

기고 업무상 질병 인정기준

정리: 권민희 / 인성: 김재정, 최영진 / 조판: 김민정, 이영희 / 디자인: 김수 / 김수근

광물유기의 발암성

서론

광물유(鑛物油) 또는 미네랄 오일(mineral oil)은 원유를 정제하는 과정에서 생성되는 부산물이다. 주성분은 알케인(alkane)과 파라핀(paraffin)이다. 보통은 석유화학 계통의 원료에서 얻어진 성분들을 말하며 대표적인 광물유는 미네랄오일, 파라핀왁스, 그리고 바셀린에 사용되는 페트롤라툼 오일들이 광물유로 불린다. 이것은 정제과정에서 lubricating oil base stock이라는 이름으로 생산된 마지막 산물을 일컬으며 이것을 사용하여 절삭유, 엔진유, 기어유 등 다양한 윤활유들이 제조된다. 또한 비윤활유성 제품의 원료로도 사용된다.

국제암연구소(IARC)¹⁾에서는 광물유를 “원유와 원유로부터 정제된 모든 물질들을 일컫는 보편적 명칭”이라고 정의하였으며, 혼동을 피하기 위해 “윤활기유 및 그로부터 생산된 물질을 다룬다.”고 명시하고 있다.²⁾ 또한 광물유를 정제과정을 거친 정도에 따라 8개의 군(class)으로 구분하였다(표 1).

1) IARC (1984). Polynuclear aromatic hydrocarbons, Part 2, carbon blacks, mineral oils (lubricant base oils and derived products) and some nitroarenes. IARC Monogr Eval Carcinog Risk Chem Hum, 33: 1-222. PMID:6590450

2) 광물유는 사용되는 용도에 따라 윤활유(lubricant oil)과 비윤활유(non-lubricant oil)로 구분한다.

<표 1> 정제과정의 정도에 따른 광물유(mineral oil)의 분류

구분		정제과정의 정도
class	이름	
class 1	감압 증류유(Vacuum distillates)	마무리 단계의 정제공정은 거치지 만 산처리 공정과 용매처리 공정은 거치지 않는다.
class 2	산처리유(Acid-treated oils)	마무리 단계의 정제공정은 거치지 만 용매처리공정은 거치지 않는다.
class 3	용매처리유(Solvent-refined oils)	마무리 단계의 정제공정을 거친다.
class 4	수소처리유(Hydro-treated oils)	
class 5	화이트오일(White oils)	
class 6	방향족유 (Aromatic oils)	6.1 용매추출유 (Solvent extracts)
		6.2 접촉분해유 (Catalytic cracked oils)
class 7	혼합 물질 (Miscellaneous materials)	7.1 제조 산물 (Formulated products)
		7.2 사용된 오일 (Used oils)
class 8	기타 다른 Class에 속하지 않는 원유정제물	

출처 : <http://toxonet.nlm.nih.gov>

정제된 광물유는 변압기유(油)로 사용된다. 향을 첨가하여 영국, 미국, 프랑스 등지에서 베이비 오일(baby oil)로 판매된다. 그 외에 윤활유, 냉각제, 금속가공유 등으로 사용된다. 광물유는 미네랄 오일, 베이비오일, 케이블 오일, 액체 파라핀, 액체 석유, 광유(鑛油), 화이트오일 등 다양하게 불리고 있다.

광물유는 절삭유, 연삭유와 더불어 산업현장에서 사용되는 용어로서 산업보건분야에서는 금속가공유(Metalworking fluids, MWF)³⁾로 더 잘 알려져 있다. 금속가공유란 기계 가공공장에서 다듬질 면의 개선, 가공정도의 향상, 공구 수명의 연장, 가공물의 방청, 열과 칩의 제거 등을 목적으로 사용된다. 이는 광물유에 공정특성에 맞는 각종 첨가제를 혼합한 것을 말하며, 그 조성은 원유의 출처, 정제과정, 첨가제에 따라 다양하다. 이것은 기계를 가공하는 공정에서 윤활(lubrication)과 냉각(cooling) 그리고 금속 칩을 제거할 목적으로 사용하는 복합 화학물질이다.

미국의 국립안전보건연구원(NIOSH)에서는 금속가공유는 주요 성분에 따라 4가지로 분류한다. 물이

3) 금속 절삭유는 금속 절삭 시 윤활 또는 냉각을 위해 사용되며, 잘린 토막(Swarf) 및 금속 조각과 같은 부스러기를 제거하는데 이용된다. 또한 가공 작업의 성능을 개선하며, 가공기계의 수명을 연장하는 한편, 가공 표면의 부식을 방지하는 효과가 있다.

들어있지 않고 100%에 가까운 광물유와 첨가제⁴⁾로 된 비수용성(straight oil ; 윤활기유에 첨가제만 섞음), 물이 기본으로 들어가는 수용성(water-soluble), 합성(synthetic) 그리고 준합성(semisynthetic) 금속 가공유이다.⁵⁾ 비수용성, 수용성 중 합성 광물유는 원유를 정제한 광물유를 함유하고 있다. 광물유 함유량은 비수용성 절삭유가 60~100%, 수용성은 30~85% 그리고 준합성유는 5~30%이다.⁶⁾ 모두 20여 가지가 넘는 금속가공유는 화학물질을 포함한 매우 복잡한 물질이다. 광물유는 종류의 차이는 있지만 20여 가지 이상의 화학물질이 포함된 화학물질 복합체라고 할 수 있다.

고용노동부는 2013년 2월에 산업재해보상보험법 시행령의 업무상 질병인정기준 개정에 관한 입법예고를 하면서 정제되지 않은 광물유에 노출되어 발생한 피부암을 독립된 항목으로 제시하였다.

이에 여기에서는 광물유의 특성과 암 발생 위험에 대하여 살펴보고 앞으로 암 발생에 대한 업무 관련성 평가는 물론 암 예방활동에 필요한 사항을 정리하여 활용에 도움이 되고자 하였다.

노출

석유의 정제과정에서 생산되는 광물유는 윤활유로 사용되는 경우와 비윤활유로 사용되는 경우가 있으며, 윤활유로 사용된 것의 대표적인 것이 금속가공유⁷⁾이다. 이것은 금속가공을 위한 선반, 연마, 천공, 인선, 압나사 깎기, 형삭반, 확공, 압연, 톱내기, 띠톱질, 쇠톱질 등과 같은 기계가공 공정에서 다듬질 면의 개선, 가공정도의 향상, 공구 수명의 연장, 가공물의 방청, 열과 칩의 제거 등을 목적으로 사용된다. 또한, 자동차 및 비행기 등의 부품, 철강제품, 스크류, 파이프, 농기구, 각종 기계류 등의 제조 작업과 낫쇠 및 알루미늄 생산, 엔진수리, 구리채광, 신문 및 기타 인쇄 작업 등은 물론 기계 정비, 공무과 등에서 필수적으로 사용되는 물질이다. 방적기계 및 압반천공 작업 시에도 사용되고, 금속제품의 부식방지 작업, 잉크의 첨가제, 고무 유연제로 사용되기도 한다.

광물유에 대한 인체의 일차적 노출경로는 흡입, 섭취, 피부흡수이다. 금속가공유가 포함하는 물질의 성상에 따라 분포, 대사, 배설이 다양하게 나타날 수 있다. 금속가공유 취급 작업자의 광물유 노출경로는 크게 2가지 경로를 거쳐 인체에 노출되게 된다. 첫 번째는 금속 가공작업 시 공기 중으로 에어로졸

- 4) "광물유의 첨가제"란 절삭속도의 고속화, 높은 이송화, 다듬질 면 정도의 향상, 공구수명의 연장 등을 위해 미생물성장억제, 부식방지제, 세정제, 극압첨가제 등 각종 화학물질들이 첨가된 것이다.
- 5) 한국공업규격에서는 금속가공유를, 광유를 기유로 한 비수용 금속가공유와 물로 희석하여 사용하는 수용성 금속가공유로 분류한다(1988, 한국유화시험연구소). 수용성 금속가공유는 다시 물에 희석하면 유백색이 되는 W1종(emulsion)과 투명 내지는 반투명하게 용해되는 W2종(soluble)로 분류한다.
- 6) NIOSH, "Criteria for Recommended Standard Occupational Exposures to Metalworking Fluids," US. Dep. of Health and Human Services, CDC. NIOSH. February, 1998.
- 7) 금속가공유는 원유(crude oil)를 정제한 기유(base oil)에 공정특성에 맞는 각종 첨가제를 혼합한 것을 말하며, 그 조성은 원유의 출처, 정제과정, 첨가제에 따라 다양하다.

형태로 발생된 금속가공유를 흡입함으로써 인체에 노출되는 경로와 두 번째는 금속가공유가 묻어 있는 작업공구, 원재료 또는 제품을 직접 손으로 취급함으로써 금속가공유가 피부에 접촉되어 흡수되는 경로이다.⁸⁾

금속가공유는 주로 지속적인 분사, 제트, 또는 수동 분무기를 사용하며 다음과 같은 경우 인체에 들어갈 수 있다.

(1) 절삭 작업 시 형성된 미스트(Mist), 증기 및 연무(Aerosol) 등이 흡입을 통해 인체에 들어간다. 노출 정도는 어떤 종류의 가공작업을 하고 있으며 기기가 어느 정도로 둘러싸여져 있으며 환기되고 있는가에 따라 달라지며 노출은 다음과 같은 경우 가장 높다.

(가) 금속 절삭기 근처

(나) 고속도 공구 또는 황삭(Deep cut)을 요하는 작업

(다) 기기 주변에 외함이 설치되어 있지 않았을 경우

(라) 환기 시설이 미비한 경우

(2) 적절한 예방 조치(예, 장갑, 작업복 또는 얼굴 보호대 등의 사용)를 취하지 않을 경우

(3) 찰과상 등 피부 상처

(4) 작업 공간에서 먹거나, 마시거나, 담배를 피울 경우, 또는 손을 씻지 않고 먹거나 담배를 피울 경우

피부 접촉은 준비 작업 또는 절삭유의 처리, 공작물의 취급, 공구의 교체와 설정, 유지, 보수 및 청소 작업 시 일어날 수 있다. 절삭유는 또한 보호구를 제대로 갖추지 못했을 경우 절삭작업 중에 몸에 뿜어질 수 있다. 밀폐된 공간에서 기준치 이내의 농도에서도 적절한 조치가 취해지지 않는다면 피부접촉 및 흡입에 의한 현저한 흡수가 가능한 것으로 알려져 있다. 따라서 이들 생산물의 생산, 사용, 폐기 과정에서 직업 및 환경적으로 노출될 가능성은 다양하다.

금속가공유를 사용하는 작업 중에 발생하는 오일미스트는 금속가공유의 종류와 분무 노즐의 크기, 온도 등 여러 가지 요인에 의해 발생이 좌우된다. 금속가공유 에어로졸은 금속가공유 성분인 기유와 각종 첨가제, 금속입자와 미생물, 엔도톡신 등 다양한 성분으로 구성되어있다. 비수용성 금속가공유는 기유 중에 함유된 발암성물질과 첨가제가 주 유해요인이며 수용성 금속 가공유의 경우 물을 첨가해 희석하여 사용하는 과정에서 발생하는 미생물과 미생물 발생을 억제하기 위하여 첨부하는 첨가제, pH보존제 등이 유해요인이다.

8) Bennett EO and Bennett DL(1987). Minimizing human exposure to chemicals in metal working fluids. J Am Soc Lub Eng 43(3):167-175

발암성

광물유의 발암성에 대한 연구가 축적됨에 따라 IARC는 1987년 정제되지 않았거나 경미하게 정제된 광물유를, 사람에서 발암성이 확인된 group 1로 분류하였다.⁹⁾ 광물유의 노출로 인한 가장 큰 건강상의 장애는 췌장, 피부, 담낭, 방광, 소화기계 등 인체의 여러 조직에 암을 유발한다는 것이다.¹⁰⁾ 이외에도 폐암, 위암, 식도암, 전립선암 등도 금속가공유 노출로 인해 발생할 수 있다고 주장하는 연구결과도 있다.¹¹⁾ 2006년에는 금속가공유 노출 시 유방암의 발생위험도 있다고 주장하였다.¹²⁾

금속가공유는 금속가공 과정에서 가공을 돕기 위해 사용되는 유제(油劑)를 말한다. 금속가공유를 취급하는 작업은 금속가공, 인쇄기, 산업기계제작 등인데, 이러한 근로자에서 폐암 발생의 증가가 있었다고 보고되고 있으며 금속가공유에 포함된 광물유에서 발생하는 다핵방향탄화수소류(PAHs: Polynuclear Aromatic Hydrocarbons)가 원인으로 추정되고 있다.¹³⁾

금속가공유는 매우 다양하고 복잡한 물질들의 혼합물로 이루어져 있어 단일물질 노출에 의한 건강상 영향과는 달리 쉽게 특징지어 설명하기 어렵다. 금속가공유 노출에 의한 건강상 영향은 금속가공유에 함유되어 있는 미네랄오일, 박테리아, 곰팡이, 내독소 등에 의한 호흡기계 및 접촉성 피부염 등의 피부질환과 각종 첨가제 성분에 의한 발암성 등이다.

금속가공유의 발암성에 관한 연구는 주로 비수용성 금속가공유의 기유 성분 중 정제기술 미비로 포함되게 된 대표적 발암성 물질인 다핵방향족 탄화수소(PAH)에 관한 것이다. 금속가공유 중 PAH의 함량은 금속가공유 종류에 따라 다른데 잘 정제되지 않은 광물유를 사용하였을 경우 PAH 함유량이 높으며, 수용성 금속가공유나 고도로 정제된 금속가공유의 경우는 비교적 함량이 낮은 것으로 알려져 있다. 특히 70년대 중반 이전에 사용된 비수용성 금속가공유에서는 후두암, 췌장암, 피부암, 음낭암, 방광암, 직장암의 위험도가 높은 것으로 보고되고 있다.¹⁴⁾ 이것은 과거 정제기술이 발달하지 못해서 금속가공유 주원료인 기유에 불순물로 포함되어 있던 PAH나 니트로소아민 때문일 것으로 추정한다.

9) IARC (1987). Overall evaluations of carcinogenicity: an updating of IARC Monographs volumes 1 to 42. IARC Monogr Eval Carcinog Risks Hum Suppl, 7: 1.440. PMID:3482203

10) 박동욱, 윤충식, 이승권. 철삭유(Metalworking Fluids)의 발암성에 대한 고찰. 한국정밀공학회지 2003; 20(1): 50 -62.

11) NIOSH. Criteria for a Recommended Standard Occupational Exposures to Metalworking Fluids. US. Dep. of Health and Human Services, CDC.; 1998 February.

12) Thompson D, Kriebel D, Quinn MM, Wegman DH, Eisen EA. Occupational exposure to metalworking fluids and risk of breast cancer among female autoworkers. Am J Ind Med 2005;47(2):153-160.

13) Schroeder JC, Tolbert PE, Eisen EA et al. (1997). Mortality studies of machining fluid exposure in the automobile industry. IV: A case-control study of lung cancer.

14) Tolbert PE (1997). Oils and cancer. Cancer Causes & Control, 8: 386.405. doi:10.1023/A: 1018409422050 PMID:9498901

오일미스트에 의한 PAHs 노출은 취급하는 금속가공유의 종류, 작업방법, 환기시설 등에 따라 다양하게 나타날 수 있다. 대부분의 PAHs는 비점이 300 °C 내외이며, 벤젠고리수가 4개 이상인 발암성 PAHs의 경우 400~500 °C이므로 온도에 따라 PAHs 노출수준이나 노출량이 다를 수 있다. 따라서 열처리 작업에서는 금속가공유가 분무방식으로 사용되지 않으므로 비교적 오일미스트 발생량은 낮을 수 있으나 공정 중 발생하는 고열에 의해 열처리가 쉽게 증발되어 PAHs 노출수준은 높을 가능성이 있다.

Silverstein 등(1988)은 베어링 공장 근무 작업자를 대상으로 사망자료를 분석한 결과, 금속가공유를 사용한 작업자에게서 위암, 췌장암, 대장암, 폐암 및 후두암으로 인한 사망자가 일반인 표준화사망비에 비해 1.2~3.1배로 높았다고 보고하였다.

Bardin 등(1997)도 합성금속가공유를 사용하는 작업자에게서 췌장암 위험도가 일반근로자에 비하여 3배나 높다고 보고하였다. 그러나 정확히 어떤 성분에 의해서 이러한 암 발생률이 높아졌는지에 대하여는 정확하게 알려진 바가 없다.

인간에 대한 연구

비처리(untreated) 및 경도 처리된(mildly treated) 광물유는 인체에 대한 발암성의 근거가 충분하고(Group 1) 고도정제 처리된(highly-refined) 오일은 불확실한 것(Group 3)으로 알려져 있다. 여러 역학연구에 따르면 피부(특히, 음낭)의 편평세포암 발생위험 증가와 강력하고 일관된 연관성을 보였다. 그러나 광물유 취급 근로자에 대한 대부분의 역학연구에서는 광물유의 실제 노출수준을 추정하거나 구체적인 분류를 하지 못한 한계가 있다. 이에 따라 구체적으로 어떠한 물질에 어느 정도 노출될 때 문제가 되는지에 대해서는 현재로서 추정이 곤란하다.

금속가공유내에 들어 있는 20여 가지 이상 화학물질이 복합적으로 노출되어 암 등 여러 건강상의 장애가 발생될 수 있다. 그러나 암을 유발하는 광물유 종류, 특정성분, 그리고 원인 등을 밝히는 것은 매우 어렵다. 왜냐하면 대부분의 사업장이 동일한 공간 내에서 여러 종류의 광물유를 동시에 사용하기도 하고 한 근로자가 여러 종류의 광물유를 취급하면서 복합적으로 노출되는 작업특성을 가지고 있기 때문이다.¹⁵⁾

광물유에 함유되어 있는 PAH, 염소화파라핀, 포름알데히드 그리고 광물유에 오염될 수 있는 니트로소아민의 일종인 N-nitrodiethanolamine은 IARC, NTPO, NIOSH, ACGIH 중 어느 한 기관에서라도 발암물질로 평가한 성분들이다. 이들은 동물실험이나 역학조사에서 발암물질로 밝혀진 것들이므로 암 발생에 특정한 원인으로 작용할 것으로 의심되고 있다.

15) 박동욱, 윤충식, 이승권. 절삭유(Metalworking Fluids)의 발암성에 대한 고찰. 한국정밀공학회지 2003; 20(1): 50 -62.

광물유는 원유 정제정도에 따라 포화와 불포화 탄화수소 등 여러 성분에서 차이를 나타내는데 특별히 방향족 탄화수소계 화합물과 PAH 함량이 영향을 받는다.¹⁶⁾

광물유는 원유를 상온 상압에서 정제하여 남은 잔사유(벵커C유)를 추가로 정제하여 생산된다. 잔사유에는 PAH나 다른 방향족 화합물의 함량이 높다. 고품질의 광물유를 생산하기 위해서는 진공증류공정을 거쳐 용제추출(solvent extraction or solvent refining)이나 수침분해공정(hydrotreating)을 통해 고도로 정제되어야 한다. 이와 같은 추가 정제방법에 따라 PAH함량이 달라진다.¹⁷⁾

1. 피부암

광물유에 5년 이상 노출된 682명의 선반공(turner)에서는 피부의 편평세포암의 기대빈도가 0.8건이었으나 5건(그 중 음낭암이 4건)이나 발생하기도 하였다. 환자-대조군 연구에서는 광물유의 잠재적 노출 근로자에서 음낭암의 상대위험도가 4.9에 달하였다.

1936~1976년 기간 동안 발생한 음낭암 344례를 연구한 바에 의하면 62%가 광물유에 노출될 수 있는 직업에 종사한 경험이 있었으며, 평균잠복기는 34년이였다.

1990년에 Jarvholm은 스웨덴의 베어링을 제조하는 회사에서 금속가공유에 노출되는 근로자들로부터 7건의 음낭암, 13건의 피부암을 보고하였다.¹⁸⁾

음낭암을 가진 남성에서는 또한 호흡기계, 상부위장관, 피부의 이차적 원발암 발생의 증가도 보고되었는데, 이는 특히 광물유에 노출된 군에 국한된 현상이었다.

2. 기타 암

금속산업 근로자로 구성된 코호트 연구 셋 중 둘에서 위장관계 악성신생물(위암은 두 연구, 대장암은 한 연구)에 의한 사망률 및 이환율 증가가 관찰되었다. 여러 국가에서 기계공을 대상으로 한 환자-대조군 연구에서는 방향성 아민류(aromatic amines) 및 그 첨가제가 함유된 절삭유에 노출된 군에서 방광암이 증가함을 보고하였다. 영국과 미국 워싱턴 주의 사망통계자료에 의하면 광물유 노출이 수반되는 직업군에서 폐암 및 피부암 등록의 증가가 관찰되었다. 일부 코호트 연구에서는 폐암의 비례사망률 증가를 보고하였으나 통계적인 유의성 및 연구 간의 일관성이 떨어졌으며 이는 직장 및 결장암, 구강 및

16) Jarvholm B., Easton, D., " Models for Skin Tumor Risks in Workers Exposed to Mineral Oils,"Br J Cancer, Vol. 62, pp, 1039-1041, 1990

17) International Agency Research Center(IARC), "IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemical to Humans, Part 2. Carbon Blacks, Mineral Oils(lubricant Base Oils and Derived Products) and Some Nitroarenes," Vol.33, pp.87-168, 1984

18) Jarvholm B., Easton, D., " Models for Skin Tumor Risks in Workers Exposed to Mineral Oils,"Br J Cancer, Vol. 62, pp, 1039-1041, 1990

인두암의 경우도 마찬가지였다. 최근에는 Tompson 등¹⁹⁾이 금속가공유 노출에 의해 유방암의 발생위험이 증가한다는 결과도 보고한 바 있다.

미국국립산업안전보건연구원(NIOSH)에서는 1997년까지 보고된 금속가공유 관련 역학조사를 종합한 바 있는데, 적어도 1970년대 중반 이전의 금속가공유 사용이 여러 부위(후두, 직장, 췌장, 피부, 음낭, 방광)의 암의 위험을 증가시키고 위, 식도, 폐, 전립선, 뇌, 결장, 조혈기계의 암에 대해서는 근거가 불분명하다고 결론을 내렸다. 이 보고에서는 각 연구 간의 불일치 및 관련성 강도의 차이를 혼합물로서의 금속가공유의 특성, 구체적인 노출 정보 부재, 역학연구 도구의 한계점에 기인하는 것으로 보았다. 그리고 근거가 되는 역학연구가 1930년대에서 1980년대 중반까지의 기간에 종사한 근로자를 대상으로 한 것이고 고형장기의 암의 잠복기는 10~20년으로 간주되기 때문에 이들 암의 위험도는 1970년대 중반 이전의 노출상황과 관련이 있을 것으로 판단하였다. 금속가공유의 조성변화, 불순물의 감소, 노출농도의 감소 등 최근 수십 년 동안 이루어진 금속가공산업의 많은 변화에 따라 그러한 발암위험은 많이 감소되었을 것이라 하였다.

▶ 동물실험 결과

CONCAWE²⁰⁾는 장기간 흡입독성 연구에서 실제시험을 수행한 제한된 범위 내의 오일 농도에서 만성 독성을 나타냈다고 보고하였다. 매우 높은 농도(100 mg/m³ 그리고 그 이상)에 2년 이상 반복적으로 장기간 노출시켰더니 폐의 염증 반응과 유지질 육아종이 나타났다.²¹⁾²²⁾

생쥐의 감수성이 높은 종을 포함하여 어느 종이든 발암성 영향이 없다고 보고되었다. 작업장 수준과 비슷한 저농도 오일미스트에 대한 장기간 흡입연구에서 나쁜 영향을 찾아내지 못하였다.<표 2>는 발암성과 관련하여 실시한 실험방법 및 그 결과를 정리한 것이다.

19) Thompson D, Kriebel D, Quinn MM, Wegman DH, Eisen EA. Occupational exposure to metalworking fluids and risk of breast cancer among female autoworkers. *Am J Ind Med* 2005;47(2):153-160.

20) CONCAWE (1986). Health Aspects of Worker Exposure to Oil Mists. Report No. 86/69.

21) Wagner WD, Wright PG, Stokinger HE (1964). Inhalation toxicology of oil mists. I. Chronic effects of white mineral oil. *Am Ind Hyg Assoc J*, 25: 158,168. PMID:14125868

22) Lushbaugh CC, Green JW Jr, Redemann CE (1950). Effects of prolonged inhalation of oil fogs on experimental animals. *A.M.A. Archives of Industrial Hygiene and Occupational Medicine*, 1: 237,247.

<표 2> 발암성에 관한 실험

실험종	투여경로	물질	폭로기간	증상
흰쥐	흡입	2% 액체파라핀 136 mg/m ³	500일	눈에 특별한 종양의 징후는 나타나지 않았음
어린흰쥐	흡입	3가지 바셀린을 5% 농도로 흡입	2년	종양이 발견되지 않았음
수컷생쥐	경피	점토 + 93% 황산 소량 + 희석시키지 않은 오일 50 mg	80주 이상	70% 피부종양 발견
수컷생쥐	경피	희석시키지 않은 오일 파라핀 50 mg	80주 이상	종양이 발견되지 않았음
토끼	귀 내면에 노출	오일 0.5 g	2년	모든 토끼들에게 유두종과 3례의 암이 발견됨

BDI, BD111, W(성별은 표시되어 있지 않음) 종의 군당 30마리 흰쥐의 사료에 2% 액체 파라핀(총 용량, 동물 당 136 mg을 500일 동안)을 공급하였을 때 유의한 종양의 증거는 발견되지 않았다고 보고하였다.²³⁾ 또 다른 발암성 연구에서 젓을 갓 떴 어린 흰쥐(FDRL 종) 암수 각각 50마리에게 2년 동안 3종류의 바셀린을 사료의 5% 농도로 섭취시켰다. 시험결과 투여에 의한 종양의 증가가 없었다.²⁴⁾

피부도포연구에서는 군당 C3H/HeJ 수컷 생쥐 15마리 또는 30마리에 상대적으로 소량인 93% 황산과 점토로 접촉하게 함으로써 정제된 50 mg의 희석되지 않은 오일을 일주일에 두 번 피부에 도포된 결과 정제된 파라핀 증류물에서 70%의 피부종양이 발생하였다.²⁵⁾ Bingham 등은 또한 30마리의 C3H/HeJ 수컷 생쥐에 50 mg의 희석되지 않은 파라핀 형태의 정제된 오일을 일주일에 2번 80주 이상 피부에 노출시킨 결과 종양이 발견되지 않았다고 보고하고 있다.

21마리의 토끼에 촉매반응으로 분해된 오일 0.5 g을 일주일에 3번, 2년 동안 귀 내면에 노출시킨 결과 모든 토끼들에게 유두종이 발견되었고 3례에서 암이 발견되었다.²⁶⁾

국제 암연구소(IARC, International Agency for Research on Cancer)는 광물성 오일에 대한 동물과 사람의 발암성에 관해 이용 가능한 문헌을 검토하였고 발암성에 관한 결론은 다음 <표 3>과 같다.²⁷⁾

- 23) Schmahl D & Reiter A (1953). Studies on carcinogenesis by liquid paraffin, yellow vaseline and wool fat. *Arzneimittelforschung*, 3: 403.406. PMID:13093484
- 24) Oser BL, Oser M, Carson S, Sternberg SS (1965). Toxicologic studies of petrolatum in mice and rats. *Toxicol Appl Pharmacol*, 7: 382.401. doi:10.1016/0041008X(65)90140-7 PMID:14288812
- 25) Bingham E & Horton AW (1966). Environmental carcinogenesis: Experimental observations related to occupational cancer. *Advances in Biology of Skin*, 7: 183.193.
- 26) Smith WE, Sunderland DA, Sugiura K (1951). Experimental analysis of the carcinogenic activity of certain petroleum products. *A M A Arch Ind Hyg Occup Med*, 4: 299.314. PMID:14867943
- 27) IARC Monograph, 33, 87-168, 1984.

<표 3> IARC의 광물유에 대한 발암위험성 평가

오일 형태	실험동물의 발암성
진공증류액	증거가 충분함
고도 용매정제	증거 없음
중등도 용매정제	증거가 충분함
고도 수소처리	증거 부적절
중등도 수소처리	증거가 불충분함
고도 산처리	증거 없음
중등도 산처리	증거가 충분함
방향성 증류추출물	증거가 충분함
백색오일	증거없음

발암기전

석유정제과정에 따라 암 발생이 다르다는 것이 동물실험에 의해서 증명되었기 때문에, 지금까지의 연구에서 폭로된 광물유의 종류가 다양하여 암 발생에 관한 일치된 결과를 볼 수 없었다는 것은 이상할 것이 없다.²⁸⁾ 석유를 산으로 처리한 것이 용제로 정제된 오일보다 발암성이 크고, 산으로 정제한 광물유를 사용한 작업자에서 피부암 발생이 증가한다는 것이 밝혀졌으며, 동물실험에서도 산으로 정제된 오일에서 피부암이 발생한다고 보고되었다. 그리고 3~7개의 환이 있는 다핵방향족탄화수소(PAH)의 농도는, 이러한 연구결과로 금속가공유에 함유된 광물유는 정제과정[석유를 진공 증류하여 얻은 윤활유를 백토처리(clay treating), 용제정제(solvent refining), 수소화 처리(hydrogenation treating), 황산처리(sulfuric acid treating)하는 과정 등이 있다]에 따라 발암성과 변이원성에 차이가 있다는 것이 확인되었다.

<표 4>는 정제과정에 따른 PAH의 농도를 정리한 것이다. 이것은 사용된 원유의 산지에 따라서 차이가 있을 수 있다.

28) Bingham E & Horton AW (1966). Environmental carcinogenesis: Experimental observations related to occupational cancer. *Advances in Biology of Skin*, 7: 183.193.

<표 4> 석유의 정제과정과 PAH의 함유량

정제방법	PAH 함유량(%)
산/백토처리	20%
수소화처리	16%
용제처리	1~7%

1980년대에 용제로 처리하지 않은 광물유를 가지고 실시한 Ames test에서 변이원성이 확인되었다.²⁹⁾ 광물유 미스트에 노출된 유리공장 근로자의 말초혈액 림프구에서 염색체 이상(chromosomal aberration) 빈도의 증가가 관찰된 바 있고 용제로 정제된 오일 미스트에 노출된 냉간 압연(cold-rolling) 철강공장 근로자의 소변이 살모넬라 타이피뮤리움 균주의 대사계에 돌연변이원성을 띄는 것으로 밝혀졌다. 절삭가공 중에 발생하는 열에 의해서는 광물유의 무해한 성분들이 발암성이 있는 PAH로 변환되는 것이 확인되었다.³⁰⁾ 800 °C이상의 고온에서 사용된 절삭액에서 PAH가 증가하였고 벤조피렌 농도도 100배 정도 증가하였다. 광물유의 사용온도가 낮은 경우에는 PAH농도는 증가하지 않았다.

이상의 결과로 보아 광물유의 변이원성은 PAH 때문인 것으로 확인되었다. 광물유에 황이 첨가된 것은 동물실험에서 공동발암특성이 있다는 것이 밝혀졌다. 금속가공유에는 0.2~0.9%의 황이 첨가되며 이것은 발암성을 증가시키는 것으로 생각된다.

정제가 덜된 기유를 사용하는 금속가공유나, 정제가 잘된 기유를 사용하는 금속가공유라 할지라도 금속가공유가 사용되는 공정에서의 고열에 의해 여러 종류의 다핵방향족 탄화수소가 생성될 수 있고, 금속가공유 중에 함유된 질산염과 이차아민이 금속가공과정에서 발생하는 고열에 의해 니트로소아민을 생성시킬 수 있는데 이들 중 상당부분은 발암물질인 것으로 알려져 있다(Simpson 등, 2003)

29) National Institute for Occupational Safety and Health. 1998. Criteria for a recommended standard: Occupational Exposure to Metalworking Fluids. NIOSH publication No. 98-102.URL:

<http://www.cdc.gov/niosh/98-102.html>

30) Schroeder JC, Tolbert PE, Eisen EA et.al. (1997). Mortality studies of machining fluid exposure in the automobile industry. IV: A case-control study of lung cancer. American Journal of Industrial Medicine, 31: 525-533. doi:10.1002/(SICI)1097-0274(199705)31:5<525::AIDA-JIM5>3.0.CO;2-5 PMID:9099353

결론

IARC는 정제정도가 불량한 32가지의 광물유를 인간에게 암을 유발하는 발암물질로 평가하였다.³¹⁾ NTP에서도 정제되지 않거나 중질로 정제된 광물유는 인간에게 암을 유발하는 물질(Known to human carcinogens, K)로 규정하였다.³²⁾ IARC는 정제되지 않은 천연원유와 중질로 정제된 광물유도 인간에게 암을 유발하는 물질로 분류(Group1)하였고 고도로 정제된 광물유는 인간에게 암을 유발하지 않는다고 하였다.

1950년 이전에 불량하게 정제되거나 혹은 정제되지 않은 광물유를 함유한 금속가공유에 노출된 근로자들이 손, 팔, 음낭 등에 피부암이 발생되었다는 것은 PAH의 노출에 따른 것이었다.³³⁾

이에 따라 1950년 이후부터 원유에 대한 고도 정제방법이 도입되었고 이러한 변화는 금속가공유의 PAH 함량을 낮추게 하는 계기가 되었다.

지금까지 보고된 광물유의 노출과 암 발생에 대한 역학조사는 1970년대 이전에 사용된 광물유를 대상으로 한 것이다. 선진국에서 1970년대에 사용되었던 광물유 중 일부 성분은 암과 같은 건강상의 문제를 일으켜 규제되는 과정에서 없어지거나 변화되었고 또는 함량이 감소되어³⁴⁾ 지금 사용되고 있는 광물유의 성분과는 차이가 있다.³⁵⁾

광물유의 생산과정은 세월이 지나면서 많은 변화를 겪었는데, 최근에는 다환성방향성탄화수소(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)와 같은 불순물의 함량이 매우 낮게 포함된 고도 정제제품이 생산되고 있다. 과거에 사용되었던 비정제 석유는 노출된 피부, 특히 손 및 팔에 영향을 미쳐 피부암이 발생하였다. 또한 석유가 묻은 옷을 입거나 작업복 주머니에 석유가 묻은 헝겊을 그냥 두었을 때 음낭암 발생이 높았다.

우리나라의 경우 지금까지 금속가공유 노출과 암 발생과의 상관관계에 관한 역학적 연구는 아직 보고된

31) International Agency Research Center(IARC), "IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemical to Humans, Part 2. Carbon Blacks, Mineral Oils(lubricant Base Oils and Derived Products) and Some Nitroarenes," Vol.33, pp.87-168, 1984

32) National Toxicological Program(NTP), " Ninth Report on Carcinogens, Tars and Mineral Oils," US Department of Health and Human Services, URL : <http://ehis.niehs.nih.gov/roc/toc9.html>, 2001.

33) International Agency Research Center(IARC), "IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemical to Humans, Part 2. Carbon Blacks, Mineral Oils(lubricant Base Oils and Derived Products) and Some Nitroarenes," Vol.33, pp.87-168, 1984

34) Calvert, GM, Ward, E, Schnorr, TM, Fin, LJ, " cancer Risks among Workers Exposed to Metalworking Fluids: a Systematic Review," Am J Ind Med, pp 33, pp.282-292,1998

35) Sheehan, MJ., "Summary: Final Report of the OSHA Metalworking Fluids Standards Advisory Committee. Summary of the Recommendations of the OSHA Metalworking Fluids." Standards Advisory Committee, URL:<http://www.osha-slc.gov/1999> .

것이 없다. 광물유가 포함된 금속가공유 취급 열처리 근로자의 후두암, 금속가공유 취급 연마공의 비인강암이 직업성 질환으로 인정되었다.³⁶⁾

피부암, 음낭암이 잘 알려져 있으나, NIOSH의 1998년 보고서의 결론을 기초로 방광암, 후두암, 직장암, 췌장암을 추가하였다. 광물유에 노출되는 업무에 10년 이상 종사한 근로자에서 원발성 피부암(편평세포암, 기저세포암), 음낭암, 방광암, 후두암, 직장암, 췌장암이 발생하면 업무상 관련성을 긍정적으로 평가할 수 있다. ☺

36) 강성규, 안연순, 정호근. 1990년대 한국의 직업성 암. 대한산업의학회지 2001;13(4):351-359