

Wide Information

: 노출평가를 위한 TLV 근거

PHOSPHORUS TRICHLORIDE (삼염화인)



CAS 번호 : 7719-12-2

동의어 : Phosphorous chloride

분자식 : PCl_3

TLV-TWA : 0.2ppm (1.1 mg/m^3)

TLV-STEL : 0.5ppm (2.8 mg/m^3)



요약

삼염화인(Phosphorus trichloride)의 노출기준은 눈, 피부, 점막 그리고 호흡기계 기관지 자극의 가능성을 최소화하기 위해 TLV - TWA는 0.2ppm(1.1 mg/m³), TLV - STEL은 0.5ppm(2.8 mg/m³)으로 권고하였다. 삼염화인은 직접 피부 접촉 시 심각한 화상을 유발할 수 있으며 공기 중 농도 2ppm~27ppm 범위에서 작업자가 급성 노출되면 인두, 기침, 호흡 곤란 및 심한 천식 기관지염을 유발하는 것으로 보고되었다. 물 또는 습한 공기에서 삼염화인은 염산 및 인산으로 분해된다.(ACGIH의 인산 TLV 문서를 참조하는 것이 필요함). 피부 흡수(Skin), 감각제(SEN)의 경고주석과 발암성을 표기하기에는 유용한 자료가 충분하지 않다.

물리화학적 특성(Chemical and Physical Properties)

삼염화인은 무색의 발연, 불연성 액체이다. 물리화학적 특성은 다음과 같다.¹⁻²⁾

- 분자량(Molecular weight) : 137.35
- 비중(Specific gravity) : 21 °C에서 1.574
- 어는점(Freezing point) : -112 °C



김치년

연세대학교
보건대학원 교수

- 끓는점(Boiling point) : 76 °C
- 증기압(Vapor pressure) : 21 °C에서 100 torr
- 용해도(Solubility) : 에테르, 벤젠 그리고 사염화탄소에 용해
- 반응성(Reactivity) : 물 및 알코올과 발열 반응
- 분해 산물(Decomposition product) : 물 또는 습한 공기에서 가수 분해되어 염산과 인산을 형성한다.
- 변환 계수(Conversion factor, 25 °C, 760 torr) : 1ppm = 5.60 mg/m³

삼염화인은 살충제, 계면 활성제, 가솔린 첨가제, 가소제 및 염료 제조의 중간체로 그리고 염소화제, 촉매, 섬유-마감제 성분으로 사용한다.

주요용도(Major Uses)

삼염화인은 살충제, 계면 활성제, 가솔린 첨가제, 가소제 및 염료 제조의 중간체로 그리고 염소화제, 촉매, 섬유-마감제 성분으로 사용한다.

동물실험 연구(Animal Studies)

급성(Acute) 연구

Butjagin³⁾은 고양이와 기니피그(guinea pig)를 대상으로 삼염화인을 0.7ppm의 농도로 6시간 노출시킨 경우 경미한 중독 증상만을 일으킨다는 것을 발견했다. 2ppm~4ppm 농도 범위에서 1시간 이내의 노출은 심각한 중독 징후가 없었다. 그러나 50ppm~90ppm 범위에서 1시간 노출되는 경우는 심각한 장애가 발생했다. 삼염화인의 가수분해로 생성된 염화수소에 흡입 노출될 때는 5~10배의 강한 신체 영향을 준다. 이러한 비교로 0.17ppm의 낮은 기준이 도출되었다.⁴⁾

Weeks 등⁵⁾은 삼염화인에 대한 4시간-LC₅₀이 흰쥐(rat)의 경우 104ppm, 기니피그의 경우 50ppm임을 보고하였다. 주요 증상은 신증(nephrosis) 및 폐부종(pulmonary edema)이었다. 암모니아를 대기에 첨가했을 때(공기 중 염화수소를 중화시키기 위한 것으로 추정) 자극 증상이 완화되었고 독성도 LC₅₀이 흰쥐의 경우 120ppm, 기니피그의 경우 104ppm 감소하였다. 그러나 저자들은 암모니아의 첨가가 폐 손상을 증가시킬 수 있다고 결론을 내렸다.

만성(Chronic)연구

다양한 인 화합물을 이용한 사료 공급 연구에서 뼈 독성이 입증되었다.⁶⁻⁷⁾

사람대상의 연구(Human Studies)

인(phosphorus)에 대한 임상 독성은 Gosselin 등⁸⁾과 Sassi⁹⁾가 요약하였다. 삼염화인에 1.8~27ppm의 농도로 노출된 23명의 근로자에 대한 중독의 징후를 설명했다. 증상으로는 눈과 목이 타는 느낌, 인두 점막의 자극, 가벼운 기관지염이며 이러한 변화는 노출 후 2~6시간 내에 발생하였다. 아급성 중독으로 인한 증상은 인두 자극, 기침, 호흡 곤란 및 심한 천식 그리고 기관지염이며 노출 후 1~8주 후에 발생하였다. 1년 이상 노출된 근로자에서는 때때로 폐기종이 발견되었다. 급성 및 아급성 중독 모두 열과 중등도의 백혈구 증가증(moderate leukocytosis) 및 호중구 감소증(neutrophilia)이 동반되었다.

미국국립산업안전보건연구소(NIOSH)¹⁰⁻¹¹⁾는 삼염화인과 옥시염화인(phosphorus oxychloride)에 노출된 근로자의 연구 결과를 보고하였다. 작업 환경 시료는 대부분 검출한계(색도법) 미만으로 측정되었다. 그러나 1시간동안 트럭 적재작업 중에 한 근로자가 6 mg/m³(1ppm) 농도로 삼염화인에 노출되었다. 이 근로자의 폐 기능 검사 결과는 정상이었다.¹⁰⁾ 노출된 근로자와 노출되지 않은 근로자에 대한 의학 분야의 후속 조사에서 노출된 근로자의 절반은 노출되지 않은 근로자에 비해 간헐적 호흡기 장애가 있었다. 이전 연구 이후에 인(phosphorus)에 노출된 근로자에서 폐 기능의 감소가 유의하게 입증되었다.¹¹⁾

삼염화인과 그 수화물(hydration product)에 노출된 17명의 보고에서 해당 물질의 유출지점에 가장 가까운 사람들은 눈이 타는 느낌, 눈물, 구역, 구토, 호흡 곤란 및 기침을 경험했다. 폐 기능 검사는 사고지점의 거리에 직접적인 상관관계가 있었고 폐활량(vital capacity), 최대호흡 용량(maximal breathing capacity) 그리고 강제 호기량(forced expiratory volume)의 감소가 있었다. 공기 중 삼염화인과 그 수화 생성물의 농도는 보고되지 않았다.¹²⁾ 삼염화인은 피부에 직접 접촉 시 심각한 화상을 유발할 수 있다.¹³⁾

TLV 권고

삼염화인은 눈, 점막 및 피부에 심한 자극을 주는 물질이다. Butjagin의 연구³⁾ 그리고 Henderson과 Haggard의 연구¹⁴⁾에 기초해서 삼염화인에 장기간 노출될 수 있는 최대 허용 농도는 0.7ppm 미만이라고 권고하였다. 1948년에서 1981년까지 TLV-TWA를 0.5ppm으로 권고하였다. 그 후에 동물 연구^{3,5)} 및 사람대상의 연구⁹⁾ 자료와 염화수소 노출로 인한 인체영향(현재 연화수소 TLV 문서 참조)⁴⁾에 기초하여 1980년에 TLV-TWA 0.2ppm과 TLV-STEL

0.5ppm을 제안하였고 1982년 이후 현재까지 이 기준이 권고되고 있다.

피부(Skin), 감각제(SEN) 그리고 발암성을 표기를 권고하기에는 유용한 자료가 충분하지 않다. ☹

TLV의 역사적 변화(Historical TLVs)

시대	구분	노출기준
1946년 ~ 1947년	MAC-TWA	0.5ppm을 권고
1948년 ~ 1981년	TLV-TWA	0.5ppm을 권고
1980년	TLV-TWA	0.2ppm
	TLV-STEL	0.5ppm을 제안
1982년 ~ 현재	TLV-TWA	0.2ppm
	TLV-STEL	0.5ppm을 권고

참고 문헌

1. Merck & Co., Inc.: Phosphorus Trichloride In: The Merck Index, 12th edition on CD-ROM, Version 12.1. S. Budavari, M. O'Neil, A. Smith, et al., Eds. Chapman & Hall, New York (1996).
2. Boenig, I.A.; Crutchfield, M.M.; Heitsch, C.W.: Phosphorus Compounds. In: Kirk-Othmer Concise Encyclopedia of Chemical Technology, pp. 872-874. M. Grayson, Ed. John Wiley & Sons, Inc., New York (1985).
3. Butjagin, P.W.: Experimental Studies on the Effect of Technically and Hygienically Important Gases on the Organism, Part XII. Studies on Phosphorus Trichloride, Arch. f. Hyg. 49:307-335 (1904).
4. International Labour Office, World Health Organization: Occupation and Health, Vol. II, p. 638. ILO, WHO, Geneva (1934).
5. Weeks, M.H.; Musselman, N.P.; Yevich, P.P.; et al.: Acute Vapor Toxicity of Phosphorus Oxychloride, Phosphorus Trichloride, and Methyl Phosphonic Dichloride. Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 25:470-475 (1964).
6. Adams, C.O.; Sarnat, R.G.: Effects of Yellow Phosphorus and Arsenic Trioxide on Growing Bones and Growing Teeth, Arch. Pathol. 20:1192-1202 (1940).
7. Fleming, R.B.L.; Miller, J.W.; Swayne, Jr., V.R.: Some Recent Observations on Phosphorus Toxicology. J. Ind. Hyg. Toxicol. 24:154-158 (1942).
8. Gosselin, R.E.; Smith, R.P.; Hodge, H.C.: Clinical Toxicology of Commercial Products, 5th ed., Section III, Therapeutics Index, pp. 348-352. Williams & Wilkins, Baltimore (1984).
9. Sassi, C.: Occupational Poisoning with Phosphorus Trichloride, Med. Lav. 43:298-306 (1952).
10. Tharr, D.G.; Singal, M.: Health Hazard Evaluation Determination Report No. HHE-78-90-739, FMC Corp., Specialty Chemicals Division, Nitro, WV. NTIS Pub. No. PB-81-170-920, U.S. National Technical Information Service, Springfield, VA (1980).
11. Moody, P.L.: Health Hazard Evaluation Report No. HETA-81-089-965, FMC Corp., Nitro, WV. NTIS Pub. No. PB-83-161-190, U.S. National Technical Information Service, Springfield, VA (1981).
12. Wason, S.; Gomolin, I.; Gross, P.; et al.: Phosphorus Trichloride Toxicity Preliminary Report, Am. J. Med. 77(6):1039-1042 (1984).
13. Manufacturing Chemists Association, Inc.: Phosphorus Trichloride, pp. 5, 15-19. Chemical Safety Data Sheet SD-27. MCA, Washington, DC (1972).
14. Henderson, Y.; Haggard, H.W.: Noxious Gases, 2nd ed., p. 134. Reinhold, New York (1943).