

석유 및 석탄화학의 대보수작업중 벤젠노출 특성 비교

정은교^{1*} · 유계목¹ · 신정아¹ · 권지운¹ · 박현희¹ · 정광재¹ · 이인섭¹
강성규¹ · 류향우¹ · 김영선¹ · 이병규² · 장재길³ · 김원⁴ · 김정만⁵

¹한국산업안전보건공단 산업안전보건연구원, ²한국산업안전보건공단 부산지역본부,
³한국산업안전보건공단 산업안전보건교육원, ⁴원진노동환경건강연구소, ⁵동아대학교 의과대학

A Comparison on the Characteristics of Benzene Exposure between the Coal chemical and Petrochemical refining method during Turnaround

Eun-Kyo Chung^{1*} · Jung-Ah Shin¹ · Jiwoon Kwon¹ · Hyun-Hee Park¹ · Kwang Jae Chung¹ · Jong-Han Lee¹ · In Seop Lee¹
Seong-Kyu Kang¹ · Hyang-Woo Ryu¹ · Young Sun Kim¹ · Byung Kyu Lee² · Jae-Kil Jang³ · Won Kim⁴ · Jung Man Kim⁵

¹Occupational Safety and Health Research Institute, ²Busan regional hdqrs, ³Industrial Safety Training Institute, KOSHA,
⁴Wonjin Institute for Occupational and Environmental Health, ⁵Dong-A University

This study was conducted to investigate the benzene exposure levels in coal chemical and petrochemical refining industries during BTX turnaround (TA) processes where benzene was being produced.

Three companies producing benzene were selected, one coal chemical and two petrochemical industries. TA processes were classified into three stages: shut down, maintenance, and start up. Data was analyzed by classifying the refining method into 2 groups (Petrochemistry, Coal chemistry) for 823 workers.

Comparing the data from petrochemical industries with data from a coal chemical refining industry, while benzene concentration levels of long-term samples during TA were not statistically different ($p > 0.05$), those levels of short-term samples were significantly different ($p < 0.001$). About 4.79 % of data in petrochemical industries exceed the occupational exposure limits (OELs) of benzene, 1 ppm. In a coal refining

methods, about 15.7% exceeded the benzene OELs. The benzene concentrations in maintenance and start up stage of TA for petrochemical refineries were higher than those in a coal chemical refinery ($p < 0.01$).

These findings suggest that the coal chemical refining site requires more stringent work practice controls compare to petrochemical refining sites during TA processes. Personal protective equipments including organic respirators should be used by TA workers to protect them from benzene over-exposure.

Key Words: Benzene, Turnaround, Petrochemical refining method, coal chemical refining method, 8hr-TWA, STEL.

접수일: 2010년 4월 29일, 채택일: 2010년 7월 2일

✉ 교신저자: 정은교(인천광역시 부평구 구산동 34-6 한국산업안전보건공단 산업안전보건연구원 직업환경연구실,
Tel: 032-510-0803, Fax: 032-518-0864, E-mail: jungkek@kosha.net)

I. 서론

석유 및 석탄화학공장의 작업공정은 원료에서 제품까지 거의 모든 스트림(Stream) 속에 다양한 화학물질 등이 들어 있으며, 이들 화학물질은 작게는 단순 자극에서부터 크게는 신경계 및 혈액계통에 발암을 일으킬수 있는 유해성을 갖고 있어 작업자는 항상 노출의 위험성을 갖고 있다. 석유화학공업은 납사(Naphtha)를 원료로 다종 다품의 화학제품을 제조·사용하고 있고 특히, 많은 화학물질을 취급하고 있다. 또한 여러 종류의 화학물질을 원료·중간제·첨가제·용제 및 제품의 형태로 취급 및 저장하고 있으며 이들 물질의 보유량이 많고 시스템이 복잡하다. 반면에, 우리나라의 석유화학공업의 발전과 더불어 방향족화합물의 공급은 보다 값싼 석유에 의존하게 되어 석탄화학공업은 침체된 상태이다. 이것은 석탄을 고온에서 건류하여 얻는 가스·가스액·타르 및 코크스 중에서 타르를 원료로 하여 발전한 공업이다. 즉 석탄을 코크스로(cokes oven)에 넣은 후, 공기가 차단된 상태에서 1,000~1,200℃의 고온 하에서 가열하게 되면, 석탄 내에 존재하는 유기화합물들은 코크스로 상부로 유출되고 단단한 카본 덩어리만 남게 되는데 이것이 코크스이다. 한편 코크스로 상부로 유출된 유기화합물을 콜타르라고 부르며 석탄화학 공업의 원료로 사용된다. 콜타르는 주로 방향족으로 구성된 유기화합물들의 혼합물로서, 화성공정에서 가연휘발성가스(COG: Coke Oven Gas)를 정제해 타르(TAR), 조경유(粗輕油), 유황, 유안 등의 부산물을 생산한다. 이와같이 석탄화학방법에 의해 조경유를 원료로 벤젠을 생산하는 업체는 국내에 1개소 뿐이며 나머지는 석유화학에 의해 벤젠을 제조하는 사업장이다. 일반적으로, 원유의 납사는 벤젠고리를 가진 탄화수소(C₆) 함유량이 약 15% 이하이지만, 조경유는 벤젠이 70%이상 함유한 정류하기 이전 단계의 경유를 말한다(고동희 등, 2010). 벤젠은 무색의 가연성 액체로서 방향족 탄화수소류의 전형적인 냄새를 내는 비극성 물질이다. 대부분의 벤젠은 다양한 유기화학물질들의 원료로서 화학공장 등에서 사용되고 있다(ACGIH, 2007). 벤젠은 수 많은 산업역학 연구에서 발암성이 확인된 잘 알려진 인체 발암물질로서, 설비 일부분만 정비하는 간헐적인 단시간 작업이라도 고농도에 노출될 수 있어 관리가 필요하다(Harris, R.L. et al., 1994).

석유화학공장은 대략 4년에 한번씩 대보수작업(Turnaround, 이하 TA)이 수행되지만 크게 보면 대형 석유화학사업장에는 여러 단위공장들이 있어 매년 대보수작업이 실시된다고 볼 수 있다. 대보수작업은 일정 기간동안 공장가동이 정지되고 공정 내 설비들이 개방되기 때문에 평상시 작업환경에 비해 보다 열악하고 유기용제를 비롯한 여러 유해인자에 노출될 위험성이 크다. 대부분 석유화학 및 석탄화학

공장에서 대보수기간중에는 4조 3교대의 형태로 작업이 이루어진다. 국내외 연구결과를 보면, 대보수작업에 참여하는 근로자는 배수 작업(Drain), 뚜껑 열기(Manhole open), 세척 작업(Cleaning), 블라인드 작업(Blind in or out) 등 다양한 작업을 담당하므로 벤젠에 노출될 수 있고 누출이 일어나는 경우에는 고농도의 벤젠에 노출될 수 있다고 보고하였으며(최상준, 2003; M. Molyneux et al., 2000), 단시간 노출농도는 그 산술평균이 48.0 ppm로 높았다고 보고하였다(Capleton AC, 2005). 이와같이 대보수작업을 대상으로 한 연구는 드물지만 전부 석유화학사업장이고 석탄화학사업장을 대상으로 한 노출평가 연구는 전무하다.

본 연구의 목적은 납사를 원료로 벤젠을 제조하는 석유화학방법과 조경유를 원료로 사용하는 석탄화학방법간의 대보수작업중 벤젠농도 수준 및 차이를 평가하여 작업환경관리방안이 다르게 적용될 필요성을 제시하고자 한다.

II. 연구대상 및 방법

1. 연구대상

○○산단에서 납사를 사용하여 벤젠을 제조하는 사업장 2개소와 조경유를 사용하여 벤젠을 제조하는 사업장 1개소를 선정하였다. 선정된 사업장의 BTX공정에서 대보수작업에 참여하고 있는 플랜트 근로자 823명을 대상으로 작업환경중 벤젠농도 수준을 파악하였다.

2. 연구방법

대상 근로자에 대한 개인시료 채취와 더불어 공정내에서 배출되는 벤젠의 노출을 평가하기 위해 지역시료를 채취하였고 대보수기간중 고농도 노출이 예상되는 맨홀 오픈작업 등에 대해서는 해당 작업시간동안 단시간 노출농도 측정을 병행하였다. 또한 작업일정별로 차이가 있는지를 보기 위해 3단계로 나누어, 즉 용기 내부 정비를 위해 비워내는 Shut down 단계, 그리고 Maintenance 단계와 재가동을 위한 Start up 단계로 구분하여 측정하였다.

각 공정의 근로자에 대한 개인시료 채취는 단계별로 정비 작업에 참여하는 플랜트 근로자를 대상으로 노동부 작업환경측정실시 규정에 근거하여 측정인원수를 결정하였고 측정은 근무시간동안 연속하여 측정하였다(노동부, 2009). 지역시료 채취는 각 공정에서 작업환경중 벤젠의 농도수준이 어느정도인지를 알아보기 위해 각 작업단계별로 동일지점에서 연속하여 반복적으로 측정하였다.

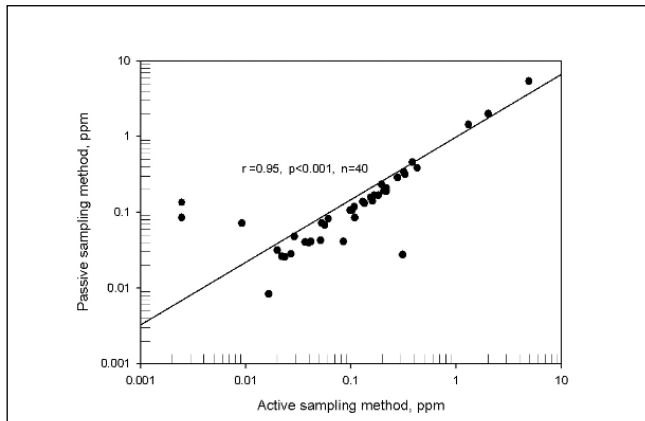


Fig 1. The relationship between passive and active sampling method($r=0.95$, $p<0.001$, $n=40$).

노출평가지 근로자 개인에 대한 장시간 연속시료는 확산 모니터(Organic Vapor Monitor)에 의한 수동식 포집방법을 사용하였다. 수동식 포집방법을 채택하게 된 이유는 화학공장의 대보수작업의 경우 동작범위가 크고 컬럼 및 탑을 오르고 내리는 작업이 많아 채취기의 작동이 편리해야하고 노출 환경이 일정한 기류(0.4m/s 이상)의 흐름이 있는 실외 작업인 점을 고려하였다. 단시간시료 및 공정내 지역시료는 활성탄관(Charcoal Tube)에 의한 능동식 포집방법을 사용하였다. 포집 매체에 대한 신뢰성을 검증해보기 위해 동일한 날자의 동일 지역에 수동식 및 능동식 시료채취기를 설치하여 평가한 결과[Fig 1], 상관계수(r)가 0.95로 각 채취방법 간 차이가 없음을 확인하였다($p<0.001$).

3. 분석 및 평가방법

벤젠에 대한 모니터링방법으로 확산모니터(Organic Vapor Monitor)에 의한 수동식 채취시료는 3M에서 권고하는 측정 및 분석방법을 준용하였으며 활성탄관(Charcoal Tube)에 의한 능동식 포집시료는 미국 국립산업안전보건연구원(National Institute for Occupational Safety and Health, NIOSH)의 공정 시험법인 NMAM(NIOSH Manual of Analytical Methods) 1500과 1501에 따라 실시하였다. 시료를 채취한 후 용매(이황화탄소)로 탈착시킨 후 GC/FID(가스크로마토그래프/불꽃이온화검출기)로 정량분석 하였다.

그리고 벤젠에 대한 노출수준 평가는 노동부 및 미국 산업위생전문가협회(American Conference of Governmental Industrial Hygienists, ACGIH)의 노출기준과 비교하였다. 우리나라는 2009년부터 벤젠에 대해 허용기준을 도입하여 1 ppm을 초과하는 경우 과태료를 부과하도록 되어있다. 노출기준은 8hr-TWA 1 ppm, STEL 5 ppm으로 고시하고 있다(노동부, 2008). 한편, 미국 ACGIH에서는 8hr-TWA 0.5 ppm, STEL 2.5

ppm으로 정하고 있다(ACGIH, 2009).

4. 자료의 통계처리

통계분석은 SPSS 17.0k for Window를 이용하여 측정시료에 대한 정규분포특성 분석을 하였고 개인시료, 단시간시료 및 지역시료에 대해서는 집단간 평균분석을 실시하였으며 정제방법 및 작업단계에 따른 노출수준을 비교하기 위해 모수적 통계검정(t -test, ANOVA-test) 및 비모수적 통계검정(Mann-Whitney test, Kruskal-Wallis test) 방법을 둘다 실시하였다. 측정된 자료중 분석의 LOD(Limit of detection)값 미만이거나 불검출 자료는 LOD 값의 1/2 값을 적용하여 통계처리하였다(Glass, 2001).

III. 연구결과

1. 연구대상의 일반적 특성

석유화학사업장의 대보수작업에 참여하는 플랜트 근로자들은 직종별로 기계직(Mechanical engineer), 배관직(Plumber), 계전직(Electric fitter), 비계직(Scaffold), 용접직(Welder), 제관직(Drain fitter), 보온직(Insulation fitter), 탱크직(Tank fitter), 도장직(Painter), 보드맨(Board man) 및 필드맨(Field man) 등으로 구분할 수 있다(최상준, 2008). 연구대상자들의 직종별 인력분포 현황은 <Table 1>과 같이, 기계직이 가장 많았고 기계·배관직 및 필드맨이 전체의 68.5 %를 차지하였다. 산업별로는 석유화학이 459명(55.8 %)이었고 석탄화학이 364명(44.2 %)이었다.

연구대상의 전체 벤젠농도 분포를 보면, ND가 17.7 %, $0.01 \sim < 0.1$ ppm 이 37.7%, $0.1 \sim < 0.5$ ppm 이 27.7 %, $0.5 \sim < 1.0$ ppm 이 4.4%, 1 ppm 이상이 12.5 %를 차지하는 것으로 나타났다.

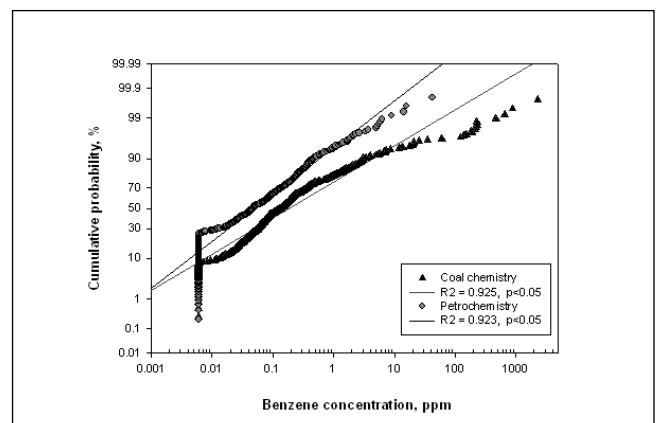


Fig 2. Cumulative probability distribution of benzene by refining method.

Table 1. Distribution of job categories of study subjects.

| Job categories | Study subjects, % | | |
|---------------------|-------------------|-----------------|----------------|
| | Total | Petro-chemistry | Coal chemistry |
| Electric fitter | 39 (4.7) | 33 (7.1) | 6 (1.6) |
| Helper | 36 (4.4) | 15 (3.3) | 21 (5.8) |
| Mechanical engineer | 343 (41.7) | 245 (53.3) | 99 (27.1) |
| Painter | 30 (3.7) | 30 (6.6) | 0(0.0) |
| Plumber | 116 (14.1) | 48 (10.4) | 68 (18.7) |
| Insulation fitter | 41 (5.0) | 5 (1.1) | 36 (10.0) |
| Scaffold | 58 (7.1) | 28 (6.0) | 30(8.4) |
| Welder | 22 (2.7) | 17 (3.8) | 5 (1.3) |
| Drain fitter | 7 (0.9) | 2(0.5) | 5 (1.3) |
| Tank fitter | 8(0.9) | 8 (1.6) | 0 (0.0) |
| Board man | 17 (2.0) | 5 (1.1) | 12 (3.2) |
| Field man | 105 (12.7) | 23 (4.9) | 82 (22.6) |
| Total | 823*(100.0) | 459(100.0) | 364(100.0) |

* 823 persons = 459 persons(Petro-chemistry workers) + 364 persons(Coal chemistry workers).

Table 2. Comparison of long-and short-term samples by benzene level.

| Benzene level (ppm) | Total | Petro-chemistry | | | | Coal chemistry | | | |
|---------------------|-----------------------|-----------------|------------------|-------------------|-------------|----------------|------------------|-------------------|-------------|
| | | Sub total | Long-term sample | Short-term sample | Area sample | Sub total | Long-term sample | Short-term sample | Area sample |
| ND* | 146(17.7) | 118(25.9) | 35(17.3) | 53(37.1) | 30(26.3) | 28(7.7) | 16(6.7) | 11(15.3) | 1(1.9) |
| 0.01 ~ <0.1 | 310(37.7) | 178(38.8) | 56(27.7) | 66(46.2) | 56(49.1) | 132(36.3) | 107(45.0) | 3(4.2) | 22(40.7) |
| 0.1 ~ <0.5 | 228(27.7) | 120(26.1) | 85(42.1) | 14(9.8) | 21(18.4) | 108(29.7) | 69(29.0) | 13(18.1) | 26(48.1) |
| 0.5 ~ <1.0 | 36(4.4) | 16(3.5) | 12(5.9) | 1(0.7) | 3(2.6) | 20(5.5) | 14(5.9) | 5(6.9) | 1(1.9) |
| >1.0 | 103(12.5) | 27(5.9) | 14(6.9) | 9(6.3) | 4(3.5) | 76(20.9) | 32(13.4) | 40(55.6) | 4(7.4) |
| Total | 823(100) [†] | 459(100) | 202(100) | 143(100) | 114(100) | 364(100) | 238(100) | 72(100) | 54(100) |

* ND : Non Detect.

[†] ()는 %.

석유화학은 ND 값이 많고 노출기준을 초과하는 농도는 적은 반면 석탄화학은 ND 값이 적고 노출기준을 초과하는 고농도는 더 많은 것으로 조사되었다<Table 2>.

데이터의 직선성은 매우 높은 상관관계를 나타내고 있으나($r=0.96$), Shapiro-Wilk Test 및 Kolmogorov-Smirnov Test 를 실시한 결과 통계적으로 정규분포하거나 대수정규분포하지 않았다($p<0.001$)

2. 공기중 벤젠농도 비교

가. 정제방법별 벤젠농도

석유화학에 의한 BTX 공정의 벤젠농도(LTEC)는 0.10(5.62) ppm 이었으며, 석탄화학에 의한 BTX 공정의 벤젠농도(8hr-TWA)는 0.12(6.94) ppm 이었다. 석탄화학에 의해 벤젠을 제조하는 경우에는 노출기준(8hr-TWA)을 초과하는 건수가 32건으로 전체의 7.3 %인 것으로 나타났으나 석유화학에서는 초과건수가 14건으로 전체의 3.2 %로 석탄화학의 경우보다 낮았다. 단시간노출농도(STEC)는 석유화학에서 0.03(5.89) ppm 이었으며, 석탄화학에서 1.39(31.43) ppm 이었다. 석탄화학에서의 단시간노출기준(STEL) 초과건수는 24건(11.2 %)인 반면, 석유화학에서는 초과건수가 4건(1.9 %)으로 석탄화학의 경우보다 훨씬 적었다. 그리고, 지역노출농도(Area-TWA)는

석유화학에서 0.03(5.77) ppm 이었으며, 석탄화학에서 0.16(3.26) ppm 이었다. 석탄화학에서의 지역시료농도는 노출기준 초과건수가 4건(2.4 %)이었고 석유화학에서도 초과건수가 4건(2.4 %)으로 차이가 없었다<Table 3>. 석유화학 및 석탄화학에 의한 벤젠농도수준 비교에서 시간가중평균농도에서는 통계적으로 유의한 차이가 없었으나($p>0.05$) 단시간 노출농도와 지역시료농도에서는 통계적으로 유의한 차이가 있었다($p<0.05$). 시간가중평균농도와 단시간노출농도와 지역시료농도를 전부 합산하여 계산한 경우에는 벤젠 정제방법에 따른 농도수준은 통계적으로 유의한 차이가 있었다($p<0.001$).

석유화학 및 석탄화학에서의 노출기준(OELs)별 벤젠농도 분포는 [Fig 3]과 같다.

나. 대보수단계별 벤젠농도

석유화학에 의해 벤젠을 생산하는 공정에서 작업단계별 벤젠의 기하평균농도(LTEC)는 Shut Down(S/D) 단계 0.13(5.90) ppm, Maintenance(M/T) 단계 0.09(5.42) ppm, Start Up(S/U) 단계 0.07(5.90) ppm 이었고 석탄화학에서는 S/D 0.09(6.52) ppm, M/T 0.17(9.16) ppm, S/U 0.09(3.90) ppm 이었다. 벤젠의 시간가중노출기준(8hr-TWA) 초과건수는 석유화학에서 S/D 단계 6건, M/T 단계 7건, S/U 단계 1건인 반면, 석탄화학에서는 S/D 11건, M/T 19건, S/U 2건이 초과하였다.

또한, 석유 및 석탄화학에서의 단시간 기하평균농도 (STEC)는 S/D단계에서 각각 0.12 (39.82) ppm, 8.14(41.14) ppm, M/T단계에서 각각 0.03(4.72) ppm, 0.84(25.20) ppm 이었고 S/U 단계에서는 측정시료수 부족으로 평가할 수 없었다. 단시간 노출기준(STEL)을 초과하는 시료건수는 석유화학에서 S/D 3건, M/T 1건, S/U 없었고 석탄화학에서는 S/D 11건, M/T 13건 이었다. 그리고 지역노출농도는 석유화학에서 기하평균으

Table 3. Benzene concentration and frequency of exceeding OELs in personal air and area samples by Process/refining method.

| Refining method | Process | LTEC*, ppm | | | | | | STEC, ppm | | | | | | Area, ppm | | | | | | Total, ppm | | |
|-----------------|----------------|------------|---------------|-------------|--------|---------------------------|--------|-----------|---------------|-------------|---------|-------------|--------|-----------|---------------|-------------|-------|-------------|--------|------------|---------------|-------------|
| | | N* | AM ± SD | GM (GSD) | Range | N(>OELs [†]), % | | N* | AM ± SD | GM (GSD) | Range | N(>OELs), % | | N* | AM ± SD | GM (GSD) | Range | N(>OELs), % | | N* | AM ± SD | GM (GSD) |
| | | | | | | ACGIH † | | | | | | Korea ACGIH | | | | | | Korea ACGIH | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Petro-chemistry | A [‡] | 115 | 0.62 ± 0.05 | 0.05 | ND~ | 8 | 16 | 67 | 0.85 ± 0.03 | 0.03 | ND~ | 4 | 5 | 50 | 0.41 ± 0.07 | 0.07 | ND~ | 4 | 6 | 232 | 0.64 ± 0.05 | |
| | | | 3.96 | (6.81) | 42.12 | (7.0) | (13.9) | | 2.86 | (10.76) | 15.84 | (6.0) | (7.5) | | 1.13 | (7.64) | 6.30 | (8.0) | (12.0) | | 3.22 | (8.26) |
| | B | 87 | 0.41 ± 0.02 | 0.22 | 0.02~ | 6 | 10 | 76 | 0.06 ± 0.04 | 0.04 | ND~ | 0 | 0 | 64 | 0.03 ± 0.01 | 0.01 | ND~ | 0 | 1 | 227 | 0.19 ± 0.06 | |
| | | | 0.77 | (2.63) | 5.55 | (6.9) | (11.5) | | 0.09 | (2.57) | 0.59 | 0.10 | (2.90) | | 0.71 | (0.0) | (1.6) | 0.51 | (4.53) | | | |
| | Subtotal | 202 | 0.53 ± 0.10 | 0.10 | ND~ | 14 | 26 | 143 | 0.43 ± 0.03 | 0.03 | ND~ | 4 | 5 | 114 | 0.20 ± 0.03 | 0.03 | ND~ | 4 | 7 | 459 | 0.42 ± 0.05 | |
| | | | 3.02 | (5.62) | 42.12 | (6.9) | (12.9) | | 1.99 | (5.89) | 15.84 | (2.8) | (3.5) | | 0.77 | (5.77) | 6.30 | (3.5) | (6.1) | | 2.32 | (6.30) |
| Coal chemistry | | 238 | 1.28 ± 0.12 | 0.12 | ND~ | 32 | 46 | 72 | 84.59 ± 1.39 | 1.39 | ND~ | 24 | 27 | 54 | 0.36 ± 0.16 | 0.16 | ND~ | 4 | 5 | 364 | 16.8 ± 0.18 | |
| | | | 9.16 | (6.94) | 137.03 | (13.4) | (19.3) | | 301.31 | (31.43) | 2,289.3 | (33.3) | (37.5) | | 0.79 | (3.26) | 5.41 | (5.6) | (6.9) | | 134.3 | (11.2) |
| Total | | 440 | 0.94 ± 0.11 | 0.11 | ND~ | 46 | 72 | 215 | 28.62 ± 0.11 | 0.11 | ND~ | 28 | 32 | 168 | 0.25 ± 0.05 | 0.05 | ND~ | 8 | 12 | 823 | 8.03 ± 0.09 | |
| | | | 7.04 | (6.32) | 137.03 | (10.5) | (16.4) | | 178.07 | (20.88) | 2,289.3 | (13.0) | (14.9) | | 0.78 | (5.98) | 6.30 | (4.2) | (6.3) | | 91.82 | (9.29) |
| F-value | | - | 3.73 | 1.25 | - | - | - | - | 34.83 | 40.45 | - | - | - | - | 19.56 | 6.53 | - | - | - | - | 24.0 | 7.8 |
| p-value | | - | 0.26 | 0.31 | - | - | - | - | 0.001 | <0.001 | - | - | - | - | 0.020 | <0.001 | - | - | - | - | 0.018 | <0.001 |

* LTEC(Long Term Exposure Concentration of personal samples), STEC(Short Term Exposure Concentration of personal samples), Area(Long Term Exposure Concentration of area samples).

** N(Number of samples), AM(Arithmetic Mean), SD(Standard Deviation), GM(Geometric Mean), GSD(Geometric Standard Deviation).

† OELs : Occupational Exposure Limits.

‡ ACGIH: American Conference of Governmental Industrial Hygienists in USA.

§ ND : Non Detect.

|| A,B,C : Name of BTX process.

Table 4. Benzene concentration and frequency of exceeding OELs in personal air samples by TA stages.

| Refining method | | Petrochemistry | | | | Coal chemistry | | | | Total | p-value | | |
|-----------------|-------------------|-----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|------------------|----------------|------------------|------------------|---------|--------|--------|
| TA stage* | | S/D | M/T | S/U | Sub-total | S/D | M/T | S/U | Sub-total | - | S/D | M/T | S/U |
| LTEC, ppm | N** | 47 | 123 | 32 | 202 | 88 | 95 | 55 | 238 | 440 | | | |
| | AM±SD | 0.46 ±0.83 | 0.32 ±0.73 | 1.42 ±7.43 | 0.53 ±3.02 | 0.55 ±1.32 | 2.59 ±14.38 | 0.21 ±0.32 | 1.28 ±9.16 | 0.94 ±7.04 | 0.67 | 0.13 | 0.23 |
| | GM(GSD) | 0.13 (5.90) | 0.09 (5.42) | 0.07 (5.90) | 0.10 (5.62) | 0.09 (6.52) | 0.17 (9.16) | 0.09 (3.90) | 0.12 (6.94) | 0.11 (6.32) | 0.29 | 0.03 | 0.52 |
| | Range | ND § ~3.70 | ND ~5.55 | ND ~42.12 | ND ~42.12 | ND ~7.30 | ND ~137.0 | ND ~1.57 | ND 137.0 | ND ~137.0 | - | - | - |
| | N(> OELs †), % | 6 (12.8) | 7 (5.7) | 1 (3.1) | 14 (6.9) | 11 (12.5) | 19 (20) | 2 (3.6) | 32 (13.4) | 46 (10.5) | - | - | - |
| | K | | | | | | | | | | | | |
| | A [†] | 7 (14.9) | 17 (13.8) | 2 (6.2) | 26 (12.9) | 15 (17) | 27 (28.4) | 4 (7.3) | 46 (19.3) | 72 (16.4) | - | - | - |
| STEC, ppm | N** | 9 | 133 | 1 | 143 | 16 | 56 | 0 | 72 | 215 | | | |
| | AM±SD | 4.05 ±6.51 | 0.19 ±0.86 | 0.15 ±0.15 | 0.43 ±1.99 | 118.3 ±218.9 | 74.94 ±322.0 | - | 84.59± 301.31 | 28.62± 178.07 | 0.054 | 0.09 | - |
| | GM(GSD) | 0.12 (39.82) | 0.03 (4.72) | 0.15 | 0.03 (5.89) | 8.14 (41.14) | 0.84 (25.2) | - | 1.26 (37.01) | 0.11 (20.88) | 0.012 | <0.001 | - |
| | Range | ND ~15.84 | ND ~8.99 | - | ND ~15.84 | ND ~872.8 | ND ~2,289.3 | - | ND~2.2 89.3 | ND ~2,289.3 | - | - | - |
| | N(> OELs †), % | 3 (2.3) | 1 (11.1) | 0 | 4 (2.0) | 11 (68.7) | 13 (23.2) | - | 24 (33.3) | 28 (13.0) | - | - | - |
| | K | | | | | | | | | | | | |
| | A [†] | 3 (2.3) | 2 (22.2) | 0 | 5 (2.5) | 11 (68.7) | 16 (28.6) | - | 27 (37.5) | 32 (14.9) | - | - | - |
| Area, ppm | N** | 42 | 43 | 29 | 114 | 24 | 12 | 18 | 54 | 168 | | | |
| | AM±SD | 0.43 ±1.23 | 0.05 ±0.10 | 0.1 ±0.17 | 0.2 ±0.77 | 0.44 ±1.13 | 0.3 ±0.37 | 0.29 ±0.30 | 0.36 ±0.79 | 0.25 ±0.78 | 0.73 | 0.054 | 0.052 |
| | GM(GSD) | 0.06 (7.08) | 0.01 (4.03) | 0.03 (4.81) | 0.03 (5.77) | 0.12 (4.38) | 0.22 (2.13) | 0.20 (2.49) | 0.16 (3.26) | 0.05 (5.98) | 0.33 | <0.001 | <0.001 |
| | Range | ND ~6.30 | ND ~0.49 | ND ~0.71 | ND ~6.30 | ND ~5.41 | 0.08 ~1.43 | 0.05 ~1.27 | ND ~5.41 | ND ~6.30 | - | - | - |
| | N(> OELs †), % | 4 (9.5) | 0 | 0 | 4 (3.5) | 2 (6.3) | 1 (6.3) | 1 (4.2) | 4 (5.6) | 8 (4.2) | - | - | - |
| | K | | | | | | | | | | | | |
| | A [†] | 6 (14.3) | 0 | 1 (3.4) | 7 (6.1) | 2 (6.3) | 1 (6.3) | 2 (8.3) | 5 (6.9) | 12 (6.3) | - | - | - |
| Total, ppm | N** | 98 | 299 | 62 | 459 | 128 | 163 | 73 | 364 | 823 | | | |
| | AM±SD | 0.77 ±2.36 | 0.22 ±0.74 | 0.84 ±5.57 | 0.42 ±2.32 | 14.36 ±82.34 | 26.63± 188.84 | 0.21 ±0.31 | 16.8 ±134.3 | 8.03 ±91.82 | 0.06 | 0.07 | 0.39 |
| | GM(GSD) | 0.09 (8.16) | 0.04 (5.66) | 0.05 (5.68) | 0.05 (6.30) | 0.15 (12.56) | 0.28 (13.99) | 0.10 (3.74) | 0.18 (11.20) | 0.09 (9.29) | 0.09 | <0.001 | 0.007 |
| | Range | 13 (13.3) | 8 (2.7) | 1 (1.6) | 22 (4.8) | 24 (18.8) | 34 (20.9) | 3 (4.1) | 60 (15.7) | 82 (10.0) | - | - | - |
| | N(> OELs †), % | 16 (16.3) | 19 (6.6) | 3 (4.8) | 38 (8.3) | 28 (21.9) | 44 (27.0) | 6 (8.2) | 78 (21.4) | 116 (14.1) | - | - | - |
| | K | | | | | | | | | | | | |
| | A [†] | | | | | | | | | | | | |

* TA stage : S/D(Shut Down), M/T(Maintenance), S/U(Start Up).

** N(Number of samples), AM(Arithmetic Mean), SD(Standard Deviation), GM(Geometric Mean), GSD(Geometric Standard Deviation).

† OELs : Occupational Exposure Limits.

§ ND : Non Detect.

|| K : Korea.

† A : ACGIH(American Conference of Governmental Industrial Hygienists).

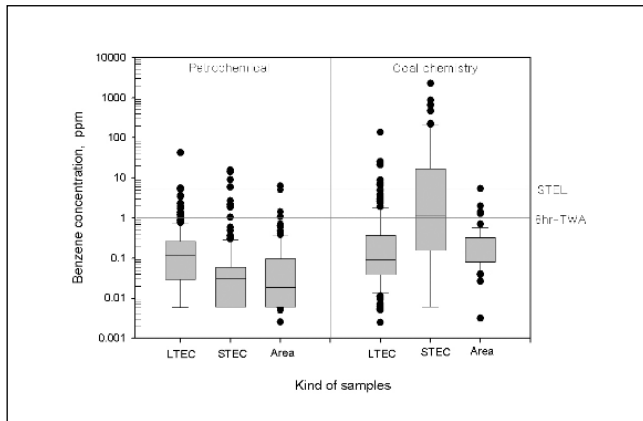


Fig 3. Distribution of benzene concentration in OELs by refining methods.

로 S/D 0.06(7.08) ppm, M/T 0.01(4.03) ppm, S/U 0.03(4.81) ppm 이었고 석탄화학에서는 S/D 0.12(4.38) ppm, M/T 0.22(2.13) ppm, S/U 0.20(2.49) ppm 이었다. 지역시료중 노출기준(TLV-TWA)을 초과하는 시료건수는 석유화학에서 S/D 단계에서만 4건이었고 M/T 및 S/U에서는 없었으며 석탄화학에서는 S/D 2건, M/T 1건, S/U 1건 등 작업단계 전체에서 발생하였다 <Table 4>.

작업단계별 석유화학 및 석탄화학에 의한 벤젠농도 비교에서 시간가중평균농도에서는 M/T 단계에서만 통계적으로 유의한 차이가 있었고($p < 0.05$), 나머지 단계에서는 없었다($p > 0.05$). 단시간노출농도에서는 S/D 및 M/T 단계에서 통계적으로 유의한 차이가 있었고($p < 0.05$), 지역시료농도에서는 M/T 및 S/U 단계에서 통계적으로 유의한 차이가 있었다($p < 0.05$).

IV. 고 찰

본 연구는 납사로부터 벤젠을 정제하는 석유화학조업으로부터 벤젠을 추출하는 석탄화학산업의 대보수작업에 참여하는 플랜트 근로자들의 벤젠의 농도수준 차이 및 그 특성을 알아보기 위함이다. 석유화학산업의 경우 전체 459개 시료중에서 노출기준을 초과한 건수는 22건으로 초과율은 4.79 % 인 반면 석탄화학공업에서는 전체 382개 시료중에서 38건이 초과하여 15.7 %의 초과율을 보였다. 대보수작업은 세단계로 구분할 수 있는데, S/D 단계는 공장의 정상적인 가동을 중단한 후 잔류물질 배출(Drain), 설비내부 잔류물질의 질소 및 수증기 치환(Nitrogen purge and steam purge) 등을 실시하는 작업이며, S/U 단계는 시설 정비 및 설치를 완료한 후 시운전을 실시하는 작업이므로, 두 정비단계는 M/T 단계에 비해 시설물의 내부를 개방하는 작업이 매우 적기 때문에 벤젠노

출이 적을 것으로 판단되었다. 본 연구에서도 S/D 및 S/U 단계보다는 M/T 단계에서 42건(5.10 %)으로 노출기준 초과건수가 가장 많았다. 순간적으로 고농도에 노출될 것으로 예측되는 입조작업, 즉 맨홀오픈(Manhole open) 작업에서 석탄화학공업에서는 노출농도가 높게 나타났고 석유화학산업에서는 전체적으로 낮았다. 이러한 이유는 크게 두가지로 볼 수 있는데, 첫째는 원료에 들어있는 벤젠함유량이 얼마인지에 따라 차이가 난 것으로 볼 수 있고 두 번째는 충분한 기간동안 공기 또는 스팀으로 퍼지(air or steam purge)를 실시하였느냐 하는 것이다. 정제방법별 노출기준 초과원인을 보면, 석유화학에서는 열교환기(Exchanger) 교체나 S/D 후 공기 또는 스팀퍼지중 비계작업 및 블라인드 작업이나 밸브 및 밸브 가스켓 교환작업에서 노출기준을 초과한 반면에, 석탄화학에서는 대보수작업의 S/D 단계를 Drain, Nitrogen Purge, Steam Purge 등으로 세분했을 때, Drain 단계의 블라인드 제거작업과 Steam Purge 단계의 가스켓교환 작업 등에서 발생하였고 M/T 단계에서는 화학설비의 맨홀이나 커버를 개방하는 작업에서 노출기준을 초과하였다. 단시간 측정시료에서 일부 고농도의 첨단값이 존재하였는데, 이는 컬럼내부가 완전히 퍼지되었다고 해도 잔류내용물이 배관내부에 퇴적되어 있기 때문에 발생한 것이다.

그러나, 비록 본 연구가 BTX공정의 대보수작업에 참여하는 근로자가 직접 참여하여 작업하느냐 아니면 간접적으로 하느냐에 따라 약간의 농도차이는 있을 수 있고 퍼지기간은 동일하다해도 퍼지량이 얼마만큼 차이가 있는지 알 수 없는 등 많은 제한점이 있으나 당초 석탄화학공업의 벤젠노출수준이 석유화학보다 더 높을 것이라고 가정하였다. 왜냐하면 납사는 벤젠고리의 탄화수소(C₆) 함유량이 대략 15 % 정도인 것으로 알려져 있지만, 조경유는 벤젠함유량이 70 % 이상으로 대보수작업시 공정 및 설비 등에 잔존 가능성이 높아 노출농도도 높을 것으로 판단하였다. 석탄화학사업장이 국내에 1개소로 다양한 노출특성을 파악하기에는 한계가 있지만 처음으로 대보수작업이 있는 BTX공정에 대해서 광범위하게 벤젠 노출특성을 파악하여 석유화학에서의 노출수준과의 차이를 비교한 것에 가치를 둘 수 있다.

국내외 연구결과를 보면, 니트로벤젠 제조공정의 벤젠농도(8hr-TWA)가 0.92 ppm으로 노출기준에 근접하는 것으로 나타났고 노출기준 초과율은 11.1 % 인 것으로 보고한 반면, BTX공정은 낮은 수준인 것으로 보고하고 있다(한국산업안전보건공단 산업안전보건연구원, 2003). 석유화학사업장의 벤젠 제조공정인 BTX공정을 대상으로 한 조사(한국산업안전보건공단 산업안전보건연구원, 2000)에서 기하평균농도는 0.14(0.15) ppm 이었고(한국산업안전보건공단 산업안전보건연구원, 2000), 또한 2003년 납사원유를 사용하여 벤젠을

직접 제조하는 사업장을 대상으로 한 연구(유장진 등, 2003)에서는 기하평균농도가 0.15 ppm(범위: 0.09~2.15 ppm)이며 기하표준편차가 3.90이었으며 노출기준 초과율은 10.3 % 이었다고 보고하였다(유장진 등, 2003). 그리고, 지역시료농도(기하평균)는 0.13(5.32) ppm이었고 최대 4.36 ppm까지 노출되는 것으로 나타났다. 그러나 정기보수작업이 종료된 후 일상작업기간중 측정된 지역시료 농도는 모두 0.5 ppm 이하이었다. 석유화학산업에 대한 123개소의 지역 및 특정업무를 대상으로 한 조사결과에서 대부분의 벤젠농도(8hr-TWA)는 1 ppm 이하로 나타났으며 전체의 10% 이상이 1 ppm을 초과하였다(Spear et al, 1987). 본 연구결과에서도 석유화학산업의 기하평균농도와 비슷한 결과를 얻었고 초과율은 6.9 %로 선행연구 결과보다는 약간 낮았으며 지역시료농도도 2003년 조사결과보다 훨씬 낮았다. 석탄화학의 BTX공정을 대상으로 한 선행연구는 전무하여 비교할 수 없었다.

V. 결 론

벤젠을 제조하는 석유화학 및 석탄화학공업의 대보수작업 중 플랜트 근로자를 대상으로 벤젠의 노출양상 및 수준을 비교평가한 내용을 요약하면 다음과 같다.

첫째, 정제방법에 따른 석유화학과 석탄화학의 벤젠노출수준 비교에서 시간가중평균농도(8hr-TWA)는 유의한 차이가 없었으나($p>0.05$), 단시간노출농도와 지역시료농도는 유의한 차이가 있었다($p<0.001$).

둘째, 석유화학산업의 경우 전체시료중 4.79 %가 벤젠의 노출기준을 초과하였고 석탄화학공업에서는 15.7 %의 초과율을 나타냈다.

셋째, 석탄화학에서 M/T 및 S/U 작업단계의 벤젠노출수준이 석유화학에서 보다 유의하게 높았다($p<0.01$).

이상과 같이, 전체적으로 석탄화학에 의한 벤젠노출수준이 석유화학보다는 높은 것으로 평가되어 대보수작업시 폐지시간 및 호흡용보호구 교체주기를 늘리는 등 작업환경관리 측면에서 좀 더 강화된 대책이 필요할 것으로 판단되었다.

VI. 감사의 말씀

본 조사연구에 협조 및 참여하여 주신 여수광양국가산단 석유화학업체 관계자 및 플랜트근로자, 민주노총 여수건설노조, 전국플랜트건설노조 전남동부경남서부지부, 작업환

경측정기관 산업위생전문가(원진재단 노동환경건강연구소 이윤근, 광현석, 김원, 우지훈, 인하대병원 산업의학과 백용준, 조경업, 가천의대 남동길병원 서승덕, 하나로 산업보건연구소 김주선, 아주산업의학연구소 배야성, 다니엘병원 김종민, 포스코 광양제철소 강주성, 한상홍 등) 여러분께 감사드립니다.

REFERENCES

- 고동희, 정은교, 장재길, 유계목, 이해은 등, 여수광양산단 역학조사 결과보고서, 한국산업안전보건공단 산업안전보건연구원, 2010.
- 최상준, 원유정제업 작업자들의 유기용제 노출특성에 관한 연구, 박사학위논문, 서울대학교 보건대학원, 2003.
- 유장진, 정지연, 이광용, 박승현, 화학공장의 정상 및 보수 작업시 벤젠 노출실태 및 노출저감방안, HHE 보고서 (DHHR-RHE-03-11), 2003.
- 최상준, 김원, 플랜트 건설 건설근로자의 건강보호를 위한 제도적 연구, 산업안전보건연구원 연구보고서, 한국산업안전보건공단 산업안전보건연구원, 2008.
- 노동부, 화학물질 및 물리적인자 노출기준(고시 제2007-25호), 노동부, 2008.
- 노동부, 작업환경측정 및 정도관리규정(고시 제2009-3호). 노동부, 2009.
- American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH). Documentation of the TLVs? and BEIs? with Other Worldwide Occupational Exposure Values. 2007.
- M. Molyneux, D. Bonte, P. De Wilde, J. Illyni, T. Kaitale, et al., Management of occupational health risks during refinery turnarounds, CONCAWE's Health Management, CONCAWE Brussels, 2000.
- National Institute of Occupational Safety and Health(NIOSH). A NIOSH Technical Report - Guidelines for Air Sampling and Analytical Method Development and Evaluation. DHHS Publication. Cincinnati. Ohio NIOSH, 1995.
- National Institute of Occupational Safety and Health(NIOSH). NIOSH Manual of Analytical Method. 4th ed., NIOSH, Cincinnati, Ohio, 1994.
- American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH). Threshold Limit Values(TLVs) for Chemical Substances and Physical Agents and Biological Exposure Indices(BEIs). 2009.
- Harris, R.L., Cralley, L.J. Cralley, L.V., Patty's industrial hygiene and

toxicology, Vol.III, Par A, Wiley-Interscience Publication, 1994.
Occupational Safety and Health Research Institute(OSHRI),
Evaluation of occupational exposure to benzene in petroleum
refinery, OSHRI research report, KOSHA, 2000.
Occupational Safety and Health Research Institute(OSHRI),
Epidemiologic investigation of occupational exposure to
benzene in petrochemical industries, OSHRI research report,
KOSHA, 2003.

Spear R.C., et al., Benzene exposure in the petroleum refining
industry, Appl.Ind.Hyg.2, 1987.
D.C.Glass, C.N.Gray, Estimating Mean Exposures from Censored
Data:Exposure to Benzene in the Australian Petroleum
Industry, Ann. occup. Hyg., Vol. 45, No. 4, pp. 275?282, 2001.