

## 일부 신나의 구성성분과 공기중 증발에 관한 연구

서울대학교 보건대학원 산업보건학교실

조 경 이 · 백 남 원

### — Abstract —

### A Study on Composition of Solvent Thinners and Evaporation in the Air

Kyung Ehi Zoh, Nam Won Paik

*School of Public Health, Seoul National University, Seoul, Korea*

For twelve solvent thinners, evaporation rates of components were investigated and models to estimate the actual concentration have been evaluated. Also, the current ACGIH TLVs (Threshold Limit Values) for the concentration of organic mixtures have been adjusted.

#### The results of this study are summarized as follows :

1. Airborne concentrations of solvent thinner components were related to their respective vapor pressure ( $r=0.96$ ). On the other hand, there was no significant relation between the concentrations in the air of the thinner compounds and the original amount in liquid form.
2. Airborne concentrations of each chemical were estimated by temperature at  $8.5 \pm 1$ ,  $16.7 \pm 1$  and  $31.5 \pm 2$  °C with an air velocity of 1.5 m/s. The concentrations were increased by increasing temperature ( $p<0.05$ ). The percentage of concentrations were proportionate to their respective percentage of vapor pressure. Among the chemicals studied, n-butyl acetate, n-butyl alcohol, m-xylene, p-xylene and o-xylene showed a clear relationship to temperature.
3. Airborne concentration of each chemical was estimated by air velocity at 0.05, 1.50 and 2.50 m/s, with a constant temperature at  $17 \pm 2$  °C. The concentrations were increased by increasing air velocity ( $p<0.05$ ). The percentage of concentrations were proportionate to their respective percentage of vapor pressure. Among the chemicals studied, n-butyl alcohol, m-xylene and p-xylene showed a clear relationship to velocity.
4. In estimating the concentrations of solvent thinners by temperature and air velocity, ACGIH TLVs for mixtures tended to be larger than the values obtained by ACGIH exposure index. It shows that ACGIH TLVs for mixtures are not adequate for evaluating the airborne concentration of thinners and other organic mixtures.

5. The evaporation rate of the thinners were compared to the theoretical equations of Hummel, Braun and Mackay. The Hummel and Braun methods were close to exposure index but Makay's showed an underestimated value. In order to see the accuracy of each three models, the SSE (Error Sum of Squares) calculated for Hummel's was 1.73, being the closest to the actual values.

6. Present ACGIH TLVs for mixtures are not appropriate evaluate industrial environments. In this study, a correction of TLVs using vapor pressure of respective components was suggested. In order to evaluate the corrected TLVs a paired t-test was performed. There was no significant difference between the exposure index and the concentration over suggested TLVs ( $p>0.05$ ). Thus, this corrected TLVs seem appropriate in order to evaluate actual industrial workplaces organic chemical concentration in the air.

**Key Words :** Evaporation rate, Thinner, TLVs of a mixture

## I. 서 론

산업장에서 가장 흔히 사용되는 혼합유기용제의 하나는 신나(solvent thinner)이다. 신나의 용도를 보면 생산품의 표면을 닦을 때, 세척할 때, 페인트를 희석시키거나 얇게 칠해지도록 할 때, 스프레이 페인트 장비를 세척할 때 등 매우 광범위하게 사용되고 있다. 대표적으로 많이 쓰이고 있는 곳은 도장 작업으로서 페인트에 신나를 적절한 비율로 섞어 사용하고 있다. 19세기 말까지는 터펜타인류와 알콜류가 주로 사용되었으나, 근래에 들어서는 탄화수소계 용제와 crude oil 또는 coal tar에서 증류된 산화용제가 많이 사용되고 있고, 보통 알콜류 화합물, 탄화수소류 화합물, 에스테르류 화합물, 글리콜 에스테르류 화합물, 케톤류 화합물 등으로 구성되어 있다(Winder & Ng, 1995).

신나는 제조방식과 사용목적에 따라 성분 및 조성비가 매우 다양하다. 또한 신나에는 인체에 유해한 물질들, 특히 발암성 물질인 벤젠이 들어있는 경우도 있으나 대개의 근로자들은 신나의 유해성에 대해 인식하지 못하고 있고, 신나의 종류에 관계없이 구성성분이 모두 같다고 생각하여 산업장에서 뿐만 아니라 일상생활 주변에서도 별다른 주의없이 사용되고 있어 그 문제가 더욱 심각하다. 근간에 유해물질 안전표시제도가 도입됨에 따라 물질안전보건자료(Material Safety Data Sheet, MSDS)가 작성되었으나, 신나의 구성성분 및 함유량은 제조회사의 기밀로 되어 있어서 신나의 성분 및 함유량은 정확히 파악되고 있지 않다. 더구나 작업환경측정시에는

대개 획일적으로 톨루엔, 크실렌 등 몇 개의 물질만 측정하고 있는 형편이어서 신나를 사용하는 작업장의 관리가 체계적으로 이루어 지지 않고 있다(정희명, 1996).

본 연구에서는 혼합유기용제 중 산업장에서 흔히 사용되고 있는 신나를 사용하여 신나의 공기중 농도에 영향 미치는 요인을 파악하고, 실제 산업장 평가에 적용될 수 있는 허용농도를 제시함으로 혼합유기용제 취급 근로자들의 건강을 보호하고 직업병의 발생을 예방하고자 한다. 본 연구의 구체적 목적은 다음과 같다.

1) 온도 및 기류에 따른 신나의 성분별 농도를 평가하고 공기중 증발에 영향을 미치는 요인을 파악한다.

2) 신나의 성분별 실제 공기중 증발율과 여러 연구자들에 의하여 개발된 이론적 증발율을 비교하여 성분별 공기중 증발율 예측에 가장 적합한 모델을 제시한다.

3) 공기중 혼합 유기용제의 허용농도 설정에서의 보완점을 제시함으로 산업장의 공기중 농도를 평가할 때 유용하도록 한다.

## II. 연구대상 및 방법

### 1. 연구대상

국내에서 제조·사용되는 신나를 신나제조업체, 판매처, 신나를 사용하는 사업장에서 구입한 62종의 신나를 가스 크로마토그래프(GC, Gas Chromatograph)로 성분을 확인하였다. GC로 각 성분의 머무름시간을 확인한 후 이 머무름시간과 일치하는 시

료 중의 피크를 찾아내어 여러 가지 신나 시료들을 정성분석하였다. 이러한 과정을 거쳐 신나 시료중의 성분들이 파악되면 이 성분들로 구성된 표준용액을 여러 가지 농도 수준을 제조하여 포집한 시료를 정량분석을 하였다. 이렇게 정성·정량 분석된 신나중 white spirit 등 석유계 물질이 함유되지 않은 신나 12종을 선택하였다.

## 2. 연구방법

### 1) 신나 증기의 증발

신나 증기의 증발에는 크기  $30 \times 20 \times 20$  cm인 스테인레스 스틸 exposure chamber를 사용하였다. 기류를 발생시킬 수 있도록 내부에 송풍기를 설치하였고, 활성탄관을 이용한 시료포집과 온도, 기류 등의 측정을 위하여 적당한 크기의 구멍(opening)을 만들었다(백남원 등, 1996). Exposure chamber의 한쪽은 고유량 개인용 펌프(Gilian, USA)를 사용하여 2.0~2.4 lpm으로 일정량의 공기를 공급하였고, 다른 한쪽에서는 일정량의 공기를 빼주어 동적인 상태(dynamic or continuous system)를 유지시켰다(ACGIH, 1995). 각각의 요소들은 Teflon FEP Fluorocarbon resin tubes로 연결하였다. Exposure chamber에 신나가 담긴 직경 1.5 cm의 비이커를 놓고 신나를 공기중에 증발시킨 후 chamber 안이 평형상태가 되면 활성탄관을 이용하여 공기중 유기용제를 포집하였다.

공기중 신나의 증발에 영향을 많이 주는 요소인 온도와 기류를 각각 변화시켜서 신나의 성분별 증발량을 비교하였다. 온도는 water bath와 얼음주머니를 이용하여 사계절의 평균온도에 맞게 각각  $8.5 \pm 1$ ,  $16.7 \pm 1$ ,  $31.5 \pm 2$  °C로 변화시켰고, 기류는 exposure chamber에 설치된 송풍기를 이용하여 0.05, 1.50, 2.50 m/s로 변화시켰다(습도 약 50%로 일정). 신나의 증발량은 포집전후의 신나의 무게를 측정하여 확인하고, 회석공기량과 분석된 각 성분의 농도를 계산하여 증발량을 재확인하였다.

### 2) 분석방법

시료의 포집과 분석은 미국국립산업안전보건연구원(National Institute for Occupational Safety and Health, NIOSH)에서 추천하는 공정시험법인 1501 방법에 따라 실시하였다(NIOSH, 1994). 시

료포집전후에 비누거품법으로 유량을 보정한 저유량 개인펌프(Gilian, USA)를 연결한 활성탄관으로 각 조건에서 약 0.1 lpm의 유속으로 60분 동안 3개씩 포집하였다.

포집한 활성탄관은 깨뜨려서 유리섬유를 제거한 후 vial에 넣고 이황화탄소 1 ml를 가한 후 30분 이상 흔들어주면서 탈착시켰다. 탈착 후에 microsyringe로 시료액을 GC/FID (Gas Chromatograph/Flame Ionizing Detector, Model HP 5890 Hewlett Packard사, USA)로 분석하였다. GC에 주입해 얻어진 크로마토그램에서 피크의 면적을 구한 후 표준액의 주입에 의한 면적과 비교하여 각 유기용제의 농도를 산출하였다. 7개 농도 수준의 표준액을 만들어 분석한 후 검량선을 구하여 시료의 성분물질을 정량하였으며, 탈착시료로 그 양을 보정하였다.

## III. 결과 및 고찰

### 1. 이론적 고찰

증기압은 액체 또는 고체의 평형상태에서 단위면적당 증기 분자가 작용하는 힘이다. 일반적으로 분압이라고도 하는데, 분압은 액체의 평형상태 또는 그렇지 않은 상태에서 단위면적당 증기 분자가 작용하는 힘을 말한다. 산업위생에서 기체상 성분의 증기압은 공기중 농도와 직접 관련되기 때문에 중요하다. 증기압과 공기중 농도와의 관계는 이상기체방정식에 의하여 식(1)과 같이 나타난다(Popendorf, 1984).

$$P_i = \frac{n_i}{Vol} RT = \frac{C_i}{MW_i} RT = Y_i P_{\text{mm}} \times 10^6 \quad (1)$$

$P_i$  = either vapor or partial pressure of component  $i$ , mmHg.

$n_i$  = milligram-moles of component  $i$ .

$Vol$  = total gas volume,  $m^3$ .

$R$  = gas constant,  $6.236 \times 10^{-5}$  (mmHg  $m^3$ )/(mgmole °K).

$T$  = absolute gas temperature, °K.

$C_i$  = concentration of component  $i$ , mg/ $m^3$ .

$MW_i$  = molecular weight of component  $i$ .

$Y_i =$  molar concentration of component  $i$ , ppm,  
 $P_{atm} =$  total atmospheric pressure, nominally 760 mmHg

단일물질의 증기압은 온도의 영향을 받고, 혼합물질의 경우에는 순도(액체상태에서의 농도)와 다른 혼합성분의 영향을 받는다. 단일물질의 온도에 따른 증기압은 Wagner 식에 의해 식(2)와 같이 나타낸다(Reid et al., 1987).

$$p_i^* = \frac{0.98692 \times \exp\{(1-x)^{-1}(A_i x + B_i x^{1.5} + C_i x^2 + D_i x^3)\}}{P_{C_i}} \quad (2)$$

$p_i^* =$  vapor pressure of component  $i$ , atm,

$$x = 1 - \frac{T}{T_{C_i}}$$

$T =$  absolute gas temperature, °K,

$T_{C_i} =$  critical temperature of component  $i$ , °K,

$P_{C_i} =$  critical pressure of component  $i$ , atm,

$A_i, B_i, C_i, D_i =$  constants of component  $i$

Fig. 1은 식(2)로 계산한 온도에 따른 아세톤, 톨루엔, n-부틸 알코올의 증기압이다. 증기압은 온도에 따라 증가하는 양상을 보이며 지수함수의 모양을 나타내고 있다. 물질별 증기압은 각 물질의 고유성질에 따른 증기압 값과 온도에 따른 변이폭만 다를 뿐 지수함수적으로 증가하는 양상을 보인다.

혼합물질에서 한 성분의 증기압은 식(2)로 구한

단일물질의 증기압에 Raoult의 법칙을 이용하여 구한다. Raoult의 법칙은 식(3)과 같다(Himmellau, 1989), (Bishop et al., 1982).

$$p_i = p_i^* x_i \quad (3)$$

$p_i =$  partial pressure of component  $i$  in the gas phases, atm

$p_i^* =$  vapor pressure of component  $i$ , atm

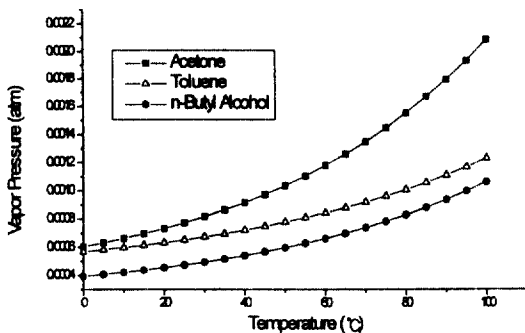
$x_i =$  liquid-phase mole fraction of component  $i$

혼합물의 증기압은 단일물질의 증기압과 각 물질의 몰분율으로 계산한다. 몰분율은 혼합물질내 각 성분의 구성비를 반영하는 것이다. 따라서 혼합물질내 각 성분의 증기압은 그 물질자체의 증기압과 구성비를 고려하여 계산된 것이다.

본 실험에서 사용된 신나 각 구성성분의 20 °C에서의 증기압을 식(2)를 이용하여 계산하면 Table 1과 같다. 아세톤의 증기압은 184 mmHg로 가장 크고, 벤젠, 에틸 아세테이트, MEK (methyl ethyl ketone) 순으로 크다. 이중 벤젠은 백혈병을 일으키는 발암성 물질로 인체에 치명적인 영향을 주므로 다른 물질로 대체하는 것이 바람직할 것이다. 부틸 셀로솔브는 증기압이 1 mmHg로 가장 낮아서 아세톤과의 증기압 차이는 무려 240배나 된다. 따라서 아

**Table 1.** Vapor Pressure of Thinner Components at 20 °C

Components	Vapor Pressure (mmHg, 20 °C)
Acetone	184
Benzene	75
Ethyl Acetate	73
MEK	71
Toluene	22
MIBK	15
n-Butyl Acetate	9
Ethyl Benzene	7
p-Xylene	7
m-Xylene	6
o-Xylene	5
n-Butyl Alcohol	5
Cellosolve Acetate	1
Butyl Cellosolve	1



**Fig. 1.** Vapor Pressure of Acetone, Toluene and n-Butyl Alcohol by Temperature Calculated by Equation(2)

세톤과 부틸 셀로솔브가 섞여 있는 신나의 경우 아세톤은 대부분 증발이 되는 반면, 부틸 셀로솔브는 공기중에 거의 증발하지 않게 된다. 한편, 셀로솔브 아세테이트는 독성이 강하여 동물실험에서 골수, 정자에 대한 독작용, 최기형성, 중추신경기능을 억제한다고 보고된 바 있다(정규철, 1995). 셀로솔브 아세테이트의 허용기준은 27 mg/m<sup>3</sup>로 낮게 설정되어 있고, 피부를 통해 흡수된다고 표시되어 있다. 그러나, 실제 증기압이 1 mmHg로 매우 낮으므로 공기중 증발은 거의 일어나지 않게 된다.

신나와 같은 혼합유기용제의 공기중 농도를 평가할 때는 혼합물의 허용농도를 계산하여 초과 여부를 판단한다. 미국 정부 산업 위생 전문가 협의회(American Conference of Governmental Industrial Hygienists, ACGIH)에서는 유기용제의 각 성분이 액체상태에서의 구성비율과 동일한 비율로 공기중 존재한다는 가정하에 식(4)와 같이 공기중 허용농도를 계산한다(ACGIH, 1996).

혼합물의 허용농도 (mg/m<sup>3</sup>)=

$$\frac{1}{\frac{f_a}{TLV_a} + \frac{f_b}{TLV_b} + \frac{f_c}{TLV_c} + \dots + \frac{f_n}{TLV_n}} \quad (4)$$

여기서,  $f_n$ 은 물질 n의 중량 구성비이고, TLV<sub>n</sub>은

해당 물질 n의 허용기준 (TLV, Threshold Limit Value) 이다. 이 허용농도는 액체상태에서의 성분이 모두 공기중에 증발하는 것을 가정하고 있으나 산업장에서 사용하는 혼합유기용제가 모두 공기중에 증발하는 경우는 거의 없으므로, 실제로는 거의 사용되지 않고 있다. 따라서 실제 산업장에서 혼합유기용제의 공기중 농도를 평가할 수 있도록 혼합유기용제의 공기중 허용농도를 보완할 필요가 있다.

## 2. 실험결과

### 1) 신나의 성분별 공기중 증발농도 평가

실험에 사용된 신나의 종류는 우레탄 신나, 리타나 신나, 에나멜 신나, 에폭시 신나, 락카 신나 등 다양하다. 신나의 구성성분 및 함유량은 Table 2와 같다. 이들 성분은 극성물질인 케톤류 화합물, 알콜류 화합물에서 비극성물질인 탄화수소류 화합물에 이르기까지 다양하고, 증기압 또한 아세톤과 같이 매우 큰 물질에서 부틸 셀로솔브와 같이 매우 작은 물질에 이르기까지 다양하였다. 각 성분의 함유량 또한 2 %에서 75 %에 이르기까지 매우 다양함을 볼 수 있다.

### (1) 공기중 증발농도와 증기압의 비교

신나의 각 구성성분의 공기중 증발은 각 성분의 휘발성에 따라 달라지게 된다. 휘발성은 결국 각 성분 고유의 증기압에 영향을 받게 된다. 각 구성성분

**Table 2.** Component Percentage of Thinners

Thinner Samples	Component Percentage of Thinners													
	Acetone	Ethyl Acetate	MEK	Benzene	n-Butyl Alcohol	MIBK	Toluene	n-Butyl Acetate	Ethyl Benzene	m-Xylene	p-Xylene	o-Xylene	Butyl Cellosolve	Cellosolve Acetate
A	75	-	-	25	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
B	-	-	-	-	-	23	-	-	12	26	25	11	-	3
C	-	-	-	-	-	-	-	16	26	15	15	6	-	22
D	-	-	7	-	-	-	23	10	15	16	15	5	-	9
E	-	-	-	-	-	-	50	22	3	11	10	4	-	-
F	-	-	-	-	-	-	61	-	-	-	-	-	39	-
G	-	-	-	-	-	-	-	-	-	17	17	14	52	-
H	-	6	-	-	-	-	36	18	5	11	11	8	-	5
I	-	-	-	-	24	-	-	-	38	12	11	15	-	-
J	-	-	-	-	-	31	42	-	-	-	-	-	-	27
K	2	-	9	-	-	4	41	2	16	6	6	4	-	10
L	-	-	44	-	-	-	12	-	-	22	22	-	-	-

의 증기압이 공기중 농도에 미치는 영향을 보기 위하여 공기중 농도와 Wagner 식으로 계산된 온도에 따른 증기압의 회귀식을 구하였다. 계산된 회귀식은 Fig. 2와 같다. Fig. 2에서 x축은 신나에서 증발한 각 성분의 공기중 농도합을 100 %로 보았을 때 각 성분의 농도를 퍼센트로 나타낸 것이고, y축은 신나에서 각 성분의 증기압의 합을 100 %로 보았을 때 각 성분의 증기압을 퍼센트로 나타낸 것이다. 공기중 농도 퍼센트와 증기압 퍼센트가 일치하게 된다면 계산된 회귀식은 기울기가 1인 직선이 된다. 회귀식을 구하였을 때 y축 절편이 0.65, 기울기가 0.94로 1에 가까운 값을 보였다( $r=0.96$ ). 즉, 신나 각 성분의 공기중 증발농도는 증기압에 비례하였다.

한편, 신나를 공기중에 증발시켰을 때 ACGIH의 혼합물 허용기준 설정시 가정하는 것과 같이 각 성분의 공기중 농도가 원액의 구성비와 비교하였다. Fig. 3에서 x축은 신나에서 증발한 각 성분의 공기중 농도합을 100 %로 보았을 때 각 성분의 농도를 퍼센트로 나타낸 것이고, y축은 신나에서 각 성분의 액체상태의 구성비를 퍼센트로 나타낸 것이다. 공기중 농도 퍼센트와 원액의 구성비가 일치하려면 직선으로 표시된 Perfect Fit에 각 값들이 맞아야 하는데, 각 값들은 직선에서 크게 벗어나고 있다. 즉, 신나의 구성성분이 증발한 공기중 농도는 액체상태 신나의 중량구성비와는 일치하지 않고, 각 성분 고유의 증기압과 비례한다.

## (2) 온도에 의한 영향

신나 발생시 온도를 각각  $8.5 \pm 1$ ,  $16.7 \pm 1$ ,  $31.5$

$\pm 2$  °C로 변화시키고, 기류를 1.5 m/s로 고정시켜서 각 성분별 발생농도를 평가하고, 전체를 100 %로 보았을 때의 발생농도, 증기압 및 액체상태의 구성성분을 퍼센트로 비교하였다. 발생농도는 시료 3개의 평균값으로 구하였다. 또한 각 신나의 혼합물 허용기준을 계산하여 각 온도에서의 허용기준 초과 여부를 보았고, 이 허용기준이 타당한가를 보기 위하여 노출지수(exposure index)를 비교하였다. ACGIH의 복합노출지수는 유기용제가 공기중에 혼합되어 존재할 때 공기중 농도를 평가할 때 사용되는 식이며 이 성분들이 근로자의 신체에 상가작용을 일으키는 것으로 가정하여 식 (5)와 같이 계산한다 (ACGIH, 1996).

ACGIH Exposure Index (EI 1) =

$$\frac{C_1}{T_1} + \frac{C_2}{T_2} + \frac{C_3}{T_3} + \dots + \frac{C_n}{T_n} \quad (5)$$

여기서  $C_n$ 은 물질  $n$ 의 공기중 농도이고,  $T_n$ 은 물질  $n$ 의 공기중 허용농도이다. 이와 비교하기 위한 노출지수는 식 (6)과 같이 계산하였다.

$$\text{Exposure Index (EI 2)} = \frac{C}{T} \quad (6)$$

여기서  $C$ 는 혼합물의 공기중 농도이고,  $T$ 는 식 (4)로 계산한 ACGIH의 혼합물허용기준이다. 이 값들은 1을 초과하면 허용기준을 초과한다고 평가하였다.

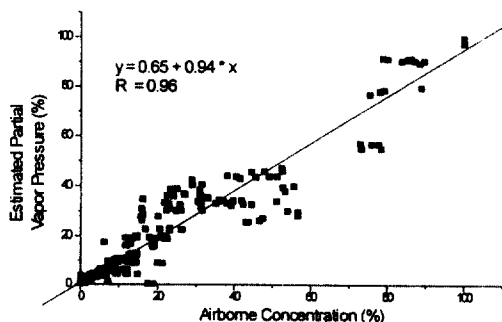


Fig. 2. Comparison of Airborne Concentrations(%) of Thinner Components vs. Vapor Pressure (%)

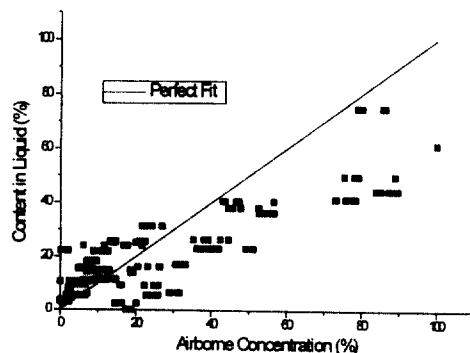


Fig. 3. Comparison of Airborne Concentrations(%) of Thinner Components vs. Content in Liquid(%)

각 성분별 발생농도는 온도가 증가함에 따라 증가하는 양상을 보였다 ( $p < 0.05$ ). 그러나 발생퍼센트로 비교하였을 때는 신나내 다른 성분들의 휘발성에 따라 다른 양상을 보였고, 대체로 증기압비와 일치하였다.

혼합물로서 신나 A의 ACGIH 허용기준은 121 mg/m<sup>3</sup>이다. 신나 A는 아세톤과 벤젠 두가지 물질로 구성되어 있다. 두 물질 모두 휘발성이 강한 물질이므로 공기중 492~3159 mg/m<sup>3</sup>로 모두 허용기준을 초과하고 있다. ACGIH의 공기중 유기용제의 EI(1)은 1.97에서 15.61인 반면, ACGIH의 혼합물 허용기준을 근거로 계산한 EI(2)는 4.07에서 26.10으로 EI(1)보다 약 2배 과대평가하고 있다. 특히, 신나 A의 25 %를 차지하는 벤젠의 허용기준은 32 mg/m<sup>3</sup>로 낮게 설정되어 있는데, 각 온도에서 발생농도가 55~451 mg/m<sup>3</sup>로 허용기준인 32 mg/m<sup>3</sup>를 모두 초과하고 있다. 신나 A의 온도에 따른 발생농도는 아세톤 86~90 %, 벤젠이 10~14 %로 아세톤의 구성비 75 %, 벤젠 25 %와 다른 양상을 보였다.

신나 B는 크실렌 이성질체가 62 % 함유되어 있는 신나이다. 그러나, 공기중 발생농도는 중량구성비가 23 %인 MIBK (Methyl isobutyl ketone)가 전체농도의 42~43 %로 가장 높게 나타났다. 이것은 신나 B의 구성성분 중 MIBK의 증기압이 가장 높아 공기중 많이 증발하기 때문이다. m-크실렌은 온도의 증가에 따라 농도 퍼센트가 19 %에서 21 %로 증가하는 양상을 보여, 온도가 증가함에 따

라 신나 B의 다른 성분보다 공기중에 많이 증발하였다. 셀로솔브 아세테이트는 중량구성비가 3 %인데 다른 성분보다 증기압이 매우 낮기 때문에 공기중 시료에서는 검출되지 않았다.

신나 C는 에틸 벤젠 26 %, 셀로솔브 아세테이트 22 %, n-부틸 아세테이트 16 % 등으로 구성되어 있다. 공기중 농도는 에틸 벤젠 35~40 %, n-부틸 아세테이트 23~24 % 순으로 많이 발생하여 액체상태의 구성비와 차이를 보였다. 특히, 중량구성비 22 %인 셀로솔브 아세테이트는 증기압이 낮아 공기중 시료에서는 거의 검출되지 않았다. 온도가 증가함에 따라 o-크실렌은 0 %에서 5 %로 농도 퍼센트가 증가하는 양상을 보이고 있다.

신나 C의 발생농도는 온도가 증가함에 따라 26 mg/m<sup>3</sup>에서 248 mg/m<sup>3</sup>로 약 10배 증가하는 양상을 보였다. ACGIH 혼합물 허용기준으로 계산한 EI(2)는 31.5±2 °C에서 2.43으로 허용기준을 초과하는 반면, ACGIH의 복합노출지수 EI(1)은 0.52로 허용기준에 못미치는 수준임을 나타내고 있어 두 평가간에 차이를 보였다. ACGIH의 복합노출지수는 각 성분의 공기중 농도 및 허용기준으로 산출한 것이므로 혼합물 허용기준보다 타당한 것으로 보인다.

신나 D는 톨루엔 23 %, m-크실렌 16 %, p-크실렌 15 % 등으로 구성되어 있다. 그러나, 공기중 발생농도는 MEK가 36~41 %로 가장 많이 발생하였고, 톨루엔 34~36 %로 액체상태의 구성비와는 차이를 보였다. 신나 D의 EI(1)과 EI(2)는 약 2배 정도 차이를 보여, ACGIH의 혼합물허용기준으로

**Table 3.** Airborne Concentration of Component of Thinner A by Temperature, mg/m<sup>3</sup> (%)

Component	Airborne Concentration by Temperature (°C)						Content in
	8.5±1		16.7±1		31.5±2		Liquid(%)
Acetone	437	( 89) <sup>1</sup>	1005	( 90)	2708	( 86)	75
Benzene	55	( 11)	111	( 10)	451	( 14)	25
Sum	492	(100)	1116	(100)	3159	(100)	100
EI (1) <sup>2)</sup>	1.97		4.02		15.61		
EI (2) <sup>3)</sup>	4.07		9.21		26.10		

1) ( ) : Percentage

2) EI (1) : Exposure Index Based on Equation (5) for Airborne Component

3) EI (2) : Exposure Index Based on Equation (6) Calculated mixture TLV 121 mg/m<sup>3</sup>

계산한 EI(2)가 실제 공기중 농도를 과대평가함을 보여준다.

신나 E는 톨루엔 50 %, n-부틸 아세테이트 22 %, m-크실렌 11 %, p-크실렌 10 % 등으로 구성되어 있다. 공기중 농도는 톨루엔이 75~84 %로 가장 많았고, n-부틸 아세테이트가 9~13 %로 발생하였다. 신나 E 역시 액체상태의 중량구성비와 공기

중 농도 퍼센트는 차이가 있었다. n-부틸 아세테이트는 온도가 증가함에 따라 많이 발생하는 경향을 보였다. EI(1)와 EI(2)가 차이를 보였는데 EI(2)가 EI(1)에 다소 과소평가하였다.

신나 F는 톨루엔 61 %, 부틸 셀로솔브 39 % 두 가지 물질로 구성되어 있다. 부틸 셀로솔브는 증기압이 매우 낮아 휘발성이 적기 때문에 검출되지 않

**Table 4.** Airborne Concentration of Component of Thinner B by Temperature, mg/m³ (%)

Component	Airborne Concentration by Temperature (℃)			Content in Liquid(%)
	8.5 ± 1	16.7 ± 1	31.5 ± 2	
MIBK	28 ( 43) <sup>1)</sup>	35 ( 43)	125 ( 42)	23
Ethyl Benzene	6 ( 10)	9 ( 10)	31 ( 10)	12
m-Xylene	12 ( 19)	16 ( 20)	63 ( 21)	26
p-Xylene	14 ( 22)	18 ( 21)	63 ( 21)	25
o-Xylene	4 ( 6)	5 ( 6)	19 ( 6)	11
Cellosolve Acetate	- <sup>2)</sup> ( 0)	- ( 0)	- ( 0)	3
Sum	64 (100)	83 (100)	301 (100)	100
EI (1) <sup>3)</sup>	0.22	0.28	1.01	
EI (2) <sup>4)</sup>	0.26	0.33	1.19	

- 1) ( ) : Percentage  
 2) - : Below Limit of Detection  
 3) EI (1) : Exposure Index Based on Equation (5) for Airborne Component  
 4) EI (2) : Exposure Index Based on Equation (6) Calculated mixture TLV 252 mg/m³

**Table 5.** Airborne Concentration of Component of Thinner C by Temperature, mg/m³ (%)

Component	Airborne Concentration by Temperature (℃)			Content in Liquid(%)
	8.5 ± 11	6.7 ± 1	31.5 ± 2	
n-Butyl Acetate	6 ( 22) <sup>1)</sup>	12 ( 24)	57 ( 23)	16
Ethyl Benzene	10 ( 40)	18 ( 35)	87 ( 35)	26
m-Xylene	5 ( 19)	10 ( 19)	46 ( 19)	15
p-Xylene	5 ( 19)	10 ( 19)	46 ( 18)	15
o-Xylene	- <sup>2)</sup> ( 0)	2 ( 3)	12 ( 5)	6
Cellosolve Acetate	- ( 0)	- ( 0)	- ( 0)	22
Sum	26 (100)	52 (100)	248 (100)	100
EI (1) <sup>3)</sup>	0.05	0.11	0.52	
EI (2) <sup>4)</sup>	0.25	0.50	2.43	

- 1) ( ) : Percentage  
 2) - : Below Limit of Detection  
 3) EI (1) : Exposure Index Based on Equation (5) for Airborne Component  
 4) EI (2) : Exposure Index Based on Equation (6) Calculated mixture TLV 103 mg/m³



왔고, 톨루엔만 검출되었다. 온도가 증가함에 따라 톨루엔의 공기중 농도는 증가하였고, 16.7±1과 31.5±2 ℃에서 톨루엔의 허용기준인 188 g/m³을 초과하였다.

신나 G는 부틸 셀로솔브 52 %, m-크실렌 17

%, p-크실렌 17 %가 함유되어 있는 신나이다. 부틸 셀로솔브는 증기압이 낮은 물질이기 때문에 공기중 시료에서는 검출되지 않았고, m-크실렌 35~39 %, p-크실렌 38~43 %, o-크실렌 22~23 % 순으로 공기중에 발생하였다. 신나 G 또한 공기중 농도

**Table 6.** Airborne Concentration of Component of Thinner D by Temperature, mg/m³ (%)

Component	Airborne Concentration by Temperature ( ℃ )						Content in Liquid(%)
	8.5±11		6.7±1		31.5±2		
MEK	28	( 41) <sup>1)</sup>	57	( 40)	165	( 36)	7
Toluenc	24	( 35)	49	( 34)	165	( 36)	23
n-Butyl Acetate	3	( 4)	6	( 4)	27	( 6)	10
Ethyl Benzene	5	( 7)	6	( 4)	18	( 4)	15
m-Xylene	5	( 7)	11	( 8)	37	( 8)	16
p-Xylene	4	( 6)	11	( 8)	37	( 8)	15
o-Xylene	- <sup>2)</sup>	( 0)	2	( 2)	9	( 2)	5
Cellosolve Acetate	-	( 0)	-	( 0)	-	( 0)	9
Sum	69	(100)	142	(100)	458	(100)	100
EI (1) <sup>3)</sup>	0.21		0.44		1.43		
EI (2) <sup>4)</sup>	0.43		0.87		2.80		

1) ( ) : Percentage

2) - : Below Limit of Detection

3) EI (1) : Exposure Index Based on Equation (5) for Airborne Component

4) EI (2) : Exposure Index Based on Equation (6) Calculated mixture TLV 164 mg/m³

**Table 7.** Airborne Concentration of Component of Thinner E by Temperature, mg/m³ (%)

Component	Airborne Concentration by Temperature (℃)						Content in
	8.5±1		16.7±1		31.5±2		Liquid(%)
Toluene	66	( 84) <sup>1)</sup>	136	( 79)	415	( 75)	50
n-Butyl Acetate	7	( 9)	16	( 10)	69	( 13)	22
Ethyl Benzene	- <sup>2)</sup>	( 0)	2	( 1)	8	( 2)	3
m-Xylene	4	( 5)	9	( 5)	29	( 5)	11
p-Xylene	2	( 2)	9	( 5)	29	( 5)	10
o-Xylene	-	( 0)	-	( 0)	-	( 0)	4
Sum	79	(100)	172	(100)	550	(100)	100
EI (1) <sup>3)</sup>	0.37		0.79		2.46		
EI (2) <sup>4)</sup>	0.28		0.62		1.99		

1) ( ) : Percentage

2) - : Below Limit of Detection

3) EI (1) : Exposure Index Based on Equation (5) for Airborne Component

4) EI (2) : Exposure Index Based on Equation (6) Calculated mixture TLV 277 mg/m³

와 액체상태에서의 중량구성비가 차이를 보였다. p-크실렌은 온도가 증가함에 따라 증가하는 양상을 보였다. EI(1)과 EI(2)는 2배 정도 차이를 보여 ACGIH 혼합물허용기준이 실제 공기중 농도를 과대평가함을 볼 수 있었다.

신나 H에는 에틸 아세테이트가 6 % 함유되어 있지만 증기압이 높아 공기중 많이 발생되어 전체 공기중 농도의 33~38 %를 차지하였다. EI(2)는 0.76~2.28로 ACGIH 혼합물허용기준을 초과하고 있는데, EI(1)은 0.43~1.34로 차이를 보였다.

신나 I에서도 공기중 발생농도 퍼센트와 액체상태의 중량구성비는 조금씩 차이를 보였다. n-부틸 알

콜은 온도가 증가함에 따라 발생퍼센트도 16 %에서 24 %로 증가하는 양상을 보였다. 이는 n-부틸 알콜이 신나 I내 다른 성분보다 온도 변화에 따른 영향을 많이 받기 때문으로 보인다.

신나 J의 혼합물로서의 허용기준은 72 mg/m<sup>3</sup>이다. 세가지 온도조건에서 공기중 농도는 88~322 mg/m<sup>3</sup>로 EI(2)는 1.22~4.47를 나타내었다. 그러나, 27 % 함유되어 있는 셀로솔브 아세테이트가 공기중 시료에서는 하나도 검출되지 않았기 때문에 ACGIH 복합노출지수인 EI(1)은 31.5±5 °C에서만 1.66으로 허용기준을 초과한다고 평가되었다. 이러한 차이는 ACGIH의 혼합물허용기준이 증기압이

**Table 8.** Airborne Concentration of Component of Thinner F by Temperature, mg/m<sup>3</sup> (%)

Component	Airborne Concentration by Temperature (°C)						Content in
	8.5±11		6.7±1		31.5±2		Liquid(%)
Toluene	86	(100) <sup>1)</sup>	233	(100)	540	(100)	61
Butyl Cellosolve	- <sup>2)</sup>	( 0)	-	( 0)	-	( 0)	39
Sum	86	(100)	233	(100)	540	(100)	100
EI (1) <sup>3)</sup>	0.45		1.24		2.87		
EI (2) <sup>4)</sup>	0.55		1.50		3.48		

- 1) ( ) : Percentage
- 2) - : Below Limit of Detection
- 3) EI (1) : Exposure Index Based on Equation (5) for Airborne Component
- 4) EI (2) : Exposure Index Based on Equation (6) Calculated mixture TLV 155 mg/m<sup>3</sup>

**Table 9.** Airborne Concentration of Component of Thinner G by Temperature, mg/m<sup>3</sup> (%)

Component	Airborne Concentration by Temperature (℃)						Content in
	8.5±1		16.7±1		31.5±2		Liquid(%)
m-Xylene	16	( 39) <sup>1)</sup>	26	( 37)	47	( 35)	17
p-Xylene	16	( 38)	28	( 41)	57	( 43)	17
o-Xylene	10	( 23)	16	( 22)	29	( 22)	14
Butyl Cellosolve	- <sup>2)</sup>	( 0)	-	( 0)	-	( 0)	52
Sum	42	(100)	70	(100)	133	(100)	100
EI (1) <sup>3)</sup>	0.10		0.16		0.31		
EI (2) <sup>4)</sup>	0.23		0.37		0.72		

- 1) ( ) : Percentage
- 2) - : Below Limit of Detection
- 3) EI (1) : Exposure Index Based on Equation (5) for Airborne Component
- 4) EI (2) : Exposure Index Based on Equation (6) Calculated mixture TLV 186 mg/m<sup>3</sup>

낮은 셀로솔브 아세테이트를 고려하지 않았기 때문에 나타나는 것으로 보인다.

신나 K에서도 중량구성비 2 %인 아세톤이 공기 중 시료에서는 21~25 %를 차지하였고, MEK도 비슷한 양상을 보였다. 증기압이 낮은 셀로솔브 아세테이트와 소량 함유되어 있는 n-부틸 아세테이트와 o-크실렌 등은 검출되지 않았다.

신나 L에서도 다른 성분에 비해 증기압이 높은 MEK가 액체상태에서는 44 %이지만 공기중 시료에서는 89~95 %로 2배 정도 높게 나타났다. 증기압이 낮은 m-크실렌과 p-크실렌은 액체상에서 22 % 함유되어 있으나, 공기중 시료에서는 각각 0~4 %와 0~1 %로 소량 발생하였다.

**Table 10.** Airborne Concentration of Component of Thinner H by Temperature,  $\text{mg}/\text{m}^3$  (%)

Component	Airborne Concentration by Temperature ( $^{\circ}\text{C}$ )						Content in
	8.5 $\pm$ 1		16.7 $\pm$ 1		31.5 $\pm$ 2		Liquid(%)
Ethyl Acetate	57	( 38) <sup>1)</sup>	92	( 34)	152	( 33)	6
Toluene	61	( 40)	116	( 43)	193	( 42)	36
n-Butyl Acetate	12	( 8)	23	( 8)	44	( 10)	18
Ethyl Benzene	3	( 2)	7	( 3)	13	( 3)	5
m-Xylene	7	( 5)	12	( 5)	21	( 5)	11
p-Xylene	7	( 4)	12	( 4)	21	( 4)	11
o-Xylene	4	( 3)	7	( 3)	12	( 3)	8
Cellosolve Acetate	- <sup>2)</sup>	( 0)	-	( 0)	-	( 0)	5
Sum	151	(100)	269	(100)	456	(100)	100
EI (1) <sup>3)</sup>	0.43		0.80		1.34		
EI (2) <sup>4)</sup>	0.76		1.35		2.28		

1) ( ) : Percentage

2) - : Below Limit of Detection

3) EI (1) : Exposure Index Based on Equation (5) for Airborne Component

4) EI (2) : Exposure Index Based on Equation (6) Calculated mixture TLV 200  $\text{mg}/\text{m}^3$

**Table 11.** Airborne Concentration of Component of Thinner I by Temperature,  $\text{mg}/\text{m}^3$  (%)

Component	Airborne Concentration by Temperature ( $^{\circ}\text{C}$ )						Content in
	8.5 $\pm$ 1		16.7 $\pm$ 1		31.5 $\pm$ 2		Liquid(%)
n-Butyl Alcohol	10	( 16) <sup>1)</sup>	28	( 21)	51	( 24)	24
Ethyl Benzene	29	( 46)	60	( 44)	87	( 42)	38
m-Xylene	9	( 14)	18	( 13)	24	( 12)	12
p-Xylene	8	( 13)	18	( 13)	24	( 11)	11
o-Xylene	7	( 11)	12	( 9)	22	( 11)	15
Sum	63	(100)	136	(100)	207	(100)	100
EI (1) <sup>2)</sup>	0.12		0.25		0.36		
EI (2) <sup>3)</sup>	0.21		0.45		0.69		

1) ( ) : Percentage

2) EI (1) : Exposure Index Based on Equation (5) for Airborne Component

3) EI (2) : Exposure Index Based on Equation (6) Calculated mixture TLV 300  $\text{mg}/\text{m}^3$

(3) 기류에 의한 영향  
온도를 17±2 ℃로 유지한 상태에서 기류를 각각 0.50, 1.50, 2.50 m/s로 변화시켜서 발생농도를 평가하였다. 발생농도는 시료를 3개씩 채취하여 그 평균값을 구하였다. 기류를 증가시킴에 따라 발생농도도 증가하는 양상을 보였다 ( $p<0.05$ ). 이때 발생

농도 퍼센트와 중량구성비는 관계가 없었고, 기류별 발생농도 퍼센트와 거의 비슷하였다. 여기서는 12종류 신나로 실험한 결과를 대표할 수 있는 4종류 신나의 발생농도만 비교하였다.  
신나 G의 공기중 농도는 기류가 증가함에 따라 45 mg/m<sup>3</sup>에서 144 mg/m<sup>3</sup>로 증가하는 양상을 보였

**Table 12.** Airborne Concentration of Component of Thinner J by Temperature, mg/m<sup>3</sup> (%)

Component	Airborne Concentration by Temperature (℃)						Content in
	8.5±1		16.7±1		31.5±2		Liquid(%)
MIBK	32	( 37) <sup>1)</sup>	54	( 36)	127	( 40)	31
Toluene	56	( 63)	97	( 64)	195	( 60)	42
Cellosolve Acetate	- <sup>2)</sup>	( 0)	-	( 0)	-	( 0)	27
Sum	88	(100)	151	(100)	322	(100)	100
EI (1) <sup>3)</sup>	0.46		0.78		1.66		
EI (2) <sup>4)</sup>	1.22		2.10		4.47		

1) ( ): Percentage

2) - : Below Limit of Detection

3) EI (1) : Exposure Index Based on Equation (5) for Airborne Component

4) EI (2) : Exposure Index Based on Equation (6) Calculated mixture TLV 72 mg/m<sup>3</sup>

**Table 13.** Airborne Concentration of Component of Thinner K by Temperature, mg/m<sup>3</sup> (%)

Component	Airborne Concentration by Temperature ( °C)						Content in
	8.5±1		16.7±1		31.5±2		Liquid(%)
Acetone	32	( 21) <sup>1)</sup>	46	( 25)	112	( 25)	2
MEK	57	( 36)	59	( 32)	147	( 33)	9
MIBK	4	( 3)	5	( 3)	13	( 3)	4
Toluene	47	( 30)	44	( 24)	123	( 27)	41
n-Butyl Acetate	- <sup>2)</sup>	( 0)	-	( 0)	4	( 1)	2
Ethyl Benzene	10	( 6)	9	( 5)	29	( 6)	16
m-Xylene	10	( 2)	6	( 4)	9	( 2)	6
p-Xylene	3	( 2)	13	( 7)	9	( 2)	6
o-Xylene	-	( 0)	-	( 0)	4	( 1)	4
Cellosolve Acetate	-	( 0)	-	( 0)	-	( 0)	10
Sum	153	(100)	182	(100)	450	(100)	100
EI (1) <sup>3)</sup>	0.42		0.45		1.15		
EI (2) <sup>4)</sup>	1.07		1.25		3.10		

1) ( ): Percentage

2) - : Below Limit of Detection

3) EI (1) : Exposure Index Based on Equation (5) for Airborne Component

4) EI (2) : Exposure Index Based on Equation (6) Calculated mixture TLV 145 mg/m<sup>3</sup>

다. 각 성분의 발생퍼센트는 기류의 변화에도 대부분 일정한 양상을 보였다. 발생퍼센트는 액체상태의 중량구성비와 관계없이 나타났다. 부틸 셀로솔브는 신나 원액의 52 %를 차지하고 있으나 증기압이 매우 낮기 때문에 검출되지 않았다. p-크실렌은 신나 원액의 17 % 함유되어 있으나 공기중 시료에서는 40~42 %를 차지하였고, 기류가 증가함에 따라 발생퍼센트가 증가하는 경향을 보여 다른 성분들보다 기류의 영향을 크게 받을 수 있었다.

신나 H에서도 기류가 증가함에 따라 발생농도가

증가하는 양상을 보인다. 발생농도 퍼센트 또한 원액의 함유량과는 관계없이 발생한다. EI(2)는 0.76~3.38인 반면, ACGIH 복합노출지수인 EI(1)은 0.44~2.03으로 ACGIH 혼합물허용기준이 실제 공기중 농도를 과대평가하고 있음을 볼 수 있었다.

신나 I에서도 기류의 변화에 따른 공기중 발생농도는 원액의 함유량과 차이가 있음을 알 수 있다. o-크실렌의 경우 액체중 구성퍼센트는 15 %였으나 공기중 퍼센트는 7~9 %를 나타냈다. 기류가 증가함에 따라 n-부틸 알코올의 발생퍼센트가 20 %에서

**Table 14.** Airborne Concentration of Component of Thinner L by Temperature,  $\text{mg}/\text{m}^3$  (%)

Component	Airborne Concentration by Temperature (℃)						Content in
	8.5±1		16.7±1		31.5±2		Liquid(%)
MEK	105	( 95) <sup>1)</sup>	161	( 91)	469	( 89)	44
Toluene	6	( 5)	10	( 6)	31	( 6)	12
m-Xylene	- <sup>2)</sup>	( 0)	4	( 2)	22	( 4)	22
p-Xylene	-	( 0)	1	( 1)	6	( 1)	22
Sum	111	(100)	176	(100)	528	(100)	100
EI (1) <sup>3)</sup>	0.21		0.34		1.03		
EI (2) <sup>4)</sup>	0.26		0.42		1.25		

1) (    ) : Percentage

2) -    : Below Limit of Detection

3) EI (1) : Exposure Index Based on Equation (5) for Airborne Component

4) EI (2) : Exposure Index Based on Equation (6) Calculated mixture TLV 421  $\text{mg}/\text{m}^3$

**Table 15.** Airborne Concentration of Component of Thinner G by Velocity,  $\text{mg}/\text{m}^3$  (%)

Component	Velocity (m/sec)						Content in
	0.05		1.50		2.50		Liquid(%)
m-Xylene	17	( 37) <sup>1)</sup>	26	( 37)	52	( 36)	17
p-Xylene	18	( 40)	28	( 41)	60	( 42)	17
o-Xylene	10	( 23)	16	( 22)	32	( 22)	14
Butyl Cellosolve	- <sup>2)</sup>	( 0)	-	( 0)	-	( 0)	52
Sum	45	(100)	70	(100)	144	(100)	100
EI (1) <sup>3)</sup>	0.10		0.16		0.33		
EI (2) <sup>4)</sup>	0.24		0.38		0.77		

1) (    ) : Percentage

2) -    : Below Limit of Detection

3) EI (1) : Exposure Index Based on Equation (5) for Airborne Component

4) EI (2) : Exposure Index Based on Equation (6) Calculated mixture TLV 186  $\text{mg}/\text{m}^3$

22 %로 증가하는 양상을 보여서, n-부틸 알콜이 기류의 영향을 신나 I내 다른 성분들보다 많이 받는 것을 알 수 있었다.

신나 K는 톨루엔이 41 %, MEK가 9 %, 아세톤이 2 % 함유되어 있는 신나이다. 그러나 공기중 발생농도 퍼센트는 MEK가 32~34 %, 아세톤이 25~26 % 순으로 액체상태의 구성비와 차이를 보였다.

ACGIH의 혼합물 허용기준으로 산출한 EI(2)는 0.66~4.33을 나타내었다. 그러나, ACGIH의 복합 노출지수인 EI(1)은 0.24~1.54로 EI(2)와 2~3배 차이를 보였다. 이것은 ACGIH의 혼합물 허용농도가 실제 공기중 농도를 과대평가하고 있음을 보이고 있다.

**Table 16.** Airborne Concentration of Component of Thinner H by Velocity,  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (%)

Component	Velocity (m/sec)						Content in
	0.05		1.50		2.50		Liquid(%)
Ethyl Acetate	57	( 37) <sup>1)</sup>	92	( 34)	228	( 34)	6
Toluene	64	( 42)	116	( 43)	293	( 43)	36
n-Butyl Acetate	13	( 9)	23	( 8)	60	( 9)	18
Ethyl Benzene	3	( 2)	7	( 3)	13	( 2)	5
m-Xylene	6	( 4)	12	( 5)	31	( 4)	11
p-Xylene	6	( 4)	12	( 4)	33	( 5)	11
o-Xylene	3	( 2)	7	( 3)	17	( 3)	8
Cellosolve Acetate	- <sup>2)</sup>	( 0)	-	( 0)	-	( 0)	5
Sum	152	(100)	269	(100)	675	(100)	100
EI (1) <sup>3)</sup>	0.44		0.80		2.03		
EI (2) <sup>4)</sup>	0.76		1.35		3.38		

1) ( ): Percentage

2) - : Below Limit of Detection

3) EI (1) : Exposure Index Based on Equation (5) for Airborne Component

4) EI (2) : Exposure Index Based on Equation (6) Calculated mixture TLV 200  $\text{mg}/\text{m}^3$

**Table 17.** Airborne Concentration of Component of Thinner I by Velocity,  $\text{mg}/\text{m}^3$  (%)

Component	Velocity (m/sec)						Content in
	0.05		1.50		2.50		Liquid(%)
n-Butyl Alcohol	13	( 20) <sup>1)</sup>	28	( 21)	62	( 22)	24
Ethyl Benzene	31	( 46)	60	( 44)	128	( 44)	38
m-Xylene	9	( 13)	18	( 13)	37	( 13)	12
p-Xylene	9	( 14)	18	( 13)	40	( 14)	11
o-Xylene	5	( 7)	12	( 9)	21	( 7)	15
Sum	67	(100)	136	(100)	288	(100)	100
EI (1) <sup>3)</sup>	0.12		0.25		0.52		
EI (2) <sup>3)</sup>	0.22		0.45		0.96		

1) ( ): Percentage

2) EI (1) : Exposure Index Based on Equation (5) for Airborne Component

3) EI (2) : Exposure Index Based on Equation (6) Calculated mixture TLV 300  $\text{mg}/\text{m}^3$

2) 신나의 공기중 증발율과 이론적 증발율의 비교  
 산업장에서 사용하는 유기용제가 단위시간에 단위 면적당 발생하는 양을 알면, 작업시간과 그 물질이 담겨 있는 용기의 면적을 계산하여 작업장내 공기중 농도를 추정할 수 있다. 유기용제의 공기중 발생은 그 물질 자체의 고유한 성질의 영향을 가장 많이 받고, 외부조건인 기온, 유속, 방향, 난류 등에 영향을 받는다. 산업장에서 사용하는 물질의 증발율을

정확히 계산하는 것은 불가능하지만, 일반적인 가정 하에서 이론적인 증발율을 계산할 수는 있다. 증발율 계산식은 Hummel, Braun, Mackay 등에 의하여 개발된 바 있다(Nielsen et al., 1995), (Fehrenbacher & Hummel, 1996). 증발율 계산식은 간단한 증발 과정 모델을 나타내는 partial differential equation을 이용하여 유도한 것이며 Table 19와 같다.

**Table 18.** Airborne Concentration of Component of Thinner K by Velocity, mg/m<sup>3</sup> (%)

Component	Velocity (m/sec)						Content in
	0.05		1.50		2.50		Liquid(%)
Acetone	26	( 25) <sup>1)</sup>	46	( 25)	164	( 26)	2
MEK	33	( 34)	59	( 32)	211	( 33)	9
MIBK	2	( 2)	5	( 3)	15	( 2)	4
Toluene	25	( 25)	44	( 24)	155	( 25)	41
n-Butyl Acetate	- <sup>2)</sup>	( 0)	-	( 0)	-	( 0)	2
Ethyl Benzene	7	( 7)	9	( 5)	42	( 7)	16
m-Xylene	1	( 5)	6	( 4)	16	( 3)	6
p-Xylene	2	( 2)	13	( 7)	17	( 3)	6
o-Xylene	-	( 0)	-	( 0)	8	( 1)	4
Cellosolve Acetate	-	( 0)	-	( 0)	-	( 0)	10
Sum	96	(100)	182	(100)	628	(100)	100
EI (1) <sup>3)</sup>	0.24		0.45		1.54		
EI (2) <sup>4)</sup>	0.66		1.26		4.33		

1) ( ) : Percentage

2) - : Below Limit of Detection

3) EI (1) : Exposure Index Based on Equation (5) for Airborne Component

4) EI (2) : Exposure Index Based on Equation (6) Calculated mixture TLV 145 mg/m<sup>3</sup>

**Table 19.** Evaporation Models Suggested for Occupational Hygiene by Other Reserachers

	Evaporation Rate (g/sec cm <sup>2</sup> )
Hummel (1996)	$\frac{8.379 \times 10^5 (MW_A)^{0.833} (VP) \times (1/MW_A + 1/29)^{0.25}}{T^{0.65}} \sqrt{\frac{V_x}{\Delta X p}}$
Braun (1992)	$1.47 \times 10^6 (MW)(VP)(\rho_A^{0.625})$
Mackay (1974)	$\frac{2.2 \times 10^4 (MW)(VP)(\rho_A^{0.78})}{T}$

MW<sub>A</sub> = molecular weight of evaporating liquid A.

p = overall pressure, atm.

ΔX = length of pool along airflow, cm.

T = surface temperature of pool, °K,

VP = vapor pressure of substance A, atm

V<sub>x</sub> = velocity of air, cm/sec

위 모델들은 용액에서 각 성분의 mass balance를 나타내는 partial differential equations을 계산함으로써 유도한 것이다. Mackay와 Braun의 식은 EPA에서 공식적으로 권장하는 발생을 계산식이다. Mackay의 식이 먼저 개발되었고, 이후 Braun의 식이 개발되었으나 두 식 모두 발생을 예측하는데 사용되고 있다. 이 두 모델은 분자량, 기류속도, 증기압을 변수로 두고 있으며, Mackay의 식은 여기에 온도가 변수로 첨가되고 있다. Hummel의 식은 최근 EPA의 용역사업으로 개발된 식이다. Hummel의 식은 분자량, 증기압, 기류 속도, pool size, 용액의 온도 (또는 추정치) 등 최소의 정보로써 단위 면적에서 일정시간 동안 발생하는 용액의 증발율을 예측한다.

본 실험에서는 신나성분의 공기중 증발율과 Hummel, Braun, Mackay 등의 이론적인 증발율의 계산에 따른 농도를 비교하여 예측의 정확도를 비교하였다 (Fig. 4).

신나 성분의 증발율을 가장 정확히 예측한다면 Perfect Fit에 일치하여야 한다. Hummel과 Braun의 식은 대체로 Perfect Fit에 일치하는 직선형을 보였으나, Mackay의 식은 기울기가 매우 낮은 직선을 나타내어 실제 증발율을 과소평가하는 것을 볼 수 있었다. 이러한 경향은 보여 Hummel 등의 연구결과와 일치하였다 (Hummel et al., 1996).

세가지 이론적 증발율 계산식 중 어느 식이 보다 정확한 예측을 하는가를 보기 위하여 각 이론적 증

발율과 실제 증발율의 잔차자승합(SSE, Error Sum of Squares)을 구하였다. 잔차자승합은 예측된 회귀식에서의 예측치와 관찰치의 차를 제곱하여 모두 더한 값이다. 이렇게 계산된 값은 예측치와 관찰치의 차의 제곱합이므로 항상 양의 값을 나타내며, 이 값이 작을수록 회귀식이 관찰치를 정확히 예측함을 나타낸다.

신나의 성분별 잔차자승합을 보면 대부분 Hummel의 식과 Braun의 식은 비슷한 값을 보였다. 성분별로 보면, 에틸 아세테이트의 경우는 Hummel의 식의 잔차자승합이 0.29로 Braun의 식에서의 값보다 2배 정도의 낮은 값을 보였다. 반면 에틸 벤젠의 경우 Braun의 식에서 실제 발생을 정확히 예측하고 있다.

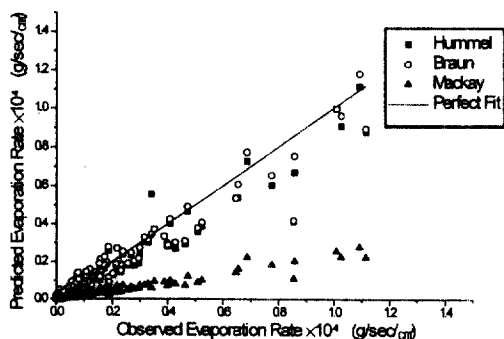
잔차자승합은 Hummel의 식의 경우 1.73, Braun의 식의 경우 1.84, Mackay의 식의 경우 50.70으로 나타났다. 전체적으로는 Hummel의 식이 신나의 공기중 발생을 가장 잘 예측하는 것으로 보인다.

### 3) 공기중 혼합유기용제의 허용농도 설정에서의 보완점 제시

ACGIH에서는 신나와 같이 서로 유사한 독성을 가진 물질로 구성된 혼합액체이고, 이것이 공기 중

**Table 20.** SSE of Hummel Equations, Braun Equations and Mackay Equations.

Component	SSE		
	Hummel Eq.	Braun Eq.	Mackay Eq.
Acetone	0.83	0.83	41.37
Ethyl Acetate	0.29	0.51	2.54
MEK	0.03	0.03	1.27
Benzene	0.30	0.27	1.80
n-Butyl Alcohol	0.00	0.00	0.00
MIBK	0.01	0.02	0.13
Toluene	0.25	0.16	3.44
n-Butyl Acetate	0.11	0.00	0.05
Ethyl Benzene	0.01	0.00	0.09
m-Xylene	0.01	0.01	0.05
p-Xylene	0.00	0.01	0.05
o-Xylene	0.00	0.00	0.01
Total	1.73	1.84	50.70



**Fig. 4.** Comparison of the Predicted Versus Observed Evaporation Rates



으로 증발할 때 액체상태에서의 혼합물 구성비율과 액체상태에서의 중량구성비와 동일하다는 가정하에 동일한 비율로 공기 중에 존재한다고 가정하여 계산 만들어진 것이다. 그러나, 본 연구에서 고찰한 바와 같다(식(4)). 이 허용농도는 공기중 발생 농도비가 같이 혼합유기용제의 공기중 성분비는 중량구성비와

**Table 21.** Comparison of TLVs for Mixture versus Newly Suggested TLVs in Thinners

Thinners	Temp (℃)	Airborne Conc. (mg/m <sup>3</sup> )	TLVs (mg/m <sup>3</sup> )		EI(1) <sup>1)</sup>	EI(2) <sup>2)</sup>	EI(3) <sup>3)</sup>
			by Eq.(5)	by Eq.(6)			
A	8.5	492	121	305	1.97	4.07	1.61
	15.7	1115	121	300	4.02	9.21	3.73
	31.9	3158	121	287	15.61	26.10	10.99
B	8.6	65	252	268	0.22	0.26	0.24
	15.9	83	252	277	0.28	0.33	0.30
	33.3	301	252	280	1.01	1.19	1.07
C	9.1	25	102	204	0.05	0.25	0.12
	16.4	51	102	255	0.11	0.50	0.20
	32.8	248	102	267	0.52	2.43	0.93
D	8.2	70	164	291	0.21	0.43	0.24
	16.6	143	164	303	0.44	0.87	0.47
	32.5	459	164	301	1.43	2.80	1.53
E	8.5	78	277	217	0.37	0.28	0.36
	17.1	172	277	219	0.79	0.62	0.79
	33.6	550	277	222	2.46	1.99	2.48
F	8.4	86	155	185	0.45	0.55	0.46
	16	233	155	186	1.24	1.50	1.25
	32.7	540	155	187	2.87	3.48	2.88
G	8	42	186	278	0.10	0.23	0.15
	17	68	186	322	0.16	0.37	0.21
	31	134	186	372	0.31	0.72	0.36
H	7.5	152	200	143	0.43	0.76	1.06
	17.5	269	200	187	0.80	1.35	1.44
	32.3	456	200	180	1.34	2.28	2.53
I	8.5	63	300	527	0.12	0.21	0.12
	16.5	136	300	538	0.25	0.45	0.25
	32	207	300	563	0.36	0.69	0.37
J	8	88	72	113	0.46	1.22	0.78
	17	151	72	134	0.78	2.10	1.13
	30	322	72	128	1.66	4.47	2.51
K	8.5	155	145	189	0.42	1.07	0.82
	17.5	181	145	255	0.45	1.25	0.71
	31	450	145	232	1.15	3.10	1.94
L	8.5	111	421	531	0.21	0.26	0.21
	17.5	176	421	529	0.34	0.42	0.33
	30.5	528	421	526	1.03	1.25	1.00

1) EI (1) : Exposure Index Based on Equation (5) for Airborne Component

2) EI (2) : Exposure Index Based on Equation (6) Calculated mixture TLVs

3) EI (3) : Exposure Index Calculated Based on Equation (7)

동일하지 않다. 위 가정이 들어 맞는 경우는 용제가 모두 공기중에 증발할 때 뿐이기 때문이다. 실제 산업장에서도 사용하는 혼합유기용제가 모두 증발하는 경우는 거의 없으므로, 산업장의 공기중 농도를 평가할 때 적용되지 않고 있다.

혼합 유기용제의 공기중 증발은 본 연구에서 고찰한 바와 같이 구성성분의 증기압의 영향을 받는다. 또한 외부조건 즉, 기온, 유속, 방향, 난류 등의 영향을 받는다. 그러나, 외부조건은 사업장에 따라 다르고, 동일한 사업장에서도 시간 및 기타 조건에 따라 계속 변화하므로 허용농도 설정시 고려하기 불가능하다. 반면, 증기압은 사업장의 온도와 성분의 물분율만 알면 구할 수 있으므로 허용농도 설정시 고려하기 용이하다. 본 연구 결과 혼합유기용제의 공기중 농도는 증기압에 비례하여 농도비와 증기압비가 거의 일치함을 볼 수 있었다. 따라서 혼합유기용제의 공기중 허용농도 설정시 중량구성비 대신 증기압 비로 다음과 같은 식으로 계산하는 것이 바람직한 것으로 보인다. 혼합유기용제의 성분별 증기압은 식 (7)과 같이 온도 및 물분율을 고려하여 계산되므로 중량구성비만을 고려할 때보다 타당한 허용기준일 것이다.

혼합물의 허용농도 ( $\text{mg}/\text{m}^3$ ) =

$$\frac{1}{\frac{P_a}{TLV_a} + \frac{P_b}{TLV_b} + \frac{P_c}{TLV_c} + \dots + \frac{P_n}{TLV_n}}$$

$TLV_n$  = TLV of Component n,  $\text{mg}/\text{m}^3$

$P_n$  = Vapor Pressure Ratio of Component n, atm

Table 21은 설정되어 있는 혼합물의 허용기준과 본 연구에서 제시하는 허용기준을 비교한 것이다. 새로운 허용기준은 증기압비와 각 성분의 허용기준으로 계산하는 것이기 때문에 온도에 따라 다른 값을 갖게 된다. 또한 제시한 허용기준이 타당한지 보기 위하여 각 신나의 온도 변화에 따른 노출지수와 전체 공기중 농도를 새로운 허용기준으로 나누어 비교하였다. 신나의 노출지수와 전체 공기중 농도를 새로운 허용기준을 paired t-test를 하였을 때 유의한 차이가 없었다( $p > 0.05$ ). 따라서 보정한 혼합물

의 허용기준은 공기중 농도를 평가하기에 적절한 것으로 보인다.

## VI. 요약 및 결론

본 연구에서는 혼합유기용제인 신나 12 종류를 공기중에 증발시켜 온도와 기류의 변화에 따른 공기중 농도를 평가하고, ACGIH의 혼합물 허용기준이 실제 산업장 평가에 적용될 수 있도록 증기압을 고려하여 허용기준을 보완하였다. 이 연구의 주요 결과는 다음과 같다.

1. 신나의 공기중 농도는 각 성분의 증기압에 비례하였다. 공기중 농도 퍼센트와 증기압 퍼센트를 비교하여 회귀식을 구하였을 때  $r=0.95$ 로 유의한 관계를 보였고, 공기중 농도퍼센트는 신나 원액의 함량비와 유의한 관계가 없었다.

2. 온도를 각각  $8.5 \pm 1$ ,  $16.7 \pm 1$ ,  $31.5 \pm 2$  °C로 변화시켰을 때, 각 성분별 증발농도는 온도의 증가에 따라 증가하는 양상을 보였다 ( $p < 0.05$ ). 각 성분별 증발퍼센트는 대체로 증기압퍼센트와 일치하였다. 신나 성분중 n-부틸 아세테이트, n-부틸 알콜, 크실렌 이성질체는 다른 성분들 보다 온도의 영향을 크게 받았다.

3. 기류를 각각 0.05, 1.50, 2.50 m/s로 변화시켰을 때, 공기중 증발농도는 전체적으로 증가하는 양상을 보였다 ( $p < 0.05$ ). n-부틸 알콜, m-크실렌, p-크실렌은 신나내 다른 성분들보다 기류의 영향을 크게 받았다.

4. ACGIH의 혼합물 허용기준은 ACGIH의 노출지수에 비해 공기중 농도를 과대평가하였다. 이는 ACGIH의 혼합물 허용기준이 신나 및 다른 혼합유기용제의 공기중 농도를 평가하기에 적절하지 않음을 나타낸다.

5. 신나의 성분별 공기중 증발율을 Hummel, Braun, Mackay의 이론적 증발율과 각각 비교하였다. Hummel과 Braun 식은 실제 증발율에 일치하는 경향을 보였으나, Mackay의 증발율은 실제

증발율을 과소평가하였다. 세가지 모델의 정확도를 보기 위하여 잔차자승합을 비교하였을때 Hummel의 식이 1.73으로 가장 작아 실제 증발율을 가장 정확히 예측하였다.

6. 실제 산업장에서 혼합 유기용제의 공기중 농도를 평가하는데 적용될 수 있도록 ACGIH의 혼합물 허용기준을 다음과 같이 보완하여 제시하였다.

혼합물의 허용농도 ( $\text{mg}/\text{m}^3$ ) =

$$\frac{1}{\frac{P_a}{TLV_a} + \frac{P_b}{TLV_b} + \frac{P_c}{TLV_c} + \dots + \frac{P_n}{TLV_n}}$$

$TLV_n$  = TLV of Component n,  $\text{mg}/\text{m}^3$

$p_n$  = Vapor Pressure Ratio of Component n, atm

새로 제시한 허용기준이 타당한가 보기 위하여 ACGIH의 혼합유기용제의 노출지수와 paired t-test를 하였을 때 유의한 차이가 없었다( $p>0.05$ ). 따라서 제시된 허용기준은 실제 산업장의 공기중 농도를 평가에 적합한 것으로 보인다.

## REFERENCES

American Conference of Governmental Industrial Hygienists : 1996 Threshold Limit Values for Chemical Substances and Physical Agents and Biological Exposure Indices. Ohio, ACGIH, pp.42-45, 1996

American Conference of Governmental Industrial Hygienists : Air Sampling Instruments for Evaluation of Atmospheric Contaminants. 8th ed., Cincinnati Ohio, ACGIH, pp.151~163, 1995

Bishop EC, Popendorf W, Hanson D and Prausnitz J : Predicting Relative Vapor Ratios for Organic Solvent

Mixtures. Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 43(9):656-661, 1982

Fehrenbacher MC, Hummel AA : Evaluation of the Mass Balance Model Used by the Environmental Protection Agency for Estimating Inhalation Exposure to New Chemical Substances. Am. Ind. Hyg. Assoc. J., 57:526~536, 1996

Himmelblau DM : Basic Principles and Calculations in Chemical Engineering, 5th ed., Prentice-Hall International Editions, pp.292-311, 1989

Hummel AA, Braun KO, Fehrenbacher MC : Evaporation of a Liquid in a Flowing Airstream. Am. Ind. Hyg. Assoc. J., 57:519~525, 1996

National Institute for Occupational Safety and Health : Manual of Analytical Methods. 4th ed., Vol.2, U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Centers for Disease Control and Prevention, NIOSH, 1994

Nielsen F, Olsen E and Fredenslund A : Prediction of Isothermal Evaporation Rates of Pure Volatile Organic Compounds in Occupational Environments - A Theoretical Approach Based on Laminar Boundary Layer, Ann. Occup. Hyg. 39(4): 497-511, 1995

Popendorf W : Vapor Pressure and Solvent Vapor Hazards. Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 45(10):719~726, 1984

Reid RC, Prausnitz JM, and Poling BE : The Properties of Gases and Liquids. 4th ed., McGraw-Hill, New York, Appendix A., 1987

Winder C, Ng S : The Problem of Variable Ingredients and Concentrations in Solvent Thinners. Am. Ind. Hyg. Assoc. J., 56:1225-1228, 1995

백남원, 공상희, 박정임, 이영환 : 공기중 유기용제 농도 측정에 있어서 수동식 시료채취기의 성능평가 및 한국산 수동식 시료채취기의 개발에 관한 연구 제 2부 - 한국산 수동식 시료채취기의 개발. 한국산업위생학회지 6(1): 97-108, 1996

정규철 : 산업독성편람. 신광출판사, pp.387~389, 1995

정희명 : 한국에서 사용되는 신너의 구성성분에 관한 연구. 서울대학교 보건대학원 보건학석사학위 논문. 1996. 2.