

유기용제 측정을 위한 국산 수동식 시료채취기의 현장평가

서울대학교 보건대학원 산업보건학교실

백 남 원 · 윤 충 식

— Abstract —

Field Evaluation of Korean Passive Sampler for Organic Vapor

Nam Won Paik, Chung Sik Yoon

Industrial Health Program, School of Public Health, Seoul National University, Seoul, Korea

The Korean-made passive samplers were evaluated at the working environment for field testing. Tested materials were n-hexane, toluene and trichloroethylene.

The performance of passive samplers depended on types and concentrations of organic vapors. Sampling rates were not steady until certain concentrations. The optimum concentration for determination of airborne toluene by passive samplers was equal to or over 10 ppm which is 1/10 of the Korean occupational exposure limit. Optimum concentration of n-hexane was equal to and over 1 ppm which is 1/50 of Korean occupational exposure limit. But for trichloroethylene, coefficient of variation was 53.5 %. Passive samplers may be used for determination of n-hexane. For other materials, further study on the performance of Korean-made passive samplers is required.

Key Words : Passive sampler, Sampling rate, Toluene, n-Hexane, Trichloroethylene

I. 서 론

공기중 유기용제 농도를 측정하는 방법으로서 국제적으로 가장 널리 이용되는 방법은 미국 국립산업 안전보건연구원 (National Institute for Occu-

pational Safety and Health, NIOSH)에서 제안한 공정시험법인 '활성탄관법' 이다 (NIOSH, 1994). 이 방법은 정확도와 정밀도에 있어서 우수하나 시료채취용 펌프를 사용해야 하는 불편이 있다. 최근 외국에서 시료채취용 펌프가 필요 없는 방법으로서 '수동식 시료채취기' (또는 확산 시료채취기,

* 본 연구는 1995년도 한국과학재단 핵심전문연구과제 (과제번호 KOSEF 951-0707-060-2) 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

passive sampler)가 개발되어 새로운 공기중 유기용제 측정기기로 주목을 받고 있는데 이는 Fick의 제 1법칙 (Palmer et al., 1986; Feigley와 Lee, 1987)에 이론적 근거를 두고 있다. 이 방법은 매우 간편하나 정확도와 정밀도가 아직 확인되어 있지 않으며 외국에서는 일정한 규약에 의한 절차를 거쳐서 정확도와 정밀도를 확인할 것을 규정하고 있기도 하다 (Brown et al., 1984).

Pristas (1994)에 의하면 미국, 영국, 캐나다 등 선진국에서는 정확도와 정밀도가 확인된 수동식 시료채취기에 한해서 적용을 허용하고 있다. Spielman 등 (1987)은 복합유기용제인 gasoline에 함유된 벤젠농도를 측정하기 위하여 수동식 시료채취기 3종 (3M, SKC 및 MSA 제품)을 사용한 결과, 2종에서는 우수한 결과를 얻었고 1종에서는 불합격된 결과를 얻었다.

그간 우리나라에서는 국산 수동식 시료채취기를 개발하기 위하여 사전에 외국의 대표적인 수동식 시료채취기를 평가하였고 (백남원 등^a, 1996), 국산 수동식 시료채취기를 최근에 개발하여 실험실내에서 평가를 수행하였다 (백남원 등^b, 1996).

이 연구의 목적은 국내에서 제작한 수동식 시료채취기의 성능을 현장인 사업장에서 평가하고 이것을 국내에 도입할 수 있는지의 타당성을 평가하는데 있다.

II. 연구방법

1. 대상 사업장

유기용제를 취급하는 총 15개 공장을 대상으로 하였다. 대상사업장에서는 산업보건학적으로 의의가 큰 유기용제인 알칸계 탄화수소(노말헥산 포함), 방향족 탄화수소 (톨루엔, 킬렌 포함), 그리고 할로젠화 화합물 (트리클로로에틸렌 포함) 등을 사용하는 사업장을 대상으로 하였으며 각각의 대표적인 물질이면서 사업장에서 주로 사용되는 노말헥산, 톨루엔, 트리클로로에틸렌 (TCE)을 이 연구의 대상 물질로 평가하였다.

2. 공기중 유기용제 농도의 측정방법

수동식 시료채취기의 성능을 평가하기 위하여 기존의 공정시험법으로 많이 사용되고 있는 활성탄관

법과 수동식 시료채취기를 같은 근로자의 호흡위치에 놓고 시료를 채취하였다. 각각의 측정방법은 다음과 같다.

1) 활성탄관법 (NIOSH 공정시험법)

미국 국립산업안전보건연구원 (National Institute for Occupational Safety and Health, NIOSH)에서 추천하는 공정시험법을 적용하였다. 헥산에 대한 NIOSH 공정시험법 (Method No. 1500), TCE에 대한 공정시험법 (Method No. 1022), 톨루엔에 관한 공정시험법 (Method No. 1500과 Method No. 4000)이 따로 제정되어 있으나 (NIOSH, 1994) 이 세가지 물질을 동시에 정성·정량하여야 하므로 위 방법을 적절히 응용하였다. 휴대용 시료채취기를 사용하여 활성탄관 (Anasorb CSC, SKC, USA)에 0.05-0.20 lpm 정도의 유량으로 공기중 유기용제를 흡착시킨 후 이 황화탄소 (Tedia, ACS grade)로 탈착 (desorption)하여 가스크로마토그래피를 사용하여 분석하였다 (NIOSH, 1994). 수동식 시료채취기인 경우 2 ml의 이황화탄소를 사용하여 탈착시킨 후, 불꽃이온화 검출기가 부착된 가스크로마토그래피 (Gas Chromatography, Model HP 5890 Hewlett Packard사, USA)로 분석하였다.

2) 수동식 시료채취방법

수동식 시료채취기는 서울대학교 보건대학원 산업보건학 교실에서 제작한 (백남원, 1996^b) 것을 사용하여 유기용제를 채취한 후 가스크로마토그래피로 분석하였다. 8시간 시간가중평균치와 단시간 농도를 측정하여 작업시간중의 농도변화를 평가하였다. 모든 시료는 근로자의 호흡위치에서 채취하였다. 시료 분석방법은 활성탄과 동일한 조건에서 실시하였다.

3. 자료의 통계학적 분석

확산 포집기의 성능을 평가하기 위하여 활성탄관법에 의한 자료와 확산 포집기에 의한 자료를 비교하였으며 student t-test (Neter et al., 1990)를 이용하여 평가하였다.

III. 결과 및 고찰

활성탄관법 (NIOSH 공정시험법)과 수동식 시료채취기를 사용하여 동시에 유기용제를 채취하였으며

시료채취시간은 160-220분이었다. 측정대상 유기용제는 톨루엔, 노말헥산 및 트리클로로에틸렌 (TCE)였다. 수동식 시료채취기의 시료채취율 (sampling rate, SR)을 확인하기 위하여 활성탄관법으로 측정된 자료를 기준으로 SR을 환산한 결과는 다음 표 1 ~ 표 3 및 그림 1 ~ 그림 3과 같다.

톨루엔에 대한 수동식 시료채취기의 SR값은 표

Table 1-1. Sampling rate of korean passive sampler for toluene at low concentration level (≤ 5 ppm)

Concentration of Toluene ppm	Sampling Rate(SR) ml/minute
0.22	13.72
0.30	81.34
0.39	29.78
0.47	9.96
0.52	536.14
0.68	3.48
0.76	202.39
0.91	132.81
1.22	199.70
1.25	6.58
1.26	120.33
1.40	11.41
1.61	86.43
1.98	86.43
2.82	54.50
2.85	53.02
2.95	32.16
2.96	14.04
3.03	45.09
3.03	57.64
3.22	48.36
3.29	34.95
3.34	31.38
3.88	49.26
4.08	19.53
4.14	28.86
4.28	42.77
4.36	25.63
4.67	48.08
4.77	14.88
Mean	70.69
Standard Deviation	101.54
Coefficient of Variation (No. of Sample, n=30)	1.44 (144 %)

1-1 ~ 표 1-3에서 보는 바와 같다. 톨루엔이 5 ppm미만의 저 농도에서는 SR값이 매우 높아서 평균 70.69 ml/분이었고, 또한 SR값이 불안정하여 변이계수가 144 %였다. 톨루엔 농도 5-10 ppm에서는 SR값이 평균 33.70 ml/분으로서 비교적 높은 값을 보였고 변이계수는 27 %였다. 그러나 톨루엔 농도 10 ppm 이상에서는 SR값이 25.94 ml/분으로 내려갔고 변이계수는 23.5 %였으며 더 이하로 내려가지는 않았다. 이 세가지 결과를 종합한 것이 그림 1이다. 톨루엔에 대한 수동식 시료채취기의 SR값으로서 안정한 값인 25.94 ml/분을 적용할 수 있는 10 ppm 이상인 농도에서 이 값을 적용하여 계산한 톨루엔 농도와 NIOSH 방법을 적용하여 측정된 농도를 비교하면 다음 표 4 및 그림 4와 같다. 두 가지 방법에 의한 측정치 간의 차이를 보기 위하여 통계 분석한 결과 95 % 신뢰수준에서 유의한 차이가 없었으며 상관계수는 0.84로 나타났다.

Table 1-2. Sampling rate of korean passive sampler for toluene at medium concentration level(5 - 10 ppm)

Concentration of Toluene ppm	Sampling Rate(SR) ml/minute
5.05	42.68
5.45	24.79
5.48	31.52
5.72	50.18
5.98	45.13
7.54	19.72
7.75	41.78
8.05	34.19
8.39	42.47
8.49	32.50
8.67	30.89
8.70	30.51
8.79	25.08
9.58	30.15
9.77	19.82
9.89	37.82
Mean	33.70
Standard Deviation	9.02
Coefficient of Variation (No. of Sample, n=16)	0.27 (27 %)

Table 1-3. Sampling rate of korean passive sampler for toluene at high concentration level(≥ 10 ppm)

Concentration of Toluene ppm	Sampling Rate(SR) ml/minute
10.12	28.27
10.29	38.64
10.47	37.74
10.52	32.09
10.65	23.04
10.88	20.44
11.23	24.84
11.47	29.94
11.65	23.68
11.75	33.36
12.25	31.46
12.83	28.37
12.85	27.69
14.10	23.11
14.44	25.36
14.96	22.64
15.59	25.79
15.84	26.39
15.86	23.91
16.04	43.58
16.49	26.25
16.85	29.04
17.00	43.54
17.82	22.58
17.84	30.64
18.13	21.07
18.18	23.44
18.75	35.50
19.19	48.93
19.33	26.84
20.18	30.42
20.86	25.34
22.13	28.17
22.36	19.60
22.54	25.29
22.58	20.86
23.11	26.19
23.21	27.93
24.31	29.45
24.40	22.26
24.73	26.20
24.97	19.48
25.45	21.75
25.80	26.69

Table 1-3. (continued)

Concentration of Toluene ppm	Sampling Rate(SR) ml/minute
26.00	25.13
26.73	20.59
26.99	23.05
27.82	30.22
28.64	22.44
28.75	22.80
29.02	21.54
31.66	25.92
31.83	23.92
33.33	16.72
33.57	18.85
33.95	27.68
34.43	22.80
34.62	23.89
34.73	23.18
35.54	21.16
36.18	22.49
40.22	19.54
43.17	21.26
48.37	18.87
53.77	24.66
63.65	19.68
65.20	23.53
67.22	21.34
72.35	20.68
Mean	25.94
Standard Deviation	6.09
Coefficient of Variation (No. of Sample, n=69)	10.235 (23.5 %)

노말헥산에 대한 수동식 시료채취기의 SR값은 1 ppm 미만의 저 농도에서는 매우 불안정하여 신뢰할 수 없었으므로 본 연구에서는 1 ppm 이상의 농도에서만 SR값을 계산하였으며 평균 SR값은 21.16 ml/분 이었다 (표 2 및 그림 2 참조). 이 SR값을 적용하여 노말헥산 농도를 계산하여 NIOSH방법에 의한 측정결과와 비교하면 표 5와 같다. 두 가지 방법에 의하여 측정한 값간에는 95 % 신뢰수준에서 유의한 차이가 없었으며 상관계수는 0.99로 높게 나타났다.

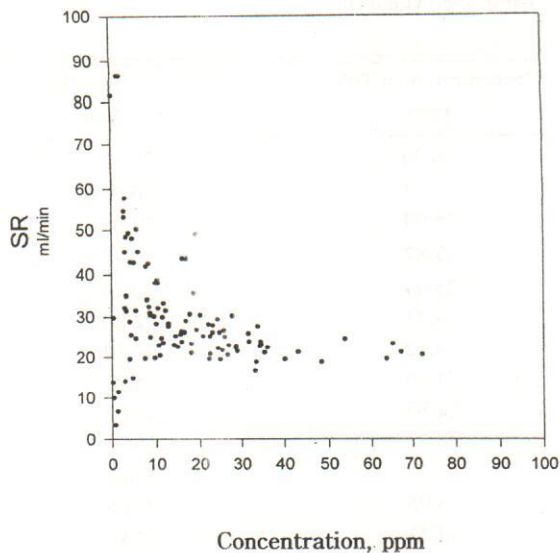


Fig. 1. Sampling rate of korean passive sampler for toluene by concentration.

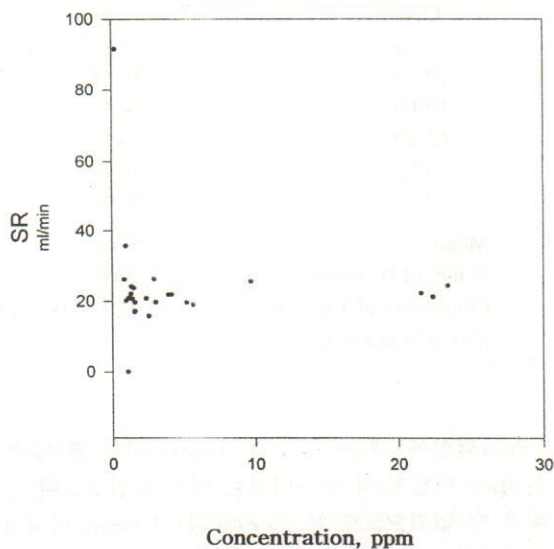


Fig. 2. Sampling rate of korean passive sampler for n-hexane by concentration.

트리클로로에틸렌에 대한 수동식 시료채취기의 SR 값은 5 ppm 미만의 저 농도에서는 매우 불안정하여 신뢰할 수 없었으므로 본 연구에서는 5 ppm 이상의 농도에서만 적용할 수 있었고 평균 SR값은 22.90 ml/분이었다 (표 3 및 그림 3 참조). 이 SR값을 적용하

Table 2. Sampling rate of korean passive sampler for n-hexane by concentration

Concentration of n-Hexane ppm	Sampling Rate(SR) ml/minute
1.13	20.87
1.28	22.03
1.30	24.14
1.37	20.64
1.47	23.72
1.54	16.91
1.56	19.63
1.56	17.10
2.32	20.72
2.50	15.73
2.85	26.32
2.97	19.68
3.82	21.81
4.07	21.82
5.12	19.59
5.59	18.98
9.71	25.61
21.65	22.26
22.46	21.17
23.48	24.45
Mean	21.16
Standard Deviation	2.83
Coefficient of Variation (No. of Sample, n=20)	0.13

여 트리클로로에틸렌 농도를 계산하여 NIOSH방법에 의한 성적과 비교하면 표 6과 같다. 두 가지 방법에 의하여 측정한 값간에는 95 % 신뢰수준에서 유의한 차이가 없었으나 상관계수는 다소 낮은 0.52였다.

노말핵산, 톨루엔, 트리클로로에틸렌에 관한 우리나라의 허용기준은 다음 표 7과 같다(노동부, 1998). 허용기준과 비교하여 보면 톨루엔은 10 ppm 이상에서는 안정하였으므로 허용기준의 1/10 이상 수준에서는 사용할 수 있고 핵산은 1 ppm 이상에서 안정하였으므로 1/50 이상의 농도에서 사용할 수 있어 위 두 물질에 관한 허용기준 초과여부를 평가하고자 할 때는 전혀 무리가 없다고 판단된다. 그러나 트리클로로에틸렌에 대하여는 5 ppm 이상에서 유의한 차이가 없으나 상관관계가 낮으므로 시료의 10 %정도는 활성탄관법과 동시에 시료를 채취하여 보정하는 것이 바람직하다.

Table 3. Sampling rate of korean passive sampler for trichloroethylene (TCE) by concentration

Concentration of Trichloroethylene ppm	Sampling Rate(SR) ml/minute
6.04	22.45
6.17	29.19
6.35	8.98
6.72	12.88
7.65	23.30
8.42	52.56
9.74	26.00
18.53	22.44
24.20	12.80
27.31	18.85
Mean	22.90
Standard Deviation	12.21
Coefficient of Variation (No. of Sample, n=10)	0.533 (53.3 %)

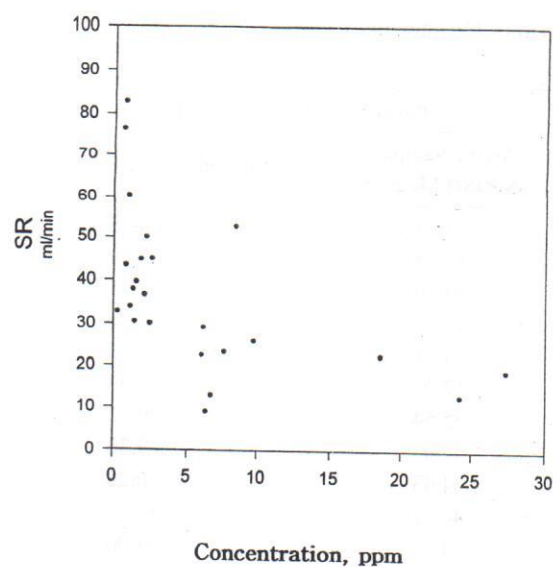


Fig. 3. Sampling rate of korean passive sampler for trichloroethylene by concentration.

Table 4. Comparison of toluene concentration by air sampling method

Concentration of Toluene, ppm	
Active Sampler (NIOSH Method)	Korean Passive Sampler
10.88	8.57
10.65	9.44
11.65	10.64
11.23	10.73
10.12	11.01
14.10	12.52
10.52	13.00
14.96	13.03
11.47	13.24
12.85	13.70
12.83	14.02
14.44	14.10
18.18	14.40
18.13	14.70
12.25	14.85
10.47	15.21
10.29	15.30
17.82	15.46
15.59	15.48
15.84	16.11
15.86	16.62
16.49	16.71

Table 4. (Continued)

Concentration of Toluene, ppm	
Active Sampler (NIOSH Method)	Korean Passive Sampler
22.36	16.87
22.58	18.18
24.97	18.73
16.85	18.85
19.33	19.96
20.86	20.37
24.40	20.94
17.84	21.06
26.73	21.22
25.45	21.35
33.33	21.41
22.54	21.98
23.11	23.35
20.18	23.64
26.99	23.96
22.13	24.05
29.02	24.06
33.57	24.42
28.64	24.72
24.73	24.99
23.21	25.00
26.00	25.14

Table 4. (Continued)

Concentration of Toluene, ppm	
Active Sampler (NIOSH Method)	Korean Passive Sampler
28.75	25.28
18.75	25.64
25.80	26.57
16.04	26.94
24.31	27.58
17.00	28.53
35.54	29.01
31.83	29.36
34.43	30.26
40.22	30.27
34.73	31.00
36.18	31.35
31.66	31.64
34.62	31.89
17.00	32.20
27.82	32.36
48.37	35.16
43.17	35.39
33.95	36.20
19.19	36.22
63.65	48.30
11.75	50.65
53.77	51.10
67.22	55.32
72.35	57.71
65.20.2	
59.12	

($r^2 = 0.84$)

수동식 시료채취기를 사용할 때는 그 시료채취율이 매우 중요하다. 위 실험결과에서 보듯이 시료채취율은 활성탄관법의 시료채취 펌프 역할을 하므로 시료채취율이 안정되고 되도록 값이 커야 가스크로마토그래피를 이용하여 분석시 단시간을 채취해도 검출한계를 낮출 수 있다.

표 1 ~ 표 3에서 보듯이 톨루엔, hexan, 트리클로로에틸렌의 농도에 따라 시료 포집율이 다르고 또한 동일 농도수준에서도 포집율의 변이가 심한 것은 대상사업장의 온도·습도, 기류의 영향, 측정시의 오차, 분석시의 오차 등이 관여하였을 것이나 이들 크기를 각각 정량하지 못하였다. 단, 측정오차

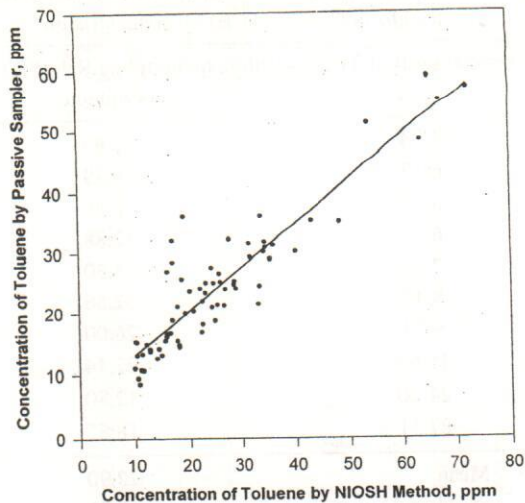


Fig. 4. Comparison of airborne toluene concentration between NIOSH method and passive sampling method($r^2 = 0.84$).

Table 5. Comparison of n-hexane concentration by air sampling method

Concentration of n-Hexane, ppm	
Active Sampler (NIOSH Method)	Korean Passive Sampler
1.28	1.33
1.30	1.49
1.31	1.27
1.37	1.33
1.47	1.66
1.54	1.22
1.56	1.46
1.56	1.27
2.32	2.25
2.50	1.83
2.85	3.52
2.97	2.79
3.82	3.93
4.07	4.19
5.12	4.77
5.59	4.99
9.71	11.77
21.65	22.78
22.46	22.48
23.48	27.09

($r^2 = 0.99$)

와 분석오차는 온도·습도, 기류에 의한 영향보다 작을 것으로 추정한다. 측정오차가 작은 이유는 활성탄관법과 동일하게 시료채취를 하여 결과를 비교하는 연구방법을 택하였기 때문에 활성탄관법에서 측정하는 오차와 수동식시료채취기로 측정하는 오차가 서로 상쇄되어 결과가 비교되기 때문이다. 분석오차가 낮은 이유는 본 연구실험실이 유기용제

분석에 있어서 국제적인 정도관리를 받아왔고 회수율검정, 검량선 작성에서 변이계수가 2%를 넘지 않았기 때문이다. 온도, 습도, 기류의 영향을 보정하지 못한 것은 대상 사업장이 10개소였고, 측정일자가 여러 날에 걸쳐 있어 각각으로 시료 수를 구분하였을 경우 시료수가 너무 적어져 통계처리가 불가능하였다.

표 8은 국산 수동식 시료채취기의 실험실에서의 시료채취율, 사업장에서 시료채취율 및 외국 제품의 시료채취율을 나타낸 것이다. 표 8에서 보듯이 국산 수동식 시료채취기의 시료채취율은 외국 제품의 중간 수준에 있다. 그러나 3M사 및 Gillian은 활성탄이 판상(wafer)이고 국산 및 SKC만이 입자상(granular)인데 이 둘을 비교하면 국산의 시료채취율이 훨씬 높음을 알 수 있다. 이런 시료채취율에는 활성탄의 크기, 체표면적, 활성화 정도, 수동식 시료채취기의 구조(configuration) 등 여러 인자가 관여하므로 이를 종합적으로 고려하여 국산 수동식 시료채취기의 시료채취율이 넓은 농도범위에서 안정하고 시료채취율 값이 높아 단시간에도 측정 가능하도록 하는 연구가 더 필요하다.

Table 6. Comparison of trichloroethylene by air sampling method

Concentration of Trichloroethylene, ppm	
Active Sampler (NIOSH Method)	Korean Passive Sampler
6.35	2.49
6.04	5.90
6.17	7.86
7.65	7.78
8.42	19.33
9.74	11.07
18.53	18.16
24.20	13.54
27.31	22.48

($r^2 = 0.52$)

Table 7. Korean exposure limit of tested materials

Organic Vapor	Korean Exposure Limit, ppm	
	Time Weighted Average (TWA)	Short Term Exposure Limit (STEL)
n-Hexane	50	
Toluene	100	150
Trichloroethylene	50	200

Table 8. Sampling rate of korean passive sampler and foreign samplers

Organic Vapor	Sampling Rate(SR), ml/minute				
	Korean Product Lab. Condition	Foreign Product Field Condition	3M Product	Gillian Product	SKC Product
n-Hexane	21.95 ~ 27.78*	21.16	32.0	28.3	14.3
Toluene	21.62 ~ 28.37*	29.54	31.4	34.7	14.5
Trichloroethylene	22.69 ~ 28.68*	22.90	31.1	32.6	14.9

* : SR varies with airborne concentration(백남원)

IV. 결 론

본 연구는 우리나라 산업장 근로자들이 가장 많이 노출되는 물질인 유기용제를 대상으로 하여 우리나라에서 최근에 개발된 수동식 시료 채취기를 현장에서 평가하였다. 시험물질은 알칸족 탄화수소인 노말헥산, 방향족 탄화수소인 톨루엔, 할로겐화 탄화수소인 트리클로로에틸렌이었다. 결과를 요약하면 다음과 같다.

유기용제 측정방법으로서 수동식 방법인 국산 수동식 시료채취기를 평가한 결과 유기용제 종류와 농도에 따라 시료채취능력에 차이가 있었다. 수동식 시료채취기로 톨루엔을 측정한 결과 톨루엔 농도 10 ppm 이상에서 적합하였고 노말헥산은 1 ppm 이상에서 적합하여 톨루엔 및 노말헥산은 각각 노동부 허용기준의 1/10 및 1/50 수준 이상에서는 국산 수동식 시료채취기가 잘 사용될 수 있다. 트리클로로에틸렌에 대하여는 시료채취율 (SR)이 불안정하여 변이계수가 53.3 %로서 부적절하였다. 이는 실험실 조건에서 세가지 물질에 대해 모두 적절하다고 한 것과 상충되는 것으로써 사업장에서의 여러 변수에 관한 조사가 더 필요함을 제시하고 있다.

REFERENCES

- 노동부 : 화학물질 및 물리적 인자의 노출기준(고시 제 97-65호). 노동부. 1998. 6-100
백남원, 박미진, 윤충식 : 공기중 유기용제 농도 측정에

있어서 수동식 시료채취기의 성능평가 및 한국산 수동식 시료채취기의 개발에 관한 연구 : 외국산 수동식 시료채취기의 성능평가. 한국산업위생학회지 1996; 6(1): 109-124.

- 백남원, 공상휘, 박정임, 이영환 : 공기중 유기용제 농도 측정에 있어서 수동식 시료채취기의 성능평가 및 한국산 수동식 시료채취기의 개발에 관한 연구 : 한국산 수동식 시료채취기의 개발. 한국산업위생학회지 1996; 6(1): 97-108.
Brown, RH, RP Harvey, CJ Purnell and KJ Saunders: A diffusive sampler evaluation protocol. Am Ind Hyg Assoc J 1984; 45(2): 67.
Feigley, CE and BM Lee: Determination of sampling rates of passive samplers for organic vapors based on estimated diffusion coefficients. Am Ind Hyg Assoc J 1987; 48(10): 873.
National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH): NIOSH Manual of Analytical Method. 4th Edition, DHHS (NIOSH) Publication No. 94-113, NIOSH, Cincinnati, Ohio, 1994.
Neter J, W Wasserman, MH Kutner: Applied linear statistical models, 3rd Ed., IRWIN Inc., USA, 1990; 8. 75-76.
Palmes, ED, RM Burton, K Ravishankar and JJ Solomon: A simple mathematical model for diffusion sampler operation. Am Ind Hyg Assoc J 1986; 47(7): 418.
Pristas, R: Passive badges for compliance monitoring internationally. Am Ind Hyg Assoc J 1994; 55: 841-844.
Spielman, CR, KD Blehm, RM Buchan and RN Hagar: An evaluation of benzene in the presence of gasoline by active and passive sampling methods. Apply Ind Hyg 1987; 2(2):66-70.