

페인트 도장공정 공기중 유기용제에 대한 두 측정방법 비교 연구

박정근[‡] · 정시정 · 박정선 · 정호근

한국산업안전공단, 산업안전보건연구원

Field Comparison of Two Monitoring Methods for Airborn Organic Solvents in the Paint Spray Process

Jungkeun Park[‡] · Sijung Jung · Jungsun Park · Ho Keun Chung

Occupational Safety and Health Research Institute, KOSHA

Through field comparison of Tenax/Heat method and Charcoal/CS₂ for workers exposed to Methyl isobutyl ketone(MIBK), toluene, and cellosolve acetate in the paint spray processes, a study was conducted to provide basic data for the evaluation of organic solvents in the workplace.

The limits of detection(LOD) of Tenax/Heat method showed 1/83.4, 1/125, 1/156.5 in Methyl isobutyl ketone(MIBK), toluene, and cellosolve acetate in comparison to those of Charcoal/CS₂, respectively. The exposure levels of the three organic solvents using Tenax/Heat method were very significantly higher than those using Charcoal/CS₂

($p < 0.01$). It was shown that the exposure levels of the three organic solvents had very significant difference between two methods in less than 1.0 ppm of exposure level($p < 0.01$), while the exposure levels of toluene and cellosolve acetate didn't show significant difference in more than 1.0 ppm ($p > 0.05$). In the estimation of exposure levels for not-detected samples, the two monitoring methods had the highest correlation when estimated values through regression equation were used.

Key Words: Tenax/Heat, Charcoal/CS₂, limit of detection, estimation of not-detected sample

I. 서 론

유기용제는 산업장에서 가장 많이 쓰이는 물질이며, 탄소를 함유하고 있는 유기 화합물로서 용질의 성질을 변화시키지 않고 용해시킬 수 있는 물질이다(백남원 등, 1998; Hori, et. al., 1989). 일반적으로 유기용제는 휘발성이 커서 공기중에 증기상태로 존재하다 호흡기 또는 피부를 통해 체내로 흡수된 후 여러 가지 대사경로를 거치는 과정에서 간, 신장, 중추신경계, 말

초신경계 등에 장애를 일으킬 수 있다(조규상, 1991).

기용제는 사용목적에 따라 단일물질을 사용하나 대부분은 2종 이상의 유기용제 혼합물로 사용되고 있는 것이 많다. 혼합 유기용제 중에서 특히 신나는 주로 희석제와 세척제로 쓰이는데 대표적으로 많이 사용되는 곳은 도장작업으로서 페인트와 신나를 적절한 비율로 섞어 사용되고 있으며, 페인트 등 모든 도장제의 제조에도 필요하다. 신나의 구성 성분은 단일물질

이 아닌 방향족류, 케톤류, 알콜류, 아세테이트류 등이며, 용도에 따라 함유된 조성비가 다르다(김광중 등, 1991; 백남원 등, 1998).

산업장에서 근로자가 유기용제에 노출될 때 가장 널리 사용되는 평가방법은 흡착관으로 채취하고 용매로 탈착하여 가스 크로마토그래피로 분석하는 방법이다. 이 용매탈착법(Solvent Extraction, SE)은 주로 Charcoal/CS₂법이 많이 이용되고 있으나 적절한 흡착관과 탈착용매를 사용하지 않고는 분석을 아무리 정확히 해도 정확한 노출평가를 할 수 없다(백남원 등, 1998; 조숙자와 백남원, 1997). 또한 감도가 낮고 저농도 또는 극성 유기용제일수록 낮

접수일 : 2002년 7월 24일, 채택일 : 2002년 8월 20일

[‡] 교신저자 : 박정근(인천시 구산동 34-6, 산업안전보건연구원 산업보건위생연구실

Tel : 032-510-0918, Fax : 032-518-0864, E-mail : jkpark@kosha.net)

은 탈착효율을 나타내며(김정란과 백남원, 1995; Woolfenden, 1995), 분석시 사용되는 용매 어느 것이나 인체에 유해한 물질이기 때문에 대체방법으로써 열탈착법(Thermal Desorption, TD)이 점차 많이 사용되고 있다(Woolfenden, 1995; Perkin Elmer, 1991; Hori, et. al., 1989).

열탈착법은 유해한 용매를 사용하지 않으며, 우수한 감도를 나타내고 전처리 업무의 자동화가 가능한 장점이 있다. 또한 옥외작업장에 존재하는 극미량의 유기용제까지도 극성과 비극성 상관없이 측정분석이 가능하다. 그러나 탈착된 시료는 단지 1회 주입으로 종결되고 열탈착장치와 시료채취기의 가격이 비싸며, 분석시간이 긴 단점이 있다(Verma and Tombe, 1999; Woolfenden, 1995; Perkin Elmer, 1991).

우리나라는 아직도 작업환경 측정법의 정확도에 대한 논란이 일고 있다(오세민과 박정근, 1997; 윤명조 등, 1993). 작업환경 측정시 대개 확실적으로 톨루엔, 크실렌 등 몇 개의 물질만 측정하고 있는 형편이며(정희명, 1996), 혼합 유기용제 분석시 극성과 비극성 구분 없이 Charcoal/CS₂법에 의존하고 있다(손연주와 김현옥, 1997). 근로자가 노출되고 있는 공기중 혼합 유기용제를 Charcoal/CS₂법으로 측정할 경우 과소 평가되거나 불검출(not detected) 물질로 평가될 수 있다. 사실 우리나라 작업환경측정결과보고서에서 유기용제에 대해 불검출로 표기된 예는 흔하게 볼 수 있다. 이러한 점은 작업환경측정법의 정확도와 관련된 논란과 무관하지 않을 것이다. 혼합 유기용제를 취급하는 데도 비극성 유기용제를 중심으로 몇 개의 물질만 평가하거나 Charcoal/CS₂법에 의존하는 측정을 지양하고 근로자가 노출되는 유기용제의 종류와 노출수준을 정확히 평가하도록 해야 할 것이다. 그러므로 용매탈착법의 제한점을 보완하면서 근로자의 노출수준을 더 정확히 평가를 할 수 있는 새로운 측정방법에 관한 여러 가지 연구는 중요하다.

열탈착법은 극성과 비극성에 관계없으며, 옥내외 작업환경중 저농도 유기용제의 측정분석에도 적합하다(오세민과 박

정근, 1998; Woolfenden, 1995; Perkin Elmer, 1991). 현재 작업환경측정에 널리 이용되고 있는 열탈착법은 영국 보건안전청(Health and Safety Executive, HSE)의 MDHS(Methods for the Determination of Hazardous Substances) 72방법인데 Tenax/Heat법이며(HSE, 1992), 감도가 우수하여 용매탈착법의 제한점을 보완하면서 정확도를 향상시킬 수 있을 것이다. 아직 우리나라 산업보건분야에서는 열탈착법 관련 연구가 다양하게 이루어지고 있지 않으나 기초 연구는 계속 이루어져야 할 것이다. 특히 산업장을 대상으로 열탈착법과 용매탈착법의 비교 평가 등 현장 적용 연구는 더욱 필요하다.

따라서 본 연구의 목적은 페인트 도장 공정 공기중 유기용제를 대상으로 Tenax/Heat법과 Charcoal/CS₂법의 검출농도를 비교함으로써 열탈착법의 산업장 적용을 위한 기초자료를 제공코자 한다.

II. 연구방법

1. 대상

본 연구는 경인지역에 소재하고 있고 페인트 도장공정이 있는 약기 제조업체 3개, 가구 제조업체 1개, 기타 기기 제작업체 1개 산업장을 대상으로 1999년 6월 28일부터 11월 30일까지 조사를 실시하였다. 대상물질은 MIBK(Methyl Isobutyl Ketone), toluene 및 cellosolve acetate이었다.

2. 시료채취 및 분석

본 연구에서 시료채취와 분석은 열탈착법의 경우 영국 보건안전청의 MDHS72 방법에 따라 실시했고 용매탈착법의 경우 미국 국립산업안전보건연구원(National Institute for Occupational Safety and Health, NIOSH)의 Method 1300, 1450 및 1501에 따라 실시했다(HSE, 1992; NIOSH, 1994). 또한 분석방법의 검출한계(Limit of Detection, LOD), 정량한계(Limit of Quantitation, LOQ) 및 탈착효율(Desorption

Efficiency, DE)은 NIOSH의 지침과 MDHS72에 따라 평가했다(HSE, 1992; NIOSH, 1995).

본 연구는 열탈착법의 검출한계, 안전 시료채취부피(safe sampling volume) 및 과부피(breakthrough volume) 등에 대하여 반복적인 예비실험과 산업장 예비조사를 거쳤으며(오세민과 박정근, 1998), 용매탈착법을 기준방법(reference method)으로 했다.

가. 시료채취

공기중 시료채취는 저유량 펌프(Gilian 및 SKC Inc., USA)에 각각 연결된 열탈착 흡착관과 용매탈착 흡착관을 이용하여 실시했다. 열탈착 흡착관은 시판되고 있는 200mg의 Tenax TA(60/80 mesh, Supelco, USA)가 충전된 스테인레스 스틸 흡착관(6.3mm OD, 5mm ID, 90mm long, Perkin-Elmer, UK)을 사용했고, 용매탈착 흡착관은 활성탄(coconut shell charcoal)이 앞층과 뒷층에 각각 100mg, 50mg씩 충전된 유리관(6mm OD, 4mm ID, 70mm long, SKC, USA)을 사용했다.

두 측정방법간의 측정오차를 최소화하기 위해 개인시료는 근로자의 호흡기 위치에서 동시에 채취했고 지역시료는 두 시료포집기 사이의 간격을 5cm 이내로 유지하여 동시에 채취했다. 시료채취 시간은 131~221min이며, 유량은 열탈착법과 용매탈착법 각각 0.04-0.053l/min, 0.164-0.203l/min이었다. 펌프의 유량은 시료채취 전후에 유량 보정계(bubble generator, Gilian, USA)를 이용하여 정확히 보정했다. 시료는 열탈착 흡착관에서 파과가 발생하는지 여부를 파악하기 위해 두개의 열탈착 흡착관을 연속 연결하여 산업장마다 3개를 만든 후 시료채취 농도가 가장 높다고 예상되는 대상에 용매탈착 흡착관과 동시에 부착하여 채취했다(EPA, 1997).

현장 공시료는 시료채취시 두 측정방법 각각에 대해 시료채취수의 약 20%를 만들어 시료와 동일하게 취급하여 분석한 후 각 시료농도를 보정 했다. 시료채취시 해당 공정에서 취급하는 유기용제 원액을 채취하여 각 시료와 함께 실험실에 운반

하여 냉장 보관하거나 즉시 분석했다. 시료채취중 온도, 습도 및 기류는 Thermo Anemometer(Alnor, Model 8575, USA)로 측정했다.

나. 분석

유기용제 원액시료는 도료, 희석제 및 첨가제의 혼합물 또는 단일물질에 따라 구분하여 GC/MSD(Gas Chromatograph, HP 5890 II/Mass Selective Detector, HP5971)로 분석했다. 열탈착 시료는 GC/MSD로 대상물질의 함유여부를 확인한 다음 자동 열탈착장치(ATD400, Perkin-Elmer, UK)와 연결된 GC/FID(Gas Chromatograph, HP 5890 II/Flame Ionization Detector, USA)로 분석했다(오세민과 박정근, 1998). 용매탈착 시료는 1ml의 이황화탄소(CS₂, Yakuri Pure Chemicals Co., LTD, Japan)를 사용하여 탈착시킨 후 GC/FID(Gas Chromatograph, HP5890 II/Flame Ionization Detector, USA)로 분석했다. 전체 시료중 펌프고장이나 파괴가 의심되는 시료를 제외한 후 분석된 시료는 144개였다.

3. 자료처리

통계분석은 SPSS 통계패키지(SPSS 7.5 for Windows, 1996)를 이용했으며, 대상물질과 측정방법에 따라 측정치의 분포도를 작성하고 기하평균 및 표준편차를 산출했다. paired t-test를 이용하여 두 측정방법간의 농도차이를 비교했고 단순회귀분석(simple regression analysis)을 이용하여 불검출 시료의 추정농도를 산출했으며, 측정방법간의 상관성을 비교했다.

III. 결과 및 고찰

1. 검출한계 및 정량한계 비교

MIBK, toluene 및 cellosolve acetate에 대한 용매탈착법(SE)과 열탈착법(TD)의 검출한계(LOD)와 정량한계(LOQ)는 표1과 같다. MIBK에 대한 용매탈착법과 열탈착법의 LOD는 각각 6.3ug/sample, 0.0755

ug/sample이고 LOQ는 각각 21.0ug/sample, 0.2514ug/sample로 나타났다. toluene에 대한 용매탈착법과 열탈착법의 LOD는 각각 3.4ug/sample, 0.0272ug/sample이고 LOQ는 각각 11.3ug/sample, 0.0906ug/sample로 나타났다. 또한 cellosolve acetate에 대한 용매탈착법과 열탈착법의 LOD는 각각 24.0ug/sample, 0.1534ug/sample이고 LOQ는 각각 79.9ug/sample, 0.5108ug/sample로 나타났다.

표1과 같이 본 연구에서 산출된 MIBK에 대한 용매탈착법의 LOD는 6.3ug/sample으로써 NIOSH Method 1300의 검출한계 추정치(Estimated LOD) 0.02mg/sample와 비교할 경우 양호한 것으로 나타났다으며, toluene과 cellosolve acetate의 경우에도 각각 NIOSH Method 1501과 1450의 검출한계 추정치와 비교한 결과 양호한 것으로 나타났다(NIOSH, 1994).

열탈착법의 LOD는 toluene의 경우 0.0272ug으로써 오와 박(1998)이 보고한 0.0136ug보다 높게 나타났으나 LOD 산출 방법 측면에서는 큰 차이가 아니라고 할 수 있다. MIBK와 cellosolve acetate의 LOD는 각각 0.0755ug, 0.1534ug로 나타났는데 cellosolve acetate가 가장 큰 값으로 나타난 것은 휘발성이 가장 낮기 때문이다(조경이와 백남원, 1997). 또한 MIBK, toluene 및 cellosolve acetate에 대한 열탈착법의 LOD는 각 물질별 용매탈착법의 LOD와 비교할 경우 각각 1/83.4, 1/125.0, 1/156.5로 낮게 나타나 열탈착법의 감도가 더 양호한 것으로 나타났다.

2. 물질별 농도 비교

가. 공기중 농도 분포

페인트 도장공정 공기중 MIBK, toluene

및 cellosolve acetate를 대상으로 열탈착법과 용매탈착법을 이용하여 동시에 채취된 시료는 측정방법에 따라 각각 72개였다. 측정방법 및 물질에 따라 공기중 농도의 분포도를 구한 결과 열탈착법을 이용한 MIBK 농도의 경우 그림1과 같이 대수정규분포를 하는 것으로 나타났으며, 나머지 두 물질 모두 대수정규분포를 나타냈다. 지금까지 산업장 공기중의 벤젠, 입자상 물질 및 방사성 물질 등의 농도는 정규분포보다 대수정규분포를 한다고 보고되었는데 본 연구의 대상물질들도 마찬가지로 나타났다.

나. 물질별 농도

MIBK, toluene 및 cellosolve acetate 농도의 기하평균(Geometric Mean, GM), 기하표준편차(Geometric Standard Deviation, GSD) 및 범위(range)와 두 측정방법간 비교한 결과는 표2와 같다. MIBK 농도의 기하평균과 기하표준편차는 열탈착법과 용매탈착법 각각 0.4144ppm±4.0913, 0.2510ppm±4.4318로 나타났으며, 유의수준 5%에서 짝비교를 한 결과 두 측정방법간에는 매우 유의한 차이가 있는 것으로 나타났다(p<0.01).

toluene 농도는 열탈착법과 용매탈착법 각각 0.5942ppm±3.9451, 0.2442ppm±9.2979로 나타났으며, 유의수준 5%에서 짝비교를 한 결과 두 측정방법간에도 매우 유의한 차이가 있는 것으로 나타났다(p<0.01). 또한 cellosolve acetate 농도는 열탈착법과 용매탈착법 각각 0.4886ppm±2.6116, 0.3872ppm±2.5435로 나타났으며, 유의수준 5%에서 짝비교를 한 결과 두 측정방법간에도 매우 유의한 차이가 있는 것으로 나타났다(p<0.01). 표2를 전체적으로 살펴보면 본 연구에서 세 물질 모두 열

Table 1. LOD and LOQ determined in this study.

Compound	Method	Calculated LOD(ug)	LOD(ug)	LOQ(ug)
MIBK	SE	6.0	6.3	21.0
	TD	0.0256	0.0755	0.2514
Toluene	SE	2.6	3.4	11.3
	TD	0.0255	0.0272	0.0906
Cellosolve acetate	SE	18.7	24.0	79.9
	TD	0.0749	0.1534	0.5108

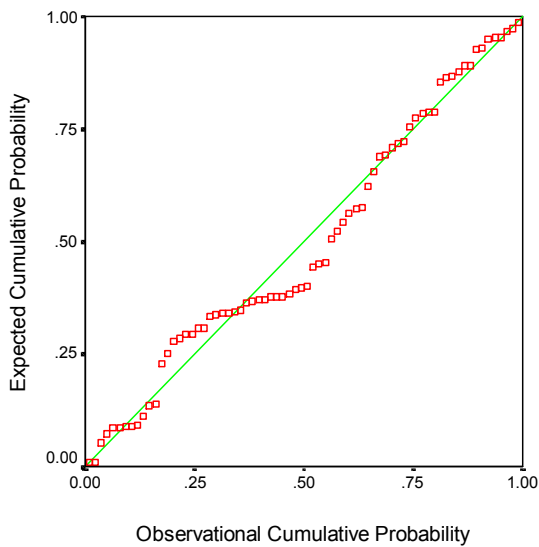


Figure 1. Lognormal distribution of MIBK concentrations by Tenax TA/Heat method(N=72).

탈착법의 농도가 용매탈착법의 농도보다 더 높게 나타났다.

본 연구에서 MIBK, toluene 및 cellosolve acetate를 대상물질로 선정한 것은 페인트 도장공정에서 사용되는 신나에 각 물질이 함유되는 빈도, 성분비, 극성 및 화학물질의 분류 등을 고려하여 대표성이 있다고

판단되었기 때문이다. 일반적으로 페인트 도장공정 신나의 구성성분은 단일물질이 아닌 방향족류, 케톤류, 알콜류, 아세테이트류 등이며, 용도에 따라 함유된 조성비가 다르다(김광중 등, 1991). 도장공정을 대상으로 공기중 유기용제를 평가하거나 도장공정에서 페인트와 혼합하여 사용되는 신나의 구성성분에 관한 연구가 여러 연구자들에 의해 보고된바 있다(김광중 등, 1991; 백남원 등, 1998; 정희명, 1996; 조경이와 백남원, 1997).

한편 표2를 살펴보면 cellosolve acetate의 경우에는 시료수가 60개로 나타냈는데 72개의 전체 짝시료중 1개 산업장에서 채취한 12개 짝시료 모두에서 cellosolve acetate가 검출되지 않았기 때문이다. 본 연구에서는 대상물질의 존재여부를 확인하기 위하여 공기중에서 채

취한 시료를 분석하기 전에 해당 공정의 작업환경측정결과와 물질안전보건자료(Material Safety Data Sheet, MSDS)를 검토하였고 취급중인 유기용제 원액에 대한 성분분석을 실시했다.

3. 농도수준별 농도 비교

농도수준에 따라 두 측정방법간의 농도 차이를 비교하기 위해 실시한 MIBK, toluene 및 cellosolve acetate 농도의 기하평균, 기하표준편차, 범위 및 두 측정방법간 짝비교 결과는 표3, 표4, 표5와 같다.

표3에서 나타난 바와 같이 MIBK의 시료는 0.1-1ppm에서 37개로 가장 많았으며, 농도수준별로 유의수준 5%에서 짝비교한 결과 각 농도수준 모두 두 측정방법간에 매우 유의한 차이가 있는 것으로 나타났다($p < 0.01$). 표4과 같이 toluene 시료는 0.1ppm 미만에서 30개로 가장 많이 나타났으며, 유의수준 5%에서 농도수준별로 짝비교한 결과 1ppm이하의 농도수준에서 두 측정방법간에 매우 유의한 차이가 있는 것으로 나타났으나($p < 0.01$) 1ppm을 초과할 경우에는 유의한 차이가 없는 것으

Table 2. Concentrations of MIBK, Toluene and Cellosolve acetate in air of paint spray process, and results of paired-t test by method

Compound	Method	No. of Samples	GM ¹⁾ (ppm)	GSD ²⁾	Range (ppm)	Paired t-test
MIBK	SE	72	0.2510	4.4318	0.0092 - 4.6946	-7.667**
	TD	72	0.4144	4.0913	0.0143 - 9.1791	
Toluene	SE	72	0.2442	9.2979	0.0006 - 12.4652	-6.917**
	TD	72	0.5942	3.9451	0.0657 - 18.4035	
Cellosolve acetate	SE	60	0.3872	2.5435	0.0151 - 2.5966	-7.716**
	TD	60	0.4886	2.6116	0.0157 - 2.1913	

1) GM : Geometric Mean

2) GSD : Geometric Standard Deviation

** : $p < 0.01$

Table 3. Comparison of method for MIBK by concentration level.

Conc. (ppm)	Method	No. of Samples	GM (ppm)	GSD	Range (ppm)	Paired t-test
< 0.1	SE	18	0.0410	2.2004	0.0092 - 0.0988	-8.622**
	TD	18	0.1084	2.5010	0.0143 - 0.2678	
0.1 - 1	SE	37	0.2377	1.8189	0.1060 - 0.8991	-3.906**
	TD	37	0.3373	2.3460	0.0533 - 1.8306	
> 1	SE	17	1.9230	1.6793	1.0028 - 4.6946	-3.894**
	TD	17	2.6856	1.9502	0.8379 - 9.1791	

** : $p < 0.01$

Table 4. Comparison of method for toluene by concentration level.

Conc. (ppm)	Method	No. of Samples	GM (ppm)	GSD	Range (ppm)	Paired t-test
< 0.1	SE	30	0.0297	3.3078	0.0006 - 0.0993	-9.007**
	TD	30	0.1818	1.4181	0.0657 - 0.2696	
0.1 - 1	SE	21	0.3345	1.9620	0.1043 - 0.9638	-7.920**
	TD	21	0.5241	1.7015	0.1860 - 1.4178	
> 1	SE	21	3.6139	2.3626	1.1548 - 12.4652	-0.163
	TD	21	3.6378	2.2248	1.2939 - 18.4035	

** : P < 0.01

Table 5. Comparison of method for cellosolve acetate by concentration level.

Conc. (ppm)	Method	No. of Samples	GM (ppm)	GSD	Range (ppm)	Paired t-test
< 0.1	SE	4	0.0427	2.2239	0.0151 - 0.0811	-4.140**
	TD	4	0.0472	2.3340	0.0157 - 0.0931	
0.1 - 1	SE	48	0.3721	1.7533	0.1321 - 0.9813	-10.698**
	TD	48	0.4975	1.9237	0.1562 - 1.4362	
> 1	SE	8	1.4789	1.4071	1.0919 - 2.5966	0.444**
	TD	8	1.4083	1.5339	0.7762 - 2.1913	

** : p < 0.01

로 나타났다($p>0.05$). cellosolve acetate의 경우 표5와 같이 시료는 0.1-1ppm에서 48개로 가장 많았으며, 유의수준 5%에서 농도수준별로 짝비교한 결과 1ppm이하의 농도수준에서 두 측정방법간에 매우 유의한 차이가 있는 것으로 나타났으나 ($p<0.01$) 1ppm을 초과할 경우에는 유의한 차이가 없는 것으로 나타났다($p>0.05$).

본 연구에서 농도수준은 기준방법(reference method)인 용매탈착법의 측정 결과치를 바탕으로 구분했으며, 각 물질별 산출농도의 분포, 기하평균 및 범위를 고려하여 0.1ppm 미만, 0.1-1ppm, 1ppm초과로 나누었다.

표3, 표4 및 표5를 전체적으로 살펴보면 표2와 같이 물질별 각 농도수준에서 열탈착법의 농도가 용매탈착법의 농도보다 높게 나타났다. 그러나 표4의 1ppm 초과 농도수준에서는 용매탈착법의 농도가 열탈착법의 농도보다 높게 나타났다. 농도수준별 두 측정방법간의 농도차이 비교에서 MIBK는 농도수준에 상관없이 매우 유의한 차이가 있는 것으로 나타났으나 toluene과 cellosolve acetate는 1ppm 초과 농도수준에서 유의한 차이가 없는 것으로 나타났다. 또한 표3과 표4를 살펴보면 농도수준이 낮을수록 통계량(test value)의

절대치가 큰 것으로 나타났다. 이로써 열탈착법과 용매탈착법을 이용하여 산업장 공기중 MIBK와 toluene을 측정할 경우 두 물질의 농도수준이 낮을수록 두 측정방법에 의한 시료채취 농도간의 차이가 더 커질 수 있음을 나타내주고 있다. 한편 cellosolve acetate의 경우 0.1ppm 미만 농도수준의 통계량은 농도가 낮아도 절대치로써 0.1-1ppm 농도수준의 통계량보다 작게 나타났는데 이것은 시료수가 적었기 때문이며, 적절한 짝비교가 어려울 것이다.

4. 불검출 시료의 추정농도 산출방법에 따른 농도 비교

가. 불검출 시료

물질에 따라 측정방법별로 나타난 불검

출 시료(not-detected samples)는 표6과 같다. 표6에서 나타난 바와같이 용매탈착법으로 측정한 결과 MIBK, toluene, cellosolve acetate의 불검출 시료는 각각 5개(6.9%), 7개(9.7%), 15개(25.0%)로 나타났다. 열탈착법으로 측정한 경우 불검출 시료는 없었다.

불검출 시료는 검출한계 미만에 속하는 시료를 말한다(NIOSH, 1995). 본 연구는 산업장에서 두 측정방법을 이용하여 동일한 위치에서 동일시간에 시료 채취했는데 표6과 같이 짝시료중 용매탈착법에 해당하는 시료에서만 불검출 시료가 나타났다.

일반적으로 우리나라 작업환경측정결과보고서에서 유기용제에 대해 불검출 물질로 표기된 예를 흔하게 볼 수 있다. 사실 불검출 물질로 평가되었더라도 작업환

Table 6. Number of not-detected samples by compound and method

Compound	Method	Not-detected Samples(%)*	Total Samples
MIBK	SE	5(6.9)	72
	TD	0	72
Toluene	SE	7(9.7)	72
	TD	0	72
Cellosolve acetate	SE	15(25.0)	60
	TD	0	60

* % : (No. of Not-detected Samples / No. of Total Samples) x 100

Table 7. Types used for determining estimated value of not-detected sample in this study

Type	Determining value of not-detected sample
I	To use middle value between zero and limit of detection
II	To use regular interval values between zero and limit of detection
III	To use estimated value through regression equation

경중에 존재할 가능성이 있으며, 해당 물질을 정확하게 평가해야 할 경우에는 여러 가지 측정방법을 이용하는 것이 바람직하다. 불검출 물질로 평가되었을 지라도 직업병 판정이나 유해물질의 노출 또는 취급여부와 관련된 민감한 문제가 발생될 경우 측정방법의 정확도에 논란이 발생되므로 불검출 여부를 포함한 노출 수준을 정확하게 평가할 필요가 있다. 특히 불검출 시료가 포함되어 있으나 대수정규 분포하는 측정자료의 기하평균을 구하고자 할 때에는 불검출 시료의 추정농도를 산출할 필요가 있다.

본 연구에서는 측정자료가 대수정규 분포하였으므로 기하평균을 구하기위해 불검출 시료에 대한 추정농도를 산출하여 용매탈착법과 열탈착법간의 짝비교 및 상관성을 평가하고자 했다.

나. 불검출 시료의 추정농도 산출방법에 따른 농도 비교

본 연구에서 불검출 시료에 대한 추정농도를 산출하기 위한 방법은 표7과 같으며, 불검출 시료의 추정농도 산출방법에 따라 용매탈착법과 열탈착법간 짝비교 및 단순 회귀분석(simple regression analysis)한 결과는 표8과 같다. 표8에서 나타나듯이 typeIII을 적용할 경우 MIBK, toluene, cellosolve acetate type 모두에서 두 측정방법간의 상관성이 가장 높은 것으로 나타났다.

표8과 같이 MIBK와 toluene은 5%유의 수준에서 짝비교한 결과 산출방법 모두에서 두 측정방법간에 매우 유의한 차이가 있는 것으로 나타났다($p < 0.01$). cellosolve acetate의 경우 5%유의 수준에서 짝비교한 결과 type I과 III에서 두 측정방법간에 매우 유의한 차이가 있는 것으로 나타났다($p < 0.01$) type II에서는 유의한 차이가 없었다. 이것은 짝비교를 실시할 때 표 7의 type II대로 산출한 불검출 시료의 추정농도와 열탈착 시료농도를 크기 순서대로

로 나열한 후 각각 순서대로 짝을 이루게 하였기 때문이라고 추정된다. 또한 열탈착법(TD)의 기하평균과의 차이가 type II보다 type I이 더 작으나 결정계수는 오히려 type II가 크게 나타난 점에서도 알 수 있을 것이다.

각 물질에 따라 산출방법(type)별 결정계수(r^2)를 살펴보면 MIBK의 경우 type III가 0.861로 가장 높고 type I, type II는 각각 0.847, 0.819 순으로 나타났다. toluene의 경우 type III가 0.856으로 가장 높고 type I, type II는 각각 0.820, 0.807 순으로 나타났다. cellosolve acetate의 경우 type III가 0.941로 가장 높고 type II, type I는 각각 0.907, 0.779 순으로 나타났다. 전체적으로 볼 때 각 물질에서 type III가 가장 높게 나타났으며, 두 측정방법간의 상관성($r^2 = 0.770 - 0.941$)도 세 가지 모두 높게 나타났다.

표7과 표8에서 적용한 각 산출방법에 따라 두 측정방법간의 산포도와 용매탈착법의 대수정규분포도를 비교하고자 했는데 cellosolve acetate에 대상으로 할 경우 산포도는 그림2와 같았고 대수정규분포는 그림3과 같았다. 그림2 및 그림3과 같이 각 산출방법에 따라 두 측정방법간의 산포도와 대수정규분포도는 type III을 적용할 경우 각각 가장 양호하게 나타났다.

Table 8. Results of paired t-test and regression analysis of MIBK, toluene and cellosolve acetate between SE and TD method by type used and compound

Compound	Method-Type *	No. of Samples	GM ⁽¹⁾ (ppm)	GSD ⁽²⁾	Paired t-test	r^2
MIBK	SE-Type I	72	0.2307	5.1868	-5.750**	0.847
	SE-Type II	72	0.2162	6.3870	-4.439**	0.819
	SE-Type III	72	0.2510	4.4318	-7.667**	0.861
	TD	72	0.4144	4.0913		
Toluene	SE-Type I	72	0.1939	12.9539	-5.516**	0.820
	SE-Type II	72	0.1845	14.5613	-5.204**	0.807
	SE-Type III	72	0.2442	9.2979	-6.917**	0.856
	TD	72	0.5942	3.9451		
Cellosolve acetate	SE-Type I	60	0.2999	3.4938	-3.971**	0.779
	SE-Type II	60	0.2577	5.5055	-1.696	0.907
	SE-Type III	60	0.3872	2.5435	-7.716**	0.941
	TD	60	0.4886	2.6116		

* I: To use middle value between zero and limit of detection.

II: To use regular interval values between zero and limit of detection.

III: To use estimated value through regression equation.

** $p < 0.01$

일반적으로 실험에서 얻은 수치가 너무 크거나 측정치간의 범위가 너무 클 때 또는 측정치에 0이 있을 때에는 여러 가지 방법으로 측정치를 변형시키는데 본 연구에서는 불검출 시료의 추정농도를 산출하기 위해 통계학에서 실험치를 변형(transformation)하는 방법과 산업보건 분야 연구에서 적용하는 방법을 준용했다(문영한, 1997; 백운봉, 1982; 손웅용 등, 1974).

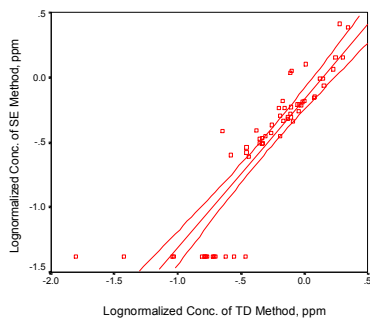
작업환경 평가시 불검출 시료는 공기중

유기용제의 존재여부, 농도수준, 측정방법, 시료채취시간 등에 따라 다르나 본 연구는 공기중에 대상물질이 존재함을 확인한 후 두 측정방법의 검출능력 비교에 중점을 두었다.

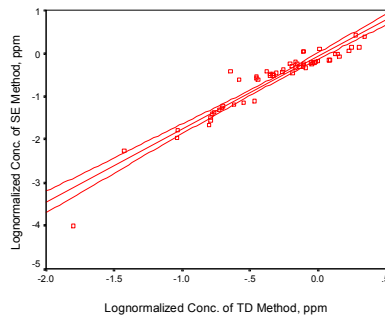
표6에서 용매탈착법으로 측정할 경우 불검출 시료가 나타났으나 열탈착법으로 측정할 경우 불검출 시료가 나타나지 않은 것은 표1에서와 같이 두 측정방법의 감도 차이에서 비롯된 것이라 할 수 있으며, 본 연구대상 산업장과 유사한 유기용

제 노출수준의 사업장에서 Charcoal/CS₂과 같은 용매탈착법을 이용할 경우에 불검출 시료로 평가될 수 있음을 시사해 주고 있다. 그러므로 용매탈착법 대신 열탈착법을 사용할 경우 해당 유기용제에 대한 평가는 상대적으로 더욱 정확하게 평가할 수 있음을 의미한다.

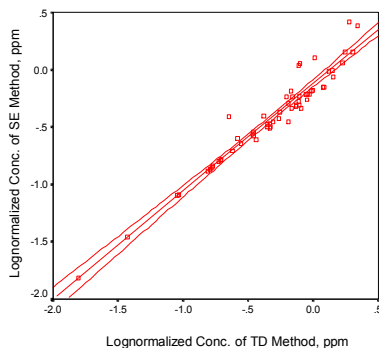
표8, 그림2 및 그림3을 살펴보면 본 연구처럼 감도차이가 다른 두 측정방법을 이용하여 불검출 시료의 추정농도를 산출하고자 할 경우에 단순회귀분석법을 이용



Type I

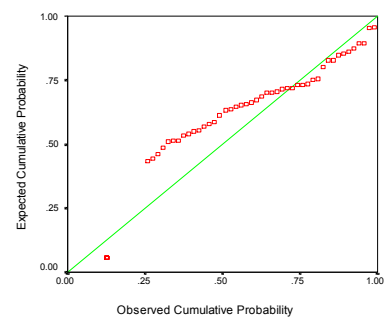


Type II

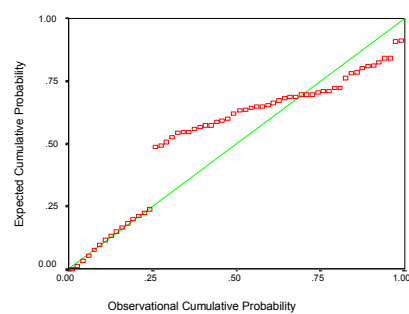


Type III

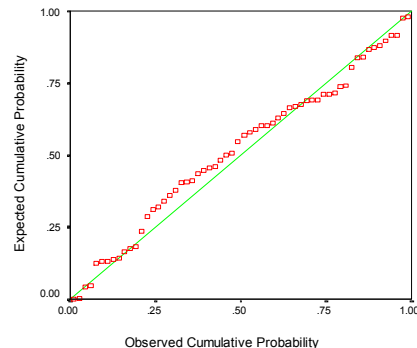
Figure 2. Scatter diagram of cellosive acetate concentrations between two methods by type (N=120).



Type I



Type II



Type III

Figure 3. Lognormal distribution of cellosive acetate concentrations of SE Method by cype(N=60).

하는 것이 가장 바람직한 것으로 나타났다. 그러나 한가지 측정방법만을 사용할 경우에는 type I, type II를 적용할 수 있으며, 산출방법에 따라 대수정규분포도를 작성하여 비교한 후 기대누적확률(expected cumulative probability)과 관찰누적확률(observed cumulative probability)간의 상관성이 높은 방법을 이용하는 것이 바람직할 것이다.

IV. 결 론

본 연구는 경인지역에 소재하는 5개 산업장의 페인트 도장공정 공기중 유기용제를 대상으로 Tenax/Heat법(열탈착법)과 Charcoal/CS₂법(용매탈착법)의 검출농도를 비교했다. 조사는 1999년 6월 28일부터 11월 30일까지 실시했고 대상물질은 MIBK(Methyl Isobutyl Ketone), toluene 및 cellosolve acetate이었으며, 결과는 다음과 같다.

1. MIBK, toluene 및 cellosolve acetate에 대한 열탈착법의 LOD는 각 물질별 용매탈착법의 LOD와 비교할 경우 각각 1/83.4, 1/125.0, 1/156.5로 낮게 나타나 열탈착법의 감도가 더 양호한 것으로 나타났다.

2. 대상물질의 기하평균과 표준편차를 산출하여 유의수준 5%에서 짝비교를 실시한 결과 MIBK, toluene 및 cellosolve acetate 모두 두 측정방법간에 매우 유의한 차이가 있는 것으로 나타났다($p < 0.01$). 또한 세 물질 모두 열탈착법의 농도가 용매탈착법의 농도보다 더 높게 나타났다.

3. 0.1ppm미만과 0.1-1ppm이하의 농도수준을 대상으로 유의수준 5%에서 짝비교를 실시한 결과 세가지 물질 모두 두 측정방법간에 매우 유의한 차이가 있는 것으로 나타났다($p < 0.01$). 그러나 1ppm 초과 농도수준에서 toluene 및 cellosolve acetate는 유의한 차이가 없었다($p > 0.05$).

4. 불검출 시료는 용매탈착법으로 측정할 경우 MIBK, toluene, cellosolve acetate 각각 5개(6.9%), 7개(9.7%), 15개(25.0%)로 나타났으나 열탈착법에 의한 불검출 시료

는 없었다. 불검출 시료에 대한 추정농도 산출에 있어서 단순회귀식을 이용할 경우에 두 측정방법간의 상관성이 가장 높은 것으로 나타났다.

그러므로 페인트 도장공정 공기중 저농도 유기용제를 대상으로 작업환경평가를 실시할 때 Charcoal/CS₂보다 감도가 더 양호한 Tenax/Heat법을 이용할 경우 더욱 정확한 평가가 가능할 것이다.

REFERENCES

- 김경란, 백남원. 활성탄관에 포집된 극성 유기용제의 탈착효율에 관한 연구, 한국산업위생학회지. 1995;5(1):104-118
- 김광중, 박원, 김정철. 도장작업장 공기중 복합유기용제 농도분석에 관한 조사 연구. 한국산업위생학회지 1991;1(1):8-15
- 문영한. 여천공단 근로자 건강관리 및 작업환경 실태조사, 종합보고서. 한국 산업안전공단 산업보건연구원 1997: 67-192
- 백남원, 박동욱, 윤충식. 작업환경측정 및 평가. 신광출판사 1997
- 백남원, 윤충식, 조경이, 정희명. 우리나라에서 사용되는 일부 신나의 구성성분에 관한 연구. 한국산업위생학회지 1998;8(1):105-114
- 백운봉. 데이터 분석법. 박영사 1982
- 손응용, 차종환, 박병훈. 농·생물 통계학. 선진문화사 1974
- 손연주, 김현욱. 활성탄관에 포집된 극성 및 비극성 유기용제 분석시 탈착용매 종류에 따른 탈착효율 비교. 한국산업위생학회지 1997;7(1):3-18
- 오세민, 박정근. 작업환경 측정분석방법의 국제수준화 연구-열탈착/GC/FID를 이용한 저농도 B,T,X분석의 정확도 및 정밀도 평가를 중심으로. 한국 산업안전공단 산업안전보건연구원 1998, 연구원 99-38-108
- 오세민, 박정근. 작업환경 측정방법의 적정화 연구 - 측정대상 확대 및 측정횟수 방법의 개선을 중심으로. 산업보

- 건연구원 연구보고 총람 1997;6: 3-46
- 윤명조, 이경남, 이은영, 백도명, 안규동, 김광중, 이성호, 이송권. 작업환경측정 대상 및 측정횟수 조정제도 개발에 관한 연구보고서. 1993
- 정희명. 한국에서 사용되는 신나의 구성성분에 관한 연구. 서울대 보건대학원 보건학석사학위 논문 1996
- 조경이, 백남원. 일부 신나의 구성성분과 공기중 증발에 관한 연구. 한국산업 위생학회지 1997;7(2):245-263
- 조규상. 산업보건학. 신광출판사 1991
- 조숙자, 백남원. 공기중 유기용제 농도측정에 있어서 국산 확산포집기와 활성탄관의 비교연구. 한국산업위생학회지 1997;7(1):33-48
- Environmental Protection Agency(EPA). Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air by Woolfenden, E.A. and McClenny, W.A., Method TO-17, 2nd edition, U.S., 1997
- Health and Safety Executive(HSE). MDHS 72(Volatile Organic Compounds in Air), Laboratory Method Using Pumped Solid Sorbent Tubes, Thermal Desorption and Gas Chromatography, Methods for the Determination of Hazardous Substances(MDHS), UK, 1992
- Hori, H., Tanaka, I. and Akiyama, T.. Thermal Desorption Efficiencies of Two-Component Organic Solvents from Activated Carbon, Am. Ind. Hyg. J. 1989;50(1):24-29
- National Institute for Occupational Safety and Health(NIOSH). Guidelines for Sampling and Analytical Methods Development and Evaluation, by Kennedy, E. R., T. J. Fischbach, R. Song, P. M. Eller and S. A. Shulman (DHHS/NIOSH pub. No. 95-117) Cincinnati, OH. Government Printing Office, 1995
- National Institute for Occupational Safety

- and Health(NIOSH): NIOSH Manual of Analytical Methods, Method No. 1300, 1450, 1501, 4th ed., 1994
- Perkin Elmer. ATD400 User's Manual, 1991
- Verma, D.K. and Tombe, K.D.. Measurement of Benzene in the Workplace and Its Evolution Process, Part I : Overview, History, and Past Methods, Am. Ind. Htg. Assoc. J. 1999;60:38-47
- Verma, D.K. and Tombe, K.D.. Measurement of Benzene in the Workplace and Its Evolution Process, Part II: Present Methods and Future Trends, Am. Ind. Htg. Assoc. J. 1999;60:48-56
- Woolfenden, E. A. Quality Assurance in Environmental Monitoring, Instrumental Methods. The Perkin-Elmer Corporation GC-418, Germany, 1995