

# 확산형 포집기와 활성탄관을 이용한 조선업 도장공정에서 공기중 혼합 유기용제의 포집비교

장경순 · 노영만<sup>‡</sup> · 고상백<sup>1)</sup>

가톨릭대학교 산업의학센터, 산재의료원 순천병원 산업의학과<sup>1)</sup>

## Comparison of Sampling Performance of Passive Monitor and Charcoal Tubes for Airborne Organic Solvents from the Painting Process in Ship Building Industry

Kyoung Soon Chang · Youngman Roh<sup>‡</sup> · Sang Back Koh<sup>1)</sup>

Catholic Industrial Medical Center, The Catholic University of Korea, Seoul, Korea

Department of Occupational Medicine, Suncheon Hospital<sup>1)</sup>

This study was designed to compare sampling performance between a passive sampler(3M #3500) and charcoal tube for airborne organic solvents from the painting process of 3 ship building industries. All of 54 workers kept both devices in same side of their breathing zone simultaneously during the tasks of paint spray, painting assist work, and touch up. Two sampling methods were compared with paired t-test and examined the relationship between them by linear regression analysis.

The results were as follows:

1. There were no significant difference between two methods for xylene, 1-butanol and methylisobutylketone (MIBK), but for ethylbenzene and toluene, there was a significant difference between the passive sampler and charcoal tube sampling for organic solvents

2. There were no significant difference between two methods for 1-butanol and MIBK in each task, but for xylene, ethylbenzene and toluene there was a significant difference between them for the task of touch-up.

3. There were no significant difference between two methods for 1-butanol and MIBK in the low level airborne concentration below 1/16 TLV. But the airborne concentrations by passive sampler were higher than those by charcoal

tube for xylene, ethylbenzene and toluene.

4. The ratio of concentration of xylene, 1-butanol, toluene, ethylbenzene and MIBK measured by passive sampler over those measured by charcoal tube were 1.18, 0.95, 1.35, 1.77 and 1.30 respectively.

5. The percentage of concentration of passive samplers within 0.75 and 1.25 of charcoal tube value as a reference value of 1.0 were 57% in xylene, 83% in 1-butanol, 46% in toluene, 33% in ethylbenzene and 86% in MIBK respectively.

6. There was significant correlation between airborne concentrations by two methods for xylene, toluene, MIBK, 1-butanol and ethyl benzene.

In conclusion, there were significant difference between passive sampler and charcoal tube in the low level concentration for several organic solvents, especially, xylene, toluene and ethylbenzene. So it is suggested that more extensive study should be performed to identify and develop the effectiveness of passive sampling method in low level concentration for organic solvent.

**Key Words** : Passive sampler, charcoal tube, organic solvents, ship-building industry

\* 본 연구는 가톨릭대학교 산업보건대학원 해산장학금의 일부 지원을 받아 수행되었음

접수일 : 2002년 11월 22일, 승인일: 2002년 12월 23일

‡ 교신저자 : 노영만(서울특별시 영등포구 여의도동 62 가톨릭대학교 산업의학센터

Tel : 02-3779-1408, Fax : 02-782-6017, E-mail : ymroh@catholic.ac.kr

## I. 서 론

조선업은 용단, 용접, 도장, 단조, 전기 도금, 전기시설 설치 및 수리 등 매우 다양한 공정이 있으며, 작업활동은 옥내뿐만 아니라 옥외에서도 이루어지고 있으므로 노출 유해인자의 종류나 노출 양상이 매우 복잡하다. 조선업에서의 도장작업은 필수적인 공정으로 도장작업 근로자는 도장재료에 함유된 다양한 유해물질에 노출될 수 있다(Crally 등, 1989; Burgess, 1981). 조선업의 도장공정에서 주로 사용되는 도장재료는 페인트, 희석제, 경화제 등 크게 3개 종류가 있다. 특정 페인트 제품에는 제조시 충분한 용제가 첨가되므로 희석제를 첨가하지 않고 경화제만 첨가, 혼합하여 사용하는 경우가 있으나 이 두 재료에 희석제를 첨가하여 사용하는 경우가 일반적이다. 신용철과 이광용(1999)은 페인트와 희석제, 그리고 경화제에 주로 함유되어 있는 유기용제 성분은 크실렌이 주종을 이루나 톨루엔, 이소프로필알콜, 2-메톡시 프로판올, 2-메톡시 프로필아세테이트, 메틸이소부틸케톤 등도 함유되어 있고, 조혈기 기능 및 생식장애를 유발하는 2-메톡시 에탄올, 2-에톡시 에탄올, 2-에톡시 에틸아세테이트, 트리메틸벤젠 등도 일부 제품에 함유되어 있다고 하였다. 유기용제는 휘발성이 크기 때문에 공기중에 증기 상태로 존재하며 호흡기를 통해 체내로 흡수되며, 또한 지용성이 커서 피부와 접촉시 피부를 통해 몸 안으로 들어오게 된다. 몸으로 흡수된 후 여러 가지 대사경로를 거치는 과정에서 간, 신장, 중추신경계 등 여러 장기에 건강장해를 일으킬 수 있다(조규상, 1991). 공기중 유기용제 농도를 측정하는 방법으로서 국제적으로 가장 널리 이용되는 방법은 미국산업안전보건연구원(National Institute for Occupational Safety and Health, NIOSH)에서 제안한 ‘활성탄관법’이다(NIOSH, 1994). 이 방법은 정확도와 정밀도에 있어서 우수하나 시료채취용 펌프를 사용해야 하며, 펌프의 중량으로 인하여 근로자의 작업에 방해가 될 수 있고, 시료를 채취하는 동안 펌프의 작동상태 확인이 필요하

며 사용 전 후에 시료채취 유량을 보정해야 하는 등의 불편이 있다. 또한 활성탄관의 파과용량(breakthrough)은 시료를 채취하는 양, 습도, 온도 등에 따라서 변동될 수 있어 사용에 어려움이 있다(안규동 등, 1994; 백남원과 윤충식, 1998). 이에 반해 확산형 포집기는 펌프가 필요 없기 때문에 준비과정이 간단하고 시료채취기가 가볍고 편리하여 많은 작업자들이 불편함 없이 착용할 수 있는 장점이 있다(Harper와 Purnell, 1987). 그럼에도 불구하고 확산포집기는 단가가 높고 아직까지 해당물질에 대한 현장 측정성능 평가 및 검증에 대한 연구가 미흡하기 때문에 이용되지 못하고 있는 실정이다.

확산포집기에 대한 평가 연구는 대상물질에 대한 포집에서 확산포집기 자체가 갖고 있는 흡착물질의 양이나, 흡착부위의 면적(Brown 등, 1981), 반응시간과 확산속도 등에 관한 연구(Hearl과 Manning, 1980; Bartely 등, 1983)와 대상물질의 물리 화학적 성질에 따른 포집효율과 탈착 효율, 그리고 저장성과 아울러 포집시간과 농도에 따른 최소, 최대 포집범위와 여러 인자에 대한 영향정도 등에 관한 연구들(Evans와 Horstman, 1981; Feigly와 Chastain, 1982; Werner, 1985)이 진행되어 왔다(Happer와 Purnell, 1987). 우리나라의 경우 박미진 등(1994)이 노말핵산 외 2종의 혼합물질에 대한 탈착효율과 저장 안정성, 역확산, 8시간 포집과 기류와 상대습도에 관해 연구하였으며, 변상훈 등(1993)은 톨루엔 등의 유기용제에 대해 저장안정성, 역확산, 기류영향, 상대습도 등에 대한 연구를 수행하였다. 한진구 등(1995)은 확산포집기를 이용하여 온도와 상대습도를 달리 하였을 때 포집효율에 미치는 영향을 조사하였고, 변상훈 등(1996; 1997)은 활성탄섬유를 이용한 확산포집기의 유기용제 포집효율에 대해 조사하였으며, 국산 수동식 시료채취기의 개발 및 현장평가 등이 수행되었다(백남원 등, 1996a; 백남원 등, 1996b; 백남원과 윤충식, 1998). 그러나 확산포집기의 포집효율을 실제 산업 현장에서 비교한 연구는 드물며, 조선업을 대상으로 연구된 바는

전혀 없다.

본 연구에서는 조선업 도장부서에서 활성탄관과 확산형 시료 포집기를 동시에 작업자에게 부착하여 두 방법간의 시료포집능력의 차이를 알아보고 조선업 도장공정에서 공기중 유기용제의 포집시 활성탄관을 대신하여 확산형포집기의 사용이 적절한지 여부를 알아보고자 하였다.

## II. 연구방법

### 1. 연구 대상

조사대상은 3개 조선소의 도장부서에서 근무하는 근로자들 54명을 대상으로 시료를 포집했으며, 직무별로 구분하면 스프레이 도장작업에서 18개, 스프레이 보조 작업에서 12개, 터치업 작업에서 24개의 시료를 채취하였다.

### 2. 연구방법

#### 1) 공기중 유기용제 측정방법

확산형 포집기는 미국 3M사의 Organic Vapor Monitor #3500을 사용하였으며, 시료채취용 펌프는 SKC사의 Pocket Pump 210-1002를 사용하였다. 활성탄관을 유량을 분당 0.1 l/min로 보정한 시료채취용 펌프에 연결하여 작업자의 호흡기 위치에 부착하고, 그 옆에 확산형 시료포집기를 부착하였다. 확산포집기의 방향은 일정하게 정면을 향하도록 하였으며 작업상황에 따라 0.8-3시간동안 시료를 채취하였다. 시료채취시 작업장내 온도는 22-27℃ 범위이었으며, 습도는 55-60%, 기류속도는 0.2-0.7m/sec 이었다.

#### 2) 분석방법

시료는 NIOSH(1994)의 분석방법에 준하여 활성탄관은 앞, 뒤 2부분을 분리하여 각각의 것을 vial에 넣고 탈착제로서 이황화탄소(Junsei Chemical Co.) 1ml를 가하여 흔들어 준 후, 30분 동안 탈착하여 불꽃이온화 검출기가 부착된 가스크로마토그래프(HP-5890, USA)로 분석하였다.

Table 1. Analytical condition of GC-FID for organic solvents

Item	Analytical Condition		
Column	FID, Neutrabond-1(60m×0.53mm×2.0μm)		
Injector temp.	200℃		
Detector temp.	250℃		
Oven temp.	Initial temp (℃) 40	Rate (℃/min) 3	Final temp (℃) 150
Column flow	N <sub>2</sub> 6.52 ml/min		
auxiliary+column flow	N <sub>2</sub> 30.9 ml/min		
H <sub>2</sub> flow	30 ml/min		
Air flow	320 ml/min		
Split vent	115.4 ml/min		

Table 2. Number of detected organic solvents by passive sampler and charcoal sampling method

Solvents	(N=54)	
	Passive sampler	Charcoal tube
1-Butanol	15	25
2-Buthoxyethanol	0	3
Butylacetate	7	14
Chlorobenzene	0	2
Cyclohexane	0	1
Ethanol	6	11
Ethylacetate	4	4
Ethylbenzene	36	39
2-Ethyltoluene	0	6
3-Ethyltoluene	0	10
Isopropyl alcohol	4	12
1-Methoxy-2-propanol	2	2
Methyl isobutyl ketone	15	23
Methyl ethyl ketone	1	1
5-Methyl-2-hexanone	0	2
2-Methoxyethanol	2	3
Perchloroethylene	0	3
n-Pentane	6	0
Trimethylbenzene	18	24
Toluene	30	15
Xylene	47	47

확산형 포집기는 탈착제 2ml을 가하여 탈착시킨 후 활성탄관 분석과 동일한 조건에서 분석하였다. 분석에 사용된 시료포집율은 크실렌, 1-부탄올, 톨루엔, 에틸벤젠 및 MIBK에 대하여 각각 27.3, 34.3, 31.4, 27.3 및 30.3 ml/min이었다. 분석에 사용된 가스크로마토그래프의 조건은 표 1과 같다.

### 3. 통계자료분석

공기중 유기용제 농도는 정규성 검정을

한 후 대수변환하여 기하평균과 기하표준편차를 구하였다. 두 측정방법간의 농도를 비교하기 위해 paired t-test를 수행하였다. 단순선형회귀분석을 통해 두 측정방법간의 상관계수와 회귀식을 구하였다.

## III. 결 과

### 1. 두 측정방법간의 공기중 농도분포

1) 두 측정방법에 의해 검출된 유기용제

의 종류

표 2는 54개의 측정시료 중 각 측정방법에 의해 검출된 유기용제의 수를 나타낸다. 크실렌의 경우 두 가지 방법 모두에서 가장 많은 수가 검출되었다. 그 다음으로는 1-부탄올, 톨루엔, 에틸벤젠, MIBK 등이 두 가지 방법 모두에서 비교적 많이 검출되었다. 전체적으로 확산포집법에 의한 시료채취보다 활성탄관법에 의한 시료채취에서 많은 종류의 유기용제가 검출된 반면, 톨루엔의 경우는 확산포집법에 의한 시료채취에서 더 많은 수가 검출되었다.

### 2) 전체농도에서 두 측정방법간의 농도비교

표 3은 전체 54개의 시료중 동일 근로자에서 확산형포집기와 활성탄관 두 가지 방법으로부터 동시에 동일한 유기용제가 검출된 시료중 성분별로 짝지어진 시료수를 나타낸다. 크실렌과 MIBK의 경우 확산형포집기에서의 농도가 활성탄관에 의한 농도보다 다소 높게 나타났으나 통계적으로 유의하지 않았다. 1-부탄올은 활성탄관에서의 농도가 높았으나 유의한 차이는 없었다. 에틸벤젠과 톨루엔은 확산형포집기에서의 평균농도가 활성탄관에 비해 통계적으로 유의하게 높게 나타났다( $p<0.05$ ). 활성탄관의 측정치로 확산형 포집기의 측정치를 나누어 그 비의 평균을 비교하였을 때, 크실렌은 1.18배, 1-부탄올은 0.95배, 톨루엔은 1.35배, 에틸벤젠은 1.77배 그리고 MIBK는 1.30배로 나타났다.

### 3) 직무에 따른 검출농도의 차이 비교

표 4는 표 2에서 검출빈도가 높았던 크실렌, 1-부탄올, 톨루엔, 에틸벤젠 및 MIBK 등 5가지 유기용제가 동시에 검출된 경우 확산형포집기와 활성탄관에서의 농도를 각 직무별로 비교한 것이다. 스프레이 작업에서 크실렌이 검출된 것은 15개였으며, 두 방법간에 유의한 차이는 없었다. 측정치의 비는 1.34이었다. 1-부탄올은 3개가 검출되었으며 활성탄관에서의 농도가 다소 높게 나타났지만 통계적으로 유의하지 않았다 측정치의 비는 0.96

Table 3. Concentration range of the organic vapor between passive sampler and charcoal tube sampling by organic solvents  
unit : ppm

Variable	N	passive sampler(A)	Charcoal tube(B)	A/B
Xylene	46	0.53 ~ 34.65	0.29 ~ 33.19	1.18±0.69
1-Butanol	12	1.52 ~ 24.96	1.56 ~ 19.32	0.95±0.17
Toluene	15	0.53 ~ 32.50	0.62 ~ 32.33	1.35±0.56*
Ethylbenzene	36	0.39 ~ 31.68	0.19 ~ 25.61	1.77±1.66*
MIBK	14	0.15 ~ 13.38	0.63 ~ 12.34	1.30±0.79

\* : p<0.05

Table 4. Concentration range of the organic vapor between passive sampler and charcoal tube sampling by task  
unit : ppm

Task	Solvents	N	passive sampler(A)	Charcoal tube(B)	A/B
Spray	Xylene	15	1.82 ~ 79.61	0.36 ~ 77.53	1.34±1.16
	1-Butanol	3	1.52 ~ 24.96	2.52 ~ 19.32	0.96±0.35
	Toluene	5	1.77 ~ 4.48	0.62 ~ 3.69	1.78±0.76
	Ethylbenzene	10	0.67 ~ 15.68	0.19 ~ 13.90	1.65±1.31
	MIBK	4	0.63 ~ 6.50	0.15 ~ 6.86	1.79±1.57
Spray	Xylene	10	1.16 ~ 17.45	1.32 ~ 19.95	0.97±0.26
Assist	1-Butanol	1	6.49	6.96	0.93±0.00
	Toluene	3	0.53 ~ 5.54	0.85 ~ 5.81	0.94±0.30
	Ethylbenzene	8	0.42 ~ 6.17	0.22 ~ 5.59	1.89±1.31
	MIBK	3	4.73 ~ 13.38	4.54 ~ 12.34	1.10±0.07
Touch up	Xylene	21	0.53 ~ 34.65	0.29 ~ 34.16	1.16±0.25*
	1-Butanol	8	1.59 ~ 15.28	1.56 ~ 16.33	0.95±0.11
	Toluene	7	2.56 ~ 32.50	1.55 ~ 32.33	1.22±0.25*
	Ethylbenzene	18	0.39 ~ 31.68	0.24 ~ 25.61	1.78±2.02*
	MIBK	7	5.19 ~ 10.65	4.11 ~ 8.38	1.12±0.12

\*: p<0.05

이었다. 톨루엔은 5개가 검출되었으나 두 방법간에 유의한 차이는 없었으며 측정치의 비는 1.78이었다. 에틸벤젠은 10개가 검출되었고, 측정치의 비는 1.65이었다. MIBK는 4개가 검출되었고 측정치의 비는 1.79이었다.

스프레이 보조작업에서는 크실렌은 10개가 검출되었고, 톨루엔은 3개가 검출되었으며, 1-부탄올은 1개, 에틸벤젠은 8개가 검출되었다. MIBK는 8개가 검출되었고, 이들 방법간에 유의한 차이는 없었다. 측정치의 비는 각각 0.97, 0.93, 0.94, 1.89 및 1.10이었다.

붓도장 작업에서는 크실렌이 21개가 검출되었고, 톨루엔은 7개가 검출되었으며, 에틸벤젠은 18개가 검출되었으며, 이들 물질의 경우 확산형포집기에서의 평균농도가 활성탄관에 비해 유의하게 높게 나타났다(p<0.05), 측정치의 비는 각각

1.16, 1.22, 1.78이었다. 1-부탄올은 7개, MIBK는 8개가 각각 검출되었으나 두 방법에 의한 평균농도의 차이는 없었다. 측정치의 비는 0.95, 1.12이었다.

#### 4) 농도수준별 두 측정방법간의 농도비교

표 5는 확산형포집기와 활성탄관에서 크실렌, 1-부탄올, 톨루엔, 에틸벤젠 및 MIBK가 동시에 검출된 경우, 활성탄관에서 측정된 농도를 기준으로 하여 노출기준의 1/16 수준에서 1/2 TLV 수준까지의 농도로 구분하였을 때 확산형 포집기에서 측정된 각 물질의 농도를 비교한 것이다. 크실렌의 경우, 주로 노출기준의 1/8 수준 이하에서 측정되었으며, 대부분 두 방법간에 차이는 없었으나, 1/16 이하에서 확산형포집기에서의 평균농도가 활성탄관에 비해 유의하게 높게 나타났다(p<0.05). 이 때 측정치의 비는 1.54이었다.

1/8, 1/4 및 1/2 수준에서의 측정치의 비는 각각 0.93, 1.01 및 1.01이었다. 1-부탄올의 경우는 각 수준에서 두 방법간에 유의한 차이가 없었으며, 측정치의 비는 각각 0.88, 0.82, 0.97 및 1.02이었다. 톨루엔은 측정된 농도의 대부분이 노출기준의 1/16 수준 이하로 두 방법간에 통계적으로 유의한 차이가 있었으며(p<0.05), 측정치의 비는 1.43이었다. 에틸벤젠의 경우, 대부분 노출기준의 1/16 수준 이하에서 측정되었으며 두 방법간에 유의한 차이가 있었으며(p<0.05), 이 수준에서의 측정치의 비는 1.95이었다. MIBK의 경우는 각 수준에서 두 방법간에 유의한 차이는 없었다.

#### 5) 노출기준 농도수준에서 두 측정방법간의 측정치의 빈도수

표 6은 크실렌, 1-부탄올, 톨루엔, 에틸벤젠 및 MIBK가 측정된 시료를 노출기준

Table 5. Concentration range of the organic vapor between passive sampler and charcoal tube sampling by TLV-level

unit : ppm

Variable	Concentration	N	passive sampler(A)	charcoal tube(B)	A/B
Xylene	-0.063 TLV	22	0.53 ~ 5.13	0.29 ~ 6.16	1.54±1.03*
	0.063-0.125 TLV	12	6.34 ~ 9.82	6.46 ~ 9.89	0.93±0.26
	0.126-0.250 TLV	8	12.87 ~ 19.90	12.85 ~ 19.95	1.01±0.10
	0.260-0.500 TLV	4	26.95 ~ 34.65	26.73 ~ 33.19	1.05±0.05
1-Butanol	-0.063 TLV	3	1.52 ~ 1.84	1.56 ~ 2.52	0.88±0.29
	0.063-0.125 TLV	1	4.62	5.64	0.82±0.00
	0.126-0.250 TLV	3	6.26 ~ 12.55	6.69 ~ 12.18	0.97±0.06
	0.260-0.500 TLV	5	12.25 ~ 24.96	13.27 ~ 19.32	1.02±0.16
Toluene	-0.063 TLV	12	0.53 ~ 5.54	0.62 ~ 5.81	1.43±0.60*
	0.063-0.125 TLV	-	-	-	-
	0.126-0.250 TLV	2	16.96 ~ 19.71	16.21 ~ 19.77	1.02±0.03
	0.260-0.500 TLV	1	32.50	32.33	1.04±0.00
Ethylbenzene	-0.063 TLV	28	0.39 ~ 6.17	0.19 ~ 5.59	1.95±1.85*
	0.063-0.125 TLV	6	8.80 ~ 18.26	6.76 ~ 12.36	1.12±0.31
	0.126-0.250 TLV	1	15.64	13.87	1.13±0.00
	0.260-0.500 TLV	1	31.68	25.61	1.24±0.00
MIBK	-0.063 TLV	3	0.63 ~ 2.73	0.15 ~ 2.85	2.08±1.79
	0.063-0.125 TLV	5	4.73 ~ 5.67	4.11 ~ 6.07	1.13±0.12
	0.126-0.250 TLV	5	6.50 ~ 10.65	6.86 ~ 12.34	1.08±0.12
	0.260-0.500 TLV	1	13.38	12.34	1.08±0.00

\* : p&lt;0.05

의 1/2 이하에서 2배 이상으로 구분하였을 때, 활성탄관법의 측정농도를 기준으로 확산형포집기의 농도비가 0.75-1.25 ( $\pm 25\%$ ) 사이에 드는가를 알아보기 위해 측정 시료수의 빈도를 조사한 것이다. 크실렌의 경우 46개 시료중 26개(약 57%)가 허용범위에 드는 것으로 나타났다. 0.5 이하 혹은 1.5이상(활성탄 측정치의 50%미만 혹은 50% 초과)의 구간에서의 시료수는 8개로 약 17%이었다. 1-부탄올은 12개의 시료중 10개의 시료가 허용범위에 들었으며 0.5 이하 혹은 1.5이상의 구간에 드는 시료는 없었다. 톨루엔은 15개 시료중 7개의 시료(약 46%)가 허용범위내에 들었으며 1.5이상의 구간에 포함된 시료는 4개(약 27%)이었다. 에틸벤젠은 36개의 시료중 12개(약 33%)만이 허용범위내에 들었으며 12개(약 33%)의 시료가 1.5이상의 구간으로 허용범위를 벗어났다. MIBK는 14개 시료중 12개(약 86%)가 허용범위내에 들었으며 1개(7.14)의 시료가 1.5이상의 구간으로 벗어났다.

#### 6) 두 방법에 의해 측정된 공기중 농도의 상관계수 및 회귀식

표 7 및 그림 1-그림 5는 확산형포집법과 활성탄관법에 의해 측정된 측정치들에 대한 회귀식 및 상관계수를 나타낸다. 회귀식은 표준편차를 안정화시키기 위해 활성탄법과 확산형포집기로 측정된 공기중 농도를 로그로 변환하여 사용하였다(Brown 등, 1984).

크실렌의 경우 두 측정방법에 의한 공기중 농도의 두 변수간에 일치도를 나타내는 기울기 1과 y절편 0에 대하여 추정된 기울기와 y절편은 각각 0.86, 0.14이었고  $R^2$ 는 0.89로 높은 상관관계를 나타냈다. 1-부탄올은 추정된 기울기가 1.08, y절편이 -0.10이었으며,  $R^2$ 는 0.96으로 높았다. 톨루엔의 경우 추정된 기울기가 0.85, y절편이 0.18였고  $R^2$ 는 0.90으로 높은 상관관계를 나타냈다. 에틸벤젠은 추정된 기울기가 0.80, y절편이 0.19이었으며,  $R^2$ 는 0.76이었다. MIBK의 경우 추정된 기울기가 0.77 y절편이 0.23이었으며,  $R^2$ 는 0.95로 높은 상관관계를 나타냈다.

#### IV. 고 찰

확산포집기는 Palmes와 Gunnison(1973)이 여러 가지 크기의 구멍(orifice)을 통한 수증기와 이산화황( $\text{SO}_2$ )의 확산에 관해 연구한 이래 많은 연구자에 의해 연구되어 왔다. 이러한 확산포집기는 적용 가능성이 상당히 높은 것으로 평가되어 왔으며 일부 나라에서는 작업환경 측정분야에서 공식적으로 사용을 인정하고 있다(변상훈 등, 1997). 또한 지금까지 많은 연구들에서 확산포집기의 정확도와 정밀도에 대해 보고하였으며(Kem 등, 1998; Hori와 Tanaka, 1993; Kevin 등, 1993; Robert, 1991), Greg 등(2000)은 다섯가지의 확산포집기와 활성탄관을 대상으로 초기제품 구입비용, 유지비용, 인건비, 제품구입비용, 그 외에 능동포집법에 필요한 분석시간, 포집실패율, 준비시간 등의 여러 가지 요인들을 고려하여 각 포집기에 대한 연간 총비용 및 시료당 비용을 계산한 연구에서 확산포집기가 활성탄관에 비해 비용-효과가 더 높다고 보고하였다.

Table 6. Frequency of passive sampler/charcoal tube ratio by toluene TLV-level

Variable	TLV level	Passive sampler/charcoal tube ratio						Total
		-0.5	0.51-0.75	0.76-1.0	1.01-1.25	1.26-1.50	1.51-	
Xylene	-0.063	1(2.17)	4(8.70)	4(8.70)	4(8.70)	2(4.35)	7(15.22)	22
	0.063-0.125	-	-	5(10.87)	5(10.87)	2(4.35)	-	12
	0.125-0.250	-	-	2(4.35)	(13.04)	-	-	8
	0.250-0.500	-	-	-	-	4(8.70)	-	4
	Total	1(2.17)	4(8.70)	11(23.91)	15(32.61)	8(17.39)	7(15.22)	46(100)
1-Butanol	-0.063	-	1(8.33)	1(8.33)	1(8.33)	-	-	3
	0.063-0.125	-	-	1(8.33)	-	-	-	1
	0.125-0.250	-	-	2(16.66)	1(8.33)	-	-	3
	0.250-0.500	-	-	4(33.33)	-	1(8.33)	-	5
	Total	-	1(8.33)	8(66.66)	2(16.66)	1(8.33)	-	12(100)
Toluene	-0.063	-	1(6.66)	2(13.33)	4(26.66)	1(6.66)	4(26.66)	12
	0.063-0.125	-	-	-	-	-	-	-
	0.125-0.250	-	-	-	1(6.66)	1(6.66)	-	2
	0.250-0.500	-	-	-	-	1(6.66)	-	1
	Total	-	1(6.66)	2(13.33)	5(33.33)	3(20.00)	4(26.66)	15(100)
Ethyl benzene	-0.063	-	4(11.11)	3(8.33)	6(16.66)	5(13.89)	12(33.33)	30
	0.063-0.125	-	-	-	1(2.78)	3(8.33)	-	4
	0.125-0.250	-	-	-	1(2.78)	-	-	1
	0.250-0.500	-	-	-	1(2.78)	-	-	1
	Total	-	4(11.11)	3(8.33)	9(25.00)	8(22.22)	12(33.33)	36(100)
MIBK	-0.063	-	-	1(7.14)	1(7.14)	-	1(7.14)	3
	0.063-0.125	-	-	-	4(28.57)	1(7.14)	-	5
	0.125-0.250	-	-	1(7.14)	4(28.57)	-	-	5
	0.250-0.500	-	-	-	1(6.67)	-	-	1
	Total	-	-	2(14.29)	10(71.43)	1(7.14)	1(7.14)	14(100)

Table 7. Correlation and regression analysis comparing passive sampler vs charcoal tubeA

Variable	N	intercept	slope	r <sup>2</sup>
Xylene	46	0.14	0.86	0.89
1-Butanol	12	-0.10	1.08	0.96
Toluene	15	0.18	0.85	0.90
Ethylbenzene	36	0.19	0.80	0.76
MIBK	14	0.23	0.77	0.95

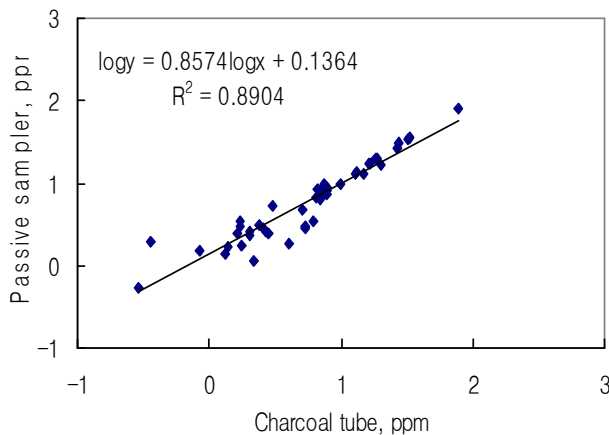
 A : Data were analyzed using the model  $\log y = b \log x + a$ 


Fig. 1. Relationship between charcoal tube and passive sampler method sampling results for xylene

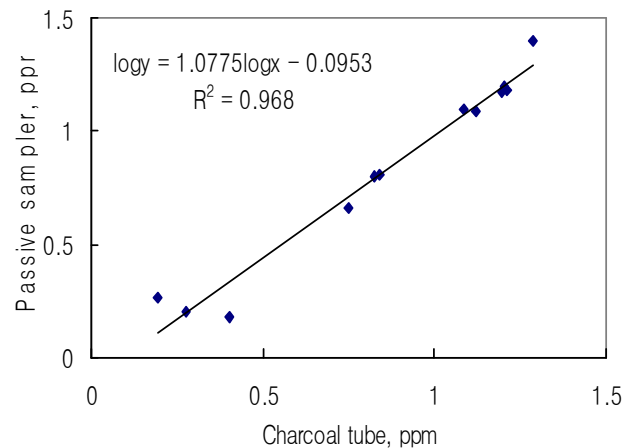


Fig. 2. Relationship between charcoal tube and passive sampler method sampling results for 1-butanol



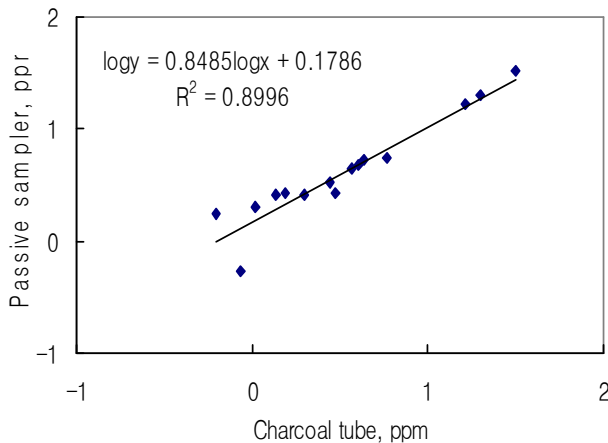


Fig. 3. Relationship between charcoal tube and passive sampler method sampling results for toluene

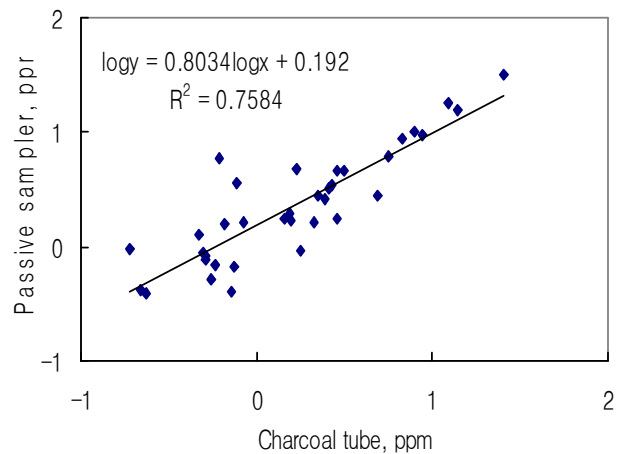


Fig. 4. Relationship between charcoal tube and passive sampler method sampling results for ethylbenzene

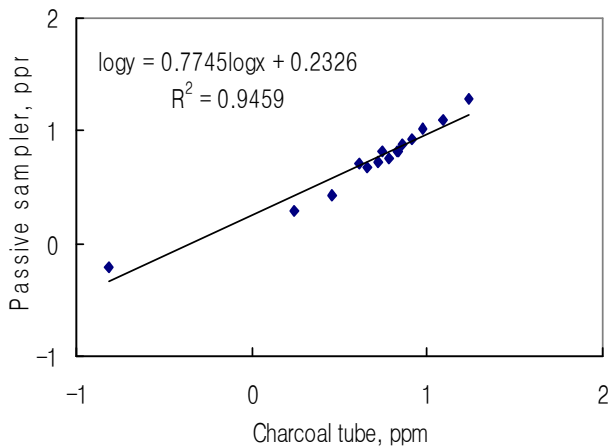


Fig. 5. Relationship between charcoal tube and passive sampler method sampling results for MIBK

본 연구에서는 조선업 도장부서에서 근무하는 근로자들을 대상으로 공기중 유기용제의 농도를 확산포집기와 활성탄관을 이용하여 동시에 측정하였다. 확산포집기로는 미국 3M의 #3500을 사용하였고 이에 대한 기준으로 미국 SKC사 charcoal tube를 사용하여 두 가지 방법으로 측정된 농도를 비교하였다.

확산포집기와 활성탄관에 동시에 검출된 물질에 대해 활성탄관에서 측정된 농도를 기준으로 두 방법에 의한 측정치의 비를 구한 결과 크실렌, 톨루엔, 에틸벤젠 및 MIBK는 확산형 포집기에서 높게 측정된 반면, 1-부탄올은 활성탄관에서 높게 측정되었다. 에틸벤젠과 톨루엔의 경우는

두 방법간에 유의한 차이가 있었다( $p < 0.05$ ). 박미진 등(1994)은 확산포집기 3종류와 활성탄관을 사용하여 시험용 chamber내에서 8시간 시료를 채취한 결과 활성탄관의 측정치를 100으로 하였을 때 확산포집기에서의 톨루엔 측정치는 활성탄관에 비해 14.46% 높게 측정되었다고 보고하였으며, 이외에 확산포집기는 헥산과 트리클로로에틸렌의 경우 13-36%, 4-30% 높게 측정되었다고 보고하였다. John 등(1981)은 타이어 제조공장에서 확산포집기와 활성탄관을 사용하여 22종의 유기용제를 측정, 분석한 결과 n-Heptane을 제외한 모든 물질에서 확산포집기의 농도가 높게 나타났고 톨루엔, n-Octane

및 Mehtylcyclohexane의 경우는 두 방법간에 유의한 차이가 있었다고 보고하였다.

본 연구에서는 확산포집기에서의 농도가 활성탄관에 비해 높게 나타나 위의 연구들과 유사한 결과를 보였으나 페인트 공장에서 확산포집기와 활성탄관을 이용하여 9종의 유기용제를 측정, 분석한 연구에서 MIBK, MEK, ethyl acetate 및 n-butyl acetate는 확산포집기에서의 농도가 과소평가된 반면 toluene, ethylbenzene, xylene은 과대평가됐다고 보고한 Delcourt와 Sandino(2001)의 결과와는 상이한 결과를 보였다.

확산포집기와 활성탄관에 동시에 검출된 물질에 대해 활성탄관에서 측정된 농도를 기준으로 노출기준의 1/16에서 TLV 수준으로 구분하여 비교해 본 결과, 크실렌의 경우 1/16이하 수준에서 두 방법에 의한 측정치의 비는 1.54로 확산형 포집기에서의 농도가 활성탄관보다 유의하게 높게 나타났다( $p < 0.05$ ). 톨루엔의 경우는 대부분이 노출기준의 1/16이하 수준에서 측정되었으며, 측정치의 비는 1.43으로 두 방법간에 통계적으로 유의한 차이가 있었다( $p < 0.05$ ). 또한 에틸벤젠의 경우도 1/16이하 수준에서 측정치의 비가 1.95이었으며, 두 방법간에 유의한 차이가 있었다( $p < 0.05$ ). 1-부탄올 및 MIBK의 경우는 각 수준에서 두 방법간에 큰 차이를 보이지

않았다.

안규동 등(1992)은 유기용제 작업장의 톨루엔만을 장시간 시료채취한 결과 10 ppm 미만의 농도에서는 확산포집기가 높게 측정되며 농도가 높아지면서 활성탄관의 측정치가 높아졌다고 보고하였다. 또한 안규동 등(1994)은 복합유기용제가 사용되는 사업장을 대상으로 확산포집기와 활성탄관을 비교한 결과 톨루엔, 크실렌의 경우 확산포집기에서의 농도가 저농도에서 허용농도까지는 전반적으로 높았으나 통계적 유의성은 없었다고 보고하였다. 조숙자와 백남원(1997)이 국산확산포집기와 활성탄관을 비교한 연구에서 톨루엔의 경우 0.5TLV 이하에서는 확산포집기에서의 농도가 활성탄관에서의 농도보다 높았으나 농도가 높아질수록 활성탄관에서의 농도가 높았다고 보고하였다. 안규동 등(1994)은 또한 MEK의 경우 거의 모든 시료에서 확산포집기의 시료가 활성탄관에서의 농도보다 훨씬 높은 농도를 나타내나, 공기중 농도가 높아짐에 따라 그 차는 감소하며, 시클로헥사논의 경우 저농도에서는 확산포집기의 시료에서 포집효율이 높으나 공기중 농도가 높아짐에 따라 활성탄관의 포집효율이 높아지는 것으로 나타났다고 보고하였다. 이는 본 연구와 유사한 결과를 보였으나 Anders 등(1991)의 확산포집기로 벤젠과 1,2-Dichloroethane을 측정했을 때 저농도 수준(5 ppm)에서는 확산포집기의 농도 결과가 활성탄관에 비해 떨어지나 중간농도 수준에서는 거의 같고 고농도 갈수록 활성탄관과 거의 동일해지는 경향을 보였다는 연구결과와 Gonzalez 등(1986)의 확산포집기에서 낮은 결과를 나타내는 것은 확산포집기의 경우 저농도 또는 단시간 폭로시 미량이 검출되므로 오차가 일어나기 쉽기 때문이라고 한 것과는 상이한 결과를 보였다. 한편 Robert(1991)는 벤젠을 3M #3500과 charcoal tube를 이용하여 단시간과 장시간 동안 포집한 결과에서, 장시간 동안 포집한 경우에서 확산포집기와 활성탄관 모두 챔버내의 기지농도보다 낮게 측정되었으며 확산포집기의 경우에는 더 낮은 변이를 보였지만 단시간 포집한

경우에는 활성탄관에 비해 더 큰 평균변이를 보였으며 활성탄관에 비해 정밀도가 더 낮다고 보고하였다. 본 연구의 경우 측정된 농도의 대부분이 노출기준의 1/8이하 수준이었으며, 확산형 포집기에서의 농도가 활성탄관에서의 농도보다 높은 경향을 나타냈다. 이는 위의 연구결과들과 어느 정도 일치하는 경향을 보이니 대부분의 농도가 노출기준의 1/8수준 이하에서 측정되었기 때문에 농도의 증가에 따른 두 방법간의 차이감소를 알 수는 없었다. 또한 에틸벤젠과 톨루엔의 경우 측정된 시료중 대부분이 허용농도의 1/8수준에서 측정되었기 때문에 이러한 저농도에서의 결과가 전체 평균농도에 영향을 미쳤을 것으로 생각된다.

한편, 변상훈 등(1996)은 활성탄섬유를 이용한 확산포집기의 공기중 유기용제의 포집효율에 관한 연구에서 톨루엔, MIBK, PCB에 대한 활성탄 농도를 기준으로 했을 때, 노출초기에는 확산포집기에 의한 농도가 활성탄관에 비해 높게 나타났다으나 시간이 경과하면서 활성탄관법으로 측정된 농도에 접근하였다고 보고하였다. Cassinelli 등(1985)은 이산화황(SO<sub>2</sub>)에 대해 입상활성탄을 이용한 기존의 상용화된 5종의 확산포집기로 포집하였을 때, 초기반응은 기준방법으로 측정한 실제농도에 비해 2-2.5배 더 높았다고 보고하였으며, 백남원 등(1996)은 입상활성탄을 이용한 확산포집기를 이용하여 n-Hexane 등을 포집했을 때 n-Hexane의 경우 노출초기에 시료 포집율이 높게 나타난 것으로 보고하였다. 본 연구에서는 활성탄관법에 비해 확산포집기법에서의 농도가 높게 나타났는데, 그 이유는 측정시간이 상대적으로 짧았던 시료들의 농도가 전체 평균농도에 영향을 미쳤기 때문인 것으로 판단된다.

본 연구에서 확산형 포집기와 활성탄관에서의 측정치 비가 미국 NIOSH에서 허용하는  $\pm 25\%$  수준에 포함되는 시료에 대한 빈도수를 구했을 때, 크실렌의 경우 26개 시료, 57%이었으며, 1-부탄올은 10개(83%)의 시료가 허용범위내에 들었다. 톨루엔은 15개의 시료중 7개의 시료(46%)가

허용범위내에 들었으며, 에틸벤젠의 경우는 전체 36개의 시료중 허용범위내에 드는 것은 12개(33%)에 불과하였다. MIBK는 14개의 시료중 12개(86%)가 허용범위내에 들었다. 이는 안규동 등(1994)이 톨루엔의 경우 전체 165개의 시료중 확산형 포집기와 활성탄관에서의 측정치 비가 미국 NIOSH에서 권장하는  $\pm 25\%$  수준에 포함되는 시료는 94개, 57%정도였으며 크실렌은 27개 시료중 20개, 73% 정도가 허용범위에 속한다고 보고한 연구결과와 어느 정도 유사한 결과를 보였다. 박미진 등(1994)이 활성탄관과 3종류의 확산형 포집기의 시료채취 및 분석에 대한 포괄적 정확도가 핵산의 경우  $\pm 13.48-43.67\%$ , 트리클로로에틸렌은  $\pm 9.06-16.26\%$ , 톨루엔  $\pm 9.59-19.71\%$ 의 오차가 발생했었다고 보고하였다. 또한 변상훈과 박승현 등(1993)도 두 가지 확산형 포집기를 활성탄관의 측정치와 비교한 결과 포괄적 정확도가 약  $\pm 14\%$ 에서  $\pm 19\%$ 로 95%신뢰수준에서  $\pm 25\%$  수준 이내로 보고하였다. 이러한 결과는 작업장 공기중 혼합유기용제의 측정시 실험적연구와는 달리 측정치의 차를 발생시킬 수 있는 요인이 존재하기 때문인 것으로 생각된다.

본 연구의 제한점으로는 시료채취수가 적어 전체 도장부서 근로자들의 상황을 대표하는데 무리가 있었으며, 대부분의 측정농도가 허용농도보다 낮은 수준에서 측정되었기 때문에 고농도시 두 방법간의 비교를 할 수 없었다. 또한 측정시간이 상대적으로 짧아 전 작업시간동안의 노출에 대한 비교를 할 수 없었다는 점이다.

현재까지 작업장 공기중 혼합유기용제를 확산포집기와 활성탄관법에 의한 시료채취를 하여 그 농도를 비교한 연구는 많이 부족한 실정이다. 본 연구에서의 결과는 조선업 도장작업에 대한 공기중 유기용제 포집시 어느 정도 확산형의 시료포집을 추천할 만하지만 혼합 유기용제를 사용하는 작업장을 대상으로 확산형포집기를 사용할 경우는 여러 가지 변수들에 의한 측정치의 차가 발생하는 요인을 확인하는 것이 필요하다. 따라서 확산형 포집기의 사용 확대를 위해서는 공기중의



여러 가지 혼합 화학물질에 대한 측정을 비교하여 그 효용성을 확인하는 연구가 계속적으로 이루어져야 할 것이며, 특히 저농도 수준에서 두 방법의 효용성에 대한 연구가 필요할 것이다.

## V. 맺음말

본 연구는 일부 조선소의 도장부서에서 근무하는 근로자 54명을 대상으로 확산포집법과 활성탄관법을 이용하여 공기중 유기용제를 측정 후 두 방법에 의한 측정 농도를 비교하였으며 그 결과는 다음과 같다.

1. 확산포집기와 활성탄관에 동시에 검출된 물질에 대해 활성탄관에서 측정된 농도를 기준으로 두 방법의 평균농도를 비교했을 때, 에틸벤젠과 톨루엔의 경우 두 방법간에 유의한 차이가 있었다( $p<0.05$ ).

2. 크실렌, 1-부탄올, 톨루엔, MIBK 등 대부분의 유기용제는 각 직무에 있어서 두 방법간에 유의한 차이가 없었으나 크실렌, 톨루엔, 에틸벤젠의 경우 붓도장 작업에서 두 가지 방법간에 유의한 차이가 있었다( $p<0.05$ ).

3. 확산형포집기와 활성탄관 두 가지 방법으로부터 동시에 동일한 유기용제가 검출된 시료의 평균농도를 노출기준의 1/16부터 1/2 TLV수준에서 비교한 결과, 1-부탄올, MIBK의 경우 각 농도수준에서 차이가 없었으나 크실렌, 톨루엔 및 에틸벤젠은 1/16수준 이하에서 확산형포집기에서의 평균농도가 활성탄관보다 유의하게 높게 나타났다( $p<0.05$ ).

4. 활성탄관의 측정치를 기준으로 하여 확산형 포집기의 측정치를 나눈 측정치의 비는 크실렌 1.18, 1-부탄올 0.95, 톨루엔 1.35, 에틸벤젠 1.77 및 MIBK 1.30이었다.

5. 확산형 포집기와 활성탄관에 의한 측정치의 비에서 0.75-1.25 범위( $\pm 25\%$ )내에 드는 것은 크실렌 57%, 1-부탄올 83%, 톨루엔 46%, MIBK는 86%였으며, 에틸벤젠의 경우는 33%로 낮았다.

6. 두 방법에 의한 각각의 유기용제의 농도는 비교적 높은 상관관계를 보였다.

본 연구에서는 공기중 유기용제 측정에 대한 확산포집기와 활성탄관에 의한 평균 농도를 비교하였다. 대부분 두 방법간에 차이가 없었으나 크실렌, 톨루엔과 에틸벤젠의 경우 저농도 수준(0.125 TLV이하)에서 유의한 차이가 있었다( $p<0.05$ ). 따라서 공기중 유기용제 포집시 확산형포집기의 사용을 권장할 만 하나 향후 저농도 유기용제 포집에 있어서 시료포집 성능향상 및 비교에 관한 연구가 좀더 수행되어야 할 것이다.

## REFERENCES

박미진, 윤충식, 백남원. 확산포집기를 이용한 공기중 유기용제 포집에 관한 연구. 한국산업위생학회지 1994;4(2): 208-223

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 1996;6(1): 97-108

백남원, 박미진, 윤충식. 공기중 유기용제 농도 측정에 있어서 수동식 시료채취기의 성능평가 및 한국산 수동식 시료채취기의 개발에 관한 연구 제 1부 : 외국산 수동식 시료채취기의 성능 평가. 1996;6(1):109-124

백남원, 윤충식. 유기용제 측정을 위한 국산 수동식 시료채취기의 현장평가. 한국산업위생학회지 1998;8(1):124-132

변상훈, 박승현, 오세민. 확산포집기를 이용한 공기중 유기용제 분석에 관한 연구. 한국산업안전공단 산업보건연구원 연구자료 93-7-11, 1993

변상훈, 박천재, 오세민, 이창하. 활성탄 섬유풀을 이용한 확산포집기의 공기 중 유기용제 포집효율에 관한 연구. 한국산업위생학회지 1996;6(2):187-201

변상훈, 오세민, 이창하. 공기중 유기용제

측정을 위한 활성탄 섬유 확산포집기와 3M 확산포집기의 시료포집효율에 대한 연구. 한국산업위생학회지 1997; 7(1):21-31

신용철, 이광용. 조선업 도장 작업시 취급하는 도료중 유해물질 성분에 관한 연구. 한국산업위생학회지 1999;9(1):156-172

안규동, 연유용, 이병국. 확산형 포집기와 활성탄관을 이용한 공기중 혼합 유기용제 측정에 관한 연구. 한국산업위생학회지 1994;4(2):127-136

안규동, 연유용, 이병국. 활성탄관과 확산형 포집기를 이용한 공기중 톨루엔 농도의 비교. 대한산업보건협회(산업보건연구논문집(1991)), 1992;146-153

조규상. 산업보건학. 수문사, 1991

조숙자, 백남원. 공기중 유기용제 농도 측정에 있어서 국산 확산포집기와 활성탄관의 비교연구. 한국산업위생학회지 1997;7(1):33-48

한진구, 노영만, 김현옥. 확산포집기로 공기중 혼합유기용제 포집시 온도와 상대습도가 포집효율에 미치는 영향. 한국산업위생학회지 1995;5(2):200-211

Anders LW, Hulins HE. Comparison of diffusional organic vapor monitors with charcoal tubes for sampling laboratory challenges to contaminant mixtures. Occupational health & safety products division. 3M company. 1991

Bartely DW, Doemeny LJ and Taylor DG. Diffusive monitoring of fluctuating concentrations. Am Ind Hyg Assoc J 1983;44:241-247

Brown R.H, Charlton J and Saunders KJ. The development of an improved diffusive sampler. Am Ind Hyg Assoc J 1981;42:104-111

Brown RH, Harvey RP, Purnell CJ and Saunders KJ. A diffusion sampler evaluation protocol. Am Ind Hyg Assoc J 1985;45(2):67-75

Burgess, WA. Recognition of health hazards in industry. A review of materials and process. John wiley and sons, Inc., New

- york, 1981
- Cassinelli ME, Hull RD and Cuendet PA. Performance of sulfur dioxide passive monitor. Am Ind Hyg Assoc J 1985; 46(10):599-608
- Crally LV, Woolrich PF, Mutchler JE, Caplan KJ. In-plant practices for job related Health Hazards control. John wiley and sons, New york, 1989. p. 457-475
- Evans PR and Horstman SW. Desorption efficiency determination for styrene using charcoal tubes and passive monitor. Am Ind Hyg Assoc J 1981; 42:471-475
- Fiegley CE and Chastain JB. An experimental comparison of three diffusion samplers exposed to concentration profiles of organic vapors. Am Ind Hyg Assoc J 1981;43:227-234
- Gonzalez J, Levine SP. The development and evaluation of a thermally-desorbable miniature passive dosimeter for the monitoring of organic vapors. Am Ind Hyg Assoc J 1986;47(6):339-344
- Greg LN, Rolf MH, Mark WS. Evaluation of the cost-effectiveness of various passive monitors and active monitors for industrial hygiene sampling. Am Ind Hyg Assoc J 2000;61:64-68.
- Hori Hajime, Tanaka Isamu. Responce characteristics of the diffusive sampler at fluctuating vapor concentrations. Am Ind Hyg Assoc J 1993; 54(3): 95-101.
- Harper M and Purnell CJ. Diffusive sampling-A review. Am Ind Hyg Assoc J 1987;48(3):214-218
- Hearl FJ and Manning MP. Transient response of diffusion dosimeters. Am Ind Hyg Assoc J 1985;41:778-783
- Delcourt J, Sandino JP. Performance assessment of a passive sampler in industrial atmosphere. Int Arch Occup Environ Health 2001;74:49-54
- John LS, Hickey PE and Carolyn CB. Field comparison of charcoal tubes and passive vapor monitors with mixed organic vapors. Am Ind Hyg Assoc J 1981;42(2):264-267
- Kem AC, Mark AP, Steven PL. Field validation of passive monitors for the determination of employee exposures to methylene chloride in pharmaceutical production facilities. Am Ind Hyg Assoc J 1998;59(6):353-358
- Kevin Cummins, Burroughs GE, and Julie Tremblay. A field comparison of methods for monitoring ethylene oxide concentration. Appl. Occup. Environ. Hyg 1993;8(5):463-471
- 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
- Palmes ED, Gunnison AF. Personnel monitoring devices for gas contaminants. Am Ind Hyg Assoc J 1973;34(1):78-82
- Robert Pristas. Benzene in air-organic vapor monitor versus charcoal tube. Am Ind Hyg Assoc J 1991;52(7):297-304
- Werner MD. The effects of relative humidity on the vapor phase adsorption of trichloroethylene by activated charcoal. Am Ind Hyg Assoc J 1981;46:585-590