

碩 士 學 位 論 文

指導教授 朴杜用

복합 유기용제 중 미량의 벤젠
노출평가를 위한 확산식 시표채취기
적용에 관한 연구

Study on Application of Passive Samplers for Monitoring
STEL Exposure to Benzene for Organic Solvents
Mixtures

2003年 12月 日

漢城大學校 安全保健經營大學院

安全保健經營學科

産業衛生工學專攻

林 大 成

碩 士 學 位 論 文

指導教授 朴杜用

복합 유기용제 중 미량의 벤젠
노출평가를 위한 확산식 시표채취기
적용에 관한 연구

Study on Application of Passive Samplers for Monitoring
STEL Exposure to Benzene for Organic Solvents
Mixtures

위 論文을 産業衛生工學 碩士學位論文으로 提出함

2003年 12月 日

漢城大學校 安全保健經營大學院

安全保健經營學科

産業衛生工學專攻

林 大 成

林大성의 産業衛生工學碩士學位論文을 認定함

2003年 12月 日

審査 委員長_____ (印)

審査 委員_____ (印)

審査 委員_____ (印)

목 차

List of Tables	i
List of Figures	ii
I. 서 론	1
1. 연구배경	1
2. 연구목적	5
II. 연구 및 평가방법	6
1. 연구대상	6
1.1 Passive sampler	6
1.2 평가방법	6
1.3 적용공정	6
2. 측정기간	7
3. 측정방법	7
3.1 공기시료채취방법	7
3.2 시료채취위치	8
3.3 시료채취시간	8
3.4 시료 수	8
4. 분석방법	9
4.1 Charcoal tube 시료	9
4.2 3M badge 시료	10
5. 평가방법	11
5.1 농도평가	11
5.2 STD Curve를 이용한 평가	11

III. 연구 결과	13
1. 연구대상의 일반 현황	13
1.1 작업공정의 특성	13
1.2 시료 수 및 환경조건	14
1.3 유기용제 노출 농도수준	15
2. Passive sampler 와 charcoal tube 방법에 의한 결과	17
2.1 휘발유 적재 공정에서 노출 평가 결과	17
2.2 휘발유 적재 장소에서 공기 중 벤젠 농도	19
3. 오차의 고찰과 원인 분석	21
3.1 공기 중 농도수준에 따른 오차의 특성	21
3.2 저 농도 수준에서 passive sampler의 오차분석	26
4. 복합 유기용제 취급시 단시간동안 발생하는 벤젠 노출농도에서 passive sampler의 적용 가능 범위에 대한 고찰	33
IV. 결 론	34
참고문헌	36
ABSTRACT	38

List of Tables

Table 1. Analytical Condition of GC for benzene	10
Table 2. Number of sampling and Environmental conditions at the sampling site by season	15
Table 3. Personal exposure to other organic solvent during loading process for 15~20 min, ppm	16
Table 4. Personal exposure to benzene during loading process for 15~20 min, ppm	16
Table 5. Comparison between charcoal tube concentration and passive sampler concentration taken by season, ppm	17
Table 6. Benzene concentration level of Area samples taken by season (> 4hours sampling), ppm	19
Table 7. Number of Personal Samples (15min sampling)	21
Table 8. Difference Comparison of passive sampler concentration value taken by the base concentration	22

List of Figures

Figure 1. Comparison between charcoal tube concentration and passive sampler concentration taken by season.	18
Figure 2. Comparison between charcoal tube concentration and passive sampler concentration taken by season. (Area sample)	20
Figure 3. Difference comparison between charcoal tube concentration and passive sampler concentration. (winter)	23
Figure 4. Difference comparison between charcoal tube concentration and passive sampler concentration. (Spring)	24
Figure 5. Difference comparison between charcoal tube concentration and passive sampler concentration. (summer)	25
Figure 6. Difference comparison between actual amount and original amount by STD Curve. (Batch 1)	28
Figure 7. Difference comparison between actual amount and original amount by STD Curve. (Batch 2)	29
Figure 8. Difference comparison between actual amount and original amount by STD Curve. (Batch 3)	30
Figure 9. Difference comparison between actual amount and original amount by STD Curve. (Batch 4)	31
Figure 10. Difference comparison between actual amount and original amount by STD Curve. (Batch 5)	32

I. 서론

1. 연구 배경

유기용제는 대부분의 사업장에서뿐만 아니라 일반 생활환경에서도 가장 많이 사용되는 화학물질 중의 하나이다. 유기용제는 비교적 휘발성이 크기 때문에 유기용제를 취급하는 사람은 대부분 공기 중 유기용제에 노출되기 쉬운 특성이 있다. 그러나 비교적 오래 전부터 이러한 유해성과 건강위험이 알려져 왔기 때문에 유기용제에 대한 노출기준과 관리방법이 잘 알려져 왔으며, 대부분의 사업장에서 유기용제에 대한 관리는 비교적 잘 이루어지고 있다. 따라서 최근에는 유기용제 중독과 같이 고농도에 집중적으로 노출되어 건강장해를 일으키는 유형의 문제는 크게 감소하였다. 그러나 극히 낮은 농도에 장기간 노출되었을 경우에도 건강장해를 일으킬 수 있는 유형의 문제는 여전히 관리의 사각지대로 남아 있는 경우가 많다. 그 대표적인 물질이 벤젠이다. 벤젠은 거의 모든 유기용제에서 검출된다. 특히 우리 주변에서 많은 양이 소비되는 휘발유나 신너에는 대부분 미량의 벤젠이 함유되어 있는 경우가 많다.

벤젠은 가장 간단한 방향족 탄화수소로 원유에 다량 함유되어 있으며, 원유로부터 생산되는 각종 유제품(油製品)에 혼합되어 있거나 석유관련 화학제품의 제조나 가공과정에서 부산물로 발생한다. 벤젠은 사람에서 혈액암(백혈병)을 유발하는 것으로 알려져 있다. 산업

안전보건연구원의 2000년 연구결과의 의하면 벤젠은 10ppm 이하의 저농도에서는 논란의 여지가 있지만 벤젠과 급성골수성백혈병과의 인과관계에 대해서는 잘 알려져 왔으나 림프성암과의 관계에 대해서는 확신을 가지지 못하였다. 그러나, 많은 역학조사에서는 급성골수성백혈병보다는 전체 백혈병과 벤젠과의 관계에 대해 더 많은 증거가 나타나고 있다. 림프성 백혈병과 다발성골수종과 벤젠의 관계에 대해서도 밝혀졌다. 림프성암 또는 골수성암 모두 벤젠에 의해 발생할 수 있다는 것은 광범위한 독성학 자료 검토로 확인되었다. 우리나라에서는 연간 악성혈액질환 발생 수는 2000년 현재 9,768명으로 급성골수성백혈병이 926명, 골수이형성증후군이 634명, 재생불량성빈혈이 480명으로 추계되고 있다. 백혈병의 10~20%는 직업적 또는 환경적인 요인에 의해 발생한다고 알려지고 있다. 이러한 비율을 적용한다면 우리나라에서도 수십명 이상의 직업적 악성혈액질환이 발생할 수 있을 것으로 추정할 수 있는데, 현재 알려진 것은 산업안전보건연구원의 직업병진단에서 발견되거나 법원의 소송에서 승소한 사례 중 극히 일부분에 불과하다.

산업보건분야에서 유기용제의 노출을 평가하기 위한 시료의 채취 및 분석방법은 매우 활발하게 연구되어 왔으며, 현재는 공기채취펌프와 표준활성탄(standard charcoal tube)을 이용한 시료채취와 GC (Gas Chromatography)를 이용한 분석방법이 일반적인 표준 방법으로 확립되어 있다.(NIOSH, 1994) 그러나, 흡착제 튜브를 이용한 방법은 필요한 기기가 많고 준비과정이 복잡하고 시간이 많이 걸리며 작업자는 무거운 펌프를 오랫동안 착용해야 하는 부담감과 때로는 작업에 방해가 되는 단점을 가지고 있다. 이에 비해 확산포집법은

펌프가 필요 없기 때문에 준비과정이 간단하고 시료채취기가 가볍고 편리하여 많은 작업자들이 불편함 없이 착용할 수 있는 장점이 있다.(Happer와 Purnell, 1987). 특히 이번 연구의 대상인 유조차에 휘발유를 적재하는 작업은 작업시간이 짧고 작업자의 움직임이 많은 작업이므로, charcoal tube에 의한 방법으로는 많은 어려움이 존재하여 passive sampler의 활용이 더욱 필요하다. Passive sampler의 활용에 있어서 국산 확산 포집기를 이용하여 연구한 결과, 유기용제의 종류와 농도에 따라 시료채취능력에 차이가 있으며(윤충식 외, 1998), n-hexane, toluene, tri-chloroethylene을 이용한 연구에서는 국산 확산 포집기와 활성탄관에 의한 공기 중 농도를 비교한 결과 8시간 가중치에 대한 paired t-test에서 세 물질 모두 두 측정방법간에 유의한 차이는 없었으나, 국산 확산 포집기의 포집속도가 적용된 농도수준별로 나누어 두 측정방법의 농도를 비교했을 때 국산 확산 포집기가 과대평가 되거나 과소평가 되었다(조숙자의, 1997). 또한 비극성 유기용제 포집시 확산 포집기는 온도와 습도에 관계없이 포집효율이 높아 활성탄관을 대신하여 사용될 수 있지만, 극성 유기용제를 확산 포집기로 포집시는 높은 습도에서 포집기들 간에 포집효율의 차이가 있어 습도의 영향을 받는 것으로 나타났고(한진구의, 1995), 투과막이 있는 확산 포집기는 최소한의 기류가 필요할 뿐 고기류(100m/sec)에서는 양호한 것으로 나타났다(박미진외, 1994). 한편, charcoal tube방법과 passive sampler방법과의 비용측면을 비교한 결과 전체적인 장비비용, 노동비용 등 모든 비용 등을 종합한 결과 passive sampler 방법이 비용 효율측면에서 더 우수한 것으로 나타나기도 했다(Nothstein외, 2000).

유조차 운전자들이 휘발유를 적재하는 작업과 같은 단시간(약15분) 동안의 작업이나, 미량의 벤젠이 노출 될 때는 다수의 시료채취가 필요하므로 passive sampler를 이용하면 편리하다. 그러나 passive sampler는 주로 확산을 이용하기 때문에 실외에서, 단시간동안, 복합유기용제 중에서의 벤젠을 포집할 때 극히 미량이 포집될 수 있다. 따라서 유기용제에 단시간 노출되는 경우 passive sampler를 이용하여 벤젠의 노출평가가 가능한지 여부를 평가하는 것은 향후 우리나라에서 벤젠 관리에 있어서 매우 중요하다고 판단된다.

본 연구는 단시간 동안 혼합유기용제를 취급하는 경우 passive sampler를 이용할 때 벤젠 노출평가가 가능한지 여부를 파악하고 기존의 표준측정법과 비교하여 오차의 범위를 파악하고자 시도되었다.

2. 연구 목적

본 연구는 15분 정도의 단시간 벤젠을 함유한 혼합유기용제에 노출되는 경우 passive sampler를 이용할 때 벤젠의 노출평가가 가능한지 여부를 평가하기 위하여 수행되었다.

본 연구의 구체적인 목적은 다음과 같다.

- 가. Passive sampler를 이용한 노출평가 결과와 charcoal tube 방법에 의한 결과를 비교, 평가한다.
- 나. Passive sampler를 이용하여 노출평가가 가능한 최저 농도 수준을 파악한다.
- 다. Charcoal tube 방법과 비교하여 passive sampler에 의한 결과에 계통적 오차가 발생하는지 여부를 파악하고 그 원인을 분석한다.

II. 연구 및 평가 방법

1. 연구대상

1.1 Passive sampler

우리나라에서 상용화된 passive sampler 중 가장 널리 쓰이는 3M사의 OVM #3500 badge를 선정하였다.

1.2 평가방법

벤젠을 함유한 혼합유기용제를 취급하는 단시간 작업을 선정하여 현장에서 전통적인 표준방법인 charcoal tube 방법과 passive sampler 방법을 동시에 적용하고 그 결과를 비교하였다. charcoal tube 와 passive sampler는 근접한 위치에 부착하였고, 근로자의 노출평가에 적용하기 위하여 모든 시료는 근로자의 호흡 위치에 부착하였다.

1.3 적용공정

본 연구는 휘발유 제품을 유조차에 적재하는 공정에서 이루어졌다. 휘발유 제품을 적재하는 공정은 약 15분 동안 이루어지며, 휘발유 유조차 운전자가 직접 적재장소(loading station)에서 적재 관(loading arm)을 유조차에 삽입하여 이루어진다.

2. 측정기간

측정기간은 계절별로 이루어 졌으며, 겨울철은 1월~2월, 봄철은 5월, 여름철은 7월~8월에 이루어 졌다.

3. 측정방법

측정방법은 우리나라는 물론 국제적으로 산업위생분야에서 표준측정방법으로 받아 들여지고 있는 미국 국립산업안전보건연구소의 표준방법인 NIOSH Method 1501에 준하여 실시하였다(NIOSH, 1994). 각 측정단계에서 정확도를 유지하기 위하여 공기채취펌프의 유량보정과 같은 산업위생분야의 표준 관리방법을 준수하였다. 또한 확산식 시료채취기의 정확성을 평가하기 위하여 3M에서 제조한 확산식 시료채취기를 이용하여 측정하였다.

3.1 공기시료채취방법

3.1.1 Charcoal tube 방법

시료는 공기채취펌프(GilAir sampler, Gilian Instrument corp., U.S.A)에 활성탄관(226-01GWS, SKC Corp. U.S.A)을 연결하여 0.14~0.20 lpm의 유량으로 채취하였다.

3.1.2 Passive sampler 방법

확산식 बै지 방법은 3M passive sampler(3M OVM #3500 badge)을

이용하였다.

3.2 시료채취위치

단시간 시료채취를 하는데 있어서 개인의 노출농도를 파악하기 위하여 호흡위치(breathing zone)에서 시료를 채취하였다. 호흡위치는 일반적으로 작업자의 코에서 30cm이내를 의미한다. 시료채취의 실제 위치는 시료채취기구를 부착할 수 있는 어깨와 가슴사이의 앞부분 겉옷의 바깥쪽에 부착하였다. 보통 왼쪽이나 오른쪽에 무작위로 부착하게 되는데 본 연구에서는 왼쪽과 오른쪽, 양쪽에 모두 부착하였고, 한쪽에 passive sampler와 charcoal tube를 함께 부착하였다. 지역시료의 경우 바닥에서 약 1m 50cm의 높이에 passive sampler와 charcoal tube를 같은 위치에 부착하였다.

3.3 시료채취시간

개인 시료의 경우 유조차에 휘발유 적재작업이 약 15분 동안 이루어지기 때문에 시료채취시간도 약 15분 정도이며 지역시료인 경우 분석할 수 있는 시료의 최소량을 계산하여 시료채취시간을 최소 4시간 이상하였다.

3.4 시료 수

본 연구에 사용되는 시료의 개수는 passive sampler와 charcoal tube가 한 쌍이 되어 하나의 시료로 개수 하였다. 즉, N=1이란, 같

은 위치에서 채취한 passive sampler 1개와 charcoal tube 1개를 의미한다.

4. 분석방법

4.1 Charcoal tube 시료

채취된 시료는 분석이 이루어지기 전까지 냉장보관하였다. 시료분석은 시료가 채취된 날로부터 7일 이내에 이루어졌다. 시료분석 과정은 다음과 같다. 활성탄관은 앞층과 뒤층을 분리한 후, 이황화탄소(Crown guaranteed reagents, Yakuri Pure Chemicals Co., LTD, Japan) 1ml로 탈착하였다. 탈착한 시료는 불꽃이온화 검출기가 부착된 가스크로마토그래피(GC-Flame Ionization Detector(GC/FID), Model Agilent 6890N, Agilent Technologies, USA)로 분석하였다. 표준용액은 각 물질의 분석범위에 맞게 조제하여 검량선을 작성한 후 시료를 분석하였으며 분석조건은 Table 1과 같다. 활성탄관 방법으로 측정된 농도는 확산식 시료채취기를 평가하기 위한 기준값으로 사용하였다.

Table 1. Analytical Condition of GC for benzene

Variable	Conditions
GC	Agilent 6890N, U.S.A
Detector	Flame Ionization Detector
Injector	Capillary Split Mode
Column	DB-VRX(60m × 0.25mm × 1.4 μ m)
Carrier Gas	N ₂
Flow Rate	1.2 ml/min and 2.0 ml/min
Split Ratio	25 : 1
Injector Volume	1 μ l
Detector Temp.	220 °C
Injector Temp.	250 °C
Oven Temp.	55°C held for 18min, increase to 85°C at 5°C/min, 85°C held for 4min, increase to 150°C at 10°C/min, 150°C held for 15min

4.2 3M badge 시료

3M badge 시료도 charcoal과 동일하게 보관되었으며, 분석절차도 거의 동일하며 동시에 분석하였다. 다만 3M badge에 채취된 유기용제의 양이 상대적으로 적으므로 검량선이 이 분석범위에 들 수 있도록 낮은 농도범위의 표준용액도 제조하였다. 시료채취율의 산정방법은 제조회사인 3M에서 제시한 시료채취율을 적용하였으며, 농도계산도 3M에서 제시한 방법으로 계산하였다(3M, 2000)

5. 평가방법

5.1 농도평가

첫 번째로, charcoal tube농도와 passive sampler농도를 1:1방식으로 비교하였으며, 두 번째로, charcoal tube의 농도를 기준으로하여 passive sampler의 농도가 charcoal tube의 농도와 얼마만큼의 차이가 나는지 알아보는 방식으로 다음 식을 이용하였다.

$$D(\%) = \frac{(P-C)}{C} \cdot 100 \quad \dots\dots\dots \text{식 4-1}$$

D : difference between charcoal tube
concentration and passive sampler
concentration, (%)

P : concentration of passive sampler, ppm

C : concentration of charcoal tube, ppm

5.2 STD Curve를 이용한 평가

저 농도에서의 농도차이에 대한 평가를 하기 위해 농도계산에 이용됐던 각각의 STD Curve를 이용하였다. 이용방법은 농도계산 때 사용했던 STD Curve 구간과 미량의 농도만을 포함하는 STD Curve 구간을 비교하여 그 차이를 다음 식을 이용하여 실제 사용했

던 STD Curve에서의 벤젠 함유량과 미량의 농도만을 포함하는 STD Curve구간에서의 벤젠 함유량을 비교하였다.

$$D_a (\%) = \frac{(A_a - A_o)}{A_o} \cdot 100 \quad \dots\dots\dots \text{식 4-2}$$

D_a : Amount Difference between actual and original by STD Curve.

A_a : Benzene amount when concentration of passive sampler was calculated by the actual STD Curve (a simple equation).

A_o : Benzene amount when concentration of passive sampler was calculated by the original STD Curve (a quadratic equation) with only low concentration.

Ⅲ. 연구 결과

1. 연구대상의 일반 현황

1.1 작업공정의 특성

본 연구는 휘발유 유조차 운전자를 대상으로 휘발유 제품을 유조차에 적재하는 공정(loading process)을 그 대상으로 하였다. 휘발유 제품에는 약 1~2%의 벤젠을 함유하고 있으며, 휘발유를 적재하는 작업을 하는 동안 유조차 운전자는 복합유기용제에 노출된다. 휘발유 제품의 적재작업은 1일 2~4회 이루어지며 1회 적재작업은 약 15분~20분 동안 이루어진다. 따라서 휘발유 제품을 유조차에 적재하는 동안 유조차 운전자는 다음과 같은 유기용제 노출의 특성이 있다.

- 수 가지 종류의 유기용제에 노출되며 각 유기용제의 노출농도는 매우 낮다.
- 휘발유에서 발생하는 유기용제 중 벤젠을 제외하고는 노출기준과 비교하여 거의 무시할 수준으로 매우 낮다.
- 단시간(~15min) 동안 노출된다.
- 단시간 노출농도(STEL)와 비교하여 산업위생학적으로 의미가 있는 물질은 벤젠이다.
- 환경변이가 매우 크기 때문에 주기적인 측정이나 다량의 시료

측정이 요구된다.

위와 같은 특성으로 인하여 사업장이나 근로자가 일상적 모니터링의 개념으로 노출농도를 측정하기에 passive sampler가 적절하나 단 시간 동안 노출되며, 노출농도가 낮아 passive sampler를 이용한 측정이 가능한지 여부와 passive sampler를 적용할 경우 측정이 가능한 최저 농도에 대한 연구 그리고 passive sampler의 적용 시 발생하는 오차의 크기 및 그 원인에 대한 연구가 적절한 것으로 판단되었다.

1.2 시료 수 및 환경조건

본 연구에서 측정한 시료 수는 <Table 2>와 같이 겨울철, 봄철 및 여름철 각각 개인 노출에 대해 62, 64 및 103건, 장소시료는 21, 12 및 18건으로 모두 charcoal tube와 passive sampler를 동시에 짝을 이루어 측정하였다. 작업 공정은 옥외에서 이루어졌기 때문에 겨울철의 평균 농도는 2.8℃였고 여름철에는 25.6℃로 변이가 매우 컸다.

개수 및 환경조건은 <Table 2>와 같다. 여기에서 가을철은 봄철과 환경조건이나 노출수준이 비슷할 것으로 판단되어 가을철에는 시료를 채취하지 않았다.

Table 2. Number of sampling and Environmental conditions at the sampling site by season

Season	Position	Number	Temperature (℃)	RH*(%)	Wind Velocity(m/s)
Winter	Personal	62	2.8	48.9	0.9
	Area	21			
Spring	Personal	64	19.9	52.8	0.9
	Area	12			
summer	Personal	103	25.6	65.1	1.0
	Area	18			
Total	Personal	229			
	Area	51			

* Relative Humidity

1.3 유기용제 노출 농도수준

본 연구에서 측정한 휘발유 제품의 적재공정에서 유조차 운전자의 복합유기용제 노출농도 수준은 <Table 3>과 같다. 휘발유 적재작업에서 발생하는 유기용제는 탄소수 5개에서 12개까지로 그 종류는 매우 다양하다. 본 연구에서 대략적인 농도 수준을 파악하기 위하여 <Table 3>과 같이 10개의 유기용제 농도를 분석하여 노출기준과 비교한 결과 벤젠이외의 농도 수준은 매우 낮은 것으로 나타났다.

Table 3. Personal exposure to other organic solvent during loading process for 15~20 min, ppm

	Pentane	MTBE	n-hexane	Cyclo-hexane	Heptane	Methyl c-hexane	Toluene	Octane	Ethyl benzene	o-Xylene
Mean	24.67	14.40	3.64	1.46	0.77	0.36	2.07	0.24	0.31	0.28
SD	21.49	12.60	2.99	1.48	0.66	0.24	2.52	0.13	0.20	0.18
GM	16.97	9.95	2.74	1.02	0.58	0.30	1.40	0.21	0.26	0.23

한편 벤젠의 노출농도를 charcoal tube 방법으로 측정한 결과를 요약하면 <Table 4>와 같다. 휘발유 적재작업을 하는 동안 평균 노출농도는 기하평균으로 겨울철이 0.68 ppm, 봄철이 1.00 ppm 그리고 여름철은 0.88 ppm이었다.

Table 4. Personal exposure to benzene during loading process for 15~20 min, ppm

	Season		
	Winter	Spring	Summer
AM±SD	1.10±1.02	1.24±0.96	1.23±0.84
GM	0.68	1.00	0.84
GSD	3.09	1.98	0.88

2. Passive sampler 와 charcoal tube 방법에 의한 결과

2.1. 휘발유 적재 공정에서 노출 평가 결과

계절별로 이루어진 농도 수준에 대한 비교 결과는 농도가 높을수록 charcoal tube의 농도가 passive sampler의 농도 보다 과대 평가되는 것을 <Figure 1>를 통하여 알 수 있었고, 상대적인 노출농도수준은 <Table 5>를 통하여 알 수 있다. 단시간 시료채취는 개인 시료채취 방법으로 측정한 것이며, 시료 개수는 한 사람에 대해 좌측과 우측에 한 쌍씩(각각 charcoal tube 1개와 passive sampler 1개를 한 쌍으로 함), 총 1인당 2쌍의 시료를 채취한 것이며, <Table 5>에 표시된 N은 쌍(couple)의 개수를 의미한다.

Table 5. Comparison between charcoal tube concentration and passive sampler concentration taken by season, ppm

	winter (N=62)		spring (N=64)		summer (N=103)	
	CT*	PS**	CT	PS	CT	PS
AM	1.10	0.98	1.24	1.34	1.23	1.39
SD	1.02	0.92	0.96	1.02	0.84	0.89
GM	0.68	0.62	1.00	1.11	0.88	1.08
GSD	3.09	3.05	1.98	1.83	2.62	2.26
LCL-95%	0.07	0.07	0.26	0.34	0.13	0.22
UCL-95%	6.26	5.57	3.79	3.64	5.82	5.31

* Charcoal Tube, **Passive Sampler

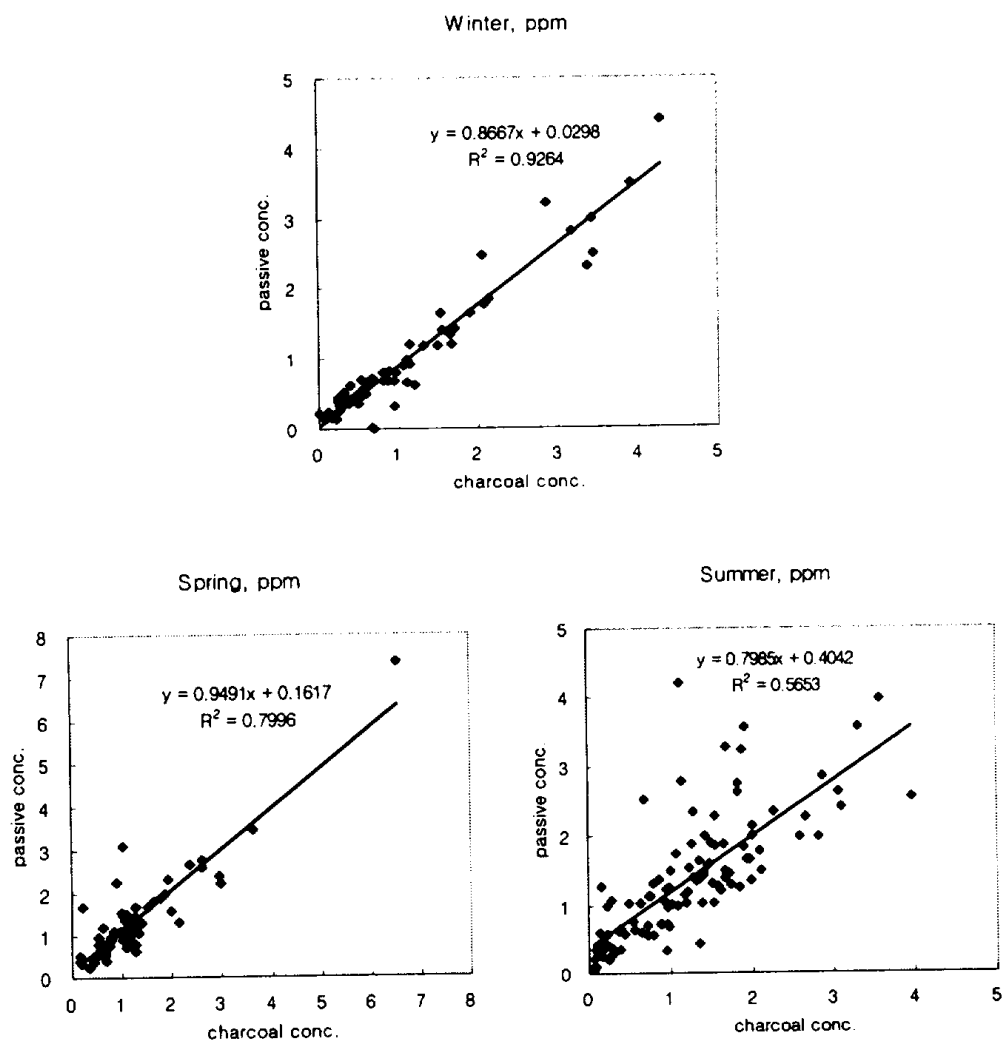


Figure 1. Comparison between charcoal tube concentration and passive sampler concentration taken by season.

2.2 휘발유 적재 장소에서 공기 중 벤젠 농도

계절별로 평가한 지역시료에서의 charcoal tube와 passive sampler의 농도의 상관관계는 계절별 모두 상관계수(r^2)가 0.9 이상으로 농도의 차이가 양호한 것으로 나타났다. 지역시료의 charcoal tube 방법을 이용한 노출농도수준과 passive sample 방법을 이용한 노출농도 수준은 <Table 6>과 같고 상관관계는 <Figure 2>와 같다. 지역시료의 시료개수(N)는 같은 위치에 charcoal tube 1개와 passive sampler 1개를 나란히 하여 한 쌍으로 한 것을 N=1로 계산하였다.

Table 6. Benzene concentration level of Area samples taken by season (> 4hours sampling), ppm

	Winter (N=21)		Spring (N=12)		Summer (N=18)	
	CT*	PS**	CT	PS	CT	PS
AM	0.05	0.05	0.12	0.12	0.21	0.19
SD	0.04	0.04	0.18	0.17	0.19	0.18
GM	0.05	0.04	0.04	0.05	0.11	0.09
GSD	2.36	3.13	4.52	4.05	3.98	5.45
LCL-95%	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00
UCL-95%	0.24	0.33	0.86	0.74	1.70	2.56

* Charcoal Tube, ** Passive Sampler

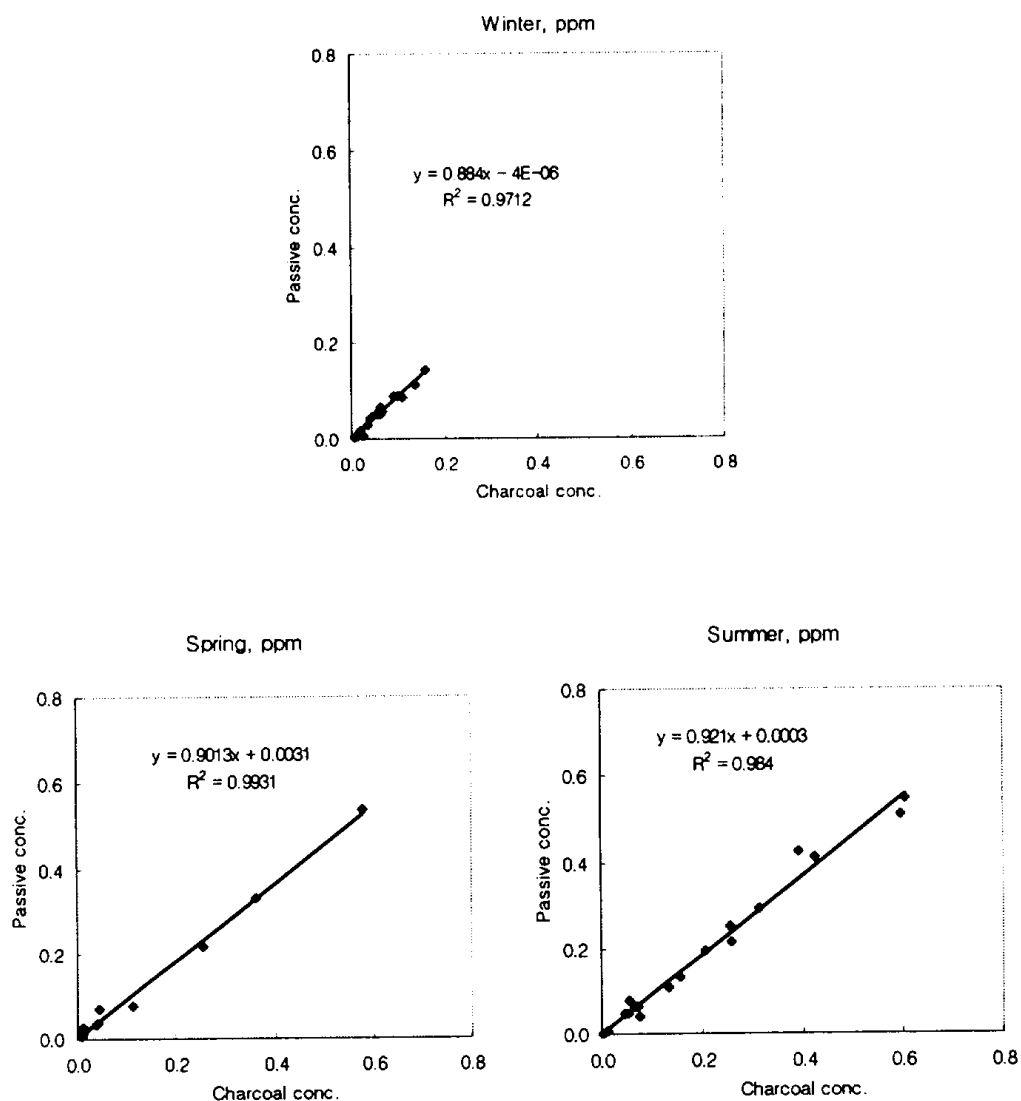


Figure 2. Comparison between charcoal tube concentration and passive sampler concentration taken by season. (Area sample)

3. 오차의 고찰과 원인 분석

3.1 공기 중 농도수준에 따른 오차의 특성

<Table 7>에서와 같이 계절별로 조금씩의 차이는 나타나지만, 전체 농도 수준의 시료 개수에 비해 각 농도 수준별 시료의 개수는 비슷하게 나타났다.

Table 7. Number of Personal Samples (15min sampling)

ppm	Winter	Spring	Summer	total
0.1이하	2	0	4	6
0.1	3	3	7	13
0.2	8	1	7	16
0.3	3	1	4	8
0.4	3	2	2	7
0.5	6	4	2	12
0.6	3	7	3	13
0.7	2	3	4	9
0.8	6	2	5	13
0.9	2	2	7	11
1.0	3	9	4	16
1.1	2	8	2	12
1.2	1	6	6	13
1.3	1	2	4	7
1.4	1	1	6	8
1.5	2	1	6	9
1.6	2	1	5	8
1.7	1	1	2	4
1.8	0	1	4	5
1.9	1	1	5	7
2.0~2.1	3	2	4	9
2.2~2.3	0	1	1	2
2.4~2.5	0	0	1	1
2.6~2.7	0	2	1	3
2.8~2.9	1	2	2	5
3이상	6	1	5	12
total	62	64	103	229

Charcoal tube의 농도를 기준 농도로 하고 passive sampler의 농도가 기준에서 얼마만큼의 오차를 가지는지 비교한 결과, 겨울철과 봄철에는 기준농도 0.4 ppm이상에서 평균 오차범위가 $\pm 25\%$ 안에 드는 것으로 나타났고, 여름철에는 기준농도 0.8 ppm 이상에서 평균 오차범위가 $\pm 25\%$ 안에 드는 것으로 나타났다. 오차를 계산하는 방법에 있어서 <식 4-1>을 이용하였다.

<Figure 3>는 겨울철의 복합 유기용제 중 단시간 벤젠 노출농도수준에 대한 기준농도에 대한 passive sampler의 농도의 오차를 비교한 것이며, <Figure 4>은 봄철, <Figure 5>은 여름철에 대한 오차를 비교한 것이다. <Table 8>은 charcoal tube의 농도를 기준으로 하여 passive sampler의 농도의 차이(Difference, %)를 농도수준별로 평균과 표준편차로 나타낸 것이다.

Table 8. Difference Comparison of passive sampler concentration value taken by the base concentration, $D(\%) = (P - C) / C \times 100$

level	winter	spring	summer
	Mean $\pm$ SD*	Mean $\pm$ SD	Mean $\pm$ SD
0~0.2	63.8* $\pm$ 39.5	146.8 $\pm$ 77.6	201.0 $\pm$ 200.5
0.2~0.4	34.8 $\pm$ 39.0	295.1 $\pm$ 250.1	94.2 $\pm$ 121.3
0.4~0.8	-18.4 $\pm$ 39.7	16.5 $\pm$ 37.8	54.3 $\pm$ 78.8
0.8~1.6	-12.0 $\pm$ 20.1	2.4 $\pm$ 24.3	10.7 $\pm$ 39.8
1.6~	-11.8 $\pm$ 14.5	-4.6 $\pm$ 18.2	0.4 $\pm$ 35.0

*Standard Deviation, *Difference(%)

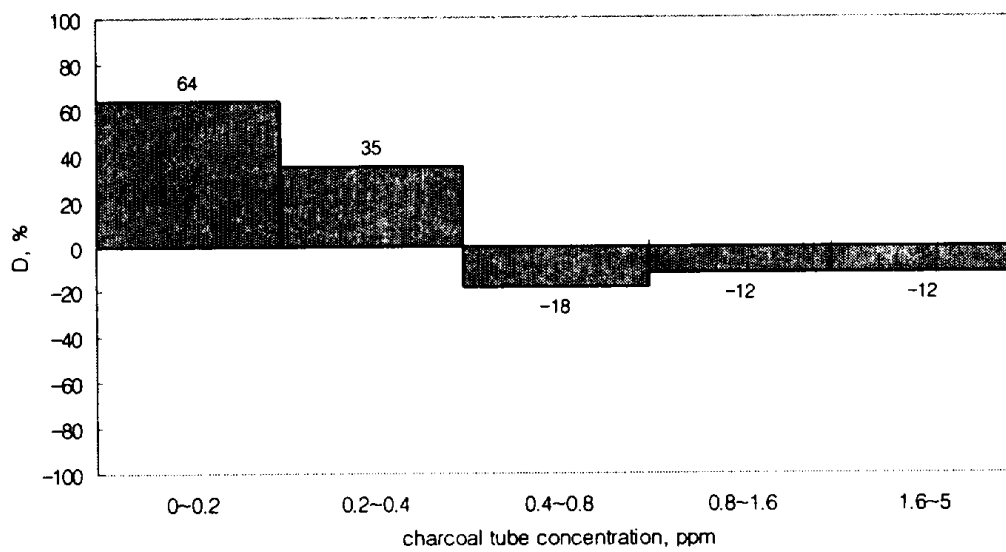
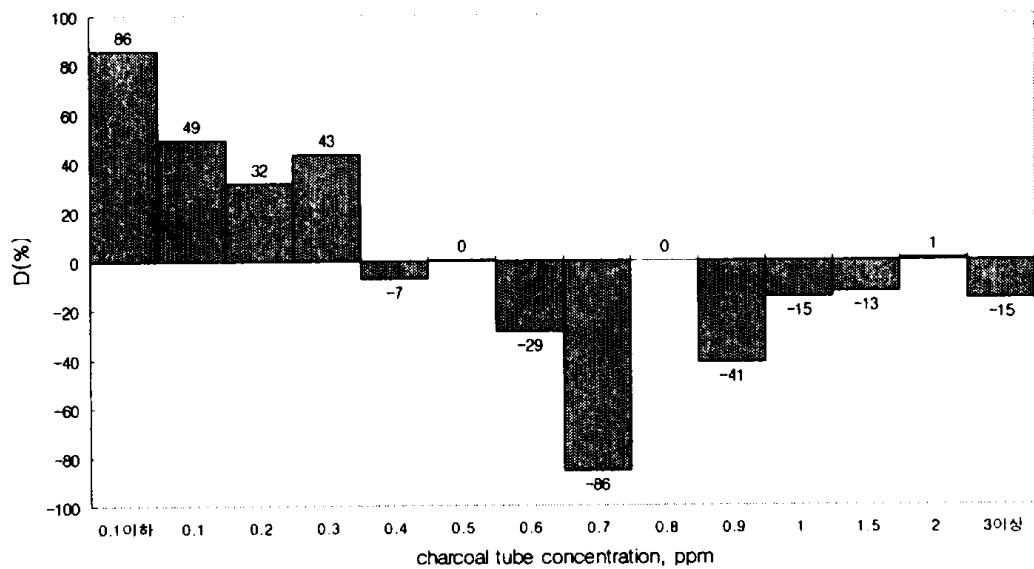


Figure 3. Difference comparison between charcoal tube concentration and passive sampler concentration. (winter)
 $D(\%) = (P - C) / C \times 100$.

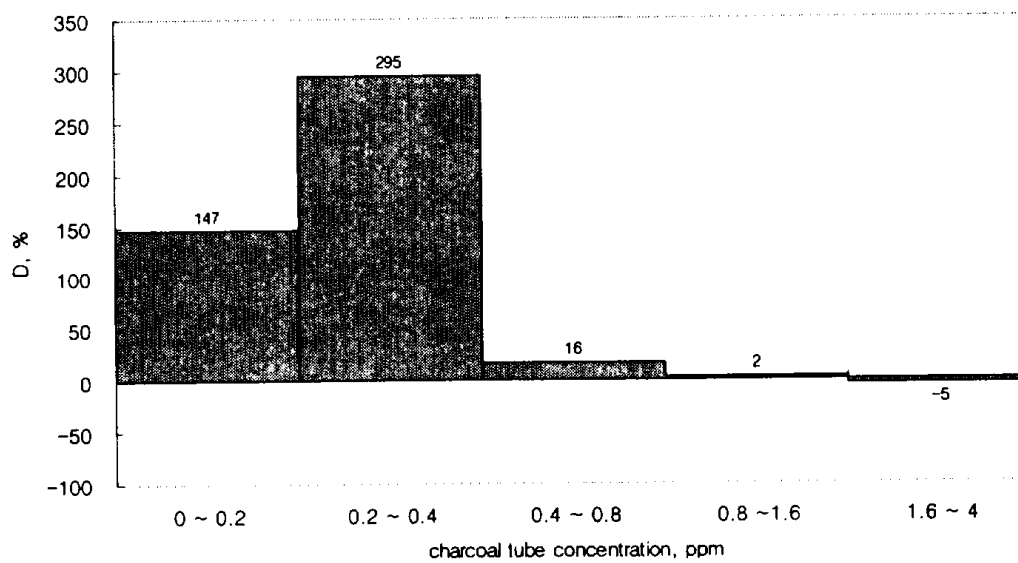
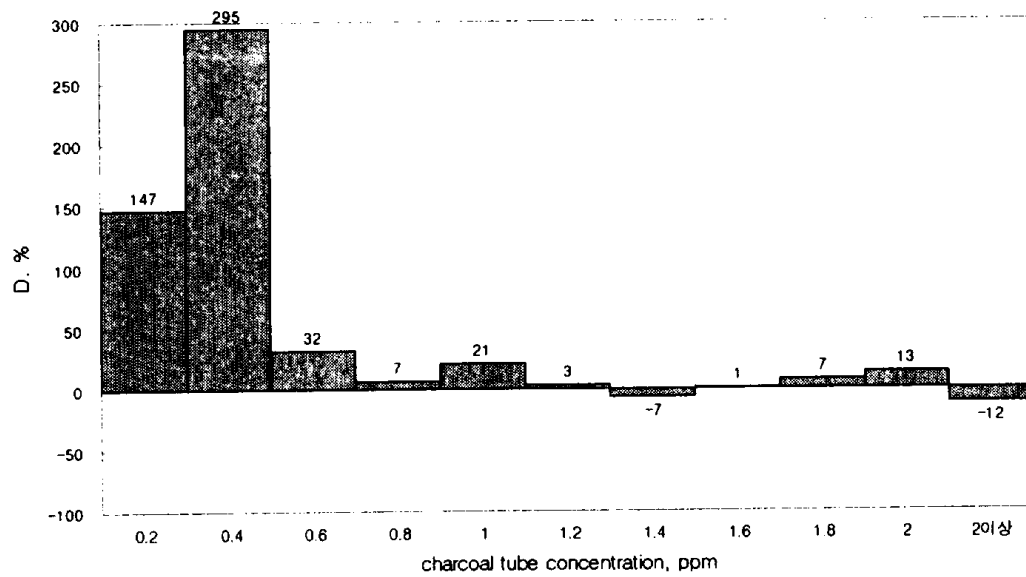


Figure 4. Difference comparison between charcoal tube concentration and passive sampler concentration. (Spring)
 $D(\%) = (P - C) / C \times 100$

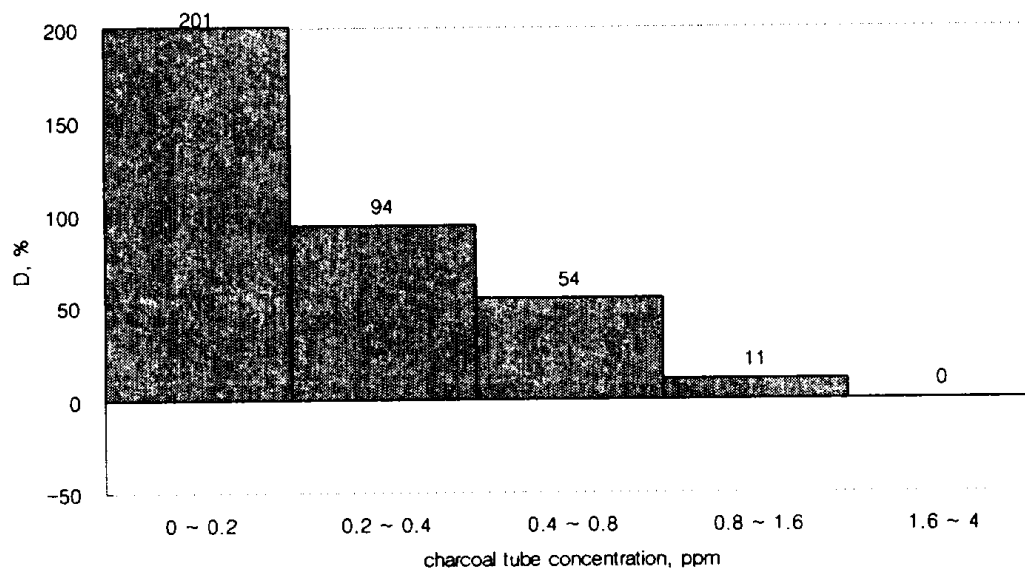
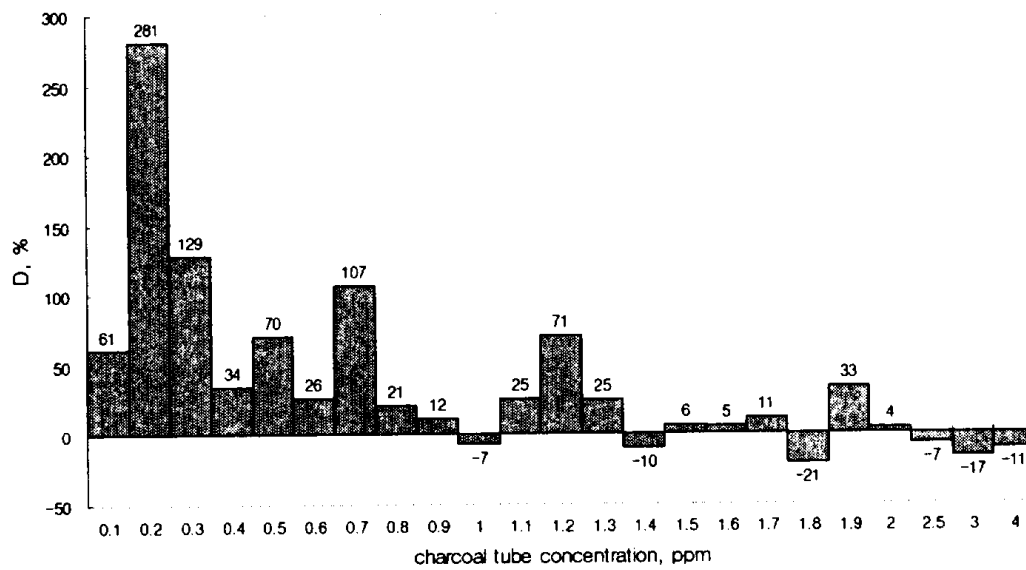


Figure 5. Difference comparison between charcoal tube concentration and passive sampler concentration. (summer), $D(\%) = (P - C) / C \times 100$

3.2 저 농도 수준에서 passive sampler의 오차분석

단시간(15분) 동안 노출되는 복합유기용제 중 벤젠의 농도를 평가할 때 STEL(Short-term Exposure Limit)를 이용하는데 passive sampler를 이용하여 정량할 수 있는 농도의 수준이 0.4 ppm 이므로, 작업환경측정시 passive sampler에 의한 벤젠의 STEL-LOQ (STEL-Limit of Quantification)를 0.4 ppm으로 보는 것이 타당할 것이다. STEL-LOQ이하의 농도에서는 기준농도보다 passive sampler의 농도가 급격하게 과대평가 되는 것으로 나타났다. 그 원인을 분석한 결과는 STD Curve에서 찾을 수 있었다. <Figure 6> 내지 <Figure 10>을 보면 STEL-LOQ 이하의 농도 수준에서 1차식의 추세선은 passive sampler로 얻어진 전체 농도수준 범위의 추세선을 나타내고, 2차식의 추세선은 STEL-LOQ 이하의 농도 수준 범위에서의 추세선을 나타낸다. 이를 보면 STEL-LOQ 이하의 농도 수준 범위에서는 전체 passive sampler의 농도수준 범위에 해당하는 추세선을 활용하는 것과 STEL-LOQ 이하의 농도 수준 범위에 해당하는 추세선만을 활용하는 것이 차이가 나는 것으로 나타났으며, STEL-LOQ 이하의 농도 수준 범위의 추세선의 형태가 1차식의 형태보다는 2차식의 형태로 나타나는 것을 알 수 있다.

STEL-LOQ 이하의 농도 수준 범위에서 1차식을 적용하여 얻어진 시료양(Aa, actual amount)과 이것을 기준으로 하여 2차식을 적용하여 얻어진 시료양(Ao, original amount)의 차이에 대한 관계를 나타내는 <Figure 6> 내지 <Figure 10>의 아래 그림의 형태가 charcoal tube의 농도를 기준으로 한 기준 농도 값과 passive

sampler의 농도 값의 차이에 대한 관계를 나타낸 <Figure 3>에서 <Figure 5>의 형태가 일치하는 것으로 나타났다. 그러므로 passive sampler를 이용하여 농도를 구할 때 STEL-LOQ 이하의 농도 수준 범위에서는 passive sampler로 얻어진 전체의 농도수준 범위의 STD Curve 보다 STEL-LOQ 이하의 농도 수준 범위에 맞는 STD Curve를 이용하는 것이 더 정확한 것으로 나타났다.

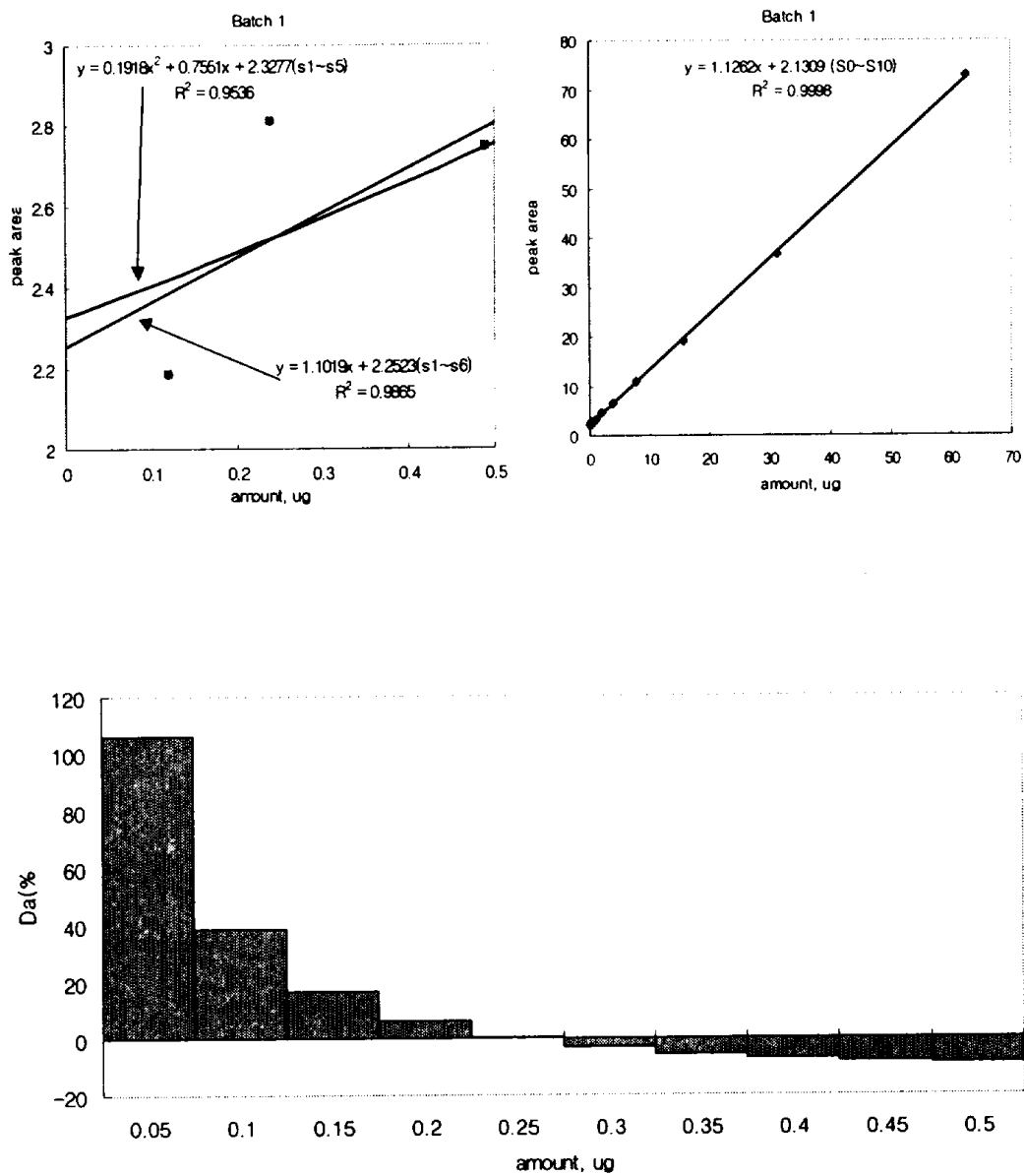


Figure 6. Difference comparison between actual amount and original amount by STD Curve. (Batch 1)

$$D_a(\%) = \frac{(A_a - A_o)}{A_o} * 100, D_a = \text{Difference of Amount}$$

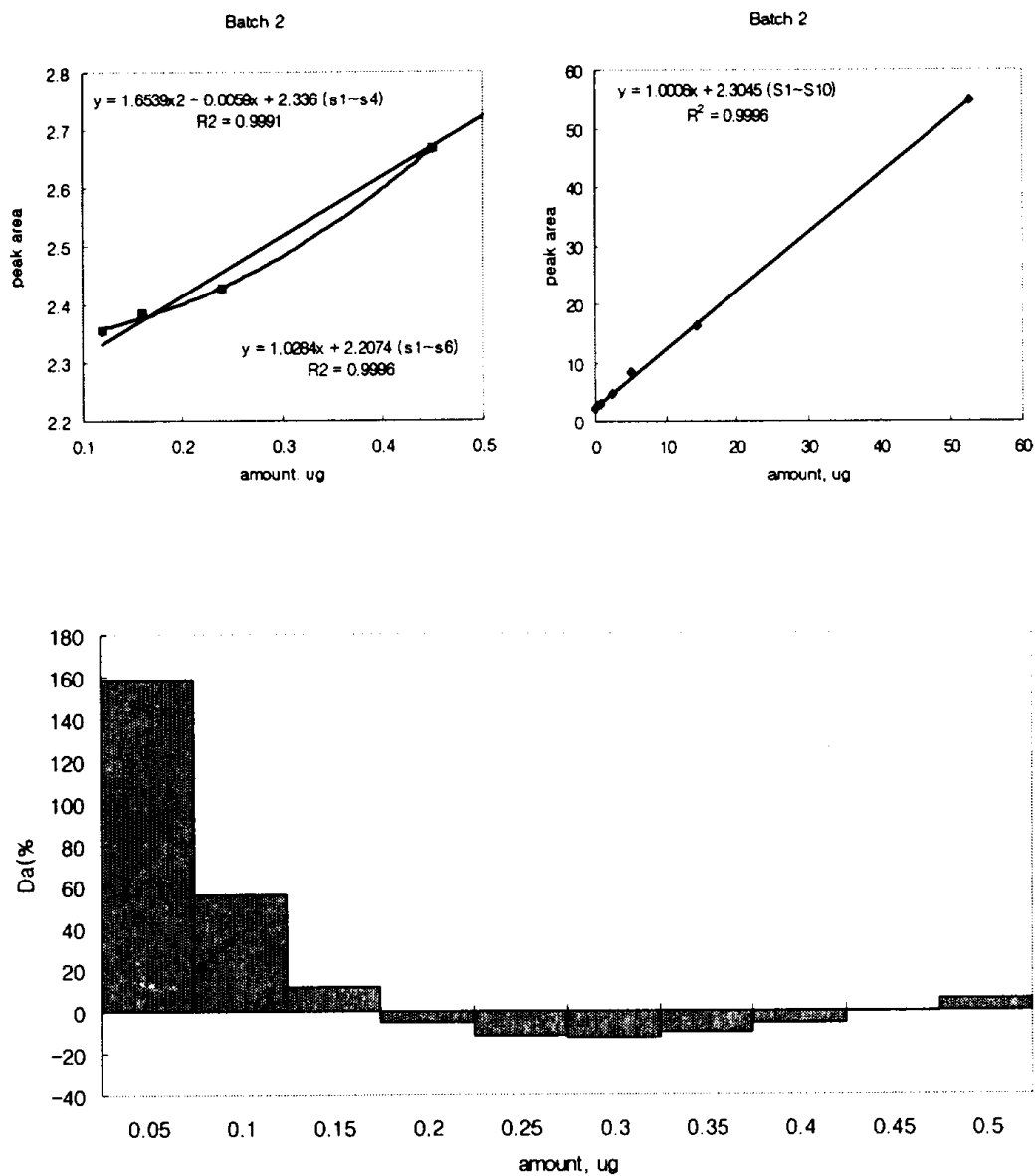


Figure 7. Difference comparison between actual amount and original amount by STD Curve. (Batch 2)

$$D_a (\%) = \frac{(A_a - A_o)}{A_o} * 100, D_a = \text{Difference of Amount}$$

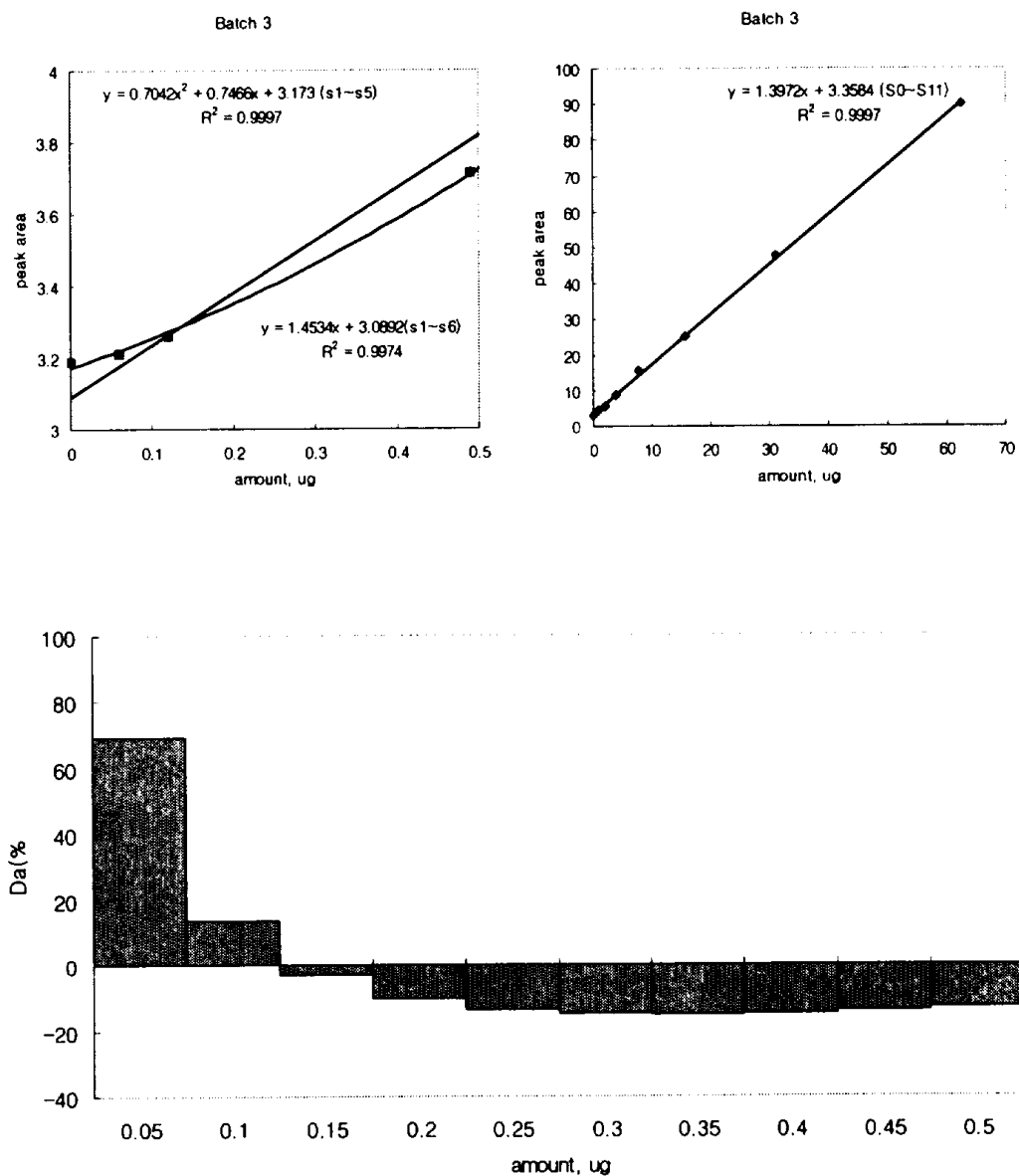


Figure 8. Difference comparison between actual amount and original amount by STD Curve. (Batch 3)

$$D_a (\%) = \frac{(A_a - A_o)}{A_o} * 100, \quad D_a = \text{Difference of Amount}$$

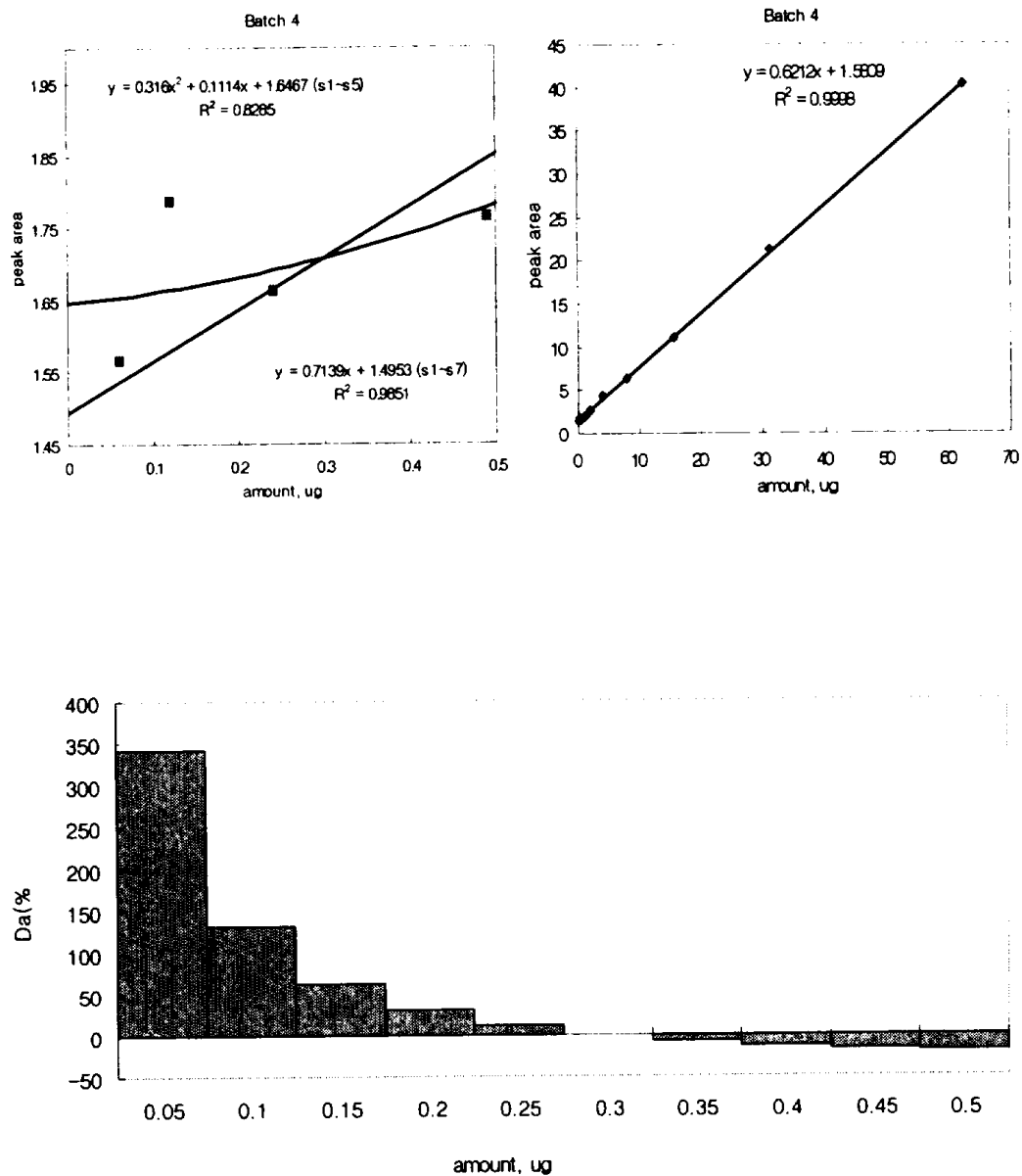


Figure 9. Difference comparison between actual amount and original amount by STD Curve. (Batch 4)

$$D_a(\%) = \frac{(A_a - A_o)}{A_o} * 100, \quad D_a = \text{Difference of Amount}$$

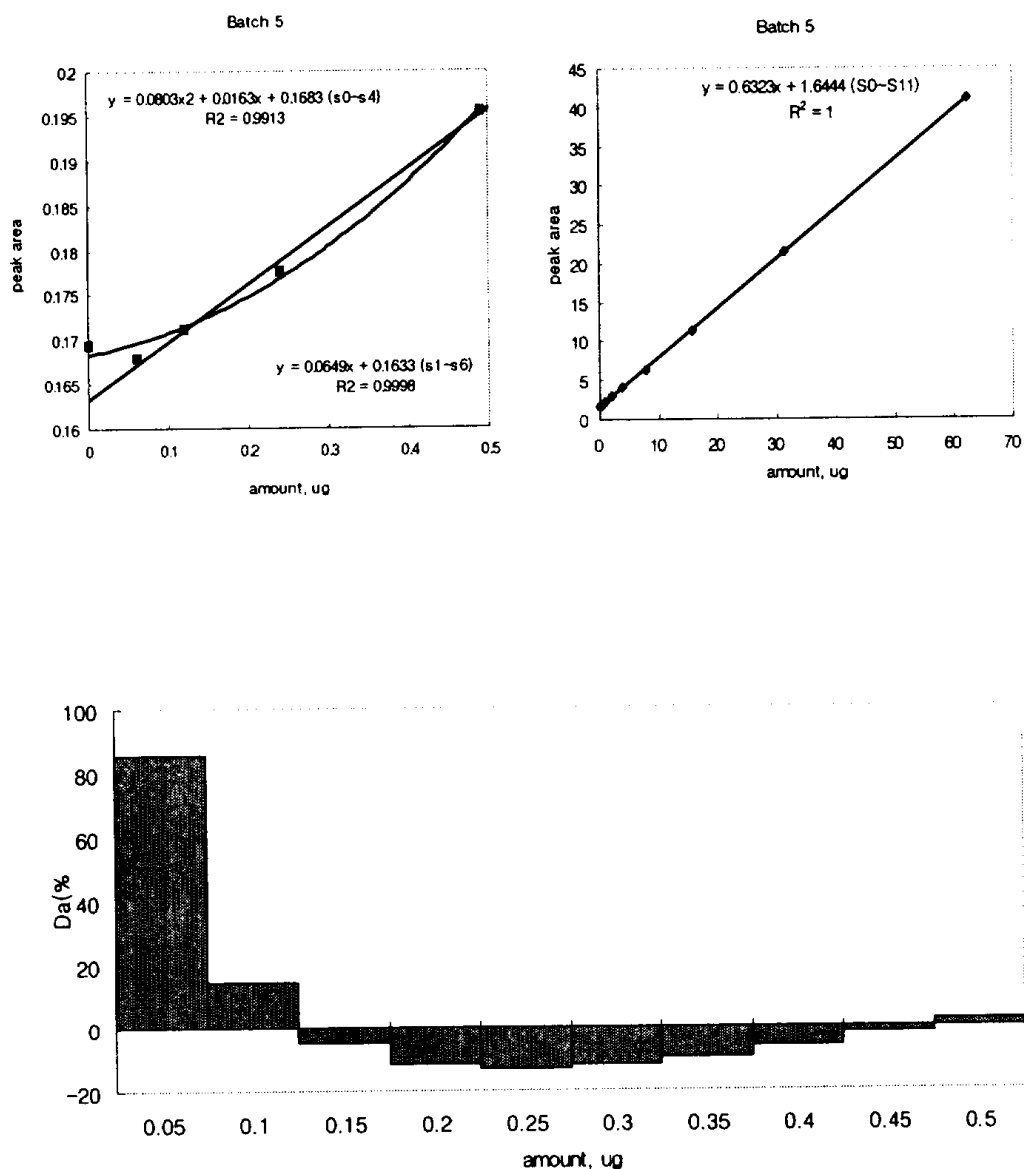


Figure 10. Difference comparison between actual amount and original amount by STD Curve. (Batch 5)

$$D_a (\%) = \frac{(A_a - A_o)}{A_o} * 100, D_a = \text{Difference of Amount}$$

4. 복합유기용제 취급시 단시간동안 발생하는 벤젠 노출농도에서 passive sampler의 적용 가능 범위에 대한 고찰

<Figure 3> 및 <Figure 4>의 결과를 볼 때 passive sampler의 오차 범위는 겨울과 봄철에는 0.4 ppm 이상의 농도수준에서 기준 농도와 비교하여 $\pm 25\%$ 이내였다. 따라서 복합유기용제 취급장에서 단시간동안 발생하는 벤젠 노출농도를 평가하는데 있어서 노출 농도수준이 0.4 ppm 이상이 되는 곳에서는 passive sampler를 적용하는 것이 가능하다는 것을 알 수 있다. 그러나, 0.4 ppm 이하의 범위에서 passive sampler로 적용했을 때에는 오차의 범위가 급격히 커짐에 따라 정확한 측정이 어려워 passive sampler를 이용하여 벤젠 노출을 측정하는 것은 바람직하지 않다고 판단된다.

<Figure 5>의 아래 그림에서 여름철의 경우 0.8 ppm 이상이 되어야 passive sampler의 농도 오차가 기준농도에 비해 $\pm 25\%$ 안에 드는 것으로 나타났는데, 이는 0.4~0.8ppm 수준을 세분해서 보면 여름철에서도 0.4ppm 이상의 농도수준에서는 대체로 기준농도의 $\pm 25\%$ 안에 드는 것을 <Figure 5>의 위 그림을 통하여 알 수 있다.

따라서 계절에 관계없이 휘발유 적재 작업 같은 복합유기용제에 노출되는 경우 벤젠 농도가 0.4 ppm 이상이면 정량이 가능하며 0.4 ppm 이하인 경우 < LOQ 이하 또는 ND(not detected) >로 처리하는 것이 바람직 한 것으로 판단된다.

IV. 결 론

휘발유 저장소에서 휘발유 운반차에 적재작업을 할 때 발생하는 복합유기용제 중 벤젠의 노출평가를 실시할 때 작업시간이 짧고(약 15분) 많은 사람들을 측정해야 하기 때문에 NIOSH 공정법인 활성탄관법(charcoal tube 방법)으로는 많은 제약이 따른다. 하기에 확산식 시료채취기를 이용한 방법(passive sampler 방법)이 활용되어야 하나, 정확도에서 활성탄관법에 미치지 못하기 때문에 잘 사용되지 못하였다. 하지만, 작업형태가 움직임이 많고 작업시간도 짧기 때문에 정확도만 인정된다면 passive sampler를 활용 할 때 작업자 측정자 모두에게 편리할 것이다. 따라서, 본 연구에서는 휘발유 적재작업 같은 복합 유기용제를 사용하는 곳에서 발생하는 복합 유기용제 중 미량의 벤젠노출평가를 위해 확산식 시료채취기를 적용했을 때의 그 정확도를 알아보고 passive sampler를 사용할 수 있는 농도수준을 알아내고 charcoal tube 방법과의 오차의 원인을 밝혀내는 연구를 실시하였으며, 그 결과는 다음과 같다.

1. 지역시료의 경우 charcoal tube 와 passive sampler의 농도의 상관계수는 0.9 이상으로 passive sampler를 적용해도 벤젠의 노출평가가 가능한 것으로 나타났다.
2. 개인시료의 경우, 겨울철과 봄철에서 charcoal tube의 농도 0.4 ppm이상에서 passive sampler의 농도 오차범위가 평균 $\pm 25\%$ 안

에 들었으며, 여름철의 경우 charcoal tube의 농도 0.8 ppm이상에서 passive sampler의 농도 오차범위가 평균 $\pm 25\%$ 이내였다. 그러나 0.4 ppm 미만의 수준에서는 passive sampler의 농도가 상당부분 과대평가 되었으며, 오차의 크기는 벤젠 농도 수준이 낮을수록 커졌다.

3. 낮은 농도수준(0.4 ppm이하)에서 오차가 크게 발생하는 것은 주로 검량선의 작성과 적용 시 발생하는 분석오차인 것으로 나타났다. 즉, passive sampler의 전체 농도범위의 STD Curve의 1차식 추세선을 활용하는 것과 저 농도 범위에서의 STD Curve의 2차식 추세선을 활용하는 것에서 차이가 나는 것으로 나타났으며, 저 농도 범위 안에서의 STD Curve의 추세선은 1차식의 형태보다 2차식의 형태로 하는 것이 더 정확한 것으로 나타났다.
4. 결론적으로 복합 유기용제 중 미량의 벤젠 노출평가를 하기 위해 passive sampler의 적용은 가능하며 15분 동안 시료채취 시 LOQ에 해당하는 공기 중 벤젠의 노출농도는 0.4 ppm 인 것으로 나타났다.

참고 문헌

1. 3M Technical data bulletin - Organic Vapor Monitor Sampling and Analysis Guide, 2000
2. National Institute of Occupational Safety and Health(NIOSH) : NIOSH Manual of Analytical Method. 4th ed., 1994
3. Harper M and Purnell CJ : Diffusive Sampling-A Review. Am. Ind. Hyg. Assoc. J., 48(3) : 214-218, 1987
4. Greg L. Nothstein, Rolf M.A. Hahne, and Mark W. Spence : Evaluation of the Cost-Effectiveness of Various Passive Monitors and Active Monitors for Industrial Hygiene Sampling. Am. Ind. Hyg. Assoc. J., 61 : 64~68, 2000
5. 한진구, 노영만 그리고 김현욱 : 확산포집기로 공기중 혼합유기용제 포집시 온도와 상대습도가 포집효율에 미치는 영향. 한국산업위생학회지 제 5권 제 2호 : 200-211, 1995
6. 박미진, 윤충식 그리고 백남원 : 확산포집기를 이용한 공기 중 유기용제 포집에 관한 연구. 한국산업위생학회지 제 4권 제2호 : 208-223, 1994

7. 윤충식, 백남원 : 유기용제 측정을 위한 국산 수동식 새로채취기의 현장평가. 한국산업위생학회지 제 8권 제1호 : 124-132, 1998
8. 조숙자, 백남원 : 공기중 유기용제 농도 측정에 있어서 국산 확산포집기와 활성탄관의 비교연구. 한국산업위생학회지 제 7권 제1호 : 33-47, 1997

ABSTRACT

Study on Application of Passive Samplers for Monitoring STEL Exposure to Benzene for Organic Solvents Mixtures

Lim, Dae Sung

Division of Industrial Hygiene Engineering
Graduate School of Occupational Safety and Health
Hansung University

Director

Park, Doo Yong, Dr.P.H., CIH

Some of the petroleum products contain benzene which is well known as a confirmed human carcinogen. For example, gasoline products contain benzene ranging up to several percents by weight. High exposures to the benzene and other organic solvents would be likely to occur during intermittent tasks and or processes rather than continuous jobs such as sampling, repair, inspection, and loading/unloading jobs. The work time for these jobs is various. However, most of work time is very short and the representative time interval is 15 minutes. Thus, it is preferable to do exposure assessment for 15 minute time weighted average which is known as a short time exposure level(STEL) by ACGIH rather than for 8-hours TWA. It is particularly significant to the exposure monitoring for benzene since it has been known that the

exposure rate plays an important role to provoke the leukemia. Due to the large variations, a number of processes/tasks, the traditional sampling technique for organic solvents with the use of the charcoal and sampling pumps is not appropriate. Limited number of samples can be obtained due to the shortage of sampling pumps. Passive samplers can eliminate these limitations. However, low sampling rates resulted in collection of small amount of the target analysts in the passive samplers. This is originated the nature of passive samplers.

Field applications were made with use of passive samplers to compare with the charcoal tube methods for 15 minutes. Gasoline loading processes to the tank lorry trucks at the loading stations in the petroleum products storage area.

The results of this study were as follows.

1. For the personal sample, good agreements were shown between results of the passive samplers and charcoal tubes. At the airborne benzene concentration levels higher than 0.4 ppm, differences between the results of passive samplers and charcoal were less than 25%. In general, overestimation was made by passive samplers at the concentration levels lower than 0.4 ppm.
2. Thus, it is concluded that 0.4 ppm is the airborne benzene concentration which is considered as an over-all LOQ(limit of Quantification) for STEL monitoring with the use of passive samplers.
3. Over-estimation was made with the use of passive samplers for benzene exposure at the concentration level under the 0.4 ppm. Magnitude of error was greater as the concentration level decreases.

4. It was found that main cause of over-estimation was due to the wrong standard curve during analysis process. In general, GC response shows linearity to the amount of analyte. However, at the region of extremely small amount of benzene, GC response showed non-linearity. The 2nd order regression model for standard curve was well fit when the amount of benzene was extremely small. Over-estimation was made since linear regression model was used.
5. For area samples, it was showed a good agreement between the results of passive samplers and charcoal tubes. The correlation coefficient(R^2) between the results of two methods was 0.9.