료 희석제별로 Table 5에 나타내었다.

수집된 25개의 도료 희석제에서 벤젠 2개, 톨루엔 16개, 에틸벤젠 10개, 크실렌(o-, m-, p-xylene) 13개가 검출되었다. 도료 희석제를 종류별로 구분해보았을 때 우레탄 희석제와 래커 희석제에서 14개씩으로 가장 많은 수의 BTEX가 발견되었다. 16개의 도료 희석제에서 검출된 톨루엔 중 정량한계 이하로 나타난 24번 시료 외의 함량비는 4.62~100%로 넓게 분포하였고 희석제 종류별로는 소부 희석제에서 가장 높게 함량으로 나타났다. 10개의 도료 희석제에서 검출된 에틸벤젠의 함량비는 0.71~30.07%로 파악되었고 래커 희석제

에서 가장 높은 함량을 보였다. 13개의 도료 희석제에서 검출된 크실렌은 3.85~62.92% 범위의 함량비를 보였으며 아크릴 희석제에서 가장 높은 함량을 보였다.

3. 벤젠의 함량 분석

벤젠(CAS No. 71-43-2)에 대해 IARC에서는 많은 연구를 기반으로 1987년부터 Group 1 carcinogen으로 분류하고 있으며, 그 발암 기전 상, 모든 종류의 악성 림프 조혈기계 질환의 원인으로 제시하고 있다(Baan *et al.*, 2009). 미국의 산업위생전문가협회(American Conference of Governmental Industrial Hygienists, ACGIH)에서도 확인된 인체 발암물질인 A1(Confirmed human carcinogen)으로 분류하고 있다(ACGIH, 2022). 우리나라 고용노동부(Ministry of Employment and Labor, MoEL)도 벤젠을 사람에게 충분한 발암성 증거가 있는 물질인 구분 1A로 특별관리물질로 분류하고 있으며, 도료 희석제와 같은 혼합물의 경우 특별관리물질인 벤젠의 함량이 0.1% 이상일 때에는 관리대상 유해물질로 구분하여 관리하고 있다(산업안전보건기준에 관한 규칙 별표 12).

25개의 도료 희석제를 대상으로 정성분석 결과 벤젠의 함유가 확인된 F사의 래커와 우레탄 도료 희석제 2개(8%)를 대상으로 벤젠의 함량을 확인하기 위해 GC-FID를 사용하여 정량분석한 결과 각각 0.039, 0.040%로 나타나 고용노동부의 관리대상 유해물질 분류 기준에는 미치지 않고 있었다. Paik *et al.*(1998)이 보고한 벤젠의 함량 56.7%가 가장 높았으며, Lee *et al.*(2003)은 1.8~74.7ppm, Kim *et al.*(2006)은 0.3~1.2%로 보고하여 노출기준 등 법적 규제가 강화됨에 따라 감소하고 추세를 보였다. 그러나 2022년 ACGIH에서 골수이형성증후군과 같은 조혈기계 영향을 줄 수 있는 벤젠의 노출기준을 기존 시간가중평균노출기준(TWA) 0.5ppm, 단시간노출기준(STEL) 2.5ppm에서 TWA 0.02ppm, STEL 0.1ppm으로 기준을 25배 더 엄격하게 제안하여 2022 Notice of Intended Changes List (NICs)에 등재하였고, 산업안전보건연구원에서 도장공

장을 대상으로 한 역학조사에서 도료 중 2개의 시료에서 벤젠 함량이 각각 0.01과 0.05% 검출되었으며, 선박 내부 도장작업에서 공기 중 농도는 0.01~6.55ppm 이었다고 보고한 바 있다(OSHRI 2013). Choi *et al.*(2019)은 석유유도제품(petroleum-derived products)의 벤젠 함유량은 노출 수준을 결정하는 중요한 요소이며, 수년 동안 감소하는 추세를 보이거나 0.1% 이하의 벤젠이 함유된 희석제를 취급하는 노동자들은 1ppm을 초과하여 노출될 수 있다고 보고하였다. 즉 벤젠의 함량이 0.1% 미만이라도 사용하는 작업환경의 조건에 따라 공기 중 농도가 ACGIH TLV 수준에 도달할 수 있으므로 산업안전보건기준에 관한 규칙에서 정하고 있는 혼합물에 대한 관리대상 유해물질에 대한 기준과 화학물질의 분류, 표시 및 물질안전보건자료에 관한 기준 제11조(작성원칙)의 MSDS 구성성분 기재 한계농도에 관한 재검토가 필요하다고 할 수 있다.

벤젠을 함유한 도료 희석제와 함유량에 관한 기존 연구 결과들을 비교하여 Table 6에 나타내었다. Winder & Ng(1995)의 연구 결과에서는 20개 시료 중 3개(15%), Paik *et al.*(1998)의 연구에서는 108개 시료 중 8개(7.4%), Lee *et al.*(2003)의 연구에서는 70개 시료 중 7개(10%), Kim *et al.*(2006)의 연구에서는 41개 시료 중 4개(9.8%)에서 검출된 것으로 보고되었다. 본 연구에서도 25개 시료 중 2개(8%)에서 검출되었으며, 고용노동부에서 특별관리물질 등 관리기준을 강화했음에도 불구하고 아직까지 검출되고 있으며, 일반인들도 쉽게 구매할 수 있어 이에 대한 관리가 필요하다.

4. MSDS 제공률과 신뢰도

도료 희석제 수집 시 제품별 MSDS 제공 및 게시 여부를 조사한 결과, 수집된 25개 제품의 MSDS 모두를 확보할 수 있었다. 과거 Kim *et al.*(2006)의 연구 결과에서 나타난 29.27%(41개 중 12개 제품)의 제공률 대비 100%라는 높은 수준으로 나타난 것은 화학물질 제조 및 사용업체를 대상으로 한 정부와 산업보건 관련 기관 등의 지속적인 계몽 활동과 함께 관련 법규의 강

Table 6. Comparison of benzene content in paint thinners with other studies

Benzene detection	This study (2020)	Other study			
		Kim <i>et al.</i> (2006)	Lee <i>et al.</i> (2003)	Paik <i>et al.</i> (1998)	Winder & Ng (1995)
Frequency (%)	2/25 (8)	4/41 (9.8)	7/70 (10)	8/108 (7.4)	3/20 (15)
Content (%)	0.039-0.040	0.3~1.2	0.00018 ~0.00747	0.1~56.7	0.5

화 등에 기인한다고 볼 수 있다. 산업안전보건법과 화학물질관리법을 근거로 도료 제조업체, 판매 업체, 취급(사용) 업체 등에서도 주기적인 화학물질 통계조사 및 실적 보고, 안전관리 등 규제강화를 통해서 화학물질을 체계적으로 관리할 수 있도록 유도하여, 도료 판매점의 MSDS에 관한 의식과 유해화학물질 관리 수준도 많이 향상되었다. 또한, 화학물질의 분류·표시 및 물질안전보건자료에 관한 기준(고용노동부고시 제2020-130호) 제13조와 제15조에 따라 MSDS를 전자통신망이나 전자문서 형태로 제공할 수 있게 되었고, 사용 및 취급 장소에서도 전산장비를 통해 제공할 수 있어 그 편리성이 증대된 점도 노동자(사용자)의 알 권리를 향상하게 되었다. 그러나 MSDS에 포함된 많은 정보와 전문적이며 외국어로 된 용어 등은 정보전달에 있어 여전히 문제로 지적되고 있다. 미국 산업안전보건청(Occupational Safety and Health Administration, OSHA)의 유해정보전달처럼 MSDS 16개 항목 중 노동자의 건강 유해

성에 대한 정보를 이해하도록 하고 안전한 사용과 긴급 상황에서 잘 대처할 수 있도록 건강유해구분, 노출경로, GHS Pictogram, 응급 시 조치방법 등 꼭 필요한 정보에 대해 직관적이고 쉽게 인식할 수 있는 정보전달 방법(OSHA, 2022)을 제공할 필요가 있다.

MSDS 작성 시 제품에 함유된 화학물질의 명칭을 반드시 기재하게 되어 있음에도 불구하고 산업안전보건법 제 112조에 의거 영업비밀과 관련되어 노동자에게 중대한 건강장해를 초래할 우려가 있지 않은 화학물질들은 고용노동부 장관에게 승인을 받아 해당 화학물질의 명칭 및 함유량을 대체 자료로 적을 수 있어 제품 구성성분을 비공개할 수 있다. MSDS 구성성분의 명칭란에 영업비밀로 기재되어 있는 도료 희석제들은 구성성분 일치율을 파악하기 어려워, 수집된 25개의 MSDS 중 영업비밀이 포함된 10개의 MSDS를 제외한 15개만을 대상으로 정성분석을 통해 검출된 화학물질 구성성분 일치율을 비교한 결과를 Table 7에 나타내었다.

Table 7. Component match rate of chemical components between MSDS and qualitative results with GC-MSD

Type of paint thinner	Sample No.	No. of		Component match rate (%)
		Substances detected	Substances listed in MSDS among detected substances	
Urethan thinner	4	14	4	29
	13	7	2	29
	17	11	3	27
	25	31	3	10
	Mean			24
Lacquer thinner	3	8	7	88
	9	8	3	38
	14	14	7	50
	23	21	10	48
	Mean			56
Enamel thinner	11	5	0	0
	16	18	0	0
	24	47	0	0
	Mean			0
Epoxy thinner	2	5	5	100
	12	6	3	50
	15	13	6	46
	Mean			65
Sobu thinner	10	1	1	100
Total mean				41

Table 8. Differences of BTEX contents between MSDS and quantitative analysis results

	No. of samples	M*	Q**	Content difference				
				<5 %	6~10 %	10~20%	21~50%	>50%
Benzene	2		2					
Toluene	15			2		3	5	5
Ethyl benzene	12		7	5				
Xylene	14	1	1	1	1	2	6	2
Total	43	1	10	8	1	5	11	7

*: Described in MSDS, but not detected in quantitative analysis

** : Not described in MSDS, but detected in quantitative analysis

정성분석을 통한 화학물질 구성성분 검출 결과와 MSDS에 기재된 구성성분과의 일치율 평균값은 41%로 나타났다. 이 수치는 과거 Kim *et al.*(2006)의 연구결과에서 나타난 43.01%, Lee *et al.*(2003)의 연구결과인 46.5%보다도 더 낮은 수준으로 여전히 신뢰성에는 문제가 있는 것으로 나타났다.

MSDS의 신뢰성을 정량적으로 파악하기 위해서 BTEX에 대한 MSDS나 분석 결과 확인된 18개 시료에 대해 그 분율 차이를 확인하여 비교한 결과는 Table 8과 같다. 화학물질의 분류, 표시 및 물질안전보건자료에 관한 기준 제11조(작성원칙)에서 제시하고 있는 $\pm 5\%$ 이내를 충족하는 것은 8개(18.6%)에 불과하였으며, 나머지 35개(81.4%)는 기준을 충족하지 못했으며 50% 이상의 차이를 보이는 것도 7개(16.3%)로 나타났다. 벤젠 2개를 포함하여 10개에서 MSDS 상에는 표기되어 있지 않으나 분석 과정에서 확인되었으며, MSDS 상에는 표기되어 있으나 분석 과정에서 확인되지 않은 것은 1개(크실렌)로 나타나 낮은 신뢰성을 보였다. Lee *et al.*(2003)의 연구에서도 함량 차이가 10% 이내인 것은 140개 중 30개(21.4%)인 것으로 보고하여 본 연구 결과와 유사하였다.

IV. 결 론

화학물질의 종류와 사용량이 증가함에 따라 유해정보를 전달할 때 MSDS의 중요성이 강조되고 있다. 본 연구에서는 부·울·경 지역에서 시판되고 있는 도료 희석제를 수집하여 MSDS의 신뢰성을 검증하는 것이다. 도료 판매점에서 희석제 25개를 구매하면서 MSDS 제공 여부도 확인하였으며, GC-MSD와 GC-FID를 이용하여 희석제의 화학성분에 대한 정량적 및 정성적 분석

을 수행한 후 도료 희석제의 MSDS 제공률과 함께 MSDS에 기재된 화학성분 함량 및 조성과 실험실 분석 결과와 비교하는 신뢰도를 조사한 결과는 다음과 같다.

첫째, 법규 강화, 인식 변화 등으로 도료 희석제 25종에 대한 MSDS를 모두 제공하고 있었다.

둘째, GC-MSD를 이용한 정성분석 결과 104종의 화학물질이 검출되었으며 톨루엔, 부틸아세테이트, 아세톤, 크실렌, 에틸벤젠 순이었다. 실험실에서 검출된 물질 수와 MSDS에 등재된 물질 수의 차이를 비교하는 일치율은 과거 연구 결과와 유사한 41%로 나타나 여전히 신뢰성을 향상시킬 필요가 있는 것으로 나타났다.

셋째, MSDS에 기재되지 않은 발암물질인 벤젠이 한 중소기업에서 생산한 희석제 2개에서 검출(0.039, 0.040%)되어, 노동자뿐만 아니라 일반인들도 발암물질에 노출될 위험성이 있다. 발암물질이 포함된 혼합물에 대한 관리대상 유해물질 기준 및 구성성분 기재 한계농도에 대한 재검토가 필요하다.

넷째, 유해성 정보전달에 중요한 역할을 하는 MSDS의 신뢰성을 향상시키기 위해 체계적이고 지속적인 노력이 필요하며, 특히 발암물질은 더욱 엄격하게 관리해야 할 것이다.

감사의 글

이 논문은 2021~2022년도 창원대학교 자율연구과제 연구비 지원으로 수행된 연구결과임.

References

American Conference of Governmental Industrial Hygienist (ACGIH), 2022 threshold limit values

- (TLVs) and biological exposure indices (BEIs), ACGIH 2022
- Baan R, Grosse Y, Straif K, Secretan B, El Ghissassi F et al. WHO International Agency for Research on Cancer Monograph Working Group, A review of human carcinogens-- Part F: chemical agents and related occupations, *Lancet Oncology* 2009;10(12): 1143-1144 [https://doi.org/10.1016/s1470-2045\(09\)70358-4](https://doi.org/10.1016/s1470-2045(09)70358-4)
- Choi SJ, Kwak S, Park D, Jeong JY. Potential risk of benzene in petroleum-derived products used from 1974 to 2012 in Korea, *Aerosol and Air quality Research* 2019;19:548-558 <https://doi.org/10.4209/aaqr.2018.08.0301>
- Defense Acquisition Program Administration (DAPA), Paint standard practical handbook (National Archives of Korea Control No. CM00025437), 2008
- IARC, IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, chemical agents and related occupations volume 100F. A review of human carcinogens. International Agency for Research on Cancer, Lyon, France, 2012;257-262
- Kim YY, Yang SH, Lee JS, Lee HS, Jang KH et al. Compositions and contents of thinner and reliability of MSDS sold in Busan and Gyeongnam province, *Journal of Korean Society of Occupational and Environmental Hygiene* 2006; 16(4):314-324
- Kim W, Kim SB, Cho JH, Choi IJ, Lee YG. A Study on Restriction of Hazardous Substances for Industrial Chemical Product Management, Occupational Safety & Health Research Institute(OSHRI) research report, 2019
- Korean Industrial Hygiene Association (KIHA). Industrial hygienists' role for chemical management, 2022 Summer conference program book, 2022;8
- Korea Occupational Safety & Health Agency (KOSHA). Guidelines for reliability assessment of material safety data sheets (KOSHA GUIDE W-2-2019), 2019
- Korea Workers' Compensation & Welfare Service (KCOMWEL). Occupational Cancer Accident Investigation and Judgment Tips, 2018
- Lee JH, Lee KS, Park JW, Han KN. A study on the actual conditions of trade secrets in the MSDS and the improvement of the relevant system. *Journal of Korean Society of Occupational and Environmental Hygiene* 2011;21(3):128-138
- Lee KS, Kwon HW, Han IS, Yu IJ, Lee YM. A study on the reliability of material safety data sheets (MSDS) for paint thinner, *Journal of Korean Society of Occupational and Environmental Hygiene* 2003; 13(3):261-272
- Lee SD. Working knowledge of automotive repair painting and painting (KIHANJAE), 2015
- Ministry of Employment and Labor (MoEL). Standards for classification and labeling of chemical substances and material safety data sheets (MoEL Public Notice No. 2020-130), 2022
- Ministry of Employment and Labor (MoEL). Regulation on Industrial Safety and Health Standard (MoEL Public Notice No. 362), 2022
- Ministry of Employment and Labor (MoEL). Enforcement Rules of the Occupational Safety and Health Act (MoEL Public Notice No. 363), 2022
- Occupational Safety and Health Administration (OSHA). Hazard Communication Standard. 29 CFR 1910.1200, Washington, DC, Available from:URL: <https://www.osha.gov/> [accessed 26 August 2022]
- Occupational Safety and Health Research Institute (OSHRI). Epidemiological survey report for determination of an occupational disease case. Occupational Safety and Health Research Institute, Korea, 2013
- Park JS. Theory and Practice of Painting, Iljinsa, 2002
- Paik NW, Yoon CS, Zoh KE, Jeong HM. A study on composition of thinners used in Korea, *Journal of Korean Society of Occupational and Environmental Hygiene* 1998;8(1):105-114
- So BC, Hyun JW, Lee JS, Kim MH, Sin NR. A study on the MSDS system, trade secret registration, and screening system operation cases in advanced countries, Occupational Safety & Health Research Institute (OSHRI) research report. 2016
- Winder C, Ng SK. The problem of variable ingredients and concentration in solvent thinners, *American Industrial Hygiene Association (AIHA)* 1995;56: 1225-1228 <https://doi.org/10.1080/15428119591016250>

<저자정보>

우성준(대학원생), 하권철(교수)