

## 고속액체크로마토그래피를 이용한 이소시아네이트의 동시 정량

가톨릭대학교 산업보건대학원 산업위생학과, 가톨릭대학교 의과대학 산업의학센터\*

이 선 주 · 이 광 목 · 노 영 만\*

### — Abstract —

### Simultaneous Determination of Isocyanates by High Performance Liquid Chromatography

Seon Joo Lee, Kwang Mook Lee, Young Man Roh\*

*Department of Occupational Hygiene, Graduate School of Occupational Health,  
Catholic University, Seoul, Korea*

*Catholic Industrial Medical Center, Catholic University Medical College, Seoul, Korea*

This study was designed to identify and quantitate airborne isocyanate simultaneously by HPLC. These samples were collected using 1-(2-pyridyl)piperazine(1-2PP) coated glass fiber filter from polyurethane painting works at 8 wood furniture factories in Kimpo and Inchun.

The results obtained were as follows :

1. The most suitable mobile phase condition of simultaneously analyzing isocyanates was 0.01 M ammonium acetate buffer ACN(70/30) adjusted to pH 6.2 from the beginning of the analysis to 20 min and 0.01 M ammonium acetate buffer/ACN(50/50) adjusted to pH 6.2 from 21 min to 40 min using the gradient mode. The peaks of isocyanates were able to obtain within 30 min.

2. The recovery efficiencies for 2,6-TDI, 2,4-TDI, HDI and MDI urea derivatives spiked at the target concentration on coated glass fiber filters were 91.00, 93.42, 91.31 and 94.21 %, respectively.

3. The qualitative analysis of the isocyanates samples from polyurethane spray painting works in wood furniture factories identified three isocyanates, 2,6-TDI, 2,4-TDI and MDI. And their concentration ranges were 0-312.6, 0-56.3 and 0-62.1  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , respectively.

A disadvantage of using the colorimetric method for isocyanate analysis is its inability of separating isocyanates. This study identified such three isocyanates as 2,6-TDI, 2,4-TDI and MDI from polyurethane spray painting works in wood furniture factories. These isocyanates were successfully quantitated by HPLC by modifying the mobile phase condition and switching to gradient mode.

**Key Words :** 2,4-TDI, 2,6-TDI, HDI, MDI, HPLC, 1-2pp.

## 1. 서 론

폴리우레탄도료는 분자내에 이소시아네이트기를 포함하고 있는 우레탄결합 또는 그와 유사한 결합을 가지는 도료이다(兒玉 등, 1985). 폴리우레탄을 제조하는 데는 방향족, 지방족, 고리형 이소시아네이트가 사용되지만 그 중에서 방향족 이소시아네이트가 경제적이고 반응성이 커서 가장 유용하게 쓰인다. 특히 톨루엔 디이소시아네이트(toluene diisocyanate, TDI)는 이성질체인 2,4-TDI를 80%, 2,6-TDI를 20%의 비율로 구성하여 폴리우레탄 폼(flexible polyurethane foam)상품에 가장 많이 사용된다. 메틸렌 비스페닐 디이소시아네이트(methylene bisphenyl diisocyanate, MDI)도 폴리우레탄 폼 제조에 쓰이며 헥사메틸렌 디이소시아네이트(1,6-hexamethylene diisocyanate, HDI)는 코팅제, 나프탈렌 디이소시아네이트(Naphtalene 1,5-diisocyanate, NDI)는 접착제에 사용된다. 이들 이소시아네이트가 폴리우레탄 산업에서 널리 사용되고 있는 이유는 이들 물질이 포함하고 있는  $-N=C=O$ 기의 반응성이 매우 커서 폴리우레탄 제조시에 중요한 중간체(intermediate) 역할을 하기 때문이다(Oertel, 1985). 폴리우레탄은 차량시트, 쿠션, 소파, 침대, 보냉재료, 접착제, 폴리우레탄 도료 등 다방면에 이용되고 있다. 이 중 폴리우레탄 도료는 흡착성이 좋고 내마모성, 내흡습성을 가지고 있어서 고급 목재가구의 도장용으로 널리 이용되고 있다. 현재 가구업계의 폴리우레탄 도장작업에서는 2액형 도료가 주로 사용되고 있는데(한국산업안전공단 산업보건부, 1992) 작업을 시작하기 전에 폴리에스테르 수지를 주원료로 한 도료베이스와 이소시아네이트를 주원료로 한 경화제를 일정한 비율로 혼합하여 사용한다(김수근과 박해심, 1993).

이소시아네이트는 매우 독성과 자극성이 강한 물질로서, 특히 폴리우레탄 도장작업의 형태가 분무식(spray type)이기 때문에 이소시아네이트 미스트나 에어로졸에 폭로되기 쉬우며, 우리나라에서도 가구공장의 폴리우레탄 도장부서에서 일하는 작업자의 직업성 천식 사례가 보고되고 있는 것으로 보아(김수근과 박해심, 1993) 작업장의 이소시아네이트 농도의 정확한 측정과 분석, 그 대책이 절실히 요구되

고 있음을 알 수 있다.

현재까지 보고된 이소시아네이트의 측정 및 분석 방법에는 비색법(colorimetric analysis), 적외선 분석법(infrared analysis), 가스 크로마토그래프법(gas chromatographic analysis), 얇은막 크로마토그래프법(thin-layer chromatographic analysis), 고속액체크로마토그래프법(high performance liquid chromatographic analysis)이 있으며(Purnell과 Walker, 1985), 최근에는 연속적 테이프모니터(sequential tape monitor)와 확산포집기(diffusive sampler)를 이용한 방법들이 있다(Rando 등, 1987a; Rando 등, 1989). 이 중 우리나라에서 가장 많이 사용되고 있는 방법은 비색법의 하나인 Marcali법이다. 이 방법은 임핀저를 사용하는 액체 포집법이어서 매우 불편할 뿐 아니라 분석시에 아민류 등에 의한 간섭현상으로 정확한 값을 낼 수 없다는 단점과 각각의 이소시아네이트를 종류별로 정량할 수 없다는 단점을 가지고 있다(Goldberg 등, 1981; Purnell과 Walker, 1985). 미국 산업보건연구원(National Institute for Occupational Safety and Health, NIOSH 1987)에서는  $N-[(4\text{-Nitrophenyl})\text{methyl}]\text{propylamine}$ 을 glass wool에 도포시킨 튜브를 이용해서 포집하는 방법과 1-(2-methoxyphenyl)piperazine을 포함한 톨루엔을 흡수액으로 하여 임핀저를 통해 포집하여 HPLC로 분석하는 방법을 권고하고 있다.(NIOSH, 1987). 미국 산업보건청(Occupational Safety and Health Administration, OSHA, 1980)에서는 임핀저로 포집하여 HPLC로 2,4-TDI와 MDI를 분리해 낼 수 있는 방법을 권고하고 있고 또 1-(2-pyridyl)piperazine(이하 1-2PP라 약함)으로 도포시킨 유리섬유 여과지를 사용하여 포집한 후 HPLC를 이용하여 존재하고 있는 2,4-TDI, 2,6-TDI, HDI를 각각 분리, 정량해 낼 수 있는 방법을 제시하고 있으나(OSHA, 1989a) MDI는 별도의 방법을 제시하고 있다(OSHA, 1989b). 이 방법에서 우레아 유도체화 물질로 사용된 1-2PP는 화학구조상  $-NH$  위치에 거의 무시할 만 한 입체장애(steric hindrance)를 가지고 있으므로 이소시아네이트와 빠르게 발열반응을 일으켜 안정된 우레아유도체를 만들 수 있다는 장점을 가지고 있다(Goldberg 등, 1981).

본 연구에서는 기존 방법들의 제한점들을 보완하여 보다 편리한 방법인 1-2PP를 도포시킨 유리섬유 여과지를 사용하여 공기중 이소시아네이트를 채취한 후 시료안에 포함된 2,4-TDI, 2,6-TDI, HDI 및 MDI 우레아 유도체를 HPLC를 이용하여 동시에 정량할 수 있는 방법을 제시하고, 실제로 목재가구 공장의 폴리우레탄 도장작업 부서에서의 공기중 이소시아네이트를 평가해 보고자 하였다.

## II. 대상 및 방법

### 1. 대상

김포 지역과 인천 지역에서 목재가구를 생산하는 8개 공장의 폴리우레탄 도장작업부서를 대상으로 하였다.

### 2. 방법

#### (1) HPLC 이동상액체의 조건

이동상액체는 암모늄 아세테이트 완충용액(ammonium acetate buffer solution)과 아세토나이트릴(acetonitrile, ACN, Merck Chemical Co., U.S.A.)을 혼합한 용액을 사용하였고, 가장 적당한 이동상액체를 찾기 위하여 다음과 같이 암모늄 아세테이트 완충용액과 ACN과의 조성비율이 다른 이동상액체를 사용하였다.

#### (2) 회수율검정(recovery test)

1-2PP로 도포된 유리섬유 여과지에 표준용액의 혼합액을 마이크로 주사기로 떨어뜨려 건조시킨 후 채취한 시료와 똑같은 방법으로 용출하여 HPLC로 분석해서 총 6회에 걸쳐 회수율을 알아보았다.

#### (3) 시료채취

유리섬유 여과지에 0.2mg/ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 의 1-2PP(Aldrich Chemical Co., U.S.A.) 용액 0.5 ml를 도포시켜 진공 데시케이터에 넣고 건조시킨 후 three piece cassette holder에 support pad와 함께 넣고 알루미늄 호일 등에 싸서 냉장고에 보관하였다. 시료채취는 오픈 페이스(open face)로 펌프의 유량을 1 l/min으로하여 약 180-240분간 개인 시료채취를 하였고 개인 시료채취가 어려운 곳에서는 장소 시료채취를 하였으며, 시료는 아이스박스에 담아 운반하였다.

#### (4) 시료분석

채취한 시료는 cassette holder로부터 필터를 꺼내어 ACN과 디메틸 설펜옥사이드(dimethyl sulfoxide, DMSO, Sigma Chemical Co., U.S.A.)를 90:10의 비율로 혼합해 만든 용출액을 2ml 가하고 약 한시간정도 방치해 둔 후에 여과하여 HPLC(Waters model 510, U.S.A.)로 분석하였다. 표준용액은 SUPELCO제품(U.S.A.)으로 이소시아네이트의 유도체(derivate)인, 2,6-bis(4-(2-pyridyl)-1-piperazinylcarbonyl)toluene, 2,4-bis(4-(2-pyridyl)-1-piperazinyl-

Table 1. Condition of mobile phases

No.	Conc. of buffer(M)	HPLC mode	Ammonium acetate : ACN buffer solution	pH of mobile phase
1	0.01	isocratic	62.5 : 37.5	6.2
2	0.01	isocratic	50.0 : 50.0	6.2
3	0.01	isocratic	70.0 : 30.0	6.2
4	0.01	gradient A	70.0 : 30.0	6.2
		B	50.0 : 50.0	6.2
5	0.01	gradient A	75.0 : 25.0	6.2
		B	50.0 : 50.0	6.2
6	0.01	gradient A	70.0 : 30.0	5.0
		B	50.0 : 50.0	5.0
7	0.01	gradient A	70.0 : 30.0	7.5
		B	50.0 : 50.0	7.5
8	0.10	gradient A	70.0 : 30.0	6.2
		B	50.0 : 50.0	6.2

A : First mobile phase

B : Second mobile phase

ACN : acetonitrile

carbamyl)toluene, 1,6-bis(4-(2-pyridyl)-1-piperazinylcarbamyl)hexane, 4,4'-bis(4-(2-pyridyl)-1-piperazinylcarbamyl)diphenylmethane(1 mg/ml)을 사용하였다. 이 네가지 용액을 1:1:1:1로 혼합하여 1ml를 10ml 메스플라스크에 넣고 ACN으로 10ml 눈금까지 채워서 표준액을 만들고 이것을 ACN으로 희석해서 원하는 농도의 범위를 만들었다. 본 실험에서는 컬럼은 3.9×150mm Nova-Pak C<sub>18</sub>(4μm)을 사용하였고 검출기(Waters, U.S.A.)는 자외선 영역 파장인 254nm를 사용하였고 flow rate는 0.8ml/min였다.

### III. 성 적

#### 1. HPLC 조건

그림 1은 이동상액체 1번을 사용하고 HPLC mode는 isocratic으로 했을 때의 머무름 시간(retention time)과 분리도를 본 것이다. 2,6-TDI, HDI, 2,4-TDI와 MDI의 유도체가 순서대로 16분안에 나오기는 했지만 2,6-TDI, HDI, 2,4-TDI 유도체가 너무 빨리 나와서 분리도가 좋지 않았다. 그림 2는 이동상액체 2번을 사용하고 HPLC mode는 isocratic으로 했을 때의 머무름 시간과 분리도를 본 것인데 MDI 유도체를 제외한 앞의 세 물질이 분리되지 못하였다. 그래서 이동상액체를 70:30으로 바꾸어서 흘러 보낸 결과, 앞의 세 물질이 잘 분리되었으나 MDI 유도체의 머무름 시간이 매우 길어 이 크로마토그램 안에서는 얻을 수 없었다(그림 3).

그림 4는 HPLC mode를 isocratic에서 gradient로 바꾸어서 시작 시간부터 20분까지는 완충용액과 ACN의 비율이 70:30인 이동상액체를 사용하고 21분부터 35분까지는 50:50을 사용하였으며 pH는 6.2, 완충용액의 농도는 0.01M 그대로 한 것인데 MDI 우레아 유도체의 피크가 30분안에 나와서 네가지의 우레아 유도체가 잘 분리된 것을 볼 수 있다. 그림 5는 그림 4와 같은 조건에서 첫번째 사용하는 이동상액체의 완충용액과 ACN의 비율이 75:25인 것으로 바꾸어 주었을 때의 머무름 시간과 분리도를 본 것인데 그림 1, 그림 2, 그림 3, 그림 4번과 그림 5번에서 나타난 바와같이 ACN의 비

율이 클수록 물질들이 빨리 나오는 것을 볼 수 있으나 ACN의 비율이 너무 커지면 분리가 잘 안되는 것을 알 수 있다. 반대로 완충용액의 비율이 많아지면 피크(peak)가 넓고(broad) base line쪽으로 넓게 퍼져 있으며 머무름 시간이 늦어진 것을 볼 수 있다.

그림 6은 이동상액체 8번을 사용하여 머무름 시간과 분리도를 본 것이다. 피크의 모양이 0.01M의 피크와 비교해서 날카로왔고(sharp) 머무름 시간은 약간 빨라지는 경향을 보였으며 분리도에는 크게 영향을 미치지 않았다.

표 2는 이동상액체의 pH에 따라서 머무름 시간과 분리도를 본 것인데 피크의 모양이나 분리도에 있어서는 크게 차이가 없었고, 머무름 시간은 pH가 높아짐에 따라 약간 늦어지는 경향이 보였으나 큰 차이는 없었다.

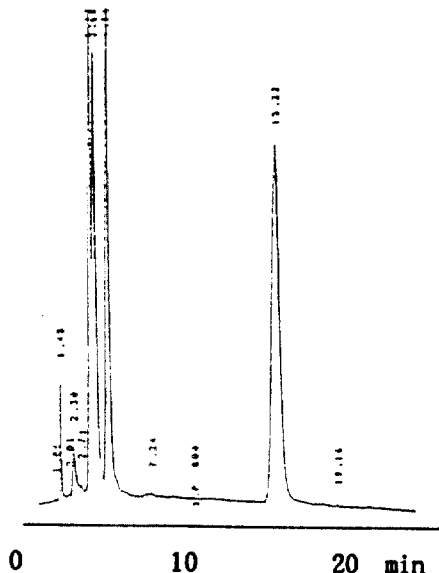
**Table 2.** Retention time of isocyanates urea derivatives by pH of mobile phase

pH	2,6-TDI	2,4-TDI	HDI	MDI
5.0	6.24	7.67	9.52	27.96
6.2	7.25	8.71	11.14	30.14
7.5	7.65	9.10	11.84	37.04

TDI : Toluene diisocyanate

MDI : Methylene bisphenyl diisocyanate

HDI : 1,6-Hexamethylene diisocyanate



**Fig. 1.** HPLC chromatogram of 0.01 M ammonium acetate buffer/ACN (62.5/37.5) adjusted to pH 6.2 with acetic acid by isocratic mode.

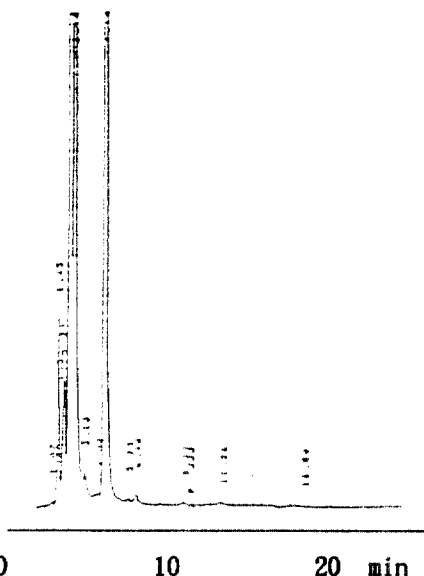


Fig. 2. HPLC chromatogram of 0.01 M ammonium acetate buffer/ACN (50/50) adjusted to 6.2 with acetic acid by isocratic mode.

## 2. 회수율 검정

1-2PP로 도포된 유리섬유 여과지에 떨어뜨린 이소시아네이트 우레아 유도체의 표준용액은 240 l의 공기를 채취했을 때 허용농도의 0.5배, 1배, 2배 수준의 농도로 하였다. 표 3에서와 같이 모든 물질이 90%를 넘는 높은 회수율을 보였는데 농도가 높을수록 회수율이 낮아지므로 전체적인 C.V. 값은 높았다.

## 3. 목재 가구공장의 폴리우레탄 도장 작업에서의 이소시아네이트의 농도

표 4는 본 연구에서 얻은 가장 적절한 분석방법을 이용하여 8개 목재가구공장의 폴리우레탄 스프레이 도장작업부서에서 그 작업형태에 따라 농도를 측정 한 결과인데 작업형태는 스프레이 도장작업부서와, 연마와 사상부서, 기타 부서 등 3가지로 구분하였다. 표 4에서 본 바와 같이 본 연구의 대상이 된 목재가구 공장들의 폴리우레탄 도장작업에서 검출된 이소시아네이트들의 농도범위는 2,6-TDI가 0-312.6  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 였고 2,4-TDI가 0-56.3  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  MDI가 0-62.3  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 였다. 한편 연마나 사상부서에서는 2,6-TDI가 0-18.0  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 2,4-TDI가 0-8.2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , MDI가 0.64-11.08  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 였으며 부품이나 정리와 같은 기타부서의 농도범위는 2,6-TDI가 0.047  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 2,4-TDI는 검출되지 않았고 MDI는 0-8.62  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 였다. 이 결과로 보아 목재 가구공장의 폴리우레탄 도장작업에서 검출된 이소시아네이트는 2,6-TDI와 MDI가 거의 모든 시료에서 검출되었고 2,4-TDI는 상대적으로 적게 검출되었으며 세 부서 모두에서 HDI는 전혀 검출되지 않았다.

## IV. 고 찰

이소시아네이트는 반응성이 매우 큰  $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$  기를 가지고 보조 반응물질(coreactant)인 폴리올(polyol) 또는 폴리에스테르 폴리올(polyester

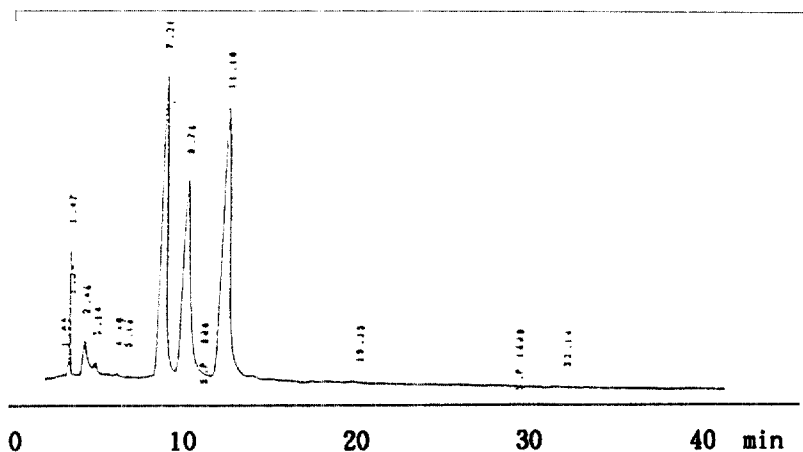


Fig. 3. HPLC chromatogram of 0.01 M ammonium acetate buffer/ACN (70/30) adjusted to pH 6.2 with acetic acid by isocratic mode.

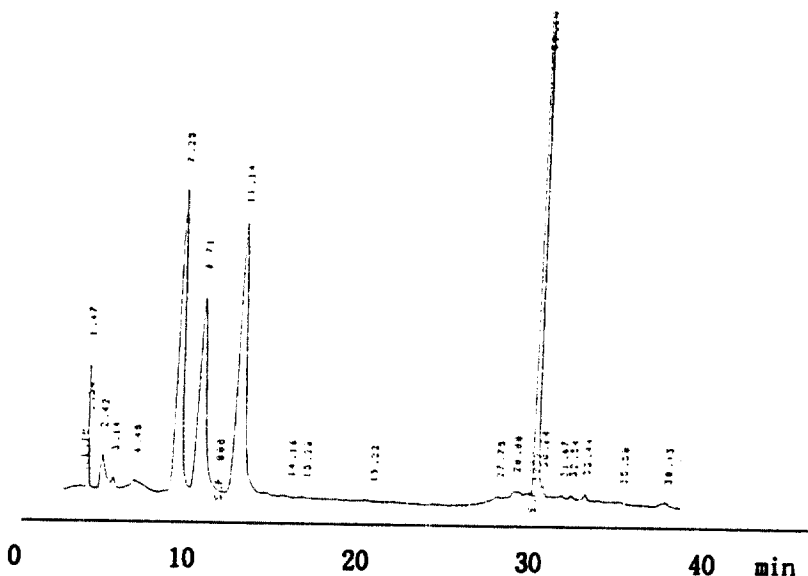


Fig. 4. HPLC chromatogram of 0.01 M ammonium acetate buffer/ACN(70/30) and 0.01 M ammonium acetate buffer/ACN(50/50) adjusted to pH 6.2 with acetic acid by gradient mode.

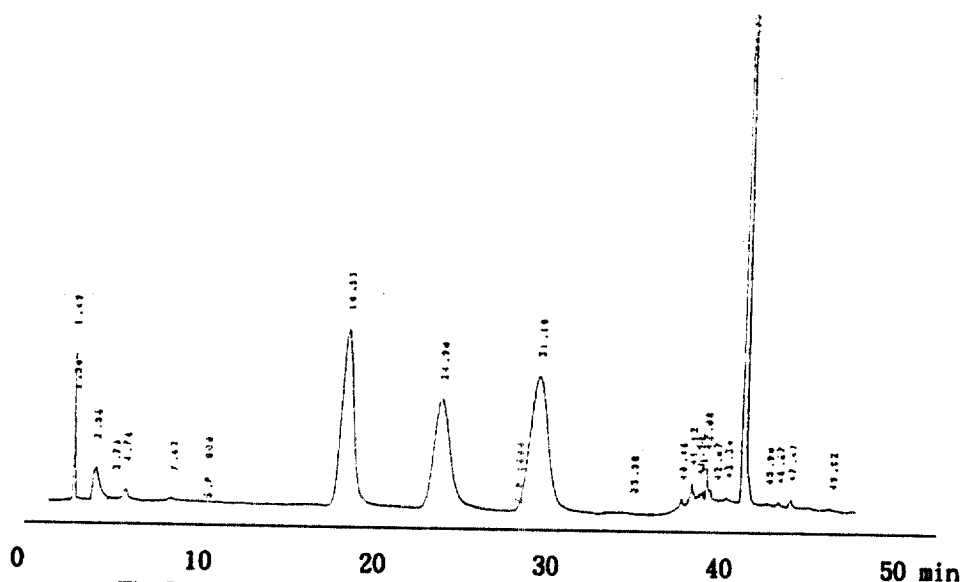
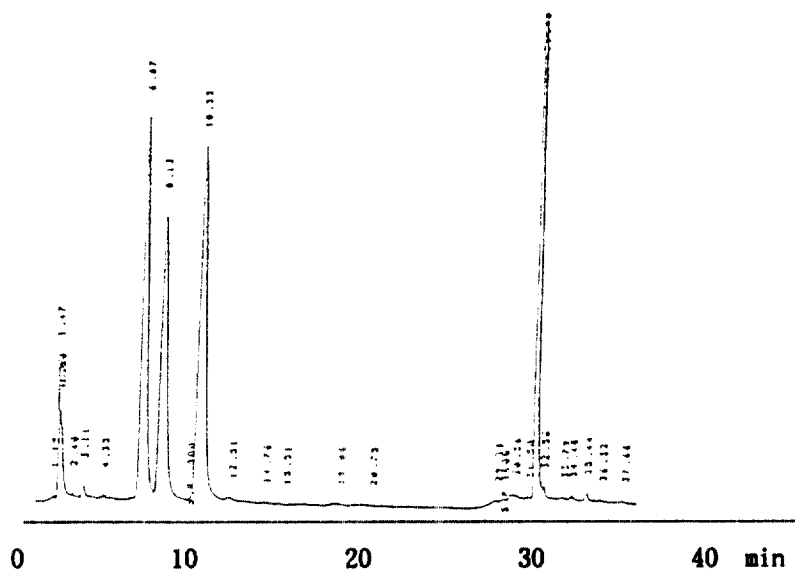


Fig. 5. HPLC chromatogram of 0.01 M ammonium acetate buffer/ACN(75/25) and 0.01 M ammonium acetate buffer/ACN(50/50) adjusted to pH 6.2 with acetic acid by gradient mode.

polyol)과 반응하여 폴리우레탄의 주원료가 된다 (Oertel, 1985). 폴리우레탄은 침구, 자동차용 좌석쿠션, 냉동 냉장단열제, 구두창, 인공목재, 폴리우레탄 도료, 탄성우레탄 섬유, 토질안정제, 합성피혁 등 전산업에 걸쳐 광범위하게 사용되는 물질이다 (대한산업보건협회, 1992). 이중 폴리우레탄 도료는

흡착성이 좋아 고급 목재가구의 도장용으로 널리 사용되고 있다(한국산업안전공단 산업보건부, 1992).

이소시아네이트는 허용기준이 0.005 ppm인 물질로서(ACGIH, 1993)이 물질의 증기와 미스트에 계속적으로 폭로될 때에는 오심, 구토, 두통, 코와 인후의 자극, 호흡곤란, 흉부 압박감 등의 증세가 있



**Fig. 6.** HPLC chromatogram of 0.10 M ammonium acetate buffer/ACN(70/30) and 0.10 M ammonium acetate buffer/ACN(50/50) adjusted to pH 6.2 with acetic acid by gradient mode.

**Table 3.** Recovery efficiency(%) of isocyanate urea derivatives spiked samples

	Conc. ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )N		Mean	SD	C.V.
2,6-TDI	50	6	95.19	1.02	0.011
	100	6	91.94	1.54	0.017
	200	6	85.87	1.13	0.013
	Total	18	91.00	3.86	0.042
2,4-TDI	50	6	98.12	1.34	0.014
	100	6	94.79	1.39	0.015
	200	6	87.34	1.47	0.017
	Total	18	93.42	4.51	0.048
HDI	50	6	96.73	3.53	0.037
	100	6	92.75	2.29	0.025
	200	6	84.46	1.27	0.015
	Total	18	91.31	5.11	0.056
MDI	50	6	98.86	1.73	0.018
	100	6	93.56	1.78	0.019
	200	6	90.20	1.20	0.013
	Total	18	94.21	3.56	0.038

**Table 4.** Concentration of isocyanates by worksites

(unit :  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

Group	No. of samples	2,6-TDI		2,4-TDI		MDI	
		Mean	Range	Mean	Range	Mean	Range
A	48	21.7	0-312.6	5.3	0-56.3	4.1	0-62.1
B	4	4.5	0-18.1	0.2	0-8.2	5.7	0.64-11.1
C	4	0.1	0-0.5	0.0	0	4.4	0-8.6

A : polyurethane spray painting parts

B : grinding parts

C : others

고 심한 경우 기침, 기관지염, 천식까지 유발하며 액체상태의 이소시아네이트에 폭로될 때에는 눈과 피부에 대해서 국소화상, 접촉성 피부염이 발생할 수 있고 일부 작업자에게는 피부감작을 일으킨다(Woolrich, 1982; Bardana 등, 1992).

한편 이소시아네이트의 측정 및 분석방법에 대한 연구들이 계속 발표되고 있는데 이소시아네이트를 화학적으로 분석하는 방법의 기본이 되는 원리는 반응성이 강한 수소원자를 포함하고 있는 물질(물, 아민, 알콜기 등을 가지고 있는 물질)을 반응시키면 수소원자가 질소를 공격하여 아민류나 우레아 등을 형성하는 것이다(Purnell과 Walker, 1985).

현재 우리나라에서 가장 보편적으로 사용하고 있는 방법은 흡광광도계를 이용한 Marcali 방법인데 이 방법은 농도분석 결과가 비특이적이며 방향족 아민계통에 의한 간섭효과로 인한 과대평가의 우려가 있다. 또 임핀저를 이용한다는 점이 오차의 가능성을 높이며 TDI, HDI, MDI 등 이소시아네이트를 그 종류별로 분리하여 정량할 수 없다는 단점이 있다(최재욱 등, 1992).

NIOSH(1985, 1987, 1989)는 니트로화합물(N-[(4-Nitrophenyl)methyl]propylamine)을 glass wool에 도포시킨 튜브를 이용하여 시료채취를 하는 방법과 1-(2-methoxyphenyl)piperazine을 용해시킨 톨루엔을 흡수액으로 하여 임핀저를 통해 포집하여 HPLC로 분석하는 방법을 권고하고 있다. 니트로화합물은 자외선파장 영역에서 강한 흡수를 나타내는 장점이 있지만 불안정하고 방향족 이소시아네이트와만 반응하여 유도체를 만들며, HPLC의 실리카 컬럼(silica column)을 상하게 한다는 보고가 있다. 또 흡수액으로 사용하는 톨루엔은 비극성 용매이므로 이소시아네이트 에어로졸을 효과적으로 포집할 수 없다는 단점이 있다(Purnell과 Welker, 1985). 니트로화합물의 단점을 보완하기 위해서 1-2PP가 제안되었다(Hardy와 Waller, 1979). 이 물질은 그 화학구조상의 특징으로 반응성이 커서 방향족과 지방족 이소시아네이트 모두에서 매우 안정된 우레아 유도체를 형성할 수 있고 자외선 파장 영역에서의 흡수도도 높았다(Purnell과 Walker, 1985; Goldberg 등, 1981). OSHA (1980)에서는 니트로화합물을 포함한 톨루엔을 흡수액으로 임핀저를 이용하여 포집을 하고 HPLC로 2,4-TDI와

MDI를 분리해 낼 수 있는 방법을 제안하였다. 그 후 1989년에 임핀저를 사용하지 않고 이소시아네이트를 포집할 수 있는 방법을 제안하였다. 이 방법은 1-2PP로 도포시킨 유리섬유여과지(glass fiber filter)를 사용하여 포집한 후 HPLC를 이용하여 공기중에 존재하고 있는 2,4-TDI, 2,6-TDI, HDI를 각각 분리, 정량하고(OSHA, 1989a), MDI를 정량하는 방법은 별도로 제시하고 있다(OSHA, 1989b). 그리고 Lesage 등(1992)은 이소시아네이트 증기와 에어로졸을 모두 고효율로 채취할 수 있는 이중 필터 장치(two filter system)을 고안하였는데, cassette holder에 support pad를 놓고 그 위에 증기상 이소시아네이트를 채취하기 위해 9-(N-methylaminomethyl)anthracene을 도포한 유리섬유 여과지를 놓고 그 위에 에어로졸 포집을 위해서 Teflon filter를 놓아 증기와 에어로졸을 모두 포집하도록 하는 방법인데, 이는 TDI, HDI 그리고 MDI를 각각 따로 분석하여 정량하였다. 그런데 본 연구의 방법은 1-2PP로 도포된 유리섬유 여과지에 1 l/min의 유량으로 시료를 채취한 후 이때 2,4-TDI, 2,6-TDI, HDI 그리고 MDI와 형성된 이소시아네이트 우레아 유도체를 HPLC를 이용하여 동시에 정량할 수 있다는 장점이 있다.

Goldberg 등(1981)은 각 이소시아네이트 우레아 유도체들을 분석하기 위해서 이동상 액체 안의 완충용액과 ACN의 조성비율을 다르게 하는 방법을 제시하였는데 2,4-TDI, 2,6-TDI, HDI 유도체는 암모니아세테이트 완충용액과 ACN의 비율을 69:31로 하였고, MDI 유도체는 60:40으로 분석을 하도록 하였다. OSHA(1989a)에서는 2,4-TDI, 2,6-TDI, HDI유도체를 분리, 정량하는 방법으로 이동상액체를 0.01M 암모니아세테이트 완충용액과 ACN의 조성비율을 62.5:37.5로 제안하였으나 본 연구의 HPLC조건에서는 2,6-TDI, HDI와 2,4-TDI 유도체가 너무 빨리 나와서 분리가 되지 못하였고, MDI 유도체는 16분안에 얻을 수 있었다. 그리고 OSHA(1989b)에서 제안하고 있는 MDI의 분석방법대로 완충용액과 ACN의 조성비율을 50:50으로 한 결과 네가지의 이소시아네이트가 5분 이내에 나왔지만 2,6-TDI, HDI와 2,4-TDI 유도체가 분리되지 않아 이 방법도 네가지 이소시아네이트 유도체를 분리하는 데는 부적당한 것으로 생각되었다.



그래서 이동상액체의 완충용액의 양을 더 늘려 완충용액과 ACN의 비율을 70 : 30으로 한 경우, 2,6-TDI, HDI와 2,4-TDI 유도체가 잘 분리되었으나 MDI 유도체의 머무를 시간이 매우 길어서 70분이 지나도 피크가 나타나지 않았다. 따라서 본 연구에서는 2,4-TDI, 2,6-TDI, HDI 그리고 MDI 유도체가 모두 분리되어 정량하는 방법을 찾기 위해 HPLC gradient mode를 시도하였다. 즉 gradient 방식을 이용하여 시작부터 20분까지는 완충용액과 ACN의 비율이 70 : 30인 용액을 사용하고 21분부터 35분까지는 50 : 50 비율의 용액을 사용하였더니 30분 안에 원하는 피크를 얻을 수 있었다. 한편 이동상액체의 ACN의 양이 많을수록 컬럼안에서의 친화력이 적어 머무를 시간이 빨라져서 물질들이 충분히 분리되지 않았으나 반대로 완충용액의 양이 많으면 분리도에서는 영향이 없지만 컬럼안에서의 머무를 시간이 길어지고 피크가 넓어지는 것이 관찰되었다.

이동상액체의 완충용액의 농도는 Goldberg 등(1981)은 0.10M을, OSHA(1989a, 1989b)에서는 0.01M을 권고하고 있는데 실제로 본 연구의 조건에서는 농도가 높을수록 피크의 모양이 조금 더 날카롭고 머무를 시간이 약간 짧을 뿐 분리도에는 큰 변화가 없었다. 다만 본 연구에서 사용한 0.1M 완충용액의 pH가 처음부터 높았으므로 pH를 6.2로 맞추기 위해 아세트산을 많이 가해야 하는 것이 단점으로 생각된다.

한편 본 연구에서는 완충액의 pH가 높아질수록 머무를 시간이 늦어지는 경향을 보였으나 분리도에서는 큰 차이가 없었고 pH가 5.0 이하로 내려가면 분리도가 저하하였다.

컬럼은 3.9×150mm Nova-Pak C<sub>18</sub>(4 μm)를 사용하였는데 컬럼에 따라서 물질의 분리능에 차이가 있을 가능성이 있으므로 C<sub>8</sub>컬럼과 시안(CN)물질 전용컬럼을 이용한 분석 결과도 검토하는 것이 바람직한 것으로 생각한다. 검출기의 자외선 흡수파장은 이미 Goldberg 등(1981)이 밝힌바 있는 254nm로 정하여 분석하였는데, Warwick 등(1981)은 자외선 검출기보다 electrothermal 검출기가 더 이소시아네이트에 민감하다고 보고하고 있으나 NIOSH(1985; 1987; 1989)와 OSHA(1989a; 1989b)에서도 자외선검출기를 권고하고 있으며, HPLC를 이용하여 분

석한 논문들은 대부분 자외선 검출기로 검출하였다(Andersson 등, 1983a; Andersson 등, 1983b; Lesage 등, 1992; Rando 등, 1984; Rando 등, 1987b).

OSHA(1989a; 1989b)방법에서 제시한 회수율은 2,6-TDI, 2,4-TDI, HDI, MDI가 각각 91.2%, 90.3%, 93.3%, 94.3%였고, 본 실험에서는 각각 91.0%, 93.4%, 91.3%, 94.2%로 비슷한 값의 회수율을 보였다. 앞으로 이소시아네이트 증기나 미스트를 발생시켜 알고있는 농도를 발생시켜 회수율을 보는 연구가 있어야 할 것이다.

본 연구의 대상이 된 방법으로 목재 가구공장의 폴리우레탄 도장작업에서 공기중 이소시아네이트 농도를 실제로 측정, 분석한 결과 HDI는 전혀 검출되지 않았고 2,6-TDI는 거의 전 시료에서 검출되었고, MDI도 많이 검출되었다. HDI가 페인트와 코팅제의 원료가 된다고 보고되고 있는데(Andersson 등, 1983a; Oertel, 1986; Hurnh 등, 1992), 본 연구에서는 HDI가 전혀 검출되지 않아 가구회사에서 사용하는 페인트의 성분분석을 해 볼 필요할 것으로 생각된다. 한편 기존의 방법들에서는 2,6-TDI의 허용기준을 제정하고 있지 않은데 앞으로 2,6-TDI에 대한 연구가 더 있어야 할 것이다. 본 연구에서는 이소시아네이트의 분석방법을 제안하는 것을 주로 하였으나 앞으로 이 방법을 이용하여 이소시아네이트가 폭로될 수 있는 각 작업장의 환기시설의 형태 및 성능과 작업자의 작업형태, 작업습관 등을 고려하여 작업장의 농도를 평가하는 연구들이 필요하다고 생각된다.

## V. 맺 음 말

본 연구에서는 1-(2-pyridyl)piperazine(1-2PP)로 도포된 유리섬유 여과지를 이용하여 김포와 인천 지역에서 목재가구를 생산하는 8개의 공장의 폴리우레탄 분무 도장작업부서를 대상으로 공기중 이소시아네이트를 측정해서 폭로될 수 있는 이소시아네이트들을 알아보았고 고속 액체 크로마토그래프법(high performance liquid chromatographic analysis, HPLC)를 이용하여 2,6-TDI, 2,4-TDI, HDI, MDI를 분리하고 그 물질들을 동시에 정량할 수 있는 방법을 제안하고자 하였다.

그 결과는 다음과 같다.

1. HPLC를 이용하여 이소시아네이트 우레아 유도체들을 동시에 정량하기 위하여 gradient 방식을 이용하여 시작부터 20분까지는 완충용액과 아세트나이트릴의 비율이 70 : 30인 용액을, 21분부터 35분까지는 50 : 50 비율의 용액을 사용하였더니 2,6-TDI, HDI, 2,4-TDI와 MDI 우레아 유도체의 피크를 그 순서대로 30분안에 얻을 수 있었다.

2. 1-2PP로 도포시킨 유리섬유 여과지에 떨어뜨린 이소시아네이트 우레아 유도체의 회수율은 2,6-TDI, 2,4-TDI, HDI, MDI가 각각 91.00%, 93.42%, 91.31%, 94.21%이었다.

3. 목재가구공장의 폴리우레탄 분무도장작업에서 폭로된 이소시아네이트의 종류는 2,4-TDI, 2,6-TDI, MDI였으며 그들의 농도범위는 각각 0-56.3, 0-312.6, 0-62.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었다.

현재 사용되고 있는 비색법을 이용한 이소시아네이트의 분석방법은 이소시아네이트를 종류별로 분리하여 정량할 수 없다. 그러나 본 연구의 결과로 보아 목재가구 공장의 폴리우레탄 도장작업장에서는 2,4-TDI, 2,6-TDI, MDI에 폭로되고 있음을 알 수 있었고 이 물질들은 HPLC의 이동상액체의 비율을 변화시키고 gradient mode를 사용함으로써 각 종류별로 정량할 수 있었다.

## 참고문헌

김수근, 박해심 : 폴리우레탄 페인트분무도장을 하는 공장에서 발생된 직업성천식 2례. 산업보건 1993(4) ; 60 : 6-13

대한산업보건협회 : 보건관리 매뉴얼, 서울, 대한산업보건협회, 1992, 200-213

최재욱, 김정철, 염용태, 차철환 : 일부도장작업에서의 공기중 TDI측정 및 건강장애에 관한 연구. 産業保健研究論文集 1992 ; 89-116

한국산업안전공단 산업보건부 : 가구제조도장작업장의 TDI노출정도와 관리, 서울, 한국산업안전공단, 1992, 5-6

兒玉正雄, 坂東依彦, 兒島修二 : 塗料と塗装, 東京, パク一社, 1985, 151-152

American Conference of Governmental Industrial Hygienists : Threshold Limit Values and Biologic-

al Exposure Indices for 1993-1994, Ohio, ACGIH, 1993, 22-33

Andersson K, Gudehen A, Hallgren C, Levin JO, Nilsson CA : Monitoring 1,6-hexamethylene diisocyanate in air chemisorption sampling. Scand. J. Work Health 1983a ; 9 : 497-503

Andersson K, Gudehen A, Levin JO, Nilsson CA : A comparative study and solvent-free sampling method for airborne 4,4'-diphenylmethane diisocyanate(MDI) generated in polyurethane production. Am Ind Hyg Assoc J 1983b ; 44(11) : 802-808

Bardana EJ, Montanaro A, O' Hollaren MT : Occupational Asthma, Philadelphia, Hanley & Belfus, 1992, 131-133

Goldberg PA, Walker RF, Ellwood PA : Determination of atmospheric-isocyanate concentration by reversed phase high performance liquid chromatography using 1-(2-pyridyl)piperazine reagent. J Chromatogr 1981 ; 212 : 94-104

Hardy HL, Walker RF : Novel reagent for the determination of atmospheric isocyanate monomer concentrations. Analyst 1979 : 104 ; 890-891

Hurnh CK, Vu-Doc T, Savolation H : Design and evaluation of solid sampler for the monitoring of airborne 1,6-hexamethylene diisocyanate(HDI) and its prepolymers in two-component spray painting. Am Ind Hyg Assoc J 1992 ; 53(3) : 157-162

Lesage J, Goyer N, Desjardins JY, Perrault G : Workers' exposure to isocyanates. Am Ind Hyg Assoc J 1992 ; 53(2) : 146-153

NIOSH : Manual of analytical Method, Ohio, NIOSH, 1985, Method No. 5505

NIOSH : Manual of Analytical Method, Ohio, NIOSH, 1987, Method No. 2335

NIOSH : Manual of Analytical Method, Ohio, NIOSH, 1989, Method No. 5521

Oertel G : Polyurethane Handbook, New York, Hanser Publisher, 1985, 12-18, 62-73, 510-529

OSHA : Analytical Method Manual, Utah, OSHA, 1980, Method No. 18

OSHA : Analytical Method Manual, Utah, OSHA, 1989a, Method No. 42

OSHA : Analytical Method Manual, Utah, OSHA, 1980b, Method No. 47

- Purnell CJ, Walker RF : *Methods for the determination of atmospheric isocyanate review. Analyst* 1985 ; 110 : 893-905
- Rando RJ, Kader HA, Hammad YY : *Isomeric composition of airborne TDI in the polyurethane foam industry. Am Ind Hyg Assoc J* 1984 ; 45 (3): 199-203
- Rando RJ, Duvoisin PF, Kader HA, Hannad YY : *A sequential tape monitor for toluene diisocyanate. Am Ind Hyg Assoc J* 1987a ; 48(6) : 574-579
- Rando RJ, Kader HA, Hughes J, Hammad YY : *Toluene diisocyanate exposures in the flexible polyurethane foam industry. Am Ind Hyg Assoc J* 1987b ; 48(6) 580-585
- Rando RJ, Hammad YY, Chang SN : *A diffusive sampler for personal monitoring of toluene diisocyanate(TDI) exposure. Am Ind Hyg Assoc J* 1989 ; 50(1) : 1-7
- Warwick CJ, Bagon DA, Punnell CJ : *Application of electrochemical detection to the measurement of free monomeric aromatic and aliphatic isocyanates in air by high-performance liquid chromatography. Analyst* 1981 ; 106 : 676-685
- Woolich PF : *Toxicology, industrial hygiene and medical control of TDI, MDI and PMPPi. Am Ind Hyg Assoc J* 1982 ; 43(2) : 89-97