

이 보고서는 노동부의 「화학물질에 의한 근로자 건강장해예방 연구용역사업」에
의한 것임

유해물질 산업보건 편람

□ 1,1-디메틸하이드라진
(1,1-Dimethylhydrazine)

2005. 12

연 구 기 관 창원대학교



목 차

1. 물질의 특성	1
2. 취급현황	11
3. 동물에 있어서의 영향	21
4. 인체영향	26
5. 각국의 노출기준 요약 및 해설	31
6. 취급근로자 건강장해예방 조치	46

〈표 목 차〉

〈표 1〉 1,1-디메틸하이드라진의 물질 개요	1
〈표 2〉 1,1-디메틸하이드라진의 물리적 특성	2
〈표 3〉 1,1-디메틸하이드라진의 화학적 성상	7
〈표 4〉 하이드라진과 그 유도체의 연간생산량,1 용도, 노출근 로자 수	13
〈표 5〉 1.1-디메틸하이드라진 제조 및 사용현황 (환경부, 2002)	13
〈표 6〉 하이드라진 수 · 출입 통계	15
〈표 7〉 1.1-디메틸하이드라진 예비조사 대상 및 조사결과	15
〈표 8〉 스팅텍스 중합공정에서 1.1-디메틸하이드라진의 노 출경로	19
〈표 9〉 1.1-디메틸하이드라진에 대한 급성경구독성 동물실 험 결과	21
〈표 10〉 1.1-디메틸하이드라진에 대한 급성경피독성 동물실 험 결과	22
〈표 11〉 1.1-디메틸하이드라진에 대한 급성흡입독성 동물실 험 결과	23

〈표 12〉 1.1-디메틸하이드라진의 아급성 동물실험 결과	23
〈표 13〉 1.1-디메틸하이드라진에 대한 만성흡입독성 동물실험 결과	24
〈표 14〉 1.1-디메틸하이드라진에 대한 장기노출시 인체 유성	29
〈표 15〉 1.1-디메틸하이드라진에 대한 각 나라 및 기관의 노출 기준 (2005년 기준)	32
〈표 16〉 1.1-디메틸하이드라진에 대한 각 나라 및 기관의 발암성 표시	33
〈표 17〉 미국 OSHA, ACGIH, NIOSH의 디메틸하이드라진에 대한 노출기준 설정근거 요약	37
〈표 18〉 1.1-디메틸하이드라진에 대한 ACGIH의 노출기준 역사	38
〈표 19〉 NFPA 건강, 화재, 반응위험성	50
〈표 20〉 1.1-디메틸하이드라진과 물질융화성	53

〈그 립 목 차〉

[그림 1] 끓는점과 공정운전 온도에 따른 액체의 휘발성 구분	4
[그림 2] 인화성 및 가연성 분류	9
[그림 3] 가스와 증기의 폭발 압력과 폭발범위	10
[그림 4] 라시히 방법(Rasching process)에 대한 하이드라 진 제조과정	11
[그림 5] 스팅덱스 생산 공정 중 1.1-디메틸하이드라진 사용 공정도	18
[그림 6] 스팅덱스와 1.1-디메틸하이드라진을 분리하는 분배 기	19
[그림 7] 1.1-디메틸하이드라진의 저장탱고	20
[그림 8] 1.1-디메틸하이드라진에 대한 우리나라와 ACGIH 의 연도별 TWA 변화	39

〈약 어 표〉

ACGIH	American Conference of Governmental Industrial Hygienists (미국정부산업위생전문가협회)
AIHA	American Industrial Hygiene Association (미국산업위생학회)
ATSDR	Agency for Toxic Substances and Disease Registry (미국의 독성물질 및 질병등록원)
CDC	Centers for Disease Control and Prevention(미국 질병관리본부)
CCOHS	Canadian Centre for Occupational Health and Safety (캐나다산업보건안전센터)
EPA	U.S. Environmental Protection Agency(미국 환경보호청)
IARC	International Agency for Research on Cancer(국제암연구원)
IDLH	Immediately Dangerous to Life or Health (생명이나 건강에 직각적으로 위협한 수준)
ILO	International Labour Organization(국제노동기구)
MAK	Maximum Concentration Values(독일의 노출기준)
MMH	Methylhydrazine(메틸하이드라진)
MSDS	Material Safety Data Sheets(물질안전보건자료)
NIOSH	National Institute for Occupational Safety and Health (미국 국립산업안전보건연구원)

NTP	National Toxicology Program(미국 국립독성프로그램)
OEL	Occupational Exposure Level (가장 광범위하게 사용 노출기준)
OSHA	Occupational Safety and Health Administration (미국 산업안전보건청)
PEL	Permissible Exposure Limits(미국 OSHA의 노출기준)
RTECS	Registry of Toxic Effects of Chemical Substances (화학물질독성영향등록원)
STEL	Short-term Exposure Limit(단시간노출기준)
TLV	Threshold Limit Values(미국 ACGIH의 노출기준)
TWA	Time-weighted Average(시간가중평균노출기준)
REL	Recommended Exposure Limits(미국 NIOSH의 노출기준)
UDMH	1,1'-Dimethylhydrazine(디메틸하이드라진)
WHO	World Health Organization(국제보건기구)

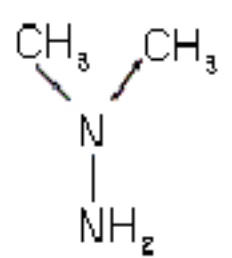
1. 물질의 특성

가. 물질의 개요

1,1-디메틸하이드라진(1,1-Dimethylhydrazine)은 하이드라진(Hydrazine)의 유도체이다. 하이드라진류는 투명하고 무색의 암모니아 같은 냄새가 나는 액체 물질이다. 인화성, 폭발성, 반응성이 높으며 쉽게 화재가 발생하는 특징이 있다.

1,1-디메틸하이드라진에 대한 물질 개요는 <표 1>과 같다. 1,1-디메틸하이드라진이 초래하는 주요 건강상의 장애는 자극과 전신독성, 실험동물에서 암종을 유발한다.

<표 1> 1,1-디메틸하이드라진의 물질 개요

개 요	내 용
한글물질명	1,1-디메틸하이드라진
영문물질명 (IUPAC명, CA명)	1,1-Dimethylhydrazine(UDMH) (amino-methyl-amino)methane
이명(異名)	에어로진(Aerozone)-50, 디마진(Dimazine, Dimazin), DMH, N,N'-디메틸하이드라진(N,N'-Dimethylhydrazine), 비대칭-디메틸하이드라진(asymmetric-Dimethylhydrazine, Unsymmetrical, <i>asym</i> , as-Dimethyl hydrazine, 메틸로하이드로라지나(Niesymetryczna dwumetylohydrazyna)
CAS번호	57-14-7
외관, 냄새 등	무색의 가연성의 흡습성 액체이며 공기 중 훈증기는 점차 황색으로 변하며, 암모니아 비슷한 생선 비린내가 남.
화학물질 분류	자극, 전신독성, 종양/돌연변이 생성, 생식계 영향
분자식	$C_2H_6N_2$ $(CH_3)_2NNH_2$ 

나. 물리적 성상

1,1-디메틸하이드라진의 물리적 성상은 화학적 변화를 수반하지 않고 그 물질의 특성을 나타내는 것으로 <표 2>와 같다. 물리적 성상 중 산업보건학적으로 의미를 갖는, 즉 근로자 건강 장애와 관련하여 특별히 관심을 가져야 할 특성은 높은 증기압(103 mmHg), 끓는점(63.9 ℃), 용해도, 증기밀도, 분배계수, 냄새 서한도 등이라고 할 수 있다.

<표 2> 1,1-디메틸하이드라진의 물리적 특성

구 분	특 성
분자량, g	60.12
비중 (25℃, 물 = 1)	0.782
녹는점, ℃	-58
끓는점, ℃	63.9
증기압, mmHg	103(20℃)
증기밀도(1,1-디메틸하이드라진이 끓는점에서 의 공기 = 1)	2.1
pH	7.21
이온화전위(Ionization potential), eV	7.46
점도(점성계수)	0.492 mPa · s(25℃)
물에 대한 용해도, g/100ml	> 10 %, 알콜류에서는 잘 녹음.
분배계수(옥탄올/물)	-1.9(Log Kow @ 25 ℃)
증발률(부틸초산=1)	-
냄새의 서한도, mg/m ³	12-20
단위전환인자, 25 ℃, 760 mmHg	1 ppm = 2.5 mg/m ³ , 1 mg/m ³ = 0.542 ppm

(1) 분자량(molecular weight)

분자량은 탄소의 원자 1개의 질량을 12로 했을 때에, 어떤 분자 1개의 질량과 ^{12}C 원자 1개의 질량의 비 분자량은 분자의 상대적인 질량을 나타내는 것이다. 분자량은 기체와 휘발성 물질에 대해서는 밀도로 계산하며, 비휘발성 물질에 대해서는 끓은 용액의 증기압 강하, 끓는점 상승 또는 녹는점 강하를 측정하여 구한다. 1,1-디메틸히드라진의 분자량은 60.12 이다.

(2) 비중(specific gravity)

밀도는 단위 체적 당 물질의 양이다. 어떤 물질이 특별한 체적과 그 질량을 확인할 수 있다면 질량을 체적으로 나눈 값을 밀도라 한다. 산업 환경에서 사용되는 많은 탄화수소 물질은 물보다 낮은 0.7~1 g/ml의 밀도를 갖는 반면에 할로젠화탄화수소의 경우는 1.5 g/ml로 높은 값이다. 어떤 물질의 밀도와 이와 같은 체적의 4℃ 물의 밀도 비를 비중이라 하며 이 값은 단위가 없는 무차원수이다. 액체와 고체 경우 물질의 비중은 그 물질의 중량과 물의 중량과의 비교로 알아보거나 증기의 경우에는 가스 중량의 비로 나타낸다. 1,1-디메틸히드라진의 비중은 액체를 기준으로 0.782 (25℃)이다.

(3) 녹는점

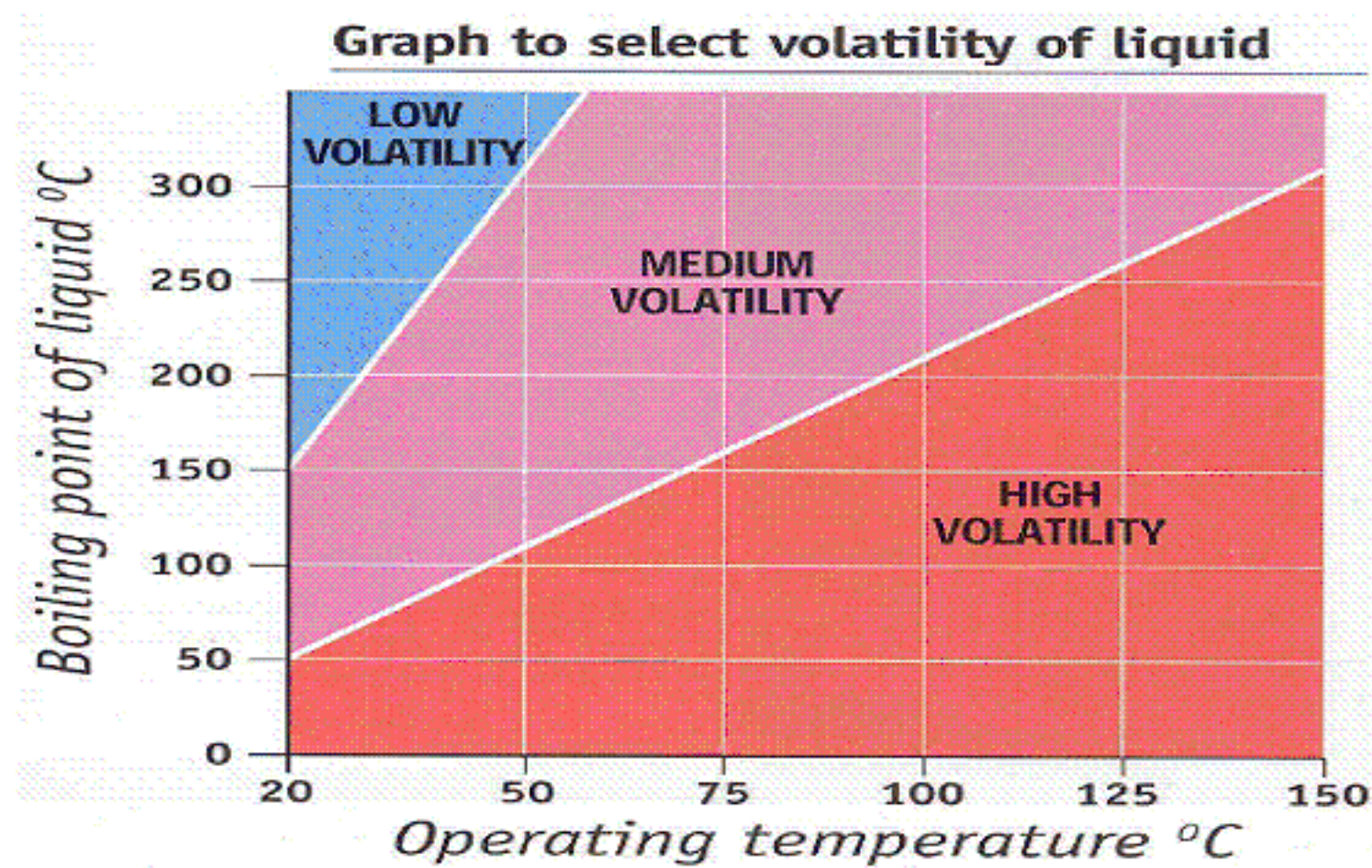
순수한 물질의 고체 상태와 액체상태가 평형을 이루는 온도를 녹는점이라고 한다. 즉 녹는점은 고체상태의 물질이 액체 상태로 변화되는 시기의 온도라고 할 수 있다. 100% 순수한 1,1-디메틸히드라진의 녹는점은 -58℃로 알려져 있다. 이는 다시 말해 순수한 1,1-디메틸히드라진 액체가 -58℃ 이하에서는 고체로 변화된다는 것을 뜻하며 상온을 포함한 그 이상의 온도에서는 액체로 존재한다는 것을 의미한다.

(4) 끓는점

끓는점은 액체에서 기체 상태로 물질의 상태가 바뀌는 온도로서 액체 물질의 증기압이 외부 압력과 같아져 끓기 시작하는 온도이다. 보통은 1기압에서의 값을 말하며 그 물질의 고유한 상수(常數)가 된다. 끓는점 이하에서는 액체 상태로 존재하고 끓는점 이상의 온도에서는 기체 상태로 바뀌게 된다. 즉 상온인 25℃에서는 기체로 존재하게 된다. [그림 1]에서 보는 것처럼 국제노동기구(International Labour Office, 이하 ILO라 함)의 기준에 따르면 1,1-디메틸히드라진은 끓는점이 낮으므로 휘발(증발) 가능성이 매우 높다. 1,1-디메틸히드라진은 공기

중으로 증발(휘발)이 매우 잘 일어나는 “고휘발성(high volatility) 물질”에 속한다. 따라서 1,1-디메틸하이드라진을 작업장에서 취급할 경우 호흡기노출 가능성은 크다.

공정에서 사용하는 화학물질의 끓는점과 공정상 운전 온도와의 관계에 따라 휘발성 정도를 그림처럼 구분하여 휘발성이 높은 물질 일수록 작업자의 호흡기 노출 잠재위험이 크므로 이에 대한 적절한 관리대책을 수립하는데 활용할 수 있다.



[그림 1] 끓는점과 공정운전 온도에 따른 액체의 휘발성 구분.

(5) 증기압

증기압(vapor pressure)은 액체 또는 고체에서 증발하는 압력으로 정의할 수 있으며 증기장력(蒸氣張力)이라고도 한다. 액체 표면에서는 끊임없이 기체가 증발하는데, 밀폐된 용기의 경우 어느 한도에 이르면 증발이 일어나지 않고, 안에 있는 용액은 그 이상 줄어들지 않는다. 이 때의 압력을 포화증기압이라하며 산업보건학적으로 물질의 증기압을 알면 포화농도를 계산함으로써 공간 중 존재하는 최대 농도를 추정할 수 있기 때문에 매우 증기압은 매우 유용한 지표이다. 증기압과 포화농도와의 관계는 다음식과 같다.

$$\text{공기 중 포화농도(ppm)} = \frac{\text{증기압(mmHg)}}{\text{대기압(760mmHg)}} \times 10^6$$

1,1-디메틸하이드라진의 증기압은 상온에서 156.8 mmHg(25℃ 기준)로 상기의 식에 대비하여 공기 중 포화농도를 계산하면 공기 중 농도가 최고 20.63%까지 도달할 수 있다. 증기압이 높은 물질은 증발이 잘 되어 공기 중에서 쉽게 높은 농도를 형성하기 때문에 근로자의 호흡기노출 위험은 크다. 따라서 증기압이 높은 물질을 취급할 경우 국소배기 장치의 설치 등을 통해 관리를 철저히 해야 한다.

(6) 증기밀도

증기밀도는 동일 온도와 압력 조건하에 기준 가스(예: 공기)와 비교하여 동일체적에 대한 상대 질량을 나타내는 지표이다. 증기밀도와 온도, 압력간의 관계는 보일샤를의 법칙에 의해 압력이 증가하고 온도가 감소할수록 증기밀도 값은 커지게 된다. 1,1-디메틸하이드라진의 경우 끓는점 온도에서의 증기밀도는 공기를 기준으로 할 때 2.1이며 공기보다 무겁다. 공기가 난류 상태인 일반 환경에서 1,1-디메틸하이드라진의 증기밀도는 고려할 필요가 없다. 다만 밀폐된 공간, 저장소, 창고 등에서는 공기보다 무겁기 때문에 공기와 분리되어 아래로 가라앉는다. 1,1-디메틸하이드라진의 증기가 밀폐된 실내(공기가 순환되지 않는)에서 용기로부터 누출된다면 바닥 부분에서 높은 농도로 한 곳에 모여서 낮은 부분으로 흘러갈 수 있다.

(7) pH

pH는 산, 알칼리 정도를 나타내는 지표로써 pH 7인 상태를 중성이라 하고 7보다 작은 값일수록 산성도가 강하다고 할 수 있고 7보다 클 경우 알칼리성이 강하다고 할 수 있다. 1,1-디메틸하이드라진의 pH는 7.21이다.

(8) 점도

액체의 점성도란 흐름에 대한 저항을 말하며, 점성도가 클수록 흐름이 느리다. 점성도는 일정한 양의 액체가 모세관을 통해 흘러가는 시간을 측정하거나, 주어진 반경의 쇠구슬이 액체 관을 통해서 아래로 떨어질 때 걸리는 시간을 측정해서 비교할 수 있다. 1,1-디메틸하이드라진의 점도는 25℃, 1기압에서 0.492 mPa·s이다. 참고로 다른 물질과 비교하면 수증기의 점도는 0.125 cP, 에틸렌글리콜 19.9 cP, 올리브유 84 cP 등이다.

(9) 용해도

용해도는 포화용액중의 용질의 농도를 나타내며 용매·용질에 따라서 서로 다른 값을 가진다. 1,1-디메틸하이드라진은 물에 대한 용해도로 10% 이하를 보이기 때문에 물에 잘 녹지 않는다고 할 수 있다. 메탄올이나 에탄올에서는 잘 녹는다.

(10) 분배계수

화학물질이 서로 섞이지 않는 이상간(二相間) 예를 들면 물과 공기, 물과 유기용매 간에 있어서 분배방법을 나타낸 값으로 보통은 평형에 있는 이상(二相)에서 농도 비의 상용대수 값으로 나타낸다. 1,1-디메틸하이드라진의 물-옥탄올 분배계수(Log Kow) 값은 25℃에서 -1.9로 보고되었다. 일반적으로 물-옥탄올 분배계수(Log Kow) 값이 1 이하인 경우 물에 대한 용해도가 매우 높고 유기체에 생물학적 농축 가능성이 적다고 할 수 있으며, 값이 4 이상인 경우 소수성이 높고 생물학적 농축가능성이 높다고 할 수 있다.

(11) 증발률

증발률이란 액체 상태의 물질이 단위 시간동안 단위 면적 당 증발되는 양을 기준 물질의 증발량과 비교한 비율을 나타내며 단위가 없는 상수 값이다. 따라서 증발률을 나타낼 때는 기준 물질 명을 함께 표기해야 한다. 1,1-디메틸하이드라진의 증발률은 알려지지 않았다.

(12) 냄새의 서한도

산업보건학적으로 활용되는 예로 냄새 서한도를 비교함으로써 작업자에게 물질에 대한 경고표시로 활용할 수 있다. 1,1-디메틸하이드라진은 아민이나 암모니아 또는 암모니아 비슷한 특징적인 냄새가 난다. 냄새 서한도는 <표 III-1-4>에 나타낸 것처럼 최저 감지 농도 12.0 mg/m³에서 최고 감지 농도 20.0 mg/m³까지 보고하고 있다(Ruth, 1986). 보통 냄새서한도가 노출기준의 10% 이하이면 기준 대비 노출 농도에 대한 좋은 경고 기준이 된다고 추천되고 있다. ACGIH에서 제안하고 있는 노출기준은 0.025mg/m³이므로 민감한 사람을 포함하여 대부분의 사람이 냄새를 감지할 때는 이미 노출수준을 초과한 것이라고 할 수 있기 때문에 냄새 서한도를 통해서 1,1-디메틸하이드라진에 의한 건강장해를 예방하기는 어렵다고 할 수 있다.

다. 화학적 성상

화학적성상은 다른 물질과 결합, 분해, 영향 등에 따른 특성으로 폭발, 연소, 발화 등 안전과 관련이 있다. 1,1-디메틸하이드라진은 공기와 접촉하여 자발적 발화가 가능하다. 연소 시 질소산화물, 수소, 암모니아, 디메틸아민, 히드라조익산(hydrazoic acid) 등의 독성 및 인화성의 물질이 발생한다. 이 물질은 강력한 환원제이며 사산화질소(nitrogen tetroxide), 질산, 과산화수소와 같은 산화제와 격렬하게 반응한다. 이 물질은 또한 강한 염기이므로 산과 격렬하게 반응하고 부식성이 있다. 산소와 반응하여 화재와 폭발을 일으킬 수 있는 위험물질이며 플라스틱을 손상시킨다.

1,1-디메틸하이드라진의 반응성 및 연소성과 관련한 화학적 성상에 대한 내용은 다음 <표 3>와 같이 정리할 수 있다.

<표 3> 1,1-디메틸하이드라진의 화학적 성상

항 목	내 용
인화점	-15℃ (밀폐상태)
자연발화온도	249℃
폭발성 (공기중연소농도(Vol. %))	하한 2(10% LEL 2000 ppm), 상한 95
불안정 조건	열
금기	강한 환원제, 철 또는 구리의 산화물, 망간, 납, 구리또는 이들의 합금
유해분해산물	질소산화물과 일산화탄소
소화제	알코올 발포제, 건성 화학물, 대량의 물
특별유의사항	플라스틱류, 고무류, 피복제를 상하게 함.

(1) 인화점(flash point)

인화점이란 물질이 가연성(可燃性, 물질이 타기 쉬운 성질) 증기를 충분히 발생하여 외부의 발화원에 노출이 되면 불이 붙을 수 있는 최저 온도이다. 인화점 온도는 발화원이 있을 경우 점화될 수 있는 최저 온도라는 점에서 자연발화점(autoignition temperature)과 구분되며 착화원을 제거할 경우 더 이상 발화하지 않기 때문에 발화점(fire point)과도 구분된다. 인화점은 물질마다 갖고 있는 증기압과 온도변화와의 관계에 의해 결정되어 물질 특유의 값을 보이며, 주로 액체의 인화성을 판단하는 수치로서 중요하다. 인화점을 넘어서 가열을 더 계속하면 불꽃을 가까이 댔을 때 계속해서 연소하는 온도에 이른다. 이온도를 연소점이라고 하여 인화점과 구별한다. 1,1-디메틸하이드라진은 밀폐상태에서 -15°C 이하로 매우 낮은 물질이다.

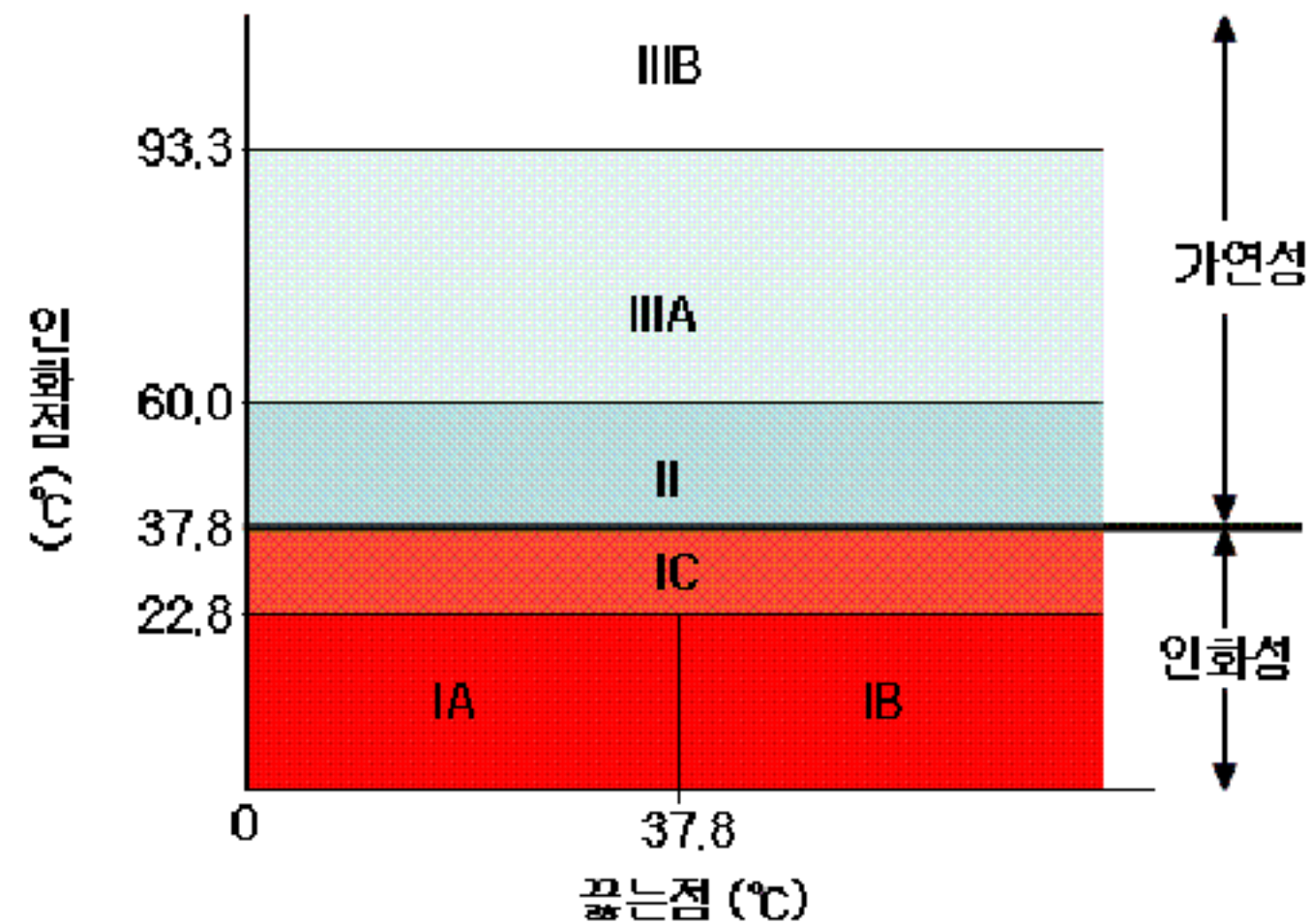
미국 산업안전보건청(OSHA, Occupational Safety and Health) 기준(29 CFR 1910.106)에서는 인화성(flammable)과 가연성(combustible) 액체에 대한 기준을 다음 [그림 2]과 같이 6단계로 나누어 관리하고 있는데, 1,1-디메틸하이드라진에 대해서는 인화점이 -15°C 이며 끓는점이 63.9°C 이므로 Class I B의 인화성 액체로 분류하고 있다. 인화점은 소방안전의 측면에서도 매우 중요한 지표이다. 미국소방협회(National Fire Protection Association, NFPA)에서는 물질의 인화성에 대해 0 - 4점까지의 경고점수를 주고 있으며 1,1-디메틸하이드라진에 대해서는 Class I B에 속하므로 인화성이 높은 3점의 경고점수를 주고 있다. 3점에 해당되는 물질은 상온의 조건에서도 쉽게 점화가 된다.

(2) 자연발화온도

자연발화점은 정상적인 공기 조건하에서 스파크나 불꽃과 같은 특별한 점화원 없이 자연적으로 발화하여 연소가 가능한 최저 온도를 말한다. 자연발화점의 측정방법은 인화점 측정방법과 동일한 밀폐컵용기(closed cup apparatus)를 이용한다. 1,1-디메틸하이드라진의 경우는 자연발화온도가 249°C 이므로 상온에서는 자연발화가 일어날 가능성이 낮다고 할 수 있다.

(3) 반응성

금기시되는 물질은 강한 환원제이며 철 또는 구리의 산화물, 망간, 납, 구리 또는 이들의 합금과 접촉하면 불이 나고 폭발한다.

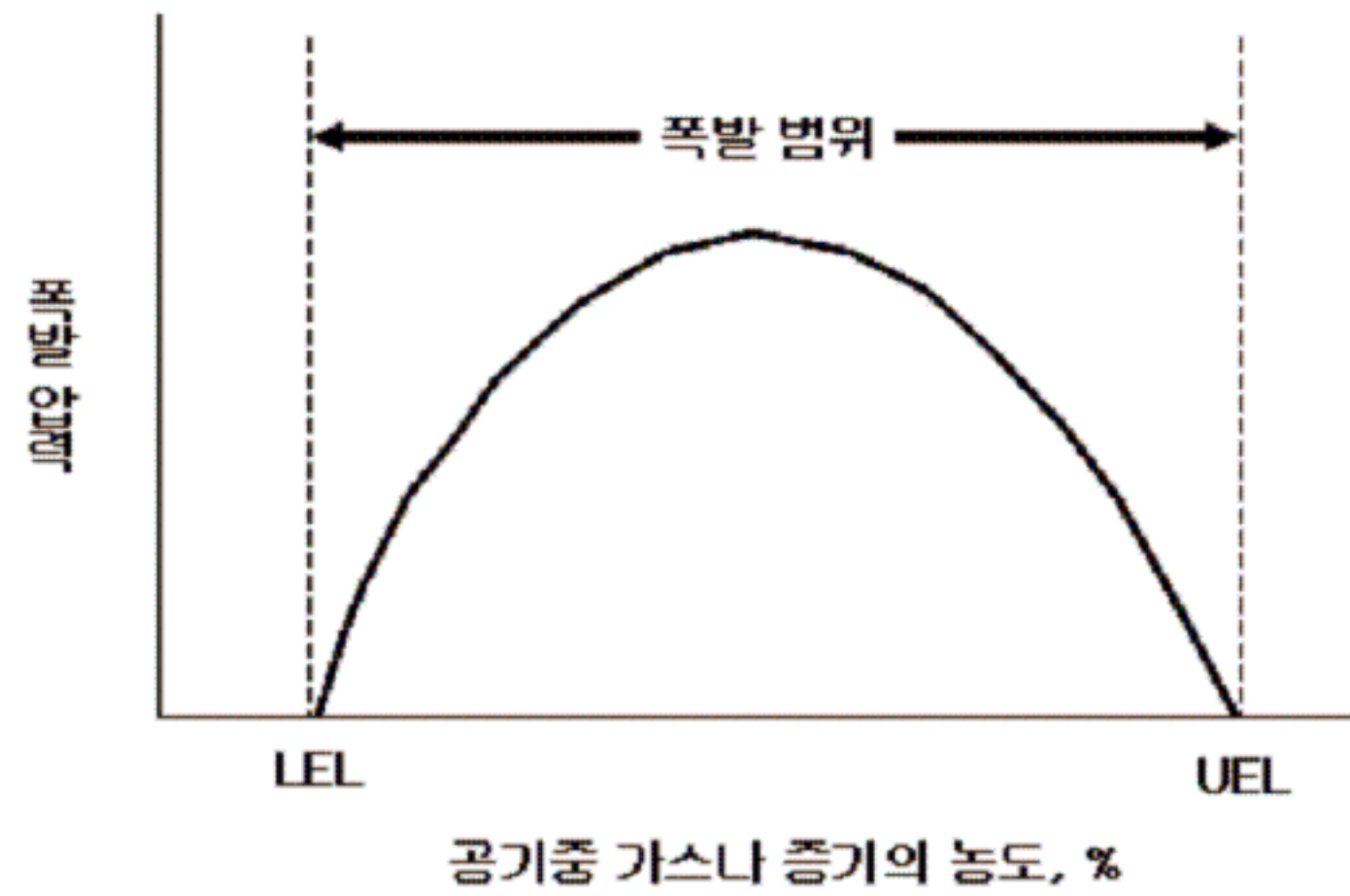


[그림 2] 인화성 및 가연성 분류.

(4) 폭발성

폭발은 분해, 신속한 화학반응, 또는 고체에서 액체로 변하는 과정에서 물질이나 화합물 등이 갑작스럽고도 격렬하게 에너지를 방출하는 현상으로 정의된다. 화학물질에 있어서 폭발성은 주로 가연성 가스의 경우 해당하며, 폭발을 일으킬 수 있는 농도범위의 상한과 하한 값으로 표현된다([그림 3] 참조). 이때의 상한 값을 폭발상한계(Upper Explosive Limit, UEL)라고 하며 공기 중에 함유된 증기나 가스 농도로서 그 이상의 증기 또는 가스 농도에서는 화염의 확산이 이루어지지 않는 최고농도를 말한다. 하한 값은 폭발하한계(Lower Explosive Limit, LEL)라고 하며 어떤 물질이 점화원에 의해 폭발을 일으킬 수 있는 최저농도를 말한다. 폭발 하한계와 상한계를 모두 일컬어 폭발한계(explosive limit)라고 하며, 하한계와 상한계 사이의 농도범위를 폭발범위(explosive range)라고 한다(소방방재청, 2005).

1,1-디메틸하이드라진은 가연성 액체로 공기(산소)와 일정량 혼합되어 있는 경우 점화원에 의해 점화되어 연소 및 폭발이 일어나는 가스이다. 공기 중 폭발(인화) 하한치나 상한치는 상온에서의 공기 중 해당물질의 부피 퍼센트(%)로 나타낸다. 1,1-디메틸하이드라진의 연소농도는 하한 2(10 % LEL, 2,000 ppm), 상한 95.0로 범위가 상당히 넓다.



[그림 3] 가스와 증기의 폭발 압력과 폭발 범위.

(5) 기타

가연성 액체인 1,1-디메틸하이드라진은 열분해 시 건강에 유해한 산물로 질소산화물과 일산화탄소 같은 유독가스와 증기가 발생한다.

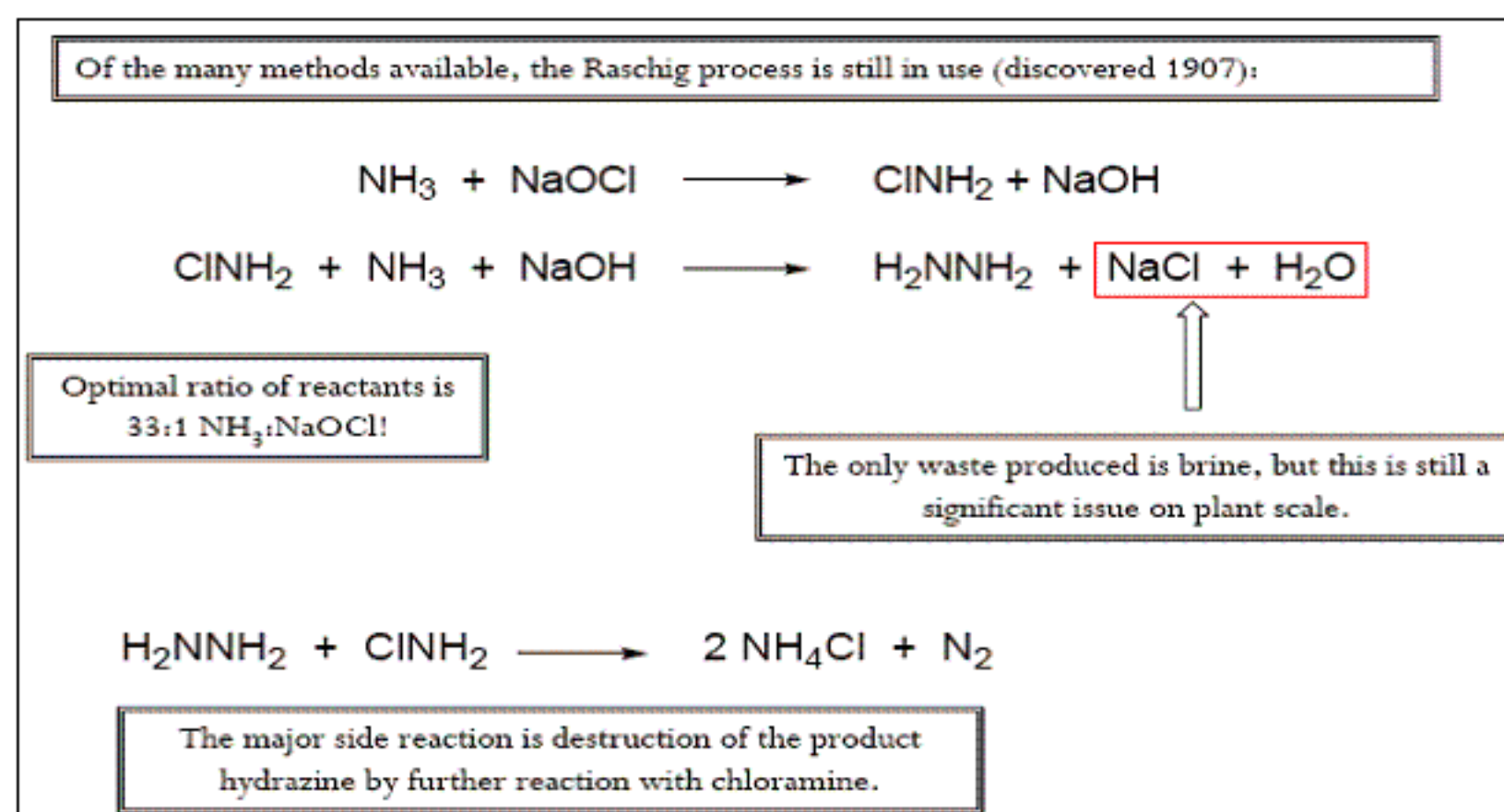
2. 취급현황

가. 제조 또는 사용현황

(1) 1,1-디메틸하이드라진의 제조방법 고찰

하이드라진, 1,1-디메틸하이드라진 그리고 1,2-디메틸하이드라진 등의 하이드라진 화합물은 암모니아, 디메틸아민, 과산화수소 또는 차아염소산나트륨 등과 같은 화학물질을 이용하여 제조한다. 널리 사용되고 있는 하이드라진은 raschig process, ketazine process 그리고 peroxide process 등 세 가지 방법에 의해 제조된다고 알려져 있다(Budavari et al. 1989; IARC 1974; Schmidt 1988; WHO 1987).

1,1-디메틸하이드라진은 라시히 방법을 변형시켜서 제조하는 것으로 알려져 있다. 라시히 방법을 이용한 하이드라진의 제조과정은 [그림 4]과 같다. 암모니아(NH_3)와 하이포아염소산(NaOCl)을 반응시켜 생성한 클로라민(ClNH_2)에 암모니아를 연속적으로 반응시켜 하이드라진류를 생산한다(Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2003).



[그림 4] 라시히 방법(Raschig process)에 의한 하이드라진 제조 과정.

현재 국내에서는 1,1-디메틸하이드라진을 제조하는 곳이 없으며, 외국의 경우 미국 Louisiana의 Olin and Uniroyal Chemical company에서 제품으로 생산하고 있다(SRI, 1992).

(2) 1,1-디메틸하이드라진의 용도

대부분의 하이드라진류는 로켓 추진제와 연료, 보일러 물의 처리, 화학 반응제, 의약품, 암 연구 등을 위하여 사용되고 있다.

로켓 추진제로 가장 널리 사용되는 것은 액상의 이중추진제(bipropellants)와 고체상의 추진제이다. 고체상의 추진제는 다양한 종류가 있으며 많이 알려진 것이 니트로셀룰로우스(Nitrocellulose)와 혼합 분말가루이다. 고체상의 추진제는 밀도가 높아서 로켓에 안전하게 장시간 동안 충전할 수 있다는 장점이 있다. 액상의 이중추진제는 연료와 산화제로 구성되어 있으며 연소챔버에 따로 충전이 된다. 산화제로서는 하이드라진류와 함께 액상산소, 사산화질소, 농축질산, 과산화수소 등이 사용되며 연료로는 액상이 수소가 사용된다. 고체상에 비교하여 장점은 높은 에너지를 발생시킬 수 있어서 로켓이 빠른 속도로 멀리까지 이동시킬 수 있으며 로켓 엔진을 여러 번 사용할 수 있다는 점이다.

1,1-디메틸하이드라진의 가장 주요한 용도는 로켓트 연료 및 제트기의 추진제이다. ATSDR (1997)의 보고에 의하면, 미국에서 1950년 대 말에서 1960년대까지 가장 많은 양의 1,1-디메틸하이드라진이 이러한 목적으로 사용되었다. 그 외에 군대의 고에너지 연료, 우주선 엔진연료, 작은 규모의 발전소에서 연료로 사용되기도 한다.

고체 로켓모터를 사용하는 고체 추진기관은 비교적 단순하고 제작비용이 저렴하며 작동 및 운용성이 간편하다. 반면 액체추진기관은 명령신호에 따라 연료소비량을 조절할 수 있고 재발진과 재보급이 가능하며 추진기능을 원하는 때에 정지시킬 수 있으므로 주로 전략 유도탄의 추진시스템으로 사용된다.

나) 1,1-디메틸하이드라진의 기타 용도

1,1-디메틸하이드라진은 화학물질 합성, 유기 과산화물 연료 첨가제의 안정제, 산 가스의 흡수제 및 사진 인화용액으로 사용된다. 그리고 채소, 꽃 또는 사과, 포도, 땅콩, 벚찌, 봉숭아 및 토마토 같은 과일을 재배할 때에 사용되는 식물 성장 조절제의 안정제로 사용된다(IARC, 1974; Clayton 등, 1981; EPA, 1984; ATSDR, 1997; IARC, 1999; ACGIH, 2001).

1973년 시험공장 규모에서 aminimides의 생산과정에서 화학 중간생산물

로 사용되기도 하였다(Hawley, 1997).

(3) 외국 제조 및 사용량

하이드라진과 그 유도체는 다양한 생물학적 영향과 독성이 큰 반응물질들이다. 1,1-디메틸하이드라진은 알킬하이드라진의 그룹으로써 알칼리성 액체이고, 강력한 환원제이다. 1978년 NIOSH에서는 하이드라진과 그 유도체에 대해 조사하였고 그 결과 <표 4>에서 잘 알려진 다섯 가지 하이드라진에 대한 제조량, 주요 사용처, 작업자 노출을 개략적으로 나타내었다.

그러나 1980년에서 1990년 사이에 보고된 자료를 보면 미국에서는 1977년 적어도 45톤의 1,1-디메틸하이드라진을 그리고 1982년에는 45톤 이상을 생산한 것으로 추정하고 있다고 보고하였다(HSDB 1995; Schmidt 1988; SRI 1987, 1988, 1992; WHO 1987). 1991년 EPA는 현재 생산량이 어느 정도인지에 대한 공식적인 자료는 없는 것으로 보고하였다.

<표 4> 하이드라진과 그 유도체의 연간생산량, 용도, 노출근로자 수

화학물질	연간 생산량	용도	노출 근로자 수 (명, 추정치)
하이드라진 (Hydrazine)	17,000톤	로켓 추진제, 중합반응촉매제, 취입성형(blowing)물질, 환원제, 산소유리기, 의약품제조	102,700*
메틸하이드라진 (Methylhydrazine)	91 톤	로켓 연료	1,000
1,1-디메틸하이드라진 (1,1-Dimethylhydrazine)	500~1000톤	로켓 추진제, 화학물질 제조, 사진인화, 연료안정제, 첨가제, 식물성장조절제	1,500
1,2-디메틸하이드라진 (1,2-Dimethylhydrazine)	소량	연구	소수
페닐하이드라진 (Phenylhydrazine)	알려지지 않음.	시약, 중간물질, 염색중간체, 의약품제조	5,000

* : 9,000 hydrazine, 98,000 dihydrochloride salt, 2,500 sulfate salt, 1,500 hydrobromide salt, 1,700 hydrate하이드라진

(4) 생산량 및 취급현황

가) 환경부 유통량 조사결과

환경부에서 조사한 1998년과 2002년 화학물질 유통량 조사 결과를 보면 1,1-디메틸하이드라진의 국내 제조는 없었으며 전량 수입해서 사용하는 것으로 확인 되었다. 화합물 및 화학제품 제조업에서 1998년은 1,1-디메틸하이드라진을 전혀 사용하지 않은 것으로 조사되었으며, 2002년은 수입 및 이월로 인해 총 15.3톤이 입고되었으며 이 중 11.7톤을 사용하고 3.6톤의 재고가 남은 것으로 조사되었다.

<표 5> 1,1-디메틸하이드라진 제조 및 사용현황 (환경부, 2002)

조사년도	입고량(단위:톤/year)					출고량(단위:톤/year)					
	제조	수입	구매	이월	합계	사용	판매	수출	재고	소실	합계
1998년	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2002년	0	12	0	3.3	15.3	11.7	0	0	3.6	0	15.3

나) 관세청 수출입 통계 자료

한국 무역협회에서 제공하는 수출입 통계 자료를 찾아본 결과 1,1-디메틸하이드라진 단일 물질에 대한 자료는 없었다. 다만, 수출입량이 적은 경우 동일 또는 유사한 계열의 물질에 대한 통합 자료는 제시하고 있다. 1,1-디메틸하이드라진이 통합되어 있는 계열의 물질은 하이드라진(품목 번호 : HSK 2825109010)으로 이에 대한 수출입 통계자료를 정리하면 <표 6>와 같다. 하지만, 1,1-디메틸하이드라진 외 다른 물질들이 통합된 자료이므로 1,1-디메틸하이드라진의 정확한 수출입 통계는 알 수 없었다.

다) 1,1-디메틸하이드라진 취급 사업장 방문 조사 결과

2004년 노동부 제조업실태조사 결과 1,1-디메틸하이드라진을 사용하는 것으로 조사된 사업장은 총 5개 사업장이었다. 예비조사 결과, <표 7>에서와 같이 2005년 현재 1,1-디메틸하이드라진은 한 개 사업장에서 사용하고 있는 것으로 확인되었다. 스판 섬유를 제조하는 곳으로 1,1-디메틸하이드라진을 산화방지제로 사용하고 있었다. 나머지 4개 사업장을 방문 조사한 결과

1,1-디메틸하이드라진이라는 화학물질을 전혀 모르고 있거나 사용하지 않는 것으로 조사되었다.

<표 6> 하이드라진 수·출입통계

구분	국가명	2004년		2005년(1~9월)	
		금액 (US 천\$)	중량(Kg)	금액 (US 천\$)	중량(Kg)
국내수출량	총계	5	1,600	-	-
주요 수출국	태국	5	1,600	-	-
국내수입량	총계	18	5,621	17	5,209
주요 수입국	일본	11	650	10	505
	싱가포르	2	2,750	6	3,456
	영국	6	2,220	1	1,248
	미국	0	1	-	-

자료원: 한국무역협회(<http://www.kita.net/>)

<표 7> 1,1-디메틸하이드라진 예비조사 대상 및 조사 결과

업체명	업종	사용여부	조사결과
A	DY 조립	사용안함	1,1-디메틸하이드라진과 관계없음
B	POWER TRANS 제조	사용안함	1,1-디메틸하이드라진과 관계없음
C	간판 및 광고물	사용안함	1,1-디메틸하이드라진과 관계없음
D	엘리베이터	사용안함	1,1-디메틸하이드라진과 관계없음
E	스판 섬유 제조	사용함	스판 섬유 생산시 산화방지제로 사용

(5) 취급 근로자 수

가) 국내 사업장

현장 예비조사 결과 2005년 현재 국내에서 1,1-디메틸하이드라진을 사용하는 곳은 한 개 사업장으로 확인되었다. 사업장의 총 인원은 600여명이었는데, 1,1-디메틸하이드라진은 한 공정에서 제한적으로 사용하고 있었으므로 최대한 노출인원은 600여명을 넘지 않을 것으로 생각된다.

나) 국외 사업장

미국 산업안전보건연구원은 1981~1983년까지 국내의 직업적 노출 조사(National Occupational Exposure Survey) 프로그램을 수행한 결과 잠재적으로 2197명의 작업자가 1,1-디메틸하이드라진에 직업적으로 노출된다고 보고하였는데, 자료에서의 노출인원은 오직 1,1-디메틸하이드라진을 실제로 사용하는 대상만을 파악한 것이다(NIOSH, 1984). 1976년에 진행된 미국 국내의 직업적 노출 조사 프로그램에서는 1972~1974년 동안 1,1-디메틸하이드라진에 잠재적으로 노출된 작업자는 오직 16명이라고 추정하였는데, 작업장에서 분해산물로 발생하는 1,1-디메틸하이드라진에 노출된다고 보고하였다(NIOSH, 1976). 미국 EPA의 독성 화학물질 유출량 조사 목록(Toxic Chemical Release Inventory, TRI)에 따르면, 1999년에 1,1-디메틸하이드라진을 생산하거나 고정에서 사용하는 사업장은 총 5개 사업장이었으며, 5개 사업장에서 공기 중으로 약 998파운드의 1,1-디메틸하이드라진이 누출되고 약 8000파운드의 1,1-디메틸하이드라진이 처리를 위해 옮겨진다고 보고하였다(TRI99, 2001).

나. 발생원 및 발생공정

1,1-디메틸하이드라진을 사용하는 국내 사업장은 한개의 사업장이 있다. 스판 섬유를 생산하는 과정에서 첨가제로 사용하였는데, 산화방지가 목적이었다.

(1) 스판텍스의 중합

스판텍스 중합시 사용된 각각의 원재료에 따라 반응성이 달라지므로, 다양한 중합 방법이 시도된다. 또한 사용된 원재료에 의하여 물리적 성질 및 화학적 성질이 변하게 되므로, 방사 및 후처리 방법이 달라진다. 예를 들어 중합시 사용되는 쇠연장제의 종류에 따라서 스판텍스의 방사방법이 달라지게 되는데, diol 쇠연장제가 사용된 스판텍스는 urethane기만이 존재하므로 용융방사가 가능하다. 그러나 쇠연장제로 diamine이 사용된 경우에는 urethane기 외에도 urea기가 형성되며 urea기의 용융온도가 폴리우레탄의

열분해 온도보다 높기 때문에 용융방사가 불가능하여 건식 또는 습식방사에 의하여 섬유화 된다. 이와 같이 스판덱스의 제조공정에 영향을 미치는 요인들을 파악함으로써, 원하는 물성의 스판덱스를 제조하기 위한 적절한 원재료 및 제조 공정을 선택할 수 있다.

가) 스판덱스의 중합반응

일반적으로 스판덱스는 분자량이 2000g/mol 내외의 polyol과 diisocyanate, diol 또는 diamine쇄연장제 사이의 중합반응 및 방사를 통하여 형성된다. 스판덱스의 중합은 모든 구성성분을 동시에 투입하여 반응을 시행하는 1단계 중합법과, 반응을 두 번에 걸쳐서 진행시키는 2단계 중합법이 있다. 2단계 중합법에서의 첫 번째 반응은 과량의 diisocyanate와 polyol의 반응에 의해 prepolymer가 형성되는 prepolymerization반응이며, 두 번째 반응은 첫 번째 반응에서 형성된 prepolymer에 저분자량의 diol 또는 diamine를 반응시켜 중합도를 높이는 쇄연장반응(chain extension)이다. 이들 두 반응을 통하여 고분자량의 스판덱스용 polyurethane이 형성된다. 2단계 중합법은 1단계 중합법에 비하여 보다 규칙적인 구조를 얻기가 용이하며, branch나 가교결합의 가능성이 낮아 중합계의 조절이 용이하다. 현재 생산되고 있는 스판덱스의 대부분은 2단계 중합법에 의하여 제조된다.

나) 첨가제

스판덱스는 나일론, 폴리에스터 등의 섬유에 비하여 열 또는 빛(자외선)에 의해 쉽게 열화되며 공기 중의 산화질소에 의해서도 쉽게 변색된다. 이를 방지하기 위하여 여러 가지 첨가제가 사용된다. 산화방지제로는 phenol계 또는 입체장애효과를 나타내는 amine계, 자외선 흡수제로는 benzotriazole계, phosphate계, 산화질소흡수제로는 tertiary amine류, carboxylic acid ester계 등이 사용되며 백색도 향상을 위해 TiO₂ 등도 사용된다. 스판덱스를 나일론과 교직할 때 나일론 보다 염착속도가 느리기 때문에, 염착증진제로서 N-alkylalkanoamine, N-alkyldiaminoalkylamine 등의 화합물을 사용하기도 한다. 또한 폴리에스터계의 polyol을 사용한 경우 내염소성을 증진시키기 위해 ZnO, MgO 등을 첨가하기도 한다.

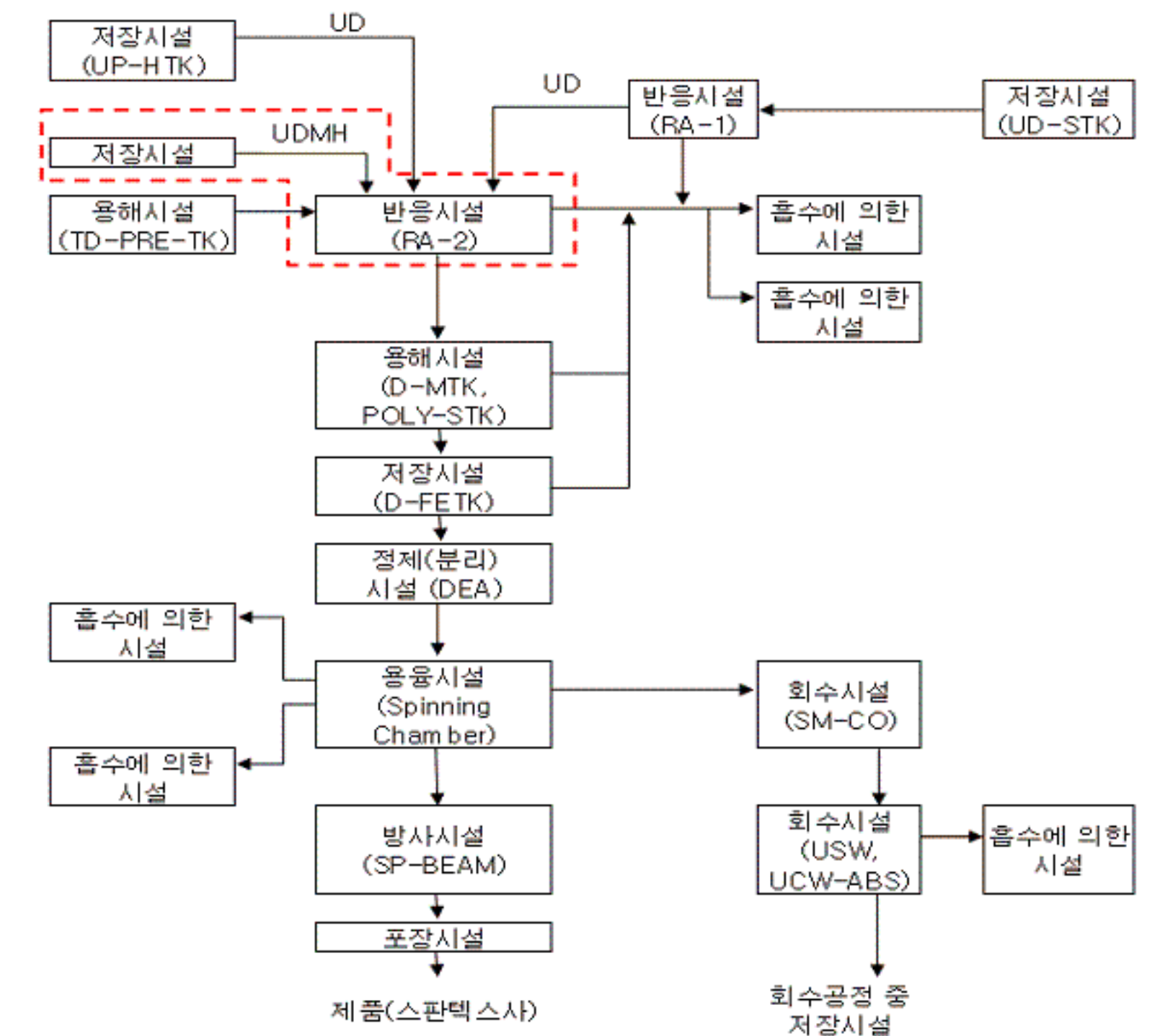
다. 노출경로

(1) 스판덱스의 중합공정

스판덱스 중합공정에서 1,1-디메틸하이드라진은 부식방지 목적의 첨가제

로 스판덱스 중합 반응기에 주입된다. 반응 후 분배기를 통해 스판덱스와 1,1-디메틸하이드라진을 분리하고 1,1-디메틸하이드라진은 재순환된다([그림 5] 참조). 공정은 완전 밀폐된 설비에서 실시되고 있고 작업자는 주로 제어실에 위치하기 때문에 일상 작업 시 작업자의 노출 가능성은 매우 낮다고 할 수 있다.

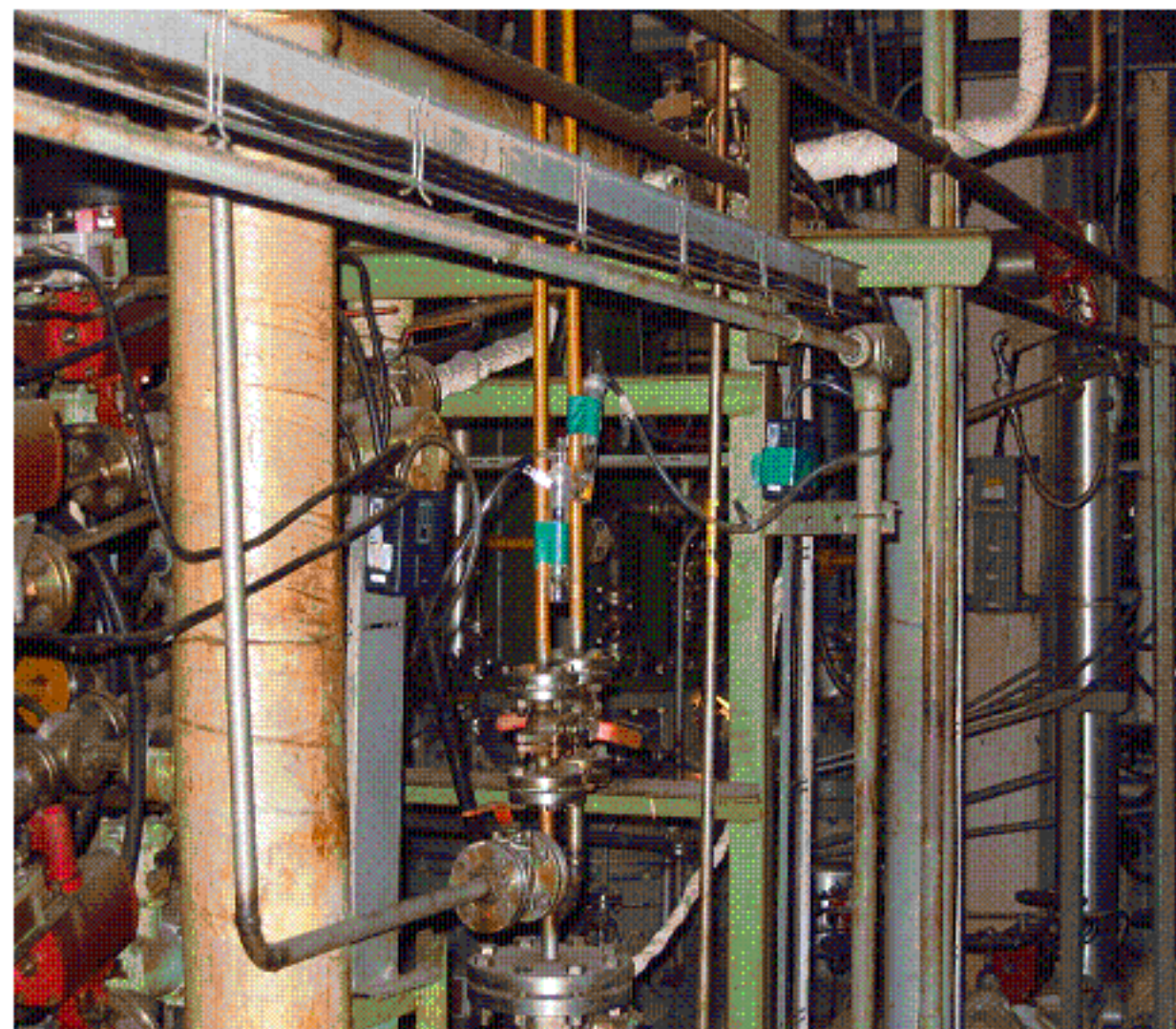
일상적인 작업 외에 주기적으로 실시되는 대정비 작업 시 장비를 해체하고 장비 내부로 들어가야 하므로 대정비 작업 시 1,1-디메틸하이드라진 노출 가능성은 증가할 것으로 판단된다. 대정비 작업으로 인해 작업자는 1,1-디메틸 하이드라진에 흡입 또는 피부 노출이 가능할 것으로 판단된다. 또한, 작업 후 손 등에 1,1-디메틸하이드라진이 묻은 상태에서 음식물 섭취, 흡연 등으로 인해 섭취 노출될 수 있다. <표 8>에 스판덱스 중합공정에서 1,1-디메틸하이드라진의 노출경로 및 가능성에 대해 정리하였다.



[그림 5] 스판덱스 생산 공정 중 1,1-디메틸하이드라진 사용 공정도.

<표 8> 스파덱스 중합공정에서 1,1-디메틸하이드라진의 노출 경로

공정	주요 작업내용	호흡기노출	피부 노출	섭취 노출
생산	생산 운영 에 필요한 점검/운전 등	1,1-디메틸 하이드라진은 pipe line으로 이송되고 밀폐된 공정 이므로 운전 중 호흡기를 통한 노출 가능성은 거의 없다. 단, Pump 및 pipe 등이 부식되 었을 경우에는 노출이 가능하다. 대정비시에는 노출이 가능하다.	일상적인 작업 과정에서 피부 노출의 가능성 은 거의 없다. 설비에 트러블 이 발생할 경우 응급조치시 피 부 노출이 가능 할 수 있다.	일 상 적 인 작업 과정에 서 섭취 노 출의 가능성 은 거의 없 다.



[그림 6] 스파덱스와 1,1-디메틸하이드라진을 분리하
는 분배기.



[그림 7] 1,1-디메틸하이드라진의 저장탱크.

라. 노출수준

상기 공정은 그림에서 보듯이 밀폐된 공정이므로 근로자의 노출수준이 낮으리라 판단된다. 실제로 33개의 시료를 측정한 결과 1,1-디메틸하이드라진의 평균 농도는 0.0017ppm(최대 0.0066ppm)으로 가장 낮은 노출기준인 ACGIH의 0.01ppm과 비교해 보았을 때 약 5.9배 낮은 수준이었다. 실제로 작업자는 control room에서 주로 작업하며, 공정에 머무르는 시간은 매우 짧기 때문에 작업자의 1,1-디메틸하이드라진 노출은 더 낮은 수준일 것으로 판단된다.

3. 동물에 있어서의 영향

동물에 대한 독성영향 실험은 일반적으로 사람이 노출되는 수준보다 훨씬 높은 농도에서 이루어지며 주로 극단적인 반응인 치사율에 대한 지표 (예, LC₅₀; 실험군 중 반수 치사농도, LD₅₀; 실험군 중 반수 치사 섭취 혹은 접촉량)로 독성 정도를 평가하게 된다.

가. 급성독성

(1) 급성경구독성

□ 1,1-디메틸하이드라진에 대한 급성경구독성 동물실험(랫트) 결과에서 LD₅₀은 122 mg/kg이었다(<표 9> 참조).

<표 9> 1,1-디메틸하이드라진에 대한 급성경구독성 동물실험 결과

실험대상 종 :Species(strain)	노출기간 (빈도)	노출경로	농도 (mg/kg)	관찰내용
마우스 (Swiss)	1주 (5일/주)	위관영양	533	치사율(5/5)
마우스			265	LD ₅₀
랫트			122	LD ₅₀
개		위관영양	80~100	이뇨과다증

(2) 급성경피독성

□ 1,1-디메틸하이드라진에 대한 급성경피독성 동물실험 결과는 <표 10>와 같다. 동물실험 결과에서 나타난 내용은 피부를 통해 빨리 흡수되어 자극 증상을 나타냈다.

<표 10> 1,1-디메틸하이드라진에 대한 급성경피독성 동물실험 결과

실험대상 Species	노출기간 (빈도)	노출경로	농도	관찰내용
개 (Mongrel)	1회 실험	피부	300	피부에 가벼운 자극
개		피부	1200~1680	LD ₅₀
토끼 (Albino)	1회 실험	피부	1059	LD ₅₀
토끼		피부	156	LD ₅₀ (혈관폐색증)

(3) 급성흡입독성

□ 1,1-디메틸하이드라진에 대한 급성흡입독성 동물실험을 연구 결과는 <표 11>과 같다. 1,1-디메틸하이드라진에 급성흡입 노출되면 구토, 경련 및 기타 신경학적인 영향 그리고 폐부종 및 출혈 등의 증상이 나타난다.

<표 11> 1,1-디메틸하이드라진에 대한 급성흡입독성 동물실험 결과

실험대상 Species	노출기간 (빈도)	노출경로	농도	관찰내용
개	1시간	흡입	981	LC ₅₀
	15분		3580	LC ₅₀
	5분		22300	LC ₅₀
랫트	4시간	흡입	252	LC ₅₀
마우스	4시간	흡입	172	LC ₅₀

나. 아급성독성(아만성독성)

동물에 대한 아급성독성(Subacute toxicity)연구는 15일에서 365일 동안의 노출기간에 대한 독성영향을 관찰한 경우에 해당한다(ATSDR, 1998). 1,1-디메틸하이드라진에 대한 Cornish(1969) 등의 랫트에 대한 아급성독성 동물실험 결과는 사망, 이뇨증상, 요소질소, SGOT 수치가 증가하였다. 또한 신, 장 관 상피세포를 통해 지방에 침투하는 증거도 보고되었다.

아급성 흡입독성으로는 개, 랫트 및 마우스를 대상으로 한 보고가 많았다. 특히 랫트와 마우스에는 거의 동일한 독성영향이 관찰되었다. 주로 신경계, 간 및 혈액학적인 영향이 관찰되었다.

<표 12> 1,1-디메틸하이드라진의 아급성 동물실험 결과

실험대상 Species	농도	노출경로	농도	관찰
개 (Beagle)	13-26주 5일/주 6시간/일	흡입	5	NOAEL
랫트 (F-344/ CrIBR)	6개월 5일/주 6시간/일	흡입	0.05 5 0.05	호흡기영향(폐 포이상증식) NOAEL(혈액) 지방간으로 변화
마우스 (C57BL/6)	6개월 5일/주 6시간/일	흡입	0.05	뇌하수체 샘종, 혈관육종, Kupffer 세포 육종
햄스터 (Syrian Golden)	6개월 5일/주 6시간/일	흡입	5	NOAEL(혈액)

다. 만성독성, 변이원성, 생식독성, 발암성5

동물의 대상으로 한 1,1-디메틸하이드라진에 대한 만성경구노출 및 피부

노출에 대한 보고자료는 거의 없다. 일부 연구자에서 흡입노출에 의한 만성적인 독성영향에 대해 보고를 정리하였다.

<표 13> 1,1-디메틸하이드라진에 대한 만성흡입독성 동물실험 결과

실험대상 종 :Species (strain)	노출기간 (빈도)	노출경로	관찰내용	농도 (ppm)
마우스 (C57BL/6)	1년 5일/주 6시간/일	흡입	호흡기영향(상기도호흡기 계의 염증, 증식 및 화생) 간 혈관확장증 15% 체중감소	5
개	반복노출	흡입	구토, 설사, 운동실조, 경련, 용혈성빈혈	25

라. 변이원성

1,1-디메틸하이드라진의 유전적 영향에 동물 실험 결과 유전적 영향이 있다고 알려져 있다.

Rogan(1982) 등, Matheson(1978) 등, Tosk(1979) 등 그리고 Parodi(1981) 등은 1,1-디메틸하이드라진은 *Salmonella typhimurium*에서 활성적이며 Kuszynski(1981) 등은 1,1-디메틸하이드라진에 의해 L5178Y 마우스 림프종 세포(lymphoma cells)와 V-79 간세포에서 돌연변이가 생성되었다고 보고하였다. Rogers와 Back (1981)도 마우스의 배양시킨 L5178Y 임파종 세포를 이용한 연구에서 1,1-디메틸하이드라진이 전진돌연변이를 일으킨다고 보고하였다.

마. 생식독성

1,1-디메틸하이드라진의 생식독성은 주로 경구노출 및 흡입 노출된 동물에서 나타났다. 제한된 연구결과이지만 1,1-디메틸하이드라진에 노출된 동물에서 심각한 생식독성이 발생하였다고 보고하고 있다.

바. 발암성

일부 연구에서는 1,1-디메틸하이드라진이 다양한 종에서 발암성을 일으킨다고 보고하고 있다(<표 III-3-8>, [그림 III-3-5] 및 [그림 III-3-6] 참조). 미국 환경청(US EPA)은 특히 1,1-디메틸하이드라진에 흡입노출되었을 때 발암성을 일으킬 수 있다고 보고 하였는데, 호흡기계의 종양과 관련하여 흡입단위위험도(inhalation unit risk)를 $0.001/(\mu\text{g}/\text{m}^3)$ 로 평가하였다(HEAST, 1992; IRIS, 1995).

4. 인체영향

가. 인체내 작용기전

1,1-디메틸하이드라진에 사람이 흡입, 경구 또는 피부 노출되었을 때의 독성기작에 대한 보고 자료는 없다. 3장 동물영향에서 살펴보았듯이 흡입, 경구 및 피부 노출결과 혈액에 빠르게 흡수되어 특별한 농축과정이 없이 바로 조직으로 쉽게 분포하는 것을 알 수 있다. 1,1-디메틸하이드라진은 자유 아미노기(NH₂-)를 가지고 있기 때문에 몸속의 알파 케토산과 반응할 수 있고 이 부산물로 인해 다양한 건강상의 악영향이 나타난다.

제한된 동물 연구 자료를 통해 1,1-디메틸하이드라진은 체내에서 대사되어 우선적으로 소변과 내쉬는 공기로 배출되는 것을 알 수 있다.

(1) 흡수

사람이 1,1-디메틸하이드라진에 경구, 피부 그리고 흡입으로 노출되었을 때의 기작에 대한 보고자료는 없다. 다만 Smith 와 Clark(1971, 1972)은 1,1-디메틸하이드라진을 개의 피부에 단일물질로 투여하고 나서 30초 이내에 혈액에서 검출되었다고 보고하였다. 개에게 300~1200mg/kg을 피부에 노출시키고 나서 3시간 후에 최대 약 130mg/l 가 검출되었다. 즉 1,1-디메틸하이드라진은 피부에 빠르게 흡수되어 혈액으로 이동하는 것으로 짐작할 수 있다.

(2) 분포

사람이 1,1-디메틸하이드라진에 경구, 피부 그리고 흡입 노출되었을 때 체내에서의 분포에 관한 보고자료는 없다. 일부 동물실험을 통해 단일물질로 1,1-디메틸하이드라진을 생체에 투여했을 때 1시간 이내에 모든 조직으로 빠르게 분포한 다음, 24시간 이내에 완전히 배출된다고 볼 수 있다.

(3) 대사

하이드라진 화합물의 대사는 몇몇 효소 및 비효소적인 경로로 진행되는 것으로 알려져 있다. 사람들은 느린 아세테이트 유전자형을 가지고 있어서 하이드라진 화합물은 혈청에 더 쌓이는데, 물질을 대사하거나 배설시키는 능력에 장애가 있기 때문이다(Blair 등, 1985) 비록 총 대사에 관여하는 각각의 경로는 노출경로가 어딘지에 따라 영향을 받지만, 진행되는 경로와 대사되는 형태가 노출경로에 항상 의존하는 것은 아닌 것 같다. 동물실험을 통해서 1,1-디메틸하이드라진이 탈메틸화반응을 하고 체내의 세포분자와 반응을 할 수 있다는 것이 밝혀졌다.

Albano(1989) 등과 Tomasi(1987) 등은 1,1-디메틸하이드라진 대사에 의해 생성된 반응성 결합 종들은 자유라디칼의 중간매개체가 될 수 있다고 보고하였다. 적어도 두 개의 독립된 효소 시스템과 한 개의 비효소적인 경로에 의해 대사과정을 거치는 것으로 파악된다.

(4) 배설

사람이 1,1-디메틸하이드라진에 경구, 피부 그리고 흡입 노출된 후의 배설에 관한 보고자료는 없다. 동물 연구 자료도 거의 없거나 있어도 제한된 연구뿐이다. Smith 와 Clark(1971) 은 개의 피부에 800-1200mg/kg의 1,1-디메틸하이드라진을 투여했을 때 소변으로 최고 600mg/l 의 1,1-디메틸하이드라진이 5시간 이내에 배출되었다고 보고하였다.

(5) 독성 메카니즘

1,1-디메틸하이드라진 독성에 대한 정확한 메카니즘은 확실하지 않다. 1,1-디메틸하이드라진에 접촉했을 때 자극증상 그리고 급성으로 노출되었을 때에 중추신경계에 영향이 나타나는데, 예를 들면 떨림과 경련(Shaffer 와 Wands, 1963), 아급성 수준에서의 행동변화(Streman 등, 1969) 등이 있다. Back과 Thomas(1963)는 1,1-디메틸하이드라진에 노출되었을 때 사망하는 것은 아마도 호흡 정지와 심장혈관의 쇠약 때문인 것 같다고 언급하였다.

나. 단기노출시 인체유해성

사람에서 1,1-디메틸하이드라진에 흡입노출 된 후 사망한 보고 자료는 없다. 일부 연구자에서 흡입노출 후 호흡기, 신경계 및 간 영향에 대한 보고가 있었다.

고농도의 1,1-디메틸하이드라진은 단시간 동안 노출되면 떨림이나 경련 등의 중추신경계 영향, 메트헤모글로빈혈증과 용혈반응 등의 혈액학적인 영향이 나타나며 간과 신장에 손상을 줄 수 있다. 그리고 무산소증, 청색증, 열이 나는 등의 증상이 나타날 수 있다. 피부와 눈에 자극증상과 화상을 야기시킬 수 있다.

Frierson(1965) 는 두 남성이 하이드라진과 1,1-디메틸하이드라진 혼합물에 약 90분 동안 급성으로 흡입 노출되었을 때 두 작업자 중 한 사람은 두통, 매스꺼움, 쇠약증, 피부 화상, 가슴이 답답해짐 그리고 목의 통증을 호소하였고, 나머지 한 사람은 노출을 인식한 후에 신선한 공기가 있는 곳으

로 옮겨졌지만 심각한 호흡곤란 증상이 나타났고, 두 사람 모두에서 폐부종이 발생하였다고 보고하였다. 추가적으로 네 명의 작업자가 하이드라진과 1,1-디메틸하이드라진에 높은 농도로(정확한 농도에 대한 정보는 없음) 노출되었는데 심한 매스꺼움과 구토 증상을 호소하였다고 보고하였다.

Petersen(1970) 등과 Cowart(1957) 등은 노출 농도는 알 수 없지만, 두 작업자가 누출사고 지점에서 약 750야드(약 700미터) 떨어진 곳에서 노출되었으며 기침과 호흡곤란 증상이 나타났고, 네 시간 후에는 심한 매스꺼움 증상을 보였으며 작업자에서 혈청 알라닌아미노전이효소 활성도(serum alanine aminotransferase activity)가 증가하고, 지방이 분해되는 등 간 영향과 관련 있는 지표 수치 변화를 보고하였다.

미국 보건복지부(US ATSDR)에서는 1,1-디메틸하이드라진에 대한 아급성 흡입노출에 대한 최소 위험 수준(Intermediate Minimum Risk Level)을 0.0002ppm으로 평가하였다. 이는 0.5ppm의 1,1-디메틸하이드라진에 흡입 노출된 암컷 마우스에서 간 영향이 보고된 자료를 기본으로 해서 설정되었다. MRL은 다른 연구에 의해서도 지지를 받고 있는데, 1,1-디메틸하이드라진을 흡입했을 때의 주요 표적기관은 간이다.

다. 장기노출시 인체유해성

사람에서의 1,1-디메틸하이드라진에 대한 독성영향에 대한 보고는 급성 노출에 대한 일부 사례연구와 암 환자에서의 화학요법을 시도한 사례일 뿐 거의 보고되어 있지 않다. 이러한 보고에서 공통적으로 지적하고 있는 사실은 1,1-디메틸하이드라진에 흡입, 경구 또는 피부로 노출된 후의 주요 증상은 신경계 영향이라는 것이다. 특히 노출이 있는 직후에 신경계 영향이 관찰되었다고 보고하고 있다.

Shook와 Cowart(1957)는 1,1-디메틸하이드라진에 노출된 5명의 실험실 작업자(화학자, 엔지니어 그리고 기술자)와 6명의 취급 작업자를 대상으로 6개월 동안 관찰한 결과 간기능 검사의 일종인 세팔린 면상시험에서 양성 반응을 나타내는 몇몇 사례가 있었다고 보고하였다. 또한 한 명의 작업자는 타이몰 혼탁도 시험에서 양성반응을 나타냈고 소변에서 적혈구와 백혈구의 수가 비정상적으로 확인되었다고 보고하였다.

Petersen(1970) 등은 1961년 3월부터 1964년 1월까지 액체 로켓트 추진제를 다루는 네덜란드 공군 중 일부(총 1193 명)를 대상으로 일 년에 3~4

번 정도 간기능 검사의 하나인 SGPT 활성도를 조사한 결과 4%에 해당하는 47명에서 SGPT의 활성도가 증가하였다고 보고하였다. 그리고 26명의 지원자에서 간 생검을 실시한 결과 6명에서 가벼운 지방간이, 5명은 확인할 수 없는 조직의 변화, 4명은 일부 세포에서 지방 변성 그리고 1명은 가벼운 림프구 침윤이 관찰되었다고 보고하였다. 지방간을 보인 6명은 SGPT의 활성도도 증가한 것으로 관찰되었다고 보고하였다.

Ernst(1987) 등과 Frierson(1965)은 1,1-디메틸하이드라진에 반복적으로 노출된 사람에서, 호흡기 영향, 폐부종, 매스꺼움, 구토, 신경계 영향 그리고 간 효소인 SGPT가 증가하였다고 보고하였다.

라. 인체 표적장기독성

1,1-디메틸하이드라진에 의한 인체 표적 장기의 독성은 다음 <표 14>과 같다. 주요 표적장기는 간으로 간의 인체 영향과 관련된 지표들에 있어 변화가 있었다. 근골격계, 심혈관계, 신장, 눈, 체중 등에 대한 영향은 보고된 자료는 없었다.

<표 14> 1,1-디메틸하이드라진에 대한 장기노출시 인체 유해성

인체 표적 장기	유해성
호흡기계	호흡곤란과 폐부종 증상
소화기계	매스꺼움, 구토, 설사 그리고 식욕부진 등의 증상
혈액	메트헤모글로빈혈증과 용혈반응 등의 증상
간	- 주요 표적 기관 - 알라닌 아미노전이효소 활성도 증가, - 지방변성/뇌조직에서 추출되는 조제 인지질인 세파린의 응집 테스트 결과 양성반응
내분비계	고혈당/저혈당 증상
피부질환	피부 부식성, 화상(2, 3도), 자극성
면역학기계	홍반성 루프스병
신경계	- 구토, 매스꺼움, 떨림, 불안정한 인지 기능 - 혼수상태, 무의식 그리고 다발성 신경염 등

마. 인체 발암성

실험동물에서는 발암성에 대한 충분한 증거가 있으나 인체에 대한 역학조사 자료가 부족하여 인체에 대한 발암물질 여부는 아직 불확실하다. 사람에서의 발암 작용은 아직 확인되지 않았으나 1,1-디메틸하이드라진은 암종을 일으킬 것으로 의심되는 물질로 분류하고 있다. NIOSH에서는 1,1-디메틸하이드라진의 발암성을 평가할 때에는 이 물질에 오염물질로서 함유되어 있는 1,1-니트로소디메틸하이드라진의 함유량을 고려하여야 한다고 제안하고 있다.

결론적으로 국제암연구센터(IARC)에서는 1,1-디메틸하이드라진을 사람에서 발암이 가능한 물질(Group 2B)로(IARC 1974, 1982, 1999), 미국산업위생전문가협회(ACGIH)에서는 동물 발암성물질(A3)으로 분류하고 있다.

바. 사람에 대한 국내외 재해사례

국내에서 1,1-디메틸하이드라진에 직업적으로 노출되어 중대사고 또는 재해를 당한 경우는 한 건도 없는 것으로 확인되었다.

5. 각국의 노출기준 요약 및 해설

가. 각 국의 노출기준

(1) 노출기준 요약

세계 각국의 디메틸하이드라진에 대한 노출기준은 다음 <표 15>과 같다. 시간가중평균 기준을 제시하고 있는 국가 및 기관은 우리나라, OSHA, ACGIH, 스웨덴, 프랑스 등이다. 스웨덴에서만 단시간노출기준을 제시하고 있다. 천장값 기준은 발암물질(Potential occupational carcinogen)로 간주하여 TWA나 STEL 값은 제시하지 않고 있는 NIOSH에서만 제시하고 있다.

시간가중평균 기준인 TWA의 경우 세 가지 종류로 ACGIH에서 가장 낮은 0.01 ppm을 제안하고 있고, 우리나라와 OSHA에서 ACGIH보다 약 50배 높은 0.5 ppm을 제시하고 있으며, 스웨덴과 프랑스에서 ACGIH 대비 약 10배 높은 0.1 ppm을 제안하고 있다. NIOSH에서 제안하고 있는 노출기준 0.06 ppm은 NIOSH 자체의 발암물질에 대한 원칙을 적용하여 측정 가능한 수준이라고 할 수 있다.

NIOSH에서 제안하고 있는 1,1-디메틸하이드라진에 대한 IDLH 기준을 보면 50 ppm에서 15 ppm으로 더 엄격하게 바뀌었다(1995년 개정).

<표 15> 1,1-디메틸하이드라진에 대한 각 나라 및 기관의 노출 기준(2005년 기준)

국가 및 기관		노출기준, ppm			피부 및 발암성	기타
		TWA	STEL	Ceiling		
대한민국		0.5 (1mg/m ³)	-	-	피부, A2	
미국	OSHA(PEL)	0.5 (1mg/m ³)	-	-	skin	
	ACGIH(TLV)	0.01 (0.025mg/m ³)	-	-	A3, skin	자극, 종양형성
	NIOSH(REL)	-	-	0.06 (0.15mg/m ³), 120분	Ca	IDLH: 15 ppm
일본	노동성	-	-	-	-	
	산업위생학회	-	-	-	Group 2B	
독일(MAK)		-	-	-	MAK-2, skin,	Sh(갑작)
스웨덴(OEL)		0.1	0.2	-	Ca, skin	Group B [*]
영국(OEL)		-	-	-	-	
프랑스(OEL)		0.1 (0.2 mg/m ³)	-	-	C2, AC	

PEL : Permissible Exposure Limits, REL : Recommended Exposure Limits,
OEL : Occupational Exposure Limits, MAK : Maximum Concentration Values, TLV : Threshold Limit Values, Ca : Carcinogen
Group B^{*} : 물질 취급시 반드시 안전보건관리자의 입회와 허가를 받아야 함.

(2) 1,1-디메틸하이드라진의 발암성

1,1-디메틸하이드라진의 발암성에 대한 각 국 및 기관의 분류 체계는 <표 16>와 같이 나타낼 수 있다. 미국 OSHA와 미국 환경보호청(EPA, U.S. Environmental Protection Agency)을 제외한 여러 국가나 기관에서 발암성이 있는 것으로 동의하고 있다. 발암물질로 받아들이고 있는 기관에

서는 주로 인체에서의 발암 효과가 아직 밝혀지지 않았기 때문에 동물 발암물질로 분류하고 있다.

현재 1,1-디메틸하이드라진의 발암성은 주로 동물실험을 통해서 확인한 단계이며 아직까지 1,1-디메틸하이드라진과 관련한 인체 정보는 이용할 수 없다. 1,1-디메틸하이드라진의 발암성은 처음으로 마우스와 랫트를 대상으로 한 흡입시험에서 암이 발생했다고 보고됐다. 또 다른 랫트를 대상으로 한 실험에서는 흡입 노출한 결과 피부, 폐, 췌장(pancreas), 뇌하수체(pituitary) 등에서 종양이 발생하였다고 보고하였다. 햄스터와 마우스를 대상으로 1,1-디메틸하이드라진을 경구 투여한 결과 발암효과가 나타났으며, 특히 마우스의 경우 폐, 신장, 간 등에서 종양이 발생했다. 또한 마우스의 경우는 여러 기관에서 혈관육종(angiosarcomas)이 발생했다.

<표 16> 1,1-디메틸하이드라진에 대한 각 국 및 기관의 발암성 표시

A1	1		Ca	A1	Ca	K	1	1	Ca	1		
	2	A		B				2				
	3							3		A	B	
	A2	4		A4				RCA		2		A
		5		A5						B	5	3
대한 민국	IARC	OSHA	ACGIH	NIOSH	NTP	일본	독일	스웨덴	프랑스			
		미국										

우리나라 노동부의 경우 1986년 노출기준 설정 당시 미국 ACGIH의 분류 기준을 적용하여 발암성을 A1(발암성 물질로 확인된 물질)과 A2(발암성 물질로 추정되는 물질)의 두 단계로 나누고 있으며 1,1-디메틸하이드라진을 A2에 해당하는 물질로 분류하고 있다.

(3) 미국

미국에서는 작업환경 중 건강에 해로운 화학물질에 대한 노출기준을 설정하고 있는 곳은 행정력이 있는 OSHA와 자발적으로 조직되어 이윤을 추구하지 않는 단체인 ACGIH, 정부의 연구기관인 NIOSH 등이다.

□ <표 5-3>에 미국 OSHA, ACGIH, NIOSH의 1,1-디메틸하이드라진에 대한 노출기준 설정근거를 요약하였다.

○ 1,1-디메틸하이드라진에 대한 설정근거는 OSHA와 NIOSH가 동일하다. OSHA와 NIOSH가 설정한 현재의 노출기준(TWA: 15 ppm, STEL: 없음)과 설정근거는 ACGIH가 1967년부터 1993년까지 활용한 것이다. ACGIH의 노출기준(TWA: 5 ppm, STEL: 15 ppm)은 OSHA와 NIOSH의 것에 비해 보다 엄격하고 이와 관련되는 설정근거를 가지고 있다.

가) OSHA : PEL(Permissible Exposure Limits)

미국 OSHA(Occupational Safety and Health Administration, 산업안전보건청)는 NIOSH와 함께 1970년 산업안전보건법(Occupational Safety and Health Act of 1970)에 의해 설립되었다. 산업보건과 관련하여 우리나라의 노동부처럼 미국 내에서 행정력이 있는 기관이다. OSHA에서는 작업장 공기 중 유해물질에 대한 노출기준으로 산업안전보건법에 의거하여 제정 공포한 PEL(Permissible Exposure Limits)이 있다. 1971년에 OSHA가 설립된 후에 약 2년에 걸쳐 미국산업위생전문가협회(ACGIH)의 노출기준(TLV)과 미국표준협회(American National Standards Institute, ANSI)의 기준을 비교 검토하였으며 이를 기초로 OSHA의 노출기준으로 채택하여 연방정부규정(Code of Federal Regulations, CFR) 1910.1000 조항의 PEL 값으로 설정되게 되었다. 작업장 공기오염물질에 대한 노출기준 개정안과 관련하여 OSHA가 산업체 등 이해집단과의 소송에서 패한 이후로 각 물질 별로 보다 명확한 근거가 있어야만 개정이 가능하도록 법률로 규정되었다. 따라서 OSHA의 노출기준은 1970년대 이후로 의미 있게 개정된 적이 없기 때문에 지금은 너무 오래되거나 부적절한 기준이 되어버렸으며 또한 많은 새롭게 발견된 독성물질들을 포괄하지 못하고 있는 실정이다. 이에 따라 많은 주 정부들이 이러한 연방정부의 PEL 대신에 독자적으로 유해물질에 관한 노출기준을 만들어 쓰고 있으며 이는 ACGIH의 TLV에 기초한 것들이 많다.

OSHA의 PEL은 초기에는 ACGIH의 TLV를 그대로 적용하였으나, 후에는 독자적인 노출기준 설정 체계를 갖추게 되었다. 두 기준은 근본 배경은 같으면서도 두 가지 커다란 개념상의 차이점 때문에 독자적인 노출기준이 되었다. 첫 번째 개념상의 차이는 ACGIH의 TLV는 거의 모든 근로자라고 한데 반해서 OSHA의 PEL에서는 모든 근로자가 건강장해를 가져오지 않는 농도라고 정의하고 있으며, 둘째로는 ACGIH의 TLV는 일일 8시간의 노출에 따른 주당 40시간 노출 시의 기준인 반면 OSHA의 PEL은 일생 근무동안 아무런 건강장해를 가져오지 않는 기준으로 설정되었다.

현재 적용되고 있는 OSHA의 1,1-디메틸하이드라진에 대한 노출기준은 광산, 일반산업체, 건축업, 조선소 등과 연방기준으로 8시간 시간가중평균(TWA) 기준값으로 0.5 ppm(1 mg/m³)과 함께 피부(skin) 표시를 권고하고 있다. 이 기준에 대한 근거는 미국 ACGIH에서 1960년부터 1994년까지 8시간 시간가중평균 기준으로 적용한 것을 근거로 하고 있다.

1,1-디메틸하이드라진에 대한 설정 근거로 1960년부터 1994년까지 ACGIH에서 권고하였던 노출기준인 TLV-TWA 0.5 ppm의 설정 근거를 OSHA에서 받아들여 이를 PEL 값으로 설정하고 있다. 당시 ACGIH에서는 1,1-디메틸하이드라진의 노출기준으로 설정한 근거로 Reinhart 등의 연구결과를 제시하고 있다(Reinhart 등, 1960). 이 실험에서 개를 대상으로 빈혈기, 체중감소, 혼수상태를 야기하는 농도의 1/10에 해당하는 농도를 작업환경 중 근로자 보호를 위한 기준으로 설정하였다. 단시간노출기준(STEL)에 대해서는 좀 더 많은 독성학적 자료와 산업위생 경험 자료를 통해서 정량화를 보완하여야 하기 때문에 따로 기준을 권고하지는 않았다.

OSHA에서 공기 중 오염물질에 대한 노출기준에 대해 1989년 개정안을 제안할 때 1,1-디메틸하이드라진은 PEL 값이 변하지 않는 160가지 물질 중 한 가지였다.

나) ACGIH : TLV(Threshold Limit Values)

미국산업위생전문가협회(American Conference of Governmental and Industrial Hygienists, ACGIH)는 세계적으로 권위 있는 전문가들이 작업환경 중 근로자의 건강과 관련된 각종 자료를 수집·연구하고 주요 화학물질의 노출기준(TLV : Threshold Limit Values)을 정하여 권고하고 있다. ACGIH는 자발적인 민간 기관으로서 현재 유해화학물질 697종에 대한 TLV를 설정하여 대·내외적으로 권고하고 있으나, OSHA와 같은 법적인

구속력은 없다. TLV는 산업보건 노출기준과 관련하여 전 세계적으로 가장 널리 알려졌으며 대부분의 나라들이 노출기준을 새로이 만들거나 개정하고자 할 때 그대로 도입하여 사용하거나 가장 중요한 참고치로 활용하고 있다. 미국 연방정부를 비롯한 많은 나라에서 TLV를 규제 목적으로 공식적인 노출기준으로 채택하고 있다. 우리나라도 국내에서 발생한 직업병의 자료가 있는 일부 물질 이외에는 ACGIH의 TLV 기준을 대부분 받아들여 사용하고 있다.

ACGIH에서는 1,1-디메틸하이드라진에 대해 1995년부터 TLV-TWA로 0.01 ppm, 피부 표시, 발암성(A3)이 있는 물질로 권고하고 있다.

1,1-디메틸하이드라진에 대한 노출기준 설정 근거는 0.05ppm에 노출된 랫트의 코에서 중앙 발생률이 약간 높았고, 메틸하이드라진의 경우 0.02 ppm에 노출된 랫트와 마우스에서 비염이 관찰되어 하이드라진류에 대한 독성의 유사성을 근거로 TLV-TWA로 0.01ppm을 권고하고 있다. 동물을 대상으로 한 피부 접촉 실험에서 전신 반응이 일어난 것을 근거로 “피부” 표시를 권고하고 있다(Clayton et al, 1981; EPA IRIS, 1991; IARC, 1974). 1,1-디메틸하이드라진은 일련의 단계를 거쳐 설치류에서 발암 반응을 보였다. 예를 들면, 발암 영향은 음식 중 섬유질이나 농약과 같은 화학물질 등 여러 가지 다른 요인에 의해서 제거되거나 감소될 수 있다. 아직까지는 동물의 활성화 경로에 대한 정보가 인체보다는 더 많이 알려졌기 때문에 ACGIH에서는 1,1-디메틸하이드라진에 대한 발암성 분류에서 A3(인체와의 관련성은 알려지지 않은 확인된 동물 발암물질)로 분류하고 있다. 감작(SEN) 표시와 TLV-STEL을 권고하기에는 자료가 충분치 않다. 따라서 비록 8시간 시간가중평균값이 TLV-TWA 권고치를 초과하지 않았다고 하더라도 작업시간 중 부분적으로 TLV-TWA를 초과하는 경우를 대비하여 상한치 기준(*Excursion Limits*)을 활용하여야 한다.

<표 17> 미국 OSHA, ACGIH, NIOSH의 노출기준 설정근거 요약

기관별	노출기준	주요 근거
OSHA : PEL	TWA : 0.5 ppm STEL/C : - “피부”표시	- Reinhart 등이 개를 대상으로 한 동물실험에서 빈혈, 체중감소, 혼수상태를 야기하는 농도의 1/10에 해당하는 농도를 작업환경 중 근로자 보호를 위한 기준으로 설정함. - ACGIH가 1960년부터 1994년까지 제안한 노출기준을 그대로 받아들인 기준임.
ACGIH: TLV	TWA : 0.01 ppm STEL/C : - “피부”표시	- 0.05ppm에 노출된 랫트의 코에서 종양 발생률이 약간 높았고, 메틸하이드라진의 경우 0.02 ppm에 노출된 랫트와 마우스에서 비염이 관찰되어 하이드라진류에 대한 독성의 유사성을 근거로 TLV-TWA로 0.01ppm을 권고함.
NIOSH: REL	TWA : 0.06 ppm STEL : 없음 “피부”표시	- 발암물질로 간주하여 NIOSH에서는 발암물질에 대한 OEL을 권고할 때 무역치설(no-threshold doctrine)을 적용시켜서 분석 방법으로 감지할 수 있는 가장 낮은 수준을 OEL로 설정함.

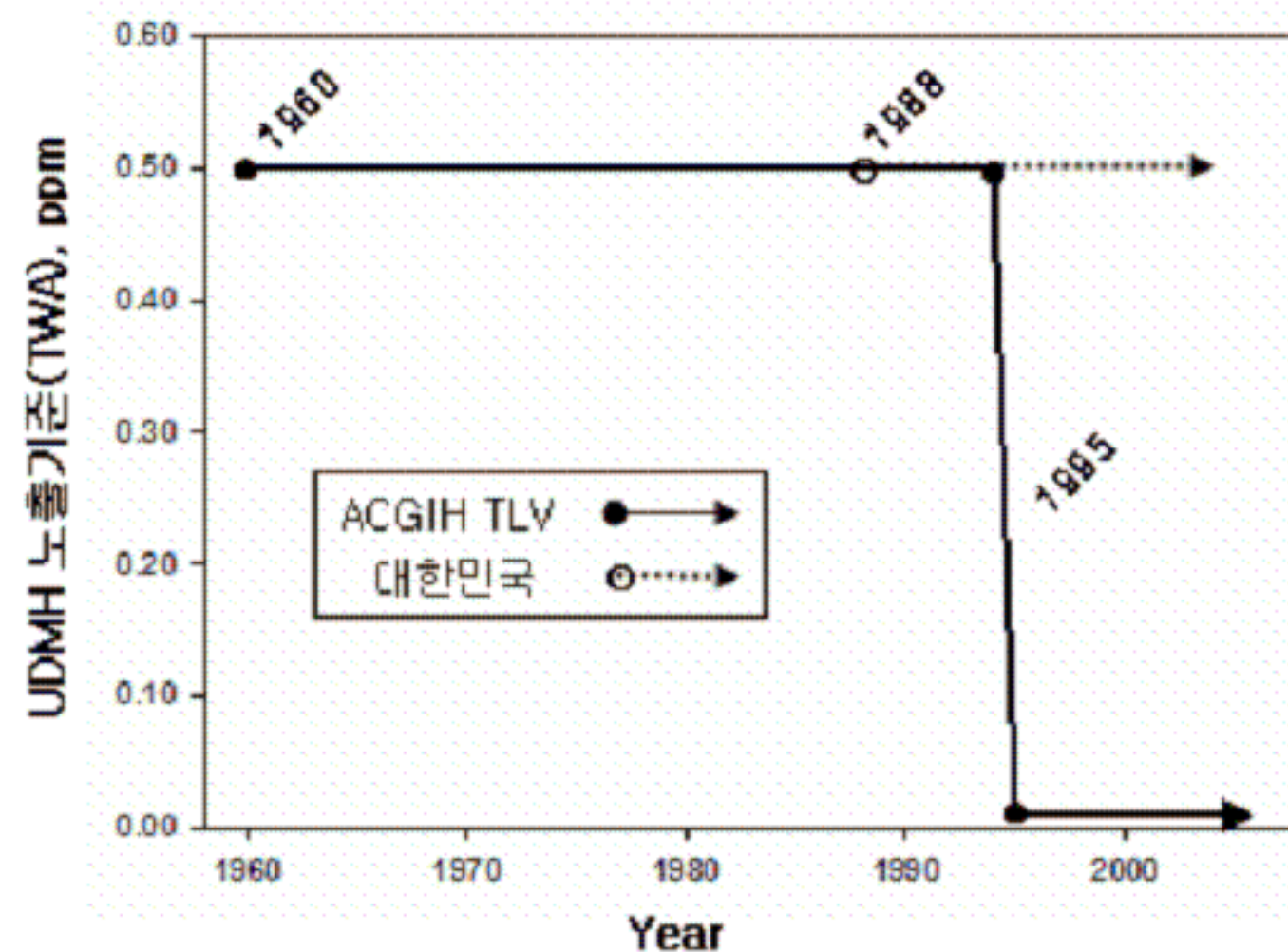
ACGIH에서 1,1-디메틸하이드라진에 대한 노출기준의 변화 역사는 다음 <표 18>과 같다. ACGIH에서는 1960년도에 처음 시간가중평균 기준치로 0.5 ppm의 아주 낮은 농도를 적용하기 시작하여 1995년까지 적용하였으며, 1989년에 0.01 ppm으로 제안하여 1995년부터는 이 기준을 받아들여 현재까지 적용하고 있다. 단시간 노출기준으로는 1976년에 1 ppm을 제안하였으나 이에 대한 논란이 많아서 상당한 시간을 거친 후 1986년에 이를 철회하기에 이른다. 현재는 STEL 값을 권고하고 있지 않다. 피부흡수에 대한 주의를 알려주는 “피부” 표시는 1961년부터 현재까지 적용되고 있으며 동물실험에서 나타난 종양으로 발암성에 대한 논의도 활발해져 1977년부터 1994

년까지 A2(인체발암물질로 의심)를 적용하다가 1995년부터는 새로운 발암 물질 관련 체계에서 A3(동물에게 발암성이 확인된 물질)인 물질로 분류하고 있다.

<표 18> 1,1-디메틸하이드라진에 대한 ACGIH의 노출기준 역사

연 도	내 용		
	TLV-TWA	TLV-STEL	피부/발암성 표시
1960-1994	0.5 ppm		
1961- 현재			"skin"
1976-1985		1ppm 제안	
1977-1994			A2(인간에게 발암물질로 의심됨)
1986		STEL 철회	
1989	0.01ppm 제안		
1994			A3(동물에게 발암성이 확인된 물질) 제안
1995-현재	0.01ppm		"skin", A3

미국 ACGIH에서는 1960년부터 노출기준을 제안하여 권고하고 있었으나 [그림 5-1]에서 보는 바와 같이 우리나라는 1988년부터 당시의 미국 ACGIH의 권고치를 받아들여 적용하고 있다. 그러나 ACGIH에서는 노출기준에 대해 매년 검토과정을 거쳐서 1995년에 0.5 ppm에서 단 2 % 수준인 0.01 ppm으로 줄여서 권고하게 되었다. 우리나라는 1988년의 기준을 현재 까지 적용하고 있다.



[그림 8] 1,1-디메틸하이드라진에 대한 우리나라와 ACGIH의 연도별 TWA 변화.

다) NIOSH

미국 국립산업안전보건연구원(National Institute for Occupational Safety & Health, NIOSH)은 직업 관련 상해(work-related injury)와 질병을 예방하기 위한 연구를 수행하고 권고안을 만드는 책임이 있는 연방기관이다. NIOSH는 보건부(Department of Health and Human Services) 산하의 질병관리본부(Centers for Disease Control and Prevention, CDC)의 부속기관이다. NIOSH와 OSHA는 1970년 산업안전보건법(Occupational Safety and Health Act of 1970)에 의해 설립되었는데 행정력이 있는 OSHA와는 달리 NIOSH는 산업안전보건분야에서 연구, 정보, 교육, 훈련 등을 통해 일하는 사람들을 위하여 안전하고 건강한 작업환경을 확보하는데 도움을 주기 위해서 설립되었다.

1) REL(Recommended Exposure Limits)

NIOSH에서는 1970년대 초부터 작업장의 위해물질이나 조건에 대하여 "Criteria Documents"를 만들어 왔으며 여기에 REL도 포함되어 있다. 작

업장 유해물질의 노출기준을 검토하여 OSHA에 이를 건의한다. NIOSH에서는 노출기준 검토에 순수한 학문적, 이론적 근거에 입각하여 근로자들의 건강유지를 보장할 수 있는 기준을 검토한 후, OSHA에 이를 건의하면 OSHA에서는 이를 현실적인 여러 가지 조건을 고려하여 적법절차를 거쳐 산업안전보건법상의 보건 노출기준으로 채택하게 되므로 NIOSH의 권고기준이 OSHA의 노출기준보다 엄격한 경우가 많다. NIOSH의 기준은 ACGIH와 마찬가지로 권고기준에 불과하며 법적구속력은 없으며 OSHA에서는 이를 참고자료만으로 활용할 뿐 실제로 NIOSH의 권고기준이 OSHA에서 그대로 받아들여진 경우는 별로 많지 않다.

NIOSH의 REL에서 정의하고 있는 단시간노출기준(STEL), 천장값(Ceiling), 피부(skin) 등은 ACGIH의 정의에 따라 동일한 개념으로 적용된다. 하지만 시간가중평균기준(TWA)에 있어서는 NIOSH에서는 1일 10시간, 주 40시간 근무시간을 기준으로 설정하고 있는 반면에 ACGIH나 OSHA에서는 1일 8시간, 주 40시간을 기준으로 한다. 이런 기준의 차이로 동일한 물질에 대하여 OSHA 및 ACGIH와는 다른 값을 갖게 된다. 보통은 1일 10시간 기준으로 하는 NIOSH에서 설정하는 기준이 더 낮은(엄격한) 편이다.

NIOSH에서는 OSHA에서 설정하고 있는 1,1-디메틸하이드라진에 대한 PEL에 동의하지 않고 있다. 대신에 자체적으로 TWA나 STEL 기준은 정하지 않고 천장값으로 0.06 ppm(2시간)을 기준으로 제시하고 있다.

NIOSH에서 권고하고 있는 노출기준에 대한 근거는 1,1-디메틸하이드라진을 발암물질로 간주하는데서 찾아볼 수 있다. 암을 유발하는 화학물질의 메커니즘이 점차 밝혀지게 됨에 따라 단일 OEL 기준이 모든 근로자를 보호할 수 있는가에 대한 논쟁이 부각되었으며 여러 가지 발암에 대한 이론 중 하나의 분자가 유전적 변화를 초래해 암을 발생시킬 수 있다는 것이 "one-hit theory"이다. 따라서 발암성이 있는 물질에 대해 역치나 무영향 OEL을 적용하는 것은 이 이론에 위배되는 것이다. NIOSH에서는 발암물질에 대한 OEL을 권고할 때 무역치설(no-threshold doctrine)을 적용시켜서 분석 방법으로 감지할 수 있는 가장 낮은 수준을 OEL로 설정하고 있다(NIOSH, 1978). 따라서 어떤 발암물질을 감지할 수 있으면 그 물질은 존재하며, 감지되지 않으면 존재하지 않는다고 추측한다. 따라서 1,1-디메틸하이드라진에 대해서 분석방법으로 감지할 수 있는 가장 낮은 수준인 0.06 ppm(2시간)을 천장값 기준으로 제시하고 있으며 이 물질을 취급할 때

는 가장 보호가 잘되는 보호구(most protective respirators)를 착용할 것을 권고하고 있다.

2) IDLH(Immediately Dangerous to Life and Health, 생명과 건강에 즉각적으로 위험을 주는 수준)

1970년 중반에 NIOSH와 OSHA가 공동으로 호흡기 보호구를 선정하는데 사용하기 위해서 IDLH 기준을 제정하였다. IDLH는 생명을 잃거나 즉시 또는 지체된 비가역적인(영구적인) 건강상의 악영향이나, 이런 환경에서 탈출하는 것을 방해할 정도의 공기 중 오염물질에 노출될 수 있는 위협에 대처하기 위한 것이다. 달리 말하면 호흡기 흡수관에 오염물질이 들어갔을 때, 송풍식 호흡기 보호구에 공기가 통하지 않았을 때 등 호흡기 보호구와 관련한 결함이 생겨 탈출하기 어렵게 되거나, 또는 비가역적인 건강장해가 우려되는 공기 중 오염물질의 수준일 때 즉시 탈출하게 하기 위함이다. NIOSH에서는 “가장 신뢰할 만한(가장 보호가 잘되는)” 호흡기 보호구를 착용해야 할 상황으로 소방(fire fighting), 발암물질에 노출, 산소고갈 공기가 있는 곳에 들어갈 때, 어떤 물질의 공기 중 농도가 NIOSH REL이나 OSHA PEL의 2000배가 넘는 환경, 생명이나 건강에 즉각적인 위험을 줄 수 있는 환경 등을 들고 있다. 가장 신뢰할 만한 호흡기 보호구에는 SCBA(self-contained breathing apparatus, 자급식 호흡기)와 공기 공급식(양압) 보호구 등이 포함된다.

NIOSH에서 1,1-디메틸하이드라진에 대해 제안하고 있는 IDLH 기준은 15 ppm이며, 이는 1995년에 50 ppm에서 15 ppm으로 더 엄격하게 개정된 기준이다.

(4) 일본

가) 노동성 : 노동안전위생법상의 관리농도

일본 노동성에 의해 제안되는 산업보건은 관리기준이라고 한다. 이는 단위작업장 내의 유해물질의 환경농도를 나타내는 기준이다. 관리기준인 노출기준(허용농도, 서한도)은 각 근로자가 유해물질에 노출되는 농도를 나타내는 기준치이지만 일본의 산업안전위생법 제65조의 작업환경측정기준에 의한 작업환경측정 결과는 작업환경 중의 유해물질 농도이지 근로자가 실제로 노출되는 농도가 아니다. 그러므로 노출한계의 개념을 그대로 적용하는 것은 불합리하며 노출기준과는 별도로 작업환경을 관리하기 위한 행정적인 규제농도이다. 즉 관리농도라 함은 “작업환경을 관리하는 과정에서 유해물질에 관한 작업환경상태를 평가하기 위하여 작업환경측정기준에 따라 단위작업장소를 대상으로 실시한 측정결과로써 당해 단위작업장소의 작

업환경관리상태의 적부판정을 하는 경우의 관리구분을 결정하기 위한 지표” 라고 정의하고 있다.

일본 노동성에서는 1,1-디메틸하이드라진에 대한 노출기준을 제정하지는 않고 있다.

나) 일본 산업위생학회

일본산업위생학회(Japan Society for Occupational Health, JSOH)의 직업적 노출기준 위원회(OEL Committee)에서 권고하는 기준으로 근로자의 건강을 보호하기 위한 과학적인 근거에 기초하여 세워진 생물학적 권고치이며, 법적 강제력은 없다. OEL을 설정할 때는 사회 경제적 요소를 고려하지 않으며, 단지 작업장에서 측정 가능한 OEL을 권고한다는 전문가적 가능성만을 고려한다. 이 농도는 안전과 위험과의 명백한 경계를 나타내주는 것이 아니며 노동위생에 관한 지식과 경험을 가진 사람이 이용하여야 한다고 하였다. 그 직업적 노출기준의 의미는 근로자가 유해물에 연일 노출되는 경우 당해 유해물의 공기 중 농도가 이 값 이하이면 대부분의 근로자에 나쁜 영향을 미칠 수 없는 농도이다. 단, 개인의 유해물에 대한 감수성은 개인마다 다르기 때문에 이 값 이하에서도 특별한 근로자에게 불쾌, 잠재적 이상상태의 악화 및 직업병의 발생을 초래할 수 있다.

일본산업위생학회에서는 1,1-디메틸하이드라진에 대한 노출기준을 제정하지는 않고 있으나 발암성에 대한 기준만을 제정하고 있다. 학회의 발암물질분류위원회(Carcinogen Classification Subcommittee)에서는 위의 체계 하에서 몇 가지 물질에 대한 정보들을 취합하여 발암물질들을 분류하고 있으며 1,1-디메틸하이드라진의 경우 Group 2B에 속하여 충분한 증거는 없지만 인체에 암을 일으킬 가능성이 있는 물질로 인정하고 있다.

(5) 독일 : MAK(Maximum Concentration Values)

독일 산업의학중앙연구소(Central Institute for Occupational Medicine)가 속해있는 보건부(Ministry of Health)에서 작업환경 중 유해물질에 대한 노출기준은 MAK(Maximum allowable concentration)과 TRK(Technical guidance concentration)가 있다.

○ MAK은 일반 화학물질에 대한 노출기준이다. 즉, 작업장 내에 존재하는 화학물질(가스, 증기 및 분진형태)의 최대허용농도로 현재의 과학적인 근거에 의하여 근로자의 건강을 해치지 않으며 불

필요한 불편함을 주지 않는 수준이다.

○ TRK는 독일 연방 고용 및 사회부(Federal Ministry for Employment and Social Affairs)에 속한 3자위원회(정부, 근로자대표, 경영자대표)인 유해화학물질 위원회(Committee on Hazardous Chemicals)에서 결정한다. TRK 형태의 노출기준을 갖는 물질은 독성이 높은 발암물질 등이다.

독일의 기준은 철저하게 건강상의 영향에 대한 과학적인 자료에 근거하여 만들어진다. 과거 ACGIH의 기준을 고려했었으나 지금은 완전히 다른 체계로 운영되고 있다. 기술적, 경제적 가능성을 제외하고 건강상의 악영향을 예방하기 위한 과학적 기준으로 문서로 명시하고 있다. 발암물질과 유전독성 물질은 NOAEL(No Observed Adverse Effects Level, 무해영향관찰량)이나 NOEL(No Observed Effects Level, 무영향관찰량) 값을 결정할 수 없으므로 노출을 최소화하기 위해 TRK 값을 제시하고 있다.

독일에서는 1,1-디메틸하이드라진에 대해 시간가중평균, 단시간노출 등의 기준값은 제시하지 않고 발암성에 있어서 MAK-2인 동물실험에서는 확실히 발암성이 있는 것으로 입증되었으며 사람에게서도 그 가능성이 유추되는 물질로 제시하고 있다. 피부흡수에 대한 주의를 주기 위해 “skin”을 명시하고 있으며 “Sh(감작)” 표시를 하여 감작 특성이 있음을 제시하고 있다.

(6) 스웨덴 : OEL(Occupational Exposure Limits)

초기에는 ACGIH TLV를 전적으로 채택하였으나 1969년 이래로는 자체적인 체계를 갖추고 있다. 건강상의 영향에 대한 과학적 근거와 구분하여 경제적, 기술적 가능성을 고려하는 의사결정 과정에 많은 노력을 기울이고 있으며 매년 전체적으로 기준값이 3.9 %씩 유기용제류는 5 %, 발암물질류는 10 %가 감소(더 엄격)하고 있다. 스웨덴은 유럽연합(EU)의 국가 중에서 가장 낮은 노출기준을 설정하고 있다.

스웨덴에서는 1,1-디메틸하이드라진에 대해서 시간가중평균 기준으로 미국 ACGIH 대비 약 10배 정도 높은 0.1 ppm을 제안하고 있으며, 유일하게 단시간노출기준으로 0.2 ppm을 제안하고 있다. 또한 “Ca(Carcinogen)”로 표시하여 발암물질로 간주하고 있으며 “Skin”을 명시하여 피부 흡수에 대한 주의를 주고 있다(Lundberg 등, 1993).

1,1-디메틸하이드라진에 대한 산업체의 역학 자료가 존재하지 않기 때문에 스웨덴에서는 동물실험을 토대로 인체의 중요 영향으로 발암 영향을 노출기준 설정의 근거로 삼았다. 점막의 자극과 혈액에 대한 영향 등을 중요한 건강상의 영향으로 간주하였다. 1,1-디메틸하이드라진은 피부를 통해서 쉽게 투과하는 것으로 판단하고 있다.

또한 발암물질의 분류체계 중 Group 2로 명시하여 1,1'-디메틸하이드라진을 취급할 때는 반드시 감독관(Supervisory Authority)의 허가를 받아야 한다고 명시하고 있다. 그룹 B에 속하는 물질은 암 발생 위험성을 증가시킬 수 있으며 저 농도에 노출되더라도 다른 독성 효과를 나타낼 수 있는 물질이다. 기본적으로 확실한 발암물질과 같이 근로자가 노출될 수 있는 가능성을 최대한 예방하여야 한다고 명시하고 있다. 또한 허가를 신청하기 전에 좀 더 위험성이 적은 물질로의 교체할 수 있는 가능성을 고려하여야 한다. 그룹 B에 속하면 일반적으로 1-3년의 제한된 기간 동안 사용이 허용된다. 이 물질 사용에 대해 신청을 하면 지역 단위의 감독관이 허용 여부를 결정하게 된다.

(7) 영국 : WEL(Workplace Exposure Limits)

영국은 1930년대에 작업환경의 공기 중 목화먼지와 석면에 대한 기준을 설정하고 있었으나, 1948년 미국 ACGIH에서 TLV를 발표하고 난 후 좀 더 체계적인 노출기준 체계를 갖추기 시작하였다. 영국의 노출기준은 1974년 제정된 보건안전법에 따라 보건안전성(Health & Safety Executive)에서 산업장의 유해물질을 규정하고 있다.

WATCH(Working Group on the Assessment of toxic Chemicals)를 결성하여 기준 설정작업을 재검토한 2단계 규제방식의 원칙을 고수하면서 최대노출기준(Maximum Exposure Limit, MEL)을 그대로 도입하고 새로운 직업노출기준(Occupational Exposure Standard, OES)을 설정하였다. MEL은 어떤 경우라도 그 이하로 유지하여야 하는 노출규제를 말한다. 따라서 이것은 강제적으로 지키도록 하고 있는 반면에 OES 정의는 매우 독특한 내용을 가지고 있는데 OES를 초과하더라도 기업주가 기준을 초과하는 이유를 발견하고 합리적으로 실행 가능한 한도 내에서 상황에 대한 적절한 조치를 취하기만 하면 된다. 즉 사업주는 MEL보다는 적은 농도의 수준을 유지해야할 의무가 있는 반면, OES는 타협의 원칙을 적용하여 만약 근로자가 OES에 도달되는 농도에 노출되어도 이를 감소시켜야 할 법적 강제성이 없다.

2005년부터는 위의 두 가지 개념의 노출기준을 통합하여 396가지 물질에 대한 WEL(Workplace Exposure Limits)이란 새로운 하나의 개념을 적용시키고 있다. WEL 값은 초과해서는 안 되는 기준으로 8시간 시간가중평균 기준이다.

영국에서는 1,1-디메틸하이드라진에 대해 영국내에서 사용하는 양이 실험실 수준의 극히 적은 양이어서 노출기준을 설정하지 않고 있다.

(8) 프랑스 : OEL(Occupational Exposure Limits)

프랑스에서는 직업병과 직업성 유해성을 예방하기 위해서 근로자가 위험한 물질에 노출되는 것을 방지하고 최소수준으로 낮출 것을 요구하고 있다. 프랑스에서 최초로 OEL이 발간된 것은 1982년으로 노동성의 관보에 실렸다. 여기에는 다음과 같이 두 가지 형태의 OEL이 있다.

- 석면, 비닐클로라이드(vinyl chloride), 먼지, 벤젠, 납, 훈증가스(HCN, CH₃Br, PH₃) 등에 대한 법령 및 강제적인 OEL
- 그 외 물질에 대해 권고되는 OEL

프랑스에서는 1,1-디메틸하이드라진에 대한 기준으로 8시간 시간가중평균 기준치로 미국 ACGIH 대비 약 10배 정도 높은 0.1 ppm(0.2 mg/m³)을 제시하고 있으며 발암물질(C2)이며, 알레르기를 일으킨다고(AC, risque d'allergie cutanee) 제안하고 있다. 노출기준은 <http://enimrs.fr/>를 통해서 그 근거를 검색하였으나 약 250 여 가지의 물질에 대한 자료는 공개하고 있었으나 1,1-디메틸하이드라진에 대한 자료는 찾을 수 없었다.

6. 취급근로자 건강장해 예방조치

가. 유해공정별 작업환경관리요령

1,1-디메틸하이드라진은 주로 첨가제로 간헐적으로 사용되고 있었다. 작업자가 노출될 가능성이 있는 작업은 첫째, 직접 용기에 1,1-디메틸하이드라진 용액을 옮길 때, 둘째, 반응기 및 분배기의 일상적인 점검 작업시 등 뿐이었다. 따라서 저장용기 및 작업 공정 중 국소배기 장치를 설치하고 적절한 보호구를 착용함으로써 흡입 및 피부 접촉에 의한 노출을 방지할 수 있다.

나. 유해물질 안전취급요령

1,1-디메틸하이드라진에 노출될 위험이 예상되는 경우에 작업자는 오염 원에서부터 떨어지거나, 1,1-디메틸하이드라진의 농도를 노출기준 이하의 수준으로 낮추는 방법으로 노출을 최소화해야 한다. 일반적으로 1,1-디메틸하이드라진을 독성이 다른 물질로 대체하거나, 기술적인 제어 또는 행적적인 제어 방법이 있을 수 있으며 개인 보호 장비를 이용하는 방법이 있다.

(1) 대체

1,1-디메틸하이드라진을 독성이 적은 다른 물질로 바꾸는 것인데, 공정에 지장이 없어야 하는 것이 원칙이다. 그러나 다른 화학물질로 대체할 때에 사업주는 대체하는 화학물질의 알려진 유해성이 어떠한 것이 있는지 그리고 대체한 물질을 사용시 작업자의 유해성이 감소되는지에 대한 확인과정이 선행되어야 한다.

(2) 기술적인 제어방법

1,1-디메틸하이드라진을 독성이 덜한 화학물질로 대체하는 방법이 불가능한 경우에 기술적인 제어는 노출을 줄이기 위한 가장 최선의 방법이다. 가장 좋은 방법은 공정을 밀폐시키거나 1,1-디메틸하이드라진이 누출되는 지점에 국소배기장치를 설치하는 것이다.

가) 밀폐

1,1-디메틸하이드라진을 사용하는 공정을 가능하면 밀폐하여 1,1-디메틸하이드라진이 공기 중으로 비산 혹은 증발되지 않도록 하는 방법이다. 1,1-디메틸하이드라진은 상온에서 증기압이 156mmHg로 비교적 높기 때문에 공기 중으로 휘발될 가능성이 크다. 따라서 공정을 밀폐함으로써 공기 중 1,1-디메틸하이드라진의 증발을 줄일 수 있다.

나)국소배기장치

개인적인 노출을 최소화하기 위한 가장 경제적이고 안전한 방법이다. 국소배기장치는 공기 중 1,1-디메틸하이드라진의 오염원에 직접적으로 설치하여 공기 중으로 증기가 발생되지 않도록 하는 방법이다. 환기시스템은 1,1-디메틸하이드라진이 축적되거나 재비산하지 않도록 설계되어야 하며 음압조건에서 작동하도록 해야 한다. 구체적인 환기의 형태 등 구체적인 사양은 작업의 특성에 맞게 추가로 대책을 수립해야 한다.

다)격리

1,1-디메틸하이드라진과 작업자를 격리하는 대책이다. 즉 근로자가 가능하면 1,1-디메틸하이드라진을 취급하지 않도록 시간, 거리, 공간 등을 격리하는 대책이다. 1,1-디메틸하이드라진을 취급하는 공정에서 격리 대책으로는 공정의 자동화와 1,1-디메틸하이드라진의 별도보관이다.

(3) 행정적인 제어방법

1,1-디메틸하이드라진의 위험을 예방하기 위한 행정적인 대책은 물질안전보건정보(MSDS)의 게시 및 교육 등이다.

가) MSDS 게시

1,1-디메틸하이드라진을 취급하는 모든 공정에는 MSDS를 게시하여야 한다. 작업자가 보기 쉬운 곳에 잘 보이도록 요약된 1,1-디메틸하이드라진에 대한 MSDS를 게시하도록 한다. 간단한 안전표시도 필요하다.

나) 교육

교육은 1,1-디메틸하이드라진으로 인한 위험을 예방하기 위한 행정적인 대책의 방법이다. 1,1-디메틸하이드라진을 취급하는 모든 작업자를 대상으로 실시해야 한다. 주요 교육내용으로는 1,1-디메틸하이드라진을 안전하게 취급하는 요령(작업), 유해성 고지, 보호구 착용 요령, 1,1-디메틸하이드라진에 대한 응급조치 등이다.

다. 취급근로자 노출방지조치

Cook(1979) 등은 로켓 추진제를 만드는 사업장에서 1,1-디메틸하이드라진의 공기 중 농도가 0.23~461ppm 수준이었다고 보고하였다. 그리고 사업장에서 일하는 작업자 중 1,1-디메틸하이드라진에 노출될 가능성이 있는 작업자는 호흡보호구를 착용하도록 하였다. 호흡보호구내에서의 채취한 시

료의 분석결과 일반적으로 1,1-디메틸하이드라진이 검출되지 않았다고 보고하였으며 따라서 이러한 수준에서는 반복적인 노출이 예상되지 않으며 호흡보호구가 부적절하게 작동하거나 갑작스런 사고 등에 의해 노출이 일어날 수 있다고 보고하였다.

적절한 작업습관은 1,1-디메틸하이드라진의 노출을 줄일 수 있다. 일반적으로 사용되는 방법이지만 실천을 통해 노출을 줄일 수 있다.

첫째, 작업 중 1,1-디메틸하이드라진에 옷이 오염된 경우 즉시 새 작업복으로 갈아입는다.

둘째, 오염된 옷은 1,1-디메틸하이드라진의 노출 위험성에 대해 알고 있는 사람이 세탁하도록 한다.

셋째, 위급상황에 대비하여 공정근처에 세안설비(eye wash fountains)를 설치하도록 한다.

넷째, 피부노출 가능성이 있다면 위급상황에 대비하여 safety shower를 설치하도록 한다.

다섯째, 1,1-디메틸하이드라진이 피부에 접촉하였을 때에는 즉시 세안설비 또는 샤워기를 이용하여 화학물질을 닦아내도록 하며, 작업이 끝난 후에도 노출이 직접적인 노출이 없었다고 하더라도 몸을 씻는 것이 좋다.

여섯째, 1,1-디메틸하이드라진을 취급하거나 사용하거나 저장된 곳에서 음식을 먹거나 마시거나 또는 담배를 피우지 않는다. 화학물질이 함께 섭취될 수도 있기 때문이다. 그리고 음식을 먹거나 담배를 피우기 전에는 항상 손을 씻도록 한다.

라. 취급시 주의사항

미국 교통부(U.S. Department of Transportation)에서 발표한 '2000 Emergency Response Guidebook'에 따르면, 1,1-디메틸하이드라진은 건강상 독성물질이며, 매우 가연성인 물질로 분류하고 있다.

○ 건강(독성)- 흡입하거나 섭취하거나 피부로 흡수되었을 때 치명적일

수 있다. 1,1-디메틸하이드라진을 흡입하거나 피부에 접촉하면 자극이 생기거나 피부와 눈에 화상이 있을 수 있다. 화재시에는 자극성이며 부식성이 있는 증기 또는 독성 가스가 발생할 수 있는데, 증기를 흡입하게 되면 현기증 또는 호흡곤란을 일으킬 수 있다.

○ 화재 또는 폭발성(매우 가연성)- 열, 스파크 또는 불꽃에 의해 쉽게 점화가 된다. 1,1-디메틸하이드라진 증기는 공기 중에서 폭발성 혼합물을 생성할 수 있다. 대부분의 증기는 공기보다 무겁기 때문에 주로 지면 근처에 분포하게 되는데, 하수구, 지하실, 탱크 등의 낮은 곳이나 좁고 제한된 지역에 모여 있게 된다. 따라서 이러한 곳에서의 증기 폭발과 독성에 주의해야 한다. 1,1-디메틸하이드라진은 'P'라고 표기가 되어 있는데, 이는 불에 의해 가열되거나 화재가 났을 때 중합반응을 일으키게 된다. 1,1-디메틸하이드라진이 들어 있는 용기가 가열될 때에도 폭발할 수 있다.

국제소방협회(National Fire Protection Association, NFPA)는 건강위험성과 화재 위험성, 반응위험성에 대해 각각 0~4점까지 점수로 표시하여 위험성을 알리고 있다. 각각의 점수에 따른 위험성을 <표 19>에 정리했다. NFPA는 1,1-디메틸하이드라진에 대해 건강위험성 4점, 화재 위험성 3점, 반응 위험성 1점을 주고 있다.

1,1-디메틸하이드라진을 취급할 때에는 위의 사항들을 반드시 인지한 다음 작업을 진행하도록 한다. 주의 사항을 정리하면 다음과 같다.

첫째, 1,1-디메틸하이드라진은 매우 가연성인 물질이다. 따라서 접촉시 자발적으로 점화가 될 수 있는 물질과는 분리하여 보관하거나 사용해야 한다. 흙, 석면, 나무 또는 천 같은 흡습성 물질 그리고 과염산화물, 과산화물, 과망간화물, 염산화물, 질산화물, 염소, 브롬, 불소 같은 산화제 등이 포함된다.

둘째, 1,1-디메틸하이드라진을 취급하거나 사용하거나 저장시에는 스모킹, 스파크, 불꽃 등의 점화원에 노출되지 않도록 한다. 가능하면 1,1-디메틸하이드라진을 수송하는 금속 수송관을 지하로 연결되도록 하거나, 저장 및 사용 드럼은 self-closing 밸브, 압력진공마개, 불꽃 정지장치 등이 장착되어 있는 것을 사용하도록 하고, 용기를 열거나 닫을 때에는 반드시 스파크가 일지 않은 도구 또는 장비만 사용하는 방법이 있다.

셋째, 1,1-디메틸하이드라진 증기는 공기 중에서 폭발성 혼합물을 생성하기도 한다. 철 또는 구리의 산화물, 망간, 납, 구리 또는 이들의 합금과 접촉하면 불이 나고 폭발한다. 따라서 이러한 물질과는 접촉하지 않도록 하며, 1,1-디메틸하이드라진을 사용하거나 취급하거나 제조 또는 저장시에는 폭발방지 전기설비와 장치를 설치하도록 한다.

<표 19> NFPA 건강, 화재, 반응 위험성

NFPA	건강 위험성
건강위 험성 - 4	극히 제한된 노출에도 사망의 원인이 되거나, 신속한 의료처치에도 후유증이 남거나, 특수 보호기구 없이 접근하면 대단히 위험 • 통상의 고무장갑을 침투할 수 있음. • 통상의 조건 또는 화기의 조건하에서 흡입, 접촉 또는 피부를 통해 흡수되는 대단히 위험한 가스(통상은 독성이고 부식성이 있음).
화재위 험성 -3	대기온도 하에서 착화할 수 있는 액체 또는 고체. 이 등급의 물질은 대부분의 대기온도 하에서 위험을 초래하거나 용이하게 착화할 수 있다. • 인화점이 22.℃ 미만이고, 비점이 37.8℃ 이상, 인화점이 22.8℃ 이상 37.8℃ 미만인 액체 (Class IB and Class IC flammable liquids) • 대기온도 하에서는 일반적으로 폭발하지 않으나 분진폭발을 일으킬 수 있는 고체물질 • 면화, 삼, 대마 같은 화재 위험성이 있는 섬유조각 등 • 니트로셀룰로오스 기타 유기 과산화물 등 산소를 포함하고 있어 매우 신속하게 연소할 수 있는 물질
반응위 험성 -1	스스로는 안정. 온도 압력의 상승 또는 물과 반응시 에너지를 방출 하나 격렬하지는 않다.

마. 응급조치요령: 응급상황에서의 긴급조치요령 설명

(1) 화재사고

가연성 가스인 1,1-디메틸하이드라진은 열분해 시 건강에 유해한 산물로 질소산화물과 일산화탄소 같은 유독가스와 증기가 발생한다. 1,1-디메틸하이드라진을 바닥에 엮들러서 공기와 접촉하거나 흙, 석면, 목재, 옷감에 닿았을 때 또는 과산화수소나 질산과 접촉하면 자연 발화하게 된다. 1,1-디메틸하이드라진에 의해서 소형화재가 발생했을 때에는 소화제로 알코올 발포제, 건성 화학물, 대량의 물 등을 이용하여 소화하여야 한다. 대형화재가 발생했을 때는 물 스프레이, 안개 또는 알코올 발포제를 아닌 방향으로 사용하여 소화하도록 한다. 또한 1,1-디메틸하이드라진은 플라스틱류, 고무류, 피복제 등을 상하게 하는 특성이 있다. 발생된 독성가스는 물을 뿌려 감소시킬 수 있다.

(2) 엮들렸거나 누출 사고

미국에서는 1,1-디메틸하이드라진의 운송시 누출되는 사고가 발생했을 때 초기에 격리되어야 하는 거리와 보호행동에 대한 지침을 마련하고 있다 (US DOT, 2004). <표 >에 따르면 소량의 1,1-디메틸하이드라진이 누출된 사고에는 초기에 모든 방향으로 30m 떨어져야 하며 그리고 나서 낮 또는 밤에 따라 일정거리 안에 있는 사람을 보호하도록 설명하고 있다. 그리고 작은 포장단위에서 많은 양의 1,1-디메틸하이드라진이 누출된 사고에는 초기에 약 60m 정도 떨어져 있어야 한다고 설명하고 있다.

누출 사고가 발생한 경우에는 다음 사항에 따라 사고에 대처하도록 한다.

- ① 오염지역을 완전히 치울 때까지 보호 장비를 착용하지 않은 사람은 출입을 엄격히 제한한다.
- ② 주변의 모든 점화원을 제거한다.
- ③ 오염지역을 환기시킨다.
- ④ 오염물을 질석, 마른 모래, 흙 또는 비슷한 물질을 이용하여 흡수시킨 다음 밀봉된 용기에 넣어둔다.
- ⑤ 1,1-디메틸하이드라진은 폭발 가능성이 있기 때문에 하수구 같은 제한된 곳에 버리지 않아야 한다. 만일 유해 폐기물로 처리가 필요한 경우에는 해당 법규에 따라 적절한 조치를 취하도록 한다.
- ⑥ 물을 뿌리면 증기를 감소시킬 수 있다. 그러나 밀폐된 곳에서는 점화원이 될 수 있으므로 주의해야 한다.

(3) 눈에 접촉한 경우

즉시 많은 양의 미지근한 물로 적어도 30분 동안 계속해서 씻어준다. 때때로 눈꺼풀의 위, 아래를 들어 올려서 씻는다. 자극, 통증, 팽창, 눈물흘림 또는 눈부심 증상이 지속되면, 즉시 의료진의 처방을 받도록 한다.

(4) 피부에 접촉한 경우

즉시 오염된 옷을 벗고, 많은 양의 물과 비누로 노출 부위를 씻어낸다. 1,1-디메틸하이드라진이 피부에 접촉하면 화상을 입을 수 있다. 이러한 경우에는 즉시 가능한 한 차가운 물로 화상부위를 씻어내어 피부가 차가도록 하고 피부에 옷이 닿아있다면 강제로 제거하지 않도록 한다. 통증과 자극이 지속되면, 의료진의 처방을 받을 필요가 있다.

(5) 흡입한 경우

가장 먼저 노출지역에서부터 사람을 옮긴다. 구조 작업시 고농도의 1,1-디메틸하이드라진이 오염된 지역에는 반드시 보호구를 착용하여 이차 희생자가 생기지 않도록 한다.

환자를 신선한 곳으로 옮긴 후 호흡이 멈추었는지 살펴본다. 재채기 또는 호흡곤란을 호소하면 호흡기계 자극, 기관지 또는 폐렴 여부를 확인해야 한다.

숨을 멈추었을 경우에는 인공호흡을 시작하고 심장박동이 멈추었을 경우에는 심폐소생술을 시작한다. 즉시 병원으로 옮긴다. 24~48시간 이내에 의사의 진찰을 받도록 한다.

(6) 섭취한 경우

구토를 유발해서는 안 된다. 약 120~240ml의 물이나 우유를 마시게 하여 희석시킨다. 약 30g의 활성탄을 240ml의 물에 개여서 환자에게 투여하도록 하는 방법도 있다.

바. 유해물질 저장, 보관방법

(1) 안전용기

1,1-디메틸하이드라진은 유리병, 드럼, 탱크 등에 저장하여 보관하거나 운송하는 것이 바람직하다. 드럼은 작은 기어 펌프가 장착되어 있고 필요한 경우 스파크가 일지 않는 재질이어야 하며 질소로 가압되어 있는 것이 좋다. 질소는 1,1-디메틸하이드라진을 용기에서 떨어낼 때 사용한다.

많은 양의 1,1-디메틸하이드라진을 보관할 때에는 질소 또는 비활성가스로 가압된 실린더 탱크를 추천한다. 탱크는 전지 접지가 되어 있어야 하고 레벨 게이지, 압력 게이지, 파열디스크, 안전 밸브와 불꽃 방지 장치가 설치되어 있어야 한다.

1,1-디메틸하이드라진의 용기로는 반응성이 없는 재질을 선택하도록 한다. <표 20>에 저장용기로 적절한 재질 및 부적절한 물질을 정리하였다. 모든 용기는 사용하지 않을 때에는 확실하게 밀봉되어 있어야 한다.

(2) 보관방법

1,1-디메틸하이드라진은 끓는점 이하의 온도에서 보관해야 한다. 강산화제와 강산과는 분리해서 어두운 곳에 보관한다. 실외에서 보관하는 경우에는 직사광선, 먼지, 눈, 빗물 그리고 얼음이 쌓일 수 있는 곳을 피해 차폐막을 설치하는 것이 좋다. 실내에서 보관하는 경우에는 시원하고 환기가 되는 곳이어야 한다.

<표 20> 1,1-디메틸하이드라진과 물질 용화성

반응성 있는 재질	반응성 없는 재질
알루미늄 및 합금	구리 및 합금
Hydropol OT Plastic	페놀수지
Kel-F와 폴리에틸렌	폴리비닐 알콜 폴리머
강철	셀룰로오스 아세테이트 부틸레이트
모넬(니켈과 구리합금)	염화비닐-아세테이트 폴리머
스테인레스 스틸- 303, 304, 321, 347	이소시아네이트 폴리에스테르
마일러 A	페놀-석면 플라스틱
니켈	염화비닐-비닐 폴리머
실리콘 고무 AMS 3305	유기 폴리황
테플론	
흑연	

출처: NIOSH Criteria, 1978

사. 개인보호구

작업장에서 1,1-디메틸하이드라진의 노출을 줄이기 위해서는 기술적인 대책이 개인보호구보다는 더 효과적이다. 그러나 실외작업, 제한된 공간에 들어가서 하는 작업, 단시간 동안 이루어지는 작업 같은 경우에는 개인보호구의 사용이 적절할 수 있다. 1,1-디메틸하이드라진에 노출된다고 예상하는 경우 다음의 보호의를 착용해야 한다.

(1) 보호의

1,1-디메틸하이드라진은 피부에 빠르게 흡수되어 독성을 나타내기 때문에 피부 접촉을 피해야 한다. 고무 또는 플라스틱 재질의 손목, 팔 보호구, 고무 장갑, 신발 등을 착용해야 한다. 모든 보호의는 깨끗한 것이어야 하고 매일 새것으로 사용해야 하며, 항상 작업 전에 착용하도록 한다. ACGIH에서는 부틸고무재질의 보호의를 추천한다.

(2) 보안경

액상의 1,1-디메틸하이드라진을 다룰 때에는 고글이나 보호면 등을 착용하여 튀는 것을 방지한다. 보호면은 고무 또는 플라스틱 재질을 추천한다.

(3) 호흡 보호구

피부노출과 흡입을 통해 1,1-디메틸하이드라진에 노출될 가능성이 가장 크다. 공기 중에서 1,1-디메틸하이드라진이 소량이라도 검출될 때에는 적절한 호흡 보호구를 착용 한다

① 공기 중 1,1-디메틸하이드라진의 농도가 0.01ppm이상으로 노출이 예상되는 곳: 압이 공급되거나 양압 조건에서 작동되는 전면형 공기공급식 호흡보호구 또는 송기마스크를 착용한다.

② 공기 중 1,1-디메틸하이드라진의 농도가 15ppm 이상으로 노출이 예상되는 곳: 15ppm은 생명과 건강에 즉시 해로운 농도수준이다. 이 농도에서 노출이 예상된다면, 압이 공급되거나 양압 조건에서 작동되는 전면형 송기마스크를 착용한다.