

휘발성 유기화합물용 수동식 시료채취기 개발

장미연 · 이광용* · 전현진

한국산업안전보건공단 산업안전보건연구원

Development of Passive Samplers for Volatile Organic Compounds

Miyeon Jang · Gwangyong Yi* · Hyeonjin Jeon

Occupational Safety and Health Research Institute, KOSHA

ABSTRACT

Objective: This study is intended to design a commercially available passive sampler and conduct performance test on its use as a media for evaluating a working environment.

Methods: This study was conducted to select adsorbents, design models, and evaluate storage stability and sampling rates for the development of new types of passive samplers.

Results: The impurity detection, adsorbent capacity and breakthrough volume of five types of activated carbon were tested for selection of an adsorbent. One product was selected in consideration of the efficiency of purchase. A number of passive samplers were designed in a radial style and a badge style using plastic as a material. The final two prototypes were made using molds or 3D printing. For the storage stability evaluation, samples were stored at different temperature for 1~21 days and then analyzed. Most of the chemicals had excellent storage stability when refrigerated. However, some chemicals such as dichloromethane and methyl ethyl ketone need to be analyzed as soon as possible after sampling.

Conclusion: In this study, new types of passive samplers for 66 chemical compounds were developed. The evaluation of storage stability and sampling rates showed different results depending on the properties of the chemical substance. For some chemicals such as methyl ethyl ketone and dimethylformamide, activated carbon is inappropriate as an adsorbent. In future studies, additional experiments are required on chemicals that are difficult to collect with activated carbon.


Key words: Passive sampler, prototype design, storage stability, sampling rate


I. 서 론


수동식 시료채취법은 기류에 의한 공기의 확산 및 투과를 원리로 공기 중 시료를 포집하는 방법이다(Paik et al., 1996, Lee et al., 2009). 수동식 시료채취기는 기술의 발전과 더불어 다양한 형태로 개발되고 있으며 현장 적용성이 매우 높은 것으로 평가되어 작업환경측정 뿐만 아니라 토양, 해양 등의 여러 환경 분야에서도 활용 수준이 증가하고 있다. 수동식 시료채취기는 1927년 일산화탄소

의 측정을 위해 처음 개발되었으며 정량평가는 불가능하였으며 1973년 Plama와 Gunison이 아황산가스 채취용으로 개발한 tube 형태의 시료채취기가 정량평가가 가능한 최초의 제품이라 할 수 있다(Górecki&Namieśnik 2002; Palms&Gunnison, 1973). 초기의 수동식 시료채취기는 작업환경분야에서 근로자가 유해화학물질에 노출되는 정도를 평가하기 위해 개발되었으나 현재 대부분은 환경분야에서 대기, 수질 및 토양의 오염을 확인하는데 주로 사용되고 있다(Górecki & Namieśnik 2002).

*Corresponding author: Gwangyong Yi, Tel: 052-7030-895, E-mail: withyou123@kosha.or.kr
Occupational Safety and Health Research Institute, 400, Jongga-ro, Jung-gu, Ulsan 44429
Received: September 22, 2022, Revised: November 2, 2022, Accepted: December 17, 2022

 Miyeon Jang <https://orcid.org/0000-0002-3534-3279>

 Gwangyong Yi <https://orcid.org/0000-0002-3141-00243279>

 Hyeonjin Jeon <https://orcid.org/0000-0003-0308-7976>

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

미국 EPA와 해군에서 연구한 결과에 따르면 수동식 시료채취법으로 휘발성 유기화합물을 평가한 결과가 기존의 확립된 능동식 시료채취법과 동등한 결과를 산출하는 것으로 나타났다(EPA, 2014, DoD TSERAWG, 2017). 미국 NIOSH를 비롯한 몇몇 국가에서는 작업환경측정 분야에서 일부 물질에 대해 능동식 시료채취법과 함께 수동식 시료채취법을 공정시험법으로 채택하고 있으며 국내에서는 2000년 고용노동부 공개 질의에서 작업환경측정에서 수동식 시료채취기의 사용이 가능하다고 답변함에 따라 법적인 사용이 가능하게 되었다. (NIOSH, 1994; Pristas, 1994, MoEL, 2000). 2019년에서 2021년의 작업환경측정결과 보고서에 따르면 수동식 시료채취법의 측정 건수는 연간 약 3만 건으로 측정기관에서 수동식 시료채취기의 사용량이 꾸준히 유지됨을 알 수 있다.

현재 국내에서는 외국에서 개발된 수동식 시료채취기를 사용하고 있으며 과거 국내 여러 연구자들이 고가의 외국산 수동식 시료채취기 대신 가성비 높은 국산 수동식 시료채취기를 개발하기 위한 연구를 진행하였다. 하지만 과거 연구된 수동식 시료채취기는 배치형으로 전 처리가 어렵고 일부는 금속 재질로 제작되는 등 바로 상용화하기 어려운 측면이 있었다(Paik et al., 1996, Byeon et al, 1996, Lee et al, 2009).

본 연구에서는 과거 연구들을 바탕으로 상용화 가능한 국내 보급형 수동식 시료채취기의 디자인을 설계하고 성능시험을 통해 향후 작업환경을 평가하는 매체로 사용할 수 있도록 하고자 한다.

II. 연구 방법

본 연구에서 국내 보급형 수동식 시료채취기 개발을

위해 흡착제 선정, 디자인 설계, 저장안정성 평가 및 시료채취율 평가를 진행하였다. 표준증기발생장치와 시험 챔버를 제작하여 흡착제 선정 및 수동식 시료채취기의 성능을 평가하였으며 멀티가스 모니터(PHOTOACUSIC MULTI-GAS MONITOR 1312, Innova, Denmark)를 이용하여 시험 챔버 내 화학물질 농도를 실시간 모니터링하였다 (Figure 1, Yi et al., 2004).

1. 흡착제 선정

흡착제는 채취하고자 하는 물질의 특성에 따라 성분이 다르며 대부분의 유기화합물 시료채취기에는 입자상 활성탄 혹은 활성탄 패드를 사용한다(EPA, 2014). 본 연구에서는 입자상 활성탄을 대상으로 흡착제 선정 실험을 진행하였다. 한국, 미국 및 일본에서 판매하는 입자상 활성탄 5종을 사용하여 제조사에서 제시한 활성탄 규격 및 요오드 흡착력을 비교하였으며, 불순물 검출, 파과 및 흡착력 실험을 통해 성능이 우수하고 시료채취매체로 적합한 활성탄을 선정하고자 하였다. 흡착제의 불순물 검출 실험은 활성탄을 이황화탄소(CS_2)로 추출하여 가스 크로마토그래피-불꽃이온화검출기(gas chromatograph/flame ionization detector(GC/FID), Agilent 7890B, Agilent Technologies, USA)로 분석하였다. 파과 및 흡착력 실험의 대상물질로 1,2-디클로로프로판, 톨루엔, 디클로로메탄, 메틸에틸케톤, 노말헥산, 노말초산부틸을 사용하였다. 파과실험은 유리관에 활성탄을 넣고 개인시료채취기(GSA SG350ex, GSA Messgerätebau, Germany)와 멀티가스 모니터 PHOTOACUSIC MULTI-GAS MONITOR 1312, Innova, Denmark)를 이용하여 실시간으로 확인하였다. 활성탄의 흡착력 실험은 시제품에 연구대상 활성탄을 충전하여 시험챔버에서 4시간 동안 시료채취를 한 후 크로마토그래피의 피크 면적 값을 비

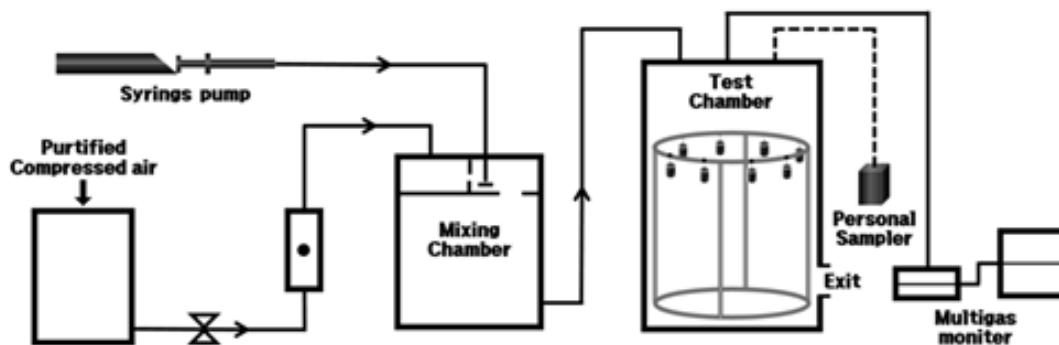


Figure 1. The schematic diagram of test chamber

교하여 진행하였다.

2. 디자인 설계

미국환경보호청(United States Environmental Protection Agency, EPA)에 따르면 공기 중 시료포집을 위한 수동식 시료채취기를 튜브형(tube-style), 배지형(badge-style), 방사형(radial-style), 침투형(permeation)으로 구분하였다(EPA, 2014). 본 연구에서는 시료채취효율, 측정 및 분석의 용이성 등을 고려하여 다양한 형태의 디자인을 설계한 후, 3D 프린트로 출력하여 디자인의 모양, 활용 정도 및 성능평가를 통해 여러 종류의 디자인 중 2개의 디자인을 선정하여 연구를 진행하였다.

3. 저장안정성 평가

저장안정성 평가는 화학적 분류를 고려하여 작업환경 측정 빈도가 높은 15종의 물질을 대상으로 진행하였다(Table 1). 대상물질을 동일 비율로 혼합하여 시험 챔버에서 증기화하여 2시간 동안 시료를 채취하였고 냉장(4℃) 및 상온(20~25℃)에서 보관하였다. 시료의 분석은 보관 시료 중 무작위로 3~5개를 선정하여 시료 채취일 다음 날부터 최대 21일 동안 보관하며 탈착효율을 평가하였다.

Table 1. Chemical compounds for storage test

No.	Compound	CAS number
1	Benzene	71-43-2
2	Toluene	108-88-3
3	Styrene	100-42-5
4	o-Xylene	95-47-6
5	Dichloromethane	75-09-2
6	Trichloromethane	67-66-3
7	Perchloroethylene	127-18-4
8	Ethyl acetate	141-78-6
9	2-Ethoxyethyl acetate	111-15-9
10	Isopropyl alcohol	67-63-0
11	Methyl isobutyl ketone	108-10-1
12	Methyl ethyl ketone	78-93-3
13	Cyclohexanone	108-94-1
14	Diethyl ether	60-29-7
15	Tetrahydrofuran	109-99-9

4. 시료채취율 산정

본 연구에서는 2019년도 작업환경측정 대상물질 중 빈도가 높으며 활성탄으로 채취가 가능한 72종의 화학물질을 대상으로 시료채취율을 산정하였다. 시료채취율 산정을 위해 시험 챔버에서 활성탄관과 수동식 시료채취기를 동시에 사용하여 시료를 채취하였다. 시료채취율 산정 실험은 화학물질 간 흡착 경쟁에 의한 시료채취율 변화 및 산업현장에서 다양한 화학물질이 혼합되어 사용되는 것 등을 고려하여 총 72종의 화학물질을 약 10여 종씩 혼합하여 진행하였으며 실험시간은 60분, 120분, 180분, 240분, 360분으로 나누어 이루어졌다. 시료채취율은 아래 공식을 이용하여 산정하였다.

$$SamplingRate(cc/min) = \frac{W_p \times PFR}{W_c} \times 1000$$

W_p = contaminant weight in passive sampler, μg or mg

W_c = contaminant weight in charcoal tube, μg or mg

PFR = flow rate of personal air sampler, liter per minute(lpm)

III. 연구 결과 및 고찰

1. 흡착제 선정

활성탄의 불순물 검출 여부를 확인하기 위해 활성탄 100 mg과 400 mg을 분취하여 이황화탄소에 추출하여 GC/FID를 사용하여 분석한 결과는 다음과 같다. 활성탄 100 mg을 추출하였을 때는 오염물질이 검출되지 않았으며 400 mg을 추출한 시료에서는 미량의 불순물이 노이즈 수준으로 검출되었다. 불순물 검출 여부 결과 5종의 활성탄 중 불순물이 가장 적게 검출된 2개의 제품을 대상으로 추가 실험을 진행하였다.

파과 및 흡착력 실험의 결과는 Table 2 및 Table 3과 같다. 파과실험 결과에서는 A 제품이 B 제품보다 파과시점이 빠른 것으로 나타났으며 흡착력 실험에서는 일부 물질에서 A 제품이 B 제품에 비해 높은 것으로 평가되었다. 전체적인 실험결과 두 종류의 활성탄 모두 수동식 시료채취기의 흡착제로 사용이 가능한 것으로 평가되었으며 제품 구입의 효율성을 고려하여 최종적

Table 2. Breakthrough volume of chemicals by activated carbon type

Compound	Concentration (ppm)	Breakthrough volume(ℓ)			
		AC*_A		AC*_B	
		0% [†]	10% [‡]	0% [†]	10% [‡]
1,2-Dchloropropane	120	15	23	26	36
Toluene	100	50	67	68	83
Dichloromethane	160	3	7	8	13
Methyl ethyl ketone	80	57	58	44	63
n-Hexane	200	97	129	122	146
n-Butyl acetate	157	23	34	39	45

* AC : Activated Carbon

[†] The starting point of breakthrough[‡] Over 10% point of breakthrough**Table 3.** The result of adsorption of chemicals by activated carbon type

Compound	Activated carbon	N	Average of peak area(pA*s)
1,2-Dchloropropane	A	4	1,838
	B	4	1,767
Toluene	A	4	1,437
	B	4	1,414
Dichloromethane	A	4	1,021
	B	4	934
Methyl ethyl ketone	A	4	1,407
	B	4	913
n-Hexane	A	4	1,414
	B	4	1,329
n-Butyl acetate	A	4	4,810
	B	4	3,562

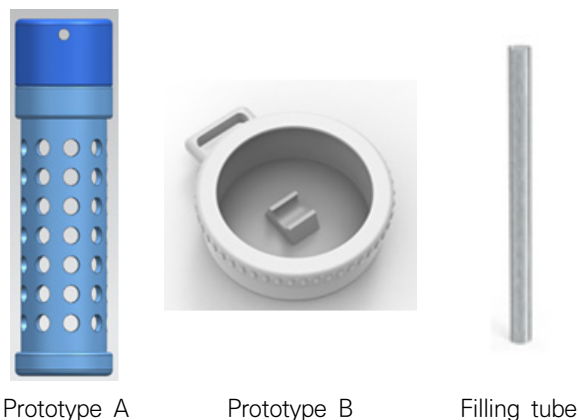
으로 A 제품을 선정하여 수동식 시료채취기 시제품을 평가하였다.

2. 디자인 설계

수동식 시료채취기의 외형은 채취기 몸체, 흡착제 충전용기 그리고 기류제어막으로 분류할 수 있다. 본 연구에서는 EPA의 분류에 따라 가장 포집효율이 좋은 방사형과 배지형 디자인으로 채취기 몸체를 설계하였다. 방사형은 원통형에 구멍을 내어 기류제어막으로 감싸는 형태이며, 배지형은 Lee et al.(2009)의 연구 결과를 바탕으로 확산면적과 길이를 변형하여 설계하였다.

기류제어막은 Yi et al.(2004)의 연구 결과를 참고하였다. 흡착제 충전용기는 원통형의 철망튜브로 분석에 사용되는 2 ml 바이알의 주입구 크기에 맞춰 전처리가 용이하게 하고, 1 ml 이황화탄소로 전처리가 가능한 양을 충전하여 낮은 농도의 시료 분석이 가능하도록 설계하였다(Figure 2).

수동식 시료채취기 개발은 과거 여러 연구진들에 의해 시도된 바 있으나 시료채취기 몸체로 기존 3단 카세트를 사용하거나 금속 소재를 사용하여 상용화하여 사용하는 것이 불가능하였다. 본 연구에서는 근로자들이 착용하기 용이하며 상용화가 가능하도록 플라스틱 소재를 사용하였으며, 방사형 시제품은 금형으로 제작하였고 배지형 시제품은 3D 프린트를 사용하여 제작하였다. 시제품 디자인은 약 20여 회의 디자인 수정과정을 통해 최종결정하였다(Figure 2).

**Figure 2.** Passive sampler model A and B, and filling tube

3. 저장안정성 평가

본 연구에서 디자인한 수동식 시료채취기로 채취한 시료의 보관 기간 및 온도에 따른 저장안정성을 평가하고자 하였다. 시료보관 기간은 회귀방정식을 이용하여 최대기간을 산정하였으며 채취 후 1일, 3일, 7일, 14일 그리고 21일에 분석하여 탈착효율을 확인하였다 (Figure 3,4).

탄화수소화합물로 분류된 벤젠, 톨루엔, 스티렌, 오쏘-자일렌은 보관온도에 관계없이 21일 동안 매우 탈착효율 100% 내외의 우수한 저장안정성을 보였다.

할로젠화화합물인 디클로로메탄, 트리클로로에틸렌, 퍼클로로에틸렌의 경우 디클로로메탄의 저장안정성은 매우 불규칙하였다. 상온보관의 경우 7일 이후 시제품 A에서 85%, 시제품 B에서 47%의 매우 낮은 탈착효율을 보였으며 냉장보관한 시료는 시제품 A에서 21일 경과 후에도 91% 이상의 우수한 안정성을 보였으며 시제품 B의 탈착효율은 65%로 감소하여 시료로 사용이 불가능하였다. 따라서 디클로로메탄의 경우 냉장방법으로 보관하여야 시료손실을 최소화할 수 있을 것으로 평가되었다. 트리클로로에틸렌과 퍼클로로에틸렌은 21일 동안 시료보관 온도에 관계없이 90% 이상의 우수한 저장안정성을 보였다.

에스테르화합물은 초산에틸과 2-에톡시에틸아세테이트를 대상으로 평가하였다. 두 가지 물질 모두 21일의 저장 기간동안 보관온도에 관계없이 90% 이상의 탈착효율을 보여 매우 안정적인 결과를 나타냈다.

알코올화합물은 이소프로필알코올을 대상으로 평가하였고 냉장보관을 할 경우만 저장안정성이 안정적으로 평가되었다. 상온보관시 14일 이후 75% 이하로 감소하는 것으로 나타났으며 시료의 신뢰도를 위해 냉장보관을 권고하며 상온보관시 7일 이내 분석하는 것이 적절하다.

메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤 및 시클로헥사논을 대상으로 한 케톤화합물은 메틸이소부틸케톤은 냉장보관에서 탈착효율 100% 내외의 안정적인 결과를 보였으며, 상온보관은 약 17일 이후 75% 이하의 탈착효율을 보이는 것으로 나타났다. 메틸에틸케톤과 시클로헥사논은 상온 보관이 매우 어려운 물질로 1일 경과 이후부터 탈착효율이 급속하게 감소하였다. 메틸에틸케톤은 냉장보관시 시제품 A에서 10일, 시제품 B에서는 6일 정도 보관이 가능한 것으로 평가되었으며 시클로헥산은 냉장

보관 하며 3일 이내 분석하였을 경우 탈착효율 90% 이상의 결과를 얻을 수 있었다. NIOSH와 OSHA의 시료 측정·분석방법에 따르면 메틸에틸케톤과 시클로헥산은 보관기간 및 저농도에서 포집 시 시료손실 비율이 높은 것으로 알려져 있으므로 시료 포집 후 냉장보관하며 가능한 빠른 시일 내에 분석하여야 한다.

에테르화합물에 해당하는 물질로는 디에틸에테르와 테트라하이드로퓨란을 대상으로 저장안정성을 평가하였다. 디에틸에테르는 보관온도에 큰 차이 없이 보관기간이 길어지면 저장성이 떨어지는 것으로 평가되어 7일 이내 분석하여야 90% 이상의 탈착효율을 가질 수 있으며 테트라하이드로퓨란은 냉장보관 시 21일 동안 97% 이상의 저장안정성을 보이는 것으로 나타났다.

연구 결과 화학적 분류보다 각 화학물질의 특성에 따라 시료의 저장안정성이 다른 것으로 나타났다.

4. 시료채취율 산정

총 72종의 화학물질 중 66종에 대하여 시료채취율을 산정하였다. 시료채취율은 기존 활성탄관을 이용한 능동식 시료채취방법의 농도를 기준으로 하여 산정하였으며 염화벤질 등 일부 화학물질은 능동식 시료채취방법 결과의 재현성이 떨어져 시료채취율을 산정할 수 없었다. 시료의 전처리에는 1% 메탄올을 첨가한 이황화탄소를 용매로 하여 탈착하였으며 가스크로마토그래피-불꽃이온화검출기를 사용하여 분석하였다.

1) 탄화수소화합물

탄화수소화합물은 17종을 대상으로 실험하였고 결과는 Table 4와 같다. 벤젠의 시료채취율은 시제품 A에서 46.5 cc/min, 시제품 B에서 24.2 cc/min으로 3M (9.69 cc/min)과 SKC(16.0 cc/min)에 비해 높은 수치를 보이며 톨루엔도 시제품 A에서 41.2 cc/min, 시제품 B에서 22.5 cc/min으로 우수한 시료채취율을 보인다. 크실렌의 경우 시제품 A는 32.0~38.1 cc/min이며 시제품 B는 21 cc/min으로 3M사(7.54 cc/min)와 SKC(11.9~12.8 cc/min)에 비해 약 2배에서 최고 5배 이상 높은 시료채취율을 가진다. 스티렌은 시제품 A에서 37.7 cc/min, 시제품 B에서 21.0 cc/min의 시료채취율을 나타내었고 3M 제품은 9.21 cc/min의 시료채취율을 제시하였으며 SKC에서는 시료채취율을 제시하지 않았다.

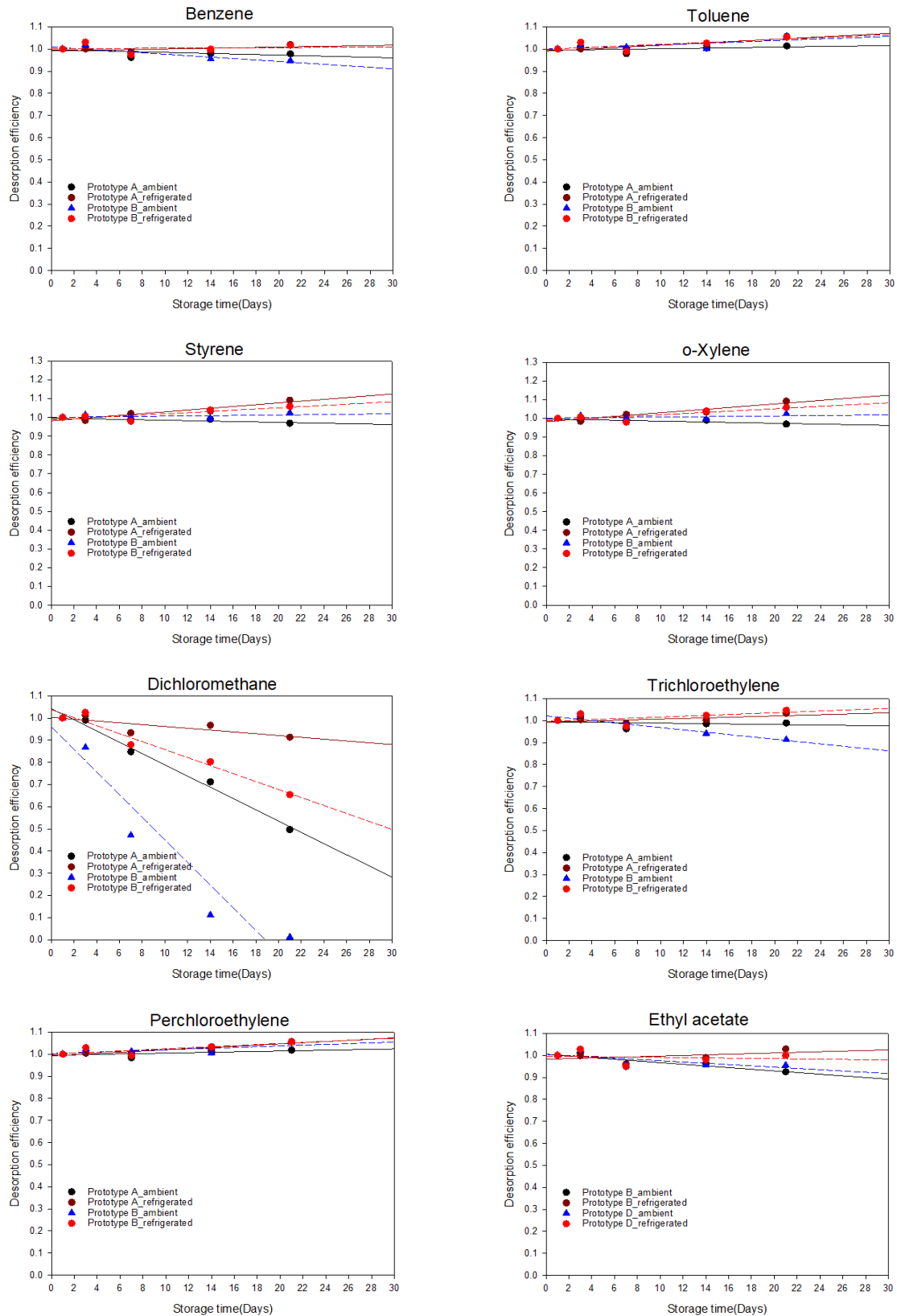


Figure 3. Graphical representation of refrigerated and ambient storage test data (1)

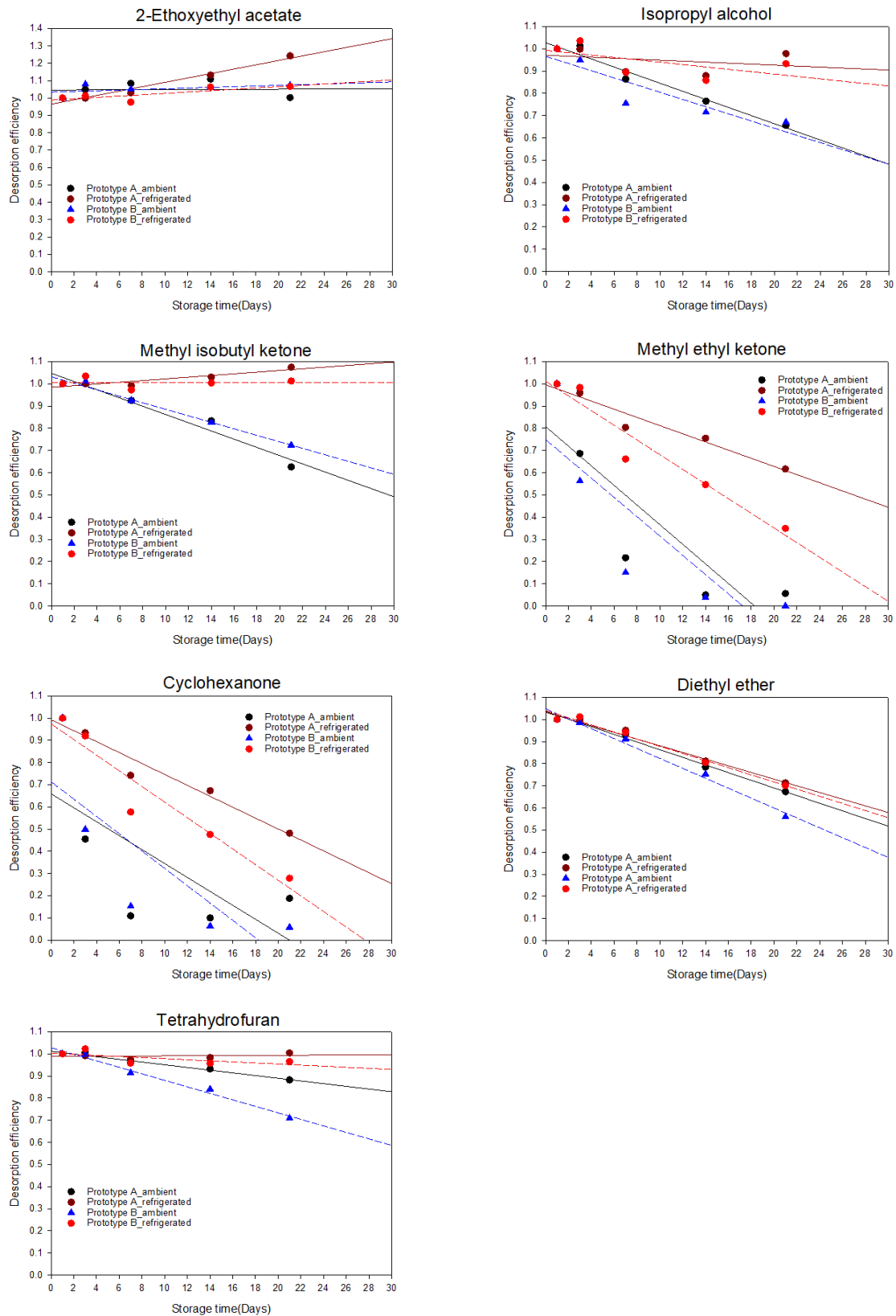


Figure 4. Graphical representation of refrigerated and ambient storage test data (2)

Table 4. Comparison of sampling rate for hydrocarbon compounds

Compound	Sampling rate, cc/min			
	Prototype A	Prototype B	3M [*]	SKC [†]
Pentane	44.8	24.6	10.8	14.9
n-Hexane	40.9	22.0	9.88	14.3
Heptane	36.0	19.5	8.54	13.9
Octane	33.5	18.9	8.58	12.7
Nonane	33.1	16.5	8.09	–
Cyclohexane	39.3	21.6	8.82	15.6
Cyclohexene	43.0	22.8	–	15.4
Methylcyclohexane	38.8	20.4	9.32	14.2
Benzene	46.5	24.2	9.69	16.0
Toluene	41.2	22.5	9.48	14.5
Ethyl benzene	39.8	21.5	8.91	12.9
m-Xylene	37.6	21.1	7.54	12.5
o-Xylene	32.0	21.2	7.54	11.9
p-Xylene	38.1	21.0	7.54	12.8
Styrene	37.7	21.0	9.21	–
α -Methyl styrene	24.2	28.8	8.08	–
Cumene	37.1	20.0	8.36	12.8

* 3M 3500⁺, [†] SKC 575 series

2) 할로겐화합물

할로겐화합물은 12종을 대상으로 실험하였고 염화벤질을 제외한 11종의 시료채취율을 산정하였다. 염화벤질의 경우 능동식 시료채취방법에서 재현성이 낮아 기준 시료로 활용이 불가능하였다. 트리클로로에틸렌은 시제품 A에서 40.4 cc/min으로 3M 제품(8.60 cc/min)에 비해 5배 높은 시료채취율을 보이며 시제품 B는

22.3 cc/min으로 2.5배 높은 결과를 보였고 SKC 제품에서는 트리클로로에틸렌에 대한 시료채취율을 제시하지 않았다. 디클로로메탄은 시제품 B에서 41.9 cc/min, 시제품 B에서 24.3 cc/min의 시료채취율을 나타냈으며 3M사에서는 9.54 cc/min, SKC에서는 14.7 cc/min의 시료채취율을 제시하였다. 디클로로메탄의 경우 활성탄으로 시료채취시 파과가 잘 일어나는

Table 5. Comparison of sampling rate for halogen compounds

Compound	Sampling rate, cc/min			
	Prototype A	Prototype B	3M [*]	SKC [†]
Dichloromethane	41.9	24.3	9.54	14.7
Bromoform	31.0	25.3	–	15.2
Trichloromethane	40.6	24.8	8.39	13.0
Carbon tetrachloride	42.7	20.9	7.38	14.1
Trichloroethylene	40.4	22.3	8.60	–
1,2-Dichloropropane	39.3	21.0	7.98	14.3
Epichlorohydrin	26.4	15.2	9.54	–
Chlorobenzene	42.6	23.1	8.64	14.4
o-Dichlorobenzene	28.2	43.2	7.55	12.5
Perchloroethylene	36.6	19.6	7.10	–
Methyl chloroform	39.0	21.3	7.93	14.1

* 3M 3500⁺, [†] SKC 575 series

물질로 본 연구의 시험 챔버 실험에서 고농도에서 장시간 측정하였을 경우 파과현상이 나타났다. 따라서 디클로로메탄을 고농도에서 장시간 측정할 경우 수동식 시료채취방법이 보다 정확한 결과를 나타낼 것이라 판단된다. 본 연구에서 사용한 할로젠화합물의 시료채취율은 Table 5에 나타내었다.

3) 에스테르화합물

에스테르화합물은 12종에 대한 시료채취율을 도출하였으며 Table 6에 나타내었다. 시제품의 시료채취율은 시제품 A와 B에서 포름산 에틸이 각각 24.9 cc/min, 16.6 cc/min으로 가장 낮았으며 초산메틸이 각각 39.1 cc/min, 29.0 cc/min로 가장 높았다. 3M사의 경우 포름산 에틸과 2-에톡시에틸아세테이트의 시료채

취율은 제시되어 있지 않으며 10 cc/min 내외의 시료채취율을 보이며 SKC의 경우 대상물질 중 5가지 물질에 대해서만 시료채취율이 제시되어 있으며 모두 시제품보다 낮은 시료채취율을 가진다.

4) 알코올 및 글리콜에테르화합물

알코올 및 글리콜에테르화합물로 분류되는 물질 중 Table 7과 같이 8종에 대해 시료채취율을 산정하였다. 실험대상물질 중 디아세톤알코올은 활성탄 시료의 재현성 문제와 수동식 시료채취기의 포집결과가 낮아 시료채취율을 산정할 수 없었다. 시제품 A의 경우 이소아밀알코올과 2-부톡시에탄올이 각각 19.9 cc/min와 18.9 cc/min으로 시료채취율이 낮은 편이고 이소부틸알코올이 36.0 cc/min으로 높은 시료채취율을 보였다. 시

Table 6. Comparison of sampling rate for ester compounds

Compound	Sampling rate, cc/min			
	Prototype A	Prototype B	3M [*]	SKC [†]
Ethyl formate	24.9	16.6	–	17.8
Methyl acetate	39.1	29.0	10.3	–
Ethyl acetate	33.5	21.5	8.98	13.1
Isopropyl acetate	36.1	19.5	9.08	14.2
n-Butyl acetate	33.1	20.0	7.94	12.3
Isobutyl acetate	33.2	18.6	8.50	–
n-Amyl acetate	29.1	20.8	8.03	11.7
Ethyl acrylate	29.6	21.1	9.16	–
n-Butyl acrylate	29.2	22.4	8.10	–
2-Methoxyethyl acetate	31.3	21.3	8.00	–
2-Ethoxyethyl acetate	28.3	18.7	–	–
Vinyl acetate	36.2	18.6	9.89	–

* 3M 3500⁺, † SKC 575 series

Table 7. Comparison of sampling rate for alcohol and glycol ether compounds

Compound	Sampling rate, cc/min			
	Prototype A	Prototype B	3M [*]	SKC [†]
Isopropyl alcohol	24.1	16.2	11.8	–
n-Butyl alcohol	31.4	16.0	10.7	15.5
Isobutyl alcohol	36.0	16.7	10.7	–
Isoamyl alcohol	19.9	16.3	9.77	–
Methyl amylalcohol	21.9	16.4	9.08	–
2-Ethoxyethanol	34.2	8.5	9.66	14.4
2-Butoxyethanol	18.9	6.1	8.43	–
Cyclohexanol	30.5	16.1	9.16	13.5

* 3M 3500⁺, † SKC 575 series

제품 B는 2-에톡시에탄올 8.5 cc/min과 2-부톡시에탄올 6.1cc/min을 제외한 나머지는 약 16 cc/min의 시료채취율을 보였다. 3M사의 경우 10 cc/min 내외의 시료채취율을 제시하였고 SKC는 노말-부틸알코올 15.5 cc/min, 2-에톡시에탄올 14.4 cc/min 그리고 시클로헥사놀 13.5 cc/min으로 3종에 대해서만 시료채취율을 제시하였다.

5) 케톤화합물

11종의 케톤화합물을 대상으로 Table 8과 같이 시료채취율을 산정하였다. 시제품 A의 경우 22.7~34.2 cc/min의 시료채취율을 보이며 시제품 B는 14.9~22.0 cc/min의 시료채취율로 3M사보다 2~3배 높은 시료채취율을 가진다. SKC의 경우 3종에 대해서만 시료채취율을 제시하며 시제품이 약 1.5배 이상 높은 시료채취율을 가진다. 케톤화합물 중 메틸에틸케톤은 입자상 활성탄을 매체로 사용할 경우 탈착 효율이 낮은 편으로 구형 활성탄을 사용하여 채취하는 것이 권고된

다. 본 연구에서는 혼합화합물을 평가하기 위해 입자상 활성탄을 사용하였으며 추후 구형 활성탄을 사용하여 시료채취율을 산정할 필요가 있다.

6) 에테르화합물

에테르화합물은 5종을 대상으로 실험을 진행하였으나 Table 9와 같이 4종에 대해 시료채취율을 산정하였다. 디클로로에틸에테르의 활성탄관 농도가 수동식 시료채취기의 농도보다 낮은 결과값을 보여 시료채취율을 산정할 수 없었다. 테트라하이드로퓨란은 시료채취율을 높은편이나 휘발성이 커서 시료간 변이가 크게 나타났으며 약 50 ppm의 농도에서 활성탄 파과가 나타난 것으로 보아 고농도에서 측정 시 능동식 시료채취방법보다 수동식 시료채취방법이 적합하다고 판단된다. 물질별 시료채취율은 디에틸에테르의 경우 시제품 A가 41.2 cc/min로 가장 높았으며 시제품 B 22.1 cc/min, SKC 16.4 cc/min, 3M사 11.3 cc/min 순이었다. SKC에서는 나머지 물질에 대한 시료채취율은 제시하지 않으며 시제품이 3M사의

Table 8. Comparison of sampling rate for ketone compounds

Compound	Sampling rate, cc/min			
	Prototype A	Prototype B	3M*	SKC†
Acetone	34.2	19.5	12.9	-
Methyl ethyl ketone	26.6	19.9	11.2	-
Methyl propyl ketone	31.4	20.2	9.89	-
Diethyl ketone	32.3	20.6	9.47	14.8
Methyl n-butylketone	28.9	18.7	9.16	-
Ethyl butyl ketone	28.2	21.6	-	12.2
Diisobutyl ketone	32.8	18.6	7.69	-
Methyl isobutyl ketone	30.0	20.5	9.16	-
Methyl n-amylketone	29.6	18.6	8.58	-
Ethyl amyl ketone	30.1	22.0	-	11.4
Cyclohexanone	22.7	14.9	9.37	-

* 3M 3500⁺, † SKC 575 series

Table 9. Comparison of sampling rate for ether compounds

Compound	Sampling rate, cc/min			
	Prototype A	Prototype B	3M*	SKC†
Diethyl ether	41.2	22.1	11.3	16.4
1,4-Dioxane	35.6	21.4	9.77	-
Tetrahydrofuran	33.9	22.4	10.8	-
n-Butyl glycidyl ether	29.7	27.9	7.7	-

* 3M 3500⁺, † SKC 575 series

Table 10. Comparison of sampling rate for miscellaneous compounds

Compound	Sampling rate, cc/min			
	Prototype A	Prototype B	3M [*]	SKC [†]
Acetonitrile	30.4	18.6	13.9	22.4
Acrylonitrile	38.9	25.0	12.9	–
Dimethylformamide	14.3	5.7	10.7	–

* 3M 3500⁺, [†] SKC 575 series

시료채취율보다 2~4배 높은 결과를 보인다.

7) 기타화합물

기타화합물로 분류된 물질 중 4종을 대상으로 실험을 진행하였고 아세토니트릴, 아크릴로니트릴, 디메틸포름아미드 3종에 대해 Table 10과 같은 시료채취율을 산정하였다. 디메틸포름아미드의 경우 시제품 A에서 14.3 cc/min와 시제품 B에서 5.7 cc/min으로 다른물질보다 낮은 시료채취율을 보이며 3M사에서는 10.7 cc/min으로 제시하고 있다. 디메틸포름아미드의 경우 NIOSH에서 실리카겔을 포집매체로 권고하고 있으므로 활성탄으로 채취하는 것이 적합하지 않다고 판단되며 측정 매체를 달리하여 추가 실험이 필요하다.

IV. 결 론

본 연구에서는 작업환경측정 빈도가 높은 66종의 화학물질에 사용 가능한 수동식 시료채취기를 개발하였다. 흡착제는 불순물 검출 여부, 포집 용량 및 흡착력을 실험한 후 제품 구입의 효율성을 고려하여 선정하였다. 시료채취기의 외형 디자인은 포집효율이 좋은 방사형과 배지형으로 2종류를 제작하였으며 활성탄 충전 용기는 시료의 전처리가 용이하도록 2 ml 바이알 주입구 크기에 맞춰 철망으로 제작하였다. 연구에 사용된 시제품은 플라스틱 소재를 사용하여 금형 제작 혹은 3D 프린트를 사용하여 제작하였다.

시험 챔버를 사용한 저장안정성 평가와 시료채취율은 화학물질의 특성에 따라 다른 결과를 보였다. 저장안정성의 경우 흡착제에 대한 물질의 특성에 따라 보관방법과 보관기간이 상이하므로 흡착제와 화학물질 간의 정보가 부족하면 NIOSH, OSHA 등에서 제공하는 측정·분석방법을 참고할 수 있다. 시료채취율은 총 66종의 물질에 대해 산정하였으며 대부분 물질이 우수한 시료채취율을 나타냈다. 다만 메틸에틸케톤, 디메틸포름아

미드 등 흡착제로 활성탄을 사용할 경우 낮은 탈착효율을 보이는 물질에 대해서는 흡착제를 변경하여 추가 실험이 필요하다고 판단된다.

향후 본 연구에서 개발된 수동식 시료채취기를 보다 많은 화학물질에 적용하기 위해서는 포름알데히드 등 활성탄으로 포집이 어려운 화학물질을 대상으로 흡착제 선정, 저장안정성평가 및 시료채취율 산정 등의 추가 연구를 진행할 필요가 있다.

감사의 글

본 연구는 산업안전보건연구원의 자체연구과제로 수행한 결과입니다.

References

- Byeon SH, Park CJ, Oh SM, Lee CH. The sampling efficiencies of volatile organic compounds (VOCs) to the diffusive monitor with activated carbon fiber. Korean Ind Hyg Assoc J 1996;6(2):187-201
- EPA. Passive samplers for investigations of air quality: method description, implementation, and comparison to alternative sampling methods. 2014;600/R-14/434
- Górecki T & Namieśnik J. Passive sampling. TrAC Trends in Analytical Chemistry 2002;21(4):276-291
- Jang JK & Lee BK. Development of variable conditions for organic vapor passive samplers. Occupational Safety and Health Research Institute(OSHRI). OSHRI 2007-100-1025. 2007.
- Lee BK, Jang JK, Jeong JY. Sampling efficiency of organic vapor passive samplers by diffusive length. J Env Hlth Sci 2009;35(6):500-509
- Lee BK, Jeong JY, Yi GY, Kim BY. Development of standard vapor generation system. 2006 Winter conference of Korean society of occupational and environmental hygiene. 2006. p. 102-104

- Lee NR & Yi GY. Research on KOSHA activated charcoal tube for air sampling in workplace. Occupational Safety and Health Research Institute. OSHRI 2007-103-1028. 2007.
- Ministry of Employment and Labor (MoEL). Usability of passive sampler for working environment measurement in question and answer in industrial health and safety law. 2000.
- National Institute of Occupational Safety and Health (NIOSH). NIOSH Manual of Analytical Method. 4th ed. NIOSH; 1994
- Paik NW, Kong SH, Park JI, Lee YH. Evaluation of commercially available passive samplers and development of new passive samplers. Part 2: Development of new passive samplers. Korean Ind Hyg Assoc J 1996;6(1): 97-108
- Palms, ED & Gunnison AF. Personal monitoring devices for gas contaminants. Am Ind Hyg Assoc J 1973; 34(2):78-81
- Pristas R. Passive Badge for Compliance Monitoring Internationally. Am Ind Hyg Assoc J 1994;55(9): 841-844
- The Department of Defense (DoD). Tri-Services Environmental Risk Assessment Workgroup (TSERAWG), DoD vapor intrusion handbook (Passive sampling for vapor intrusion assessment), Fact sheet update No:001, Revision 1, 2017
- Yi GY, Park DY, Jeong JY. Effects of the pore size of the passive sampler's windscreen to the sampling rates. J Korean Soc Occup Environ Hyg 2004;14(2): 125-133

<저자정보>

장미연(연구원), 이광용(연구위원), 전현진(연구원)