

1,3-부타디엔 포집 시 농도, 공기
채취량, 환경온도가 파과에
미치는 영향

연세대학교 보건대학원

산업보건학과

김 찬 성

1,3-부타디엔 포집 시 농도, 공기 채취량,
환경온도가 파과에 미치는 영향

지도 노 재 훈 교수

이 논문을 보건학석사 학위논문으로 제출함

2009년 6월 일

연세대학교 보건대학원

산업보건학과

김 찬 성

김찬성의 보건학석사 학위논문을 인준함

심사위원 _____ ①

심사위원 _____ ①

심사위원 _____ ①

연세대학교 보건대학원

2009년 6월 일

감사의 말씀

논문을 쓰면 쓸수록 참으로 많은 사람들에게 도움 받으며 살아가고 있다는 생각이 들었습니다. 특히 언제나 산업보건학과의 든든한 기둥이신 세 분 교수님과 언제나 진심어린 충고와 격려를 해주신 선배님들, 같이 동고동락하면서 수많은 추억을 그리게 해주는 나의 동기들과 후배님들에게 진심으로 감사를 드립니다.

특히, 너무나도 부족한 저에게 많은 기회를 주시고 지도해주신 노재훈 교수님께 감사드립니다. 그리고 항상 저에게 때로는 교수님처럼 때로는 인생의 선배님으로써 조언을 아껴주시지 않았던 김치년 교수님과 학문적인 조언을 주셨던 김현욱 교수님께도 감사를 드립니다.

연구소에서 오랜 기간동안 조교일 하시던 무리한 부탁임에도 불구하고 항상 잘 들어주시는 이신영 선생님과 실험하는 동안 연구소에서 항상 자리를 지켜주면서 분석과 식사제공을 마다하지 않았던 형성이와 규진이에게 앞으로 더 많은 시간을 함께할 것이라는 믿음과 함께 고맙다는 말을 꼭 하고 싶습니다.

마지막으로 지금의 저를 이끌어 주신 사랑하는 나의 부모님과 동생 민영이 에게도 깊은 사랑과 감사의 마음을 전합니다.

2009년 6월

김 찬 성 올림

차 례

차 례	I
표 차례	III
그림 차례	IV
국문요약	V
I. 서 론	1
II. 연구 방법	4
1. 연구재료	4
2. 실험방법	5
3. 통계학적 분석 방법	8
III. 연구 결과	9
1. 공기 채취량과 환경온도에 따른 검출경향	9
2. 공기 채취량에 따른 1,3-부타디엔의 파과여부	12
3. 농도, 공기 채취량 및 환경온도와 파과와의 관련성	13
IV. 고 찰	15

V. 결 론	19
참고 문헌	21
Abstract	25

표 차례

Table.1	Gas chromatography-flame ionization detector operating conditions	8
Table.2	Adsorbed amount of 1,3-butadiene by sampling volume and temperature	11
Table.3	Effect of 1,3-butadiene concentration and sampling volume on breakthrough	14
Table.4	Table 4. Effect of variables on breakthrough	14

그림 차례

Fig 1. Two charcoal tubes for 1,3-butadiene sampling	4
Fig 2. Schematic diagram of the chamber for 1,3-butadiene sampling	5
Fig 3. Determination of breakthrough in charcoal tube during 1,3-butadiene sampling by sampling volume and concentration at 40°C	12

국 문 요 약

연구목적: 본 연구의 목적은 1,3-부타디엔 포집 시 공기 채취량과 환경온도에 따른 검출 경향을 파악하여 파과 없이 포집할 수 있는 적합한 공기 채취량을 제시하여 실제 작업환경측정 시 적절하게 적용하기 위함이다.

연구방법: 1,3-부타디엔을 포집하기 위해 우리나라 노동부 노출기준의 0.5TLV, 1TLV, 2TLV, 4TLV, 8TLV 수준에서 각각 공기 채취량이 5ℓ, 15ℓ, 25ℓ가 되도록 하고 22℃와 40℃에서 NIOSH에서 권고한 앞 층과 뒤 층이 분리된 400mg/200mg 활성탄관을 이용하여 0.05ℓ/min의 유량으로 포집하였다.

연구결과: 22℃에서 1,3-부타디엔의 1ppm에서 4ppm 농도까지 최소, 최대 공기 채취량 5ℓ에서 25ℓ까지 시료채취 시 뒤 층에서 1,3-부타디엔이 검출되지 않았으며 40℃에서는 1ppm에서 2ppm 농도까지 최소, 최대 공기 채취량 5ℓ에서 25ℓ까지 시료채취 시 뒤 층에서의 검출되지 않았다.

22℃일 때 모든 공기 채취량에서 1,3-부타디엔의 파과 현상은 발생하지 않았으나 40℃에서 16ppm농도를 15ℓ와 25ℓ 공기 채취 시 각각 앞 층 검출량의 10.32%와 12.11%로 파과 현상이 발생되었다.

농도와 환경온도 및 공기 채취량에 따른 파과 여부를 다중회귀 분석을 실시한 결과, 농도가 1ppm 증가함에 따라 활성탄관의 뒤 층에서 검출 가능성이 0.27% 증가한다고 볼 수 있으며, 온도 1℃ 증가에 따른 파과율(0.14%)이나 공기 채취량 1L 증가에 따른 파과율(0.14%)보다 농도가 파과율에 더 큰 영향을 미친다고 할 수 있다. 이들 변수로 파과의 전체 분산

중 50.5%를 설명할 수 있었다

결론: 우리나라 봄, 가을철의 기온에서 일반적으로 1,3-부타디엔에 노출되는 근로자를 대상으로 작업환경측정 시 최대 시료 채취량 25ℓ로 16ppm의 농도에서, 여름철 기온의 옥외 작업과 열이 발생하는 공정시설 등에서 작업을 하는 근로자는 대상으로는 최대 시료 채취량 25ℓ로 8ppm의 농도까지 파과현상 없이 시료를 채취할 수 있으며, 16ppm 농도에서는 시료 채취량 5ℓ까지 채취하는 것을 고려해야 한다.

핵심되는 말 : 1,3-부타디엔, NIOSH method, 파과, 공기 채취량, 환경온도

I. 서 론

1,3-부타디엔은 무색의 방향성 냄새나 가솔린 같은 냄새를 지닌 분자량이 작은 물질로써 인간에 대한 발암성이 알려져 있는 물질로 분류되어 왔다. 근로자들에게 고농도로 급성 노출되었을 때 중추신경계 장애, 두통, 메스꺼움, 시야 흐림 등을 일으키며, 눈·코·목에도 염증을 일으킨다. 액화상태에서는 피부 접촉 시 염증이나 동상을 일으키며, 만성 노출 시 백혈병과 그 외 임파 혈액암을 보이기도 하며, 생식계에 영향을 미칠 수도 있다 (OSHA, 1997).

외국에서의 1,3-부타디엔에 대한 평가 자료를 살펴보면, 미국 NTP(the US National Toxicology Program), 캐나다의 환경보호법(Canadian Environmental Protect Act, 1999; Health Canada, in August 2000), IARC(International Agency for Research on Cancer, 1999,) 독일의 MAK 과 BAT 값에서, 미국 EPA(the US Environmental Protection Agency, 1998)에서, 미국 OSHA(Occupational Safety and Health Administration, 1996)에서는 모두 사람에게 발암영향이 있는 물질로 규정하고 있다.

이와 같이 1,3-부타디엔은 산업보건측면과 환경보호측면에서 사람에게 모두 유해한 화학물질로써 이에 대한 중요성은 국내·외적으로 점점 커지고 있다. 우리나라에서는 석유화학 등 정밀화학 관련 분야에서 사용되고 있으며, 국내에서는 여러 분야에서 1,3-부타디엔은 고부가가치산업의 원료로 사용되고 있다. 석유화학산업이 발달된 우리나라 산업구조상 앞으로 1,3-부타디엔에 대한 잠재적인 노출가능성 및 근로자의 근무연한 증가 등으로 인해

유해가능성 및 근로자의 건강영향은 증가될 가능성이 있다.

Meinhardt 등(1982)과 Lemen 등(1990)은 텍사스 Polt Neches에 있는 스티렌-부타디엔 고무 사업장에서 종사하는 백인 남자 2,756명의 사망률을 조사하여 두 공장 중 하나에서 림프종양과 조혈종양으로 인한 사망의 증가를 보고하였으며, Santos-Burgoa 등(1992)은 조혈종양이 부타디엔 누적과 스티렌 노출과 관련이 있으며 백혈병은 부타디엔 노출과 관련이 있다는 것을 발견하였다. 미국에서는 7,600명 정도의 근로자가 직업적으로 1,3-부타디엔에 노출될 가능성이 있는 것으로 파악되고 있으며, 기존 10 ppm의 허용기준 하에서 약 76명이 암으로 사망가능성이 있었던 것으로 OSHA(1997)는 파악하였다.

1,3-부타디엔의 인체침입경로 중 대부분 호흡기를 통한 흡입이 가장 빈번하며 산업장에서 개인노출량을 평가하기 위한 고체 흡착제를 이용하여 개인시료채취와 지역발생량을 측정하기 위한 지역시료채취 방법으로 1,3-부타디엔을 평가하고 있다. 이러한 측정방법은 확산(diffusion)과 흡착(adsorption)의 원리를 토대로 하고 있다. 고체 흡착제에 흡착될 때 환경 및 여러 요인에 의해 흡착효율이 달라질 수 있다. 작업장의 환경온도, 습도에 흡착과정이 영향을 받는다. 흡착과정은 발열과정이기 때문에 고온에서는 흡착효율이 제한되며, 수증기는 흡착제에 흡착되어 대상 물질의 흡착이 감소할 수 있다. 또한 공기 중 측정하고자 하는 물질 이외에 다른 물질이 더 많다면 해당물질의 흡착이 제한될 수 있다.

현재 1,3-부타디엔의 작업환경측정 시료의 포집과 분석하는 방법은 NIOSH #1024 방법과 OSHA #56 방법을 사용하고 있으며 각각 활성탄(400mg/200mg, 앞·뒤 층이 분리된 것, SKC #226-37, USA)과 Tert-Butyl

Catechol(이하 TBC)로 처리된 활성탄(100mg/50mg, SKC #226-73, USA)을 주로 사용하고 있다. 특히 두 가지 방법 중 NIOSH #1024 방법은 유량을 0.01 ℓ/min에서 0.5 ℓ/min으로 최소 5ℓ에서 25ℓ를 채취하는 것을 권고하고 있다. 이러한 방법으로 1,3-부타디엔의 시료채취 시 가장 문제가 되는 부분은 파과현상으로 활성탄 앞 층이 포화되어 뒤 층으로 넘어가 흡착하는 경우와 시료채취 속도가 너무 빨라 앞 층의 활성탄에 흡착할 충분한 시간이 없어서 뒤 층으로 넘어가는 경우로 구분할 수 있으며 이 때 영향을 미치는 요인으로는 시료채취 시간, 유량, 농도, 압력, 습도 및 활성탄의 특성 등이다(Saalwaechter 등, 1997).

주로 1,3-부타디엔에 노출되는 석유화학 산업과 정밀화학 분야의 근로자들의 대부분의 노출형태는 옥외 근무로서 옥내 근무와 비교하여 상대적으로 계절조건(온도, 습도 등)에 의해 영향을 많이 받는다. 옥외 작업장인 석유화학 산업장에서의 1,3-부타디엔의 옥외 근로자의 정확한 노출평가를 위하여 환경온도와 공기 채취량을 고려하여 시료채취를 실시해야 한다. 따라서 본 연구에서는 NIOSH #1024 방법에 의한 1,3-부타디엔의 포집방법을 토대로 공기 채취량과 환경온도에 따른 파과정도와 적합한 공기 채취량을 결정하여 실제 현장의 적용성 측면에서 적절한 방법을 모색하고자 하였다.

이에 본 연구의 구체적인 목적으로는,

첫째, 환경온도, 1,3-부타디엔 농도, 공기 채취량에 따른 파과정도를 분석한다.

둘째, 환경온도와 1,3-부타디엔 농도에 따른 적절한 공기 채취량을 결정한다.

II. 연구 방법.

1. 실험 재료

가스 상태의 1,3-부타디엔이 포함된 공기를 만들기 위해 100 ℓ 테들러 공기 주머니(232-50, SKC)에 가스타이트 주사기를 이용하여 1,3-부타디엔의 농도를 1ppm, 2ppm, 4ppm, 8ppm, 16ppm 수준으로 공기시료를 제조하였으며, 공기 시료 채취용 펌프를 사용하여 NIOSH에서 제시하고 있는 앞 층과 뒤 층이 분리되어 있는 활성탄 (400mg/200mg, SKC #226-37, USA)을 사용하였다.

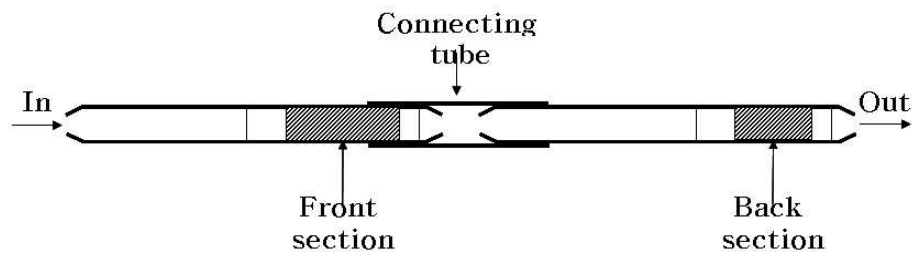


Fig 1. Two charcoal tubes for 1,3-butadiene sampling

2. 실험 방법

가. 시료포집방법

400mg/200mg 활성탄(SKC #226-37, USA)을 개인 시료채취 펌프(Gilian, LFS-113DC)를 사용해 1,3-부타디엔을 포집하였다. NIOSH #1024 방법에 서 권고하고 있는 시료채취 공기량은 최소 5ℓ에서 최대 25ℓ로 테들러 공기 주머니 내 1ppm, 2ppm, 4ppm, 8ppm, 16ppm 농도의 1,3-부타디엔을 0.05ℓ/min의 유량으로 총 공기 채취량이 5ℓ, 15ℓ, 25ℓ가 되도록 시료를 포집하여 각 공기 채취량 별로 5개씩 시료를 포집하였다. 이 때 환경온도와 습도 등을 조절할 수 있도록 백열전구를 설치하였으며 테들러 공기 주머니를 챔버 내에 넣고 시료를 포집하였다.

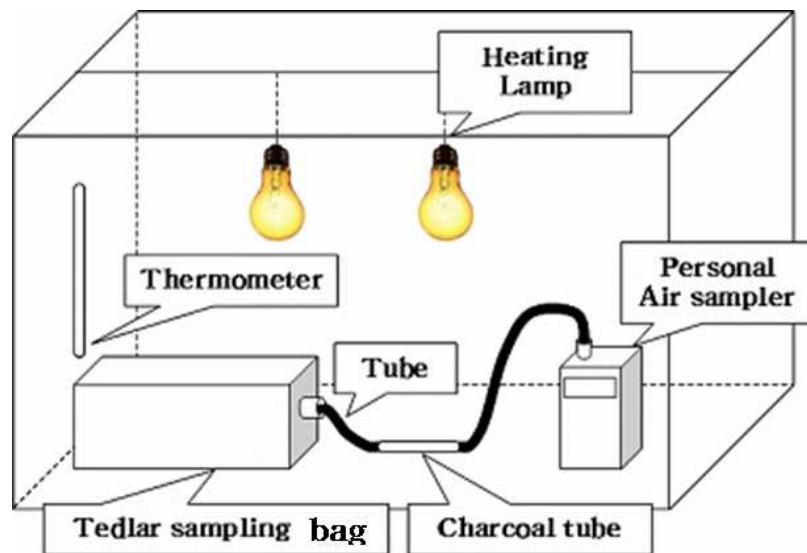


Fig 2. Schematic diagram of the chamber for 1,3-butadiene sampling

현재 우리나라 노동부와 미국의 ACGIH에서는 1,3-부타디엔의 노출기준을 2ppm, OSHA는 1ppm 으로 제정하고 있으며 석유화학 산업장에서의 1,3-부타디엔의 단시간 노출측정치의 기하평균이 1.39ppm이라는 연구 보고서(류경남, 2006)와 석유화학 제조공정에서의 실제작업시간 중 1,3-부타디엔의 노출되는 최대값은 2.0415ppm이라는 연구 보고서(산업안전공단, 2004) 및 분석측정범위의 최대값이 8.7ppm라는 NIOSH #1024 방법을 근거로 최대 노출 농도와 최소노출 농도의 범위를 포함하도록 우리나라 노동부 노출기준의 0.5TLV, 1TLV, 2TLV, 4TLV, 8TLV로 설정하였다.

나. 시료 포집 시 환경온도, 습도, 기압

공기 중 농도 1ppm, 2ppm, 4ppm, 8ppm, 16ppm의 수준에서 시료 포집 시 공기 채취량과 환경온도에 따른 검출경향 및 파과여부 등을 알아보기 위하여 인위적으로 환경온도를 설정할 수 있는 챔버 내에서 1,3-부타디엔을 흡착하였다. Roh 등(2000)의 연구방법을 참고로 환경온도는 우리나라의 봄, 가을이 22℃이고 여름이 40℃정도인 점을 감안하여 챔버 내의 2개의 백열등으로 환경온도를 조절하고 일정하게 유지하여 활성탄을 데들러 공기 주머니를 넣었다. 아스만 통풍 건습계를 이용하여 공기 시료 제조 시 습도를 측정된 결과, 습도는 38~42%이었고 기압은 1011.3hpa이었다.

다. 시료 분석

1,3-부타디엔 표준용액은 NIOSH #1024 방법에서 권고한 방법을 이용하여 물과 물 사이에 1,3-부타디엔(99+%, Aldrich, USA)을 갇히도록 수상 치환

한 후 그 기체를 가스타이트 주사기를 이용, CS₂와 1%MC에 일정량을 주입하여 용액에 녹아 있는 1,3-부타디엔을 1차 표준용액으로 사용하였다. 원 표준용액의 농도계산(NIOSH, 1994a)은 먼저 압축성 인자(Z)를 식 1과 같은 방법으로 구하였고, 질량(M)을 식 2와 같이 계산하였다(최호준, 2002).

$$Z = a + bP + cPT + dPT^2 \quad (\text{식1})$$

a : 1.00095

b : -4.84089×10^{-5}

c : 4.44816×10^{-7}

d : -1.15744×10^{-9}

Z : 압축성 인자

P (mmHg): 기압 420-1050 mmHg

T (°C): 온도, 10-75 °C

$$M(ug) = \frac{(P - P_v) \times V \times 54.09}{Z \times 62.36 \times (T + 273.2)} \quad (\text{식2})$$

P_v : 물증기압

V : 1,3-부타디엔의 부피($\mu\ell$),

54.09: 1,3-부타디엔의 분자량(g/mol)

62.36: 기체상수(mmHg/molK)

273.2: 0°C의 절대온도(K)

부타디엔의 분석조건은 FID가 장착된 GC(GC종류, Agilent, USA)를 이용

하였다. 시료 분리를 위한 컬럼은 1,3-부타디엔 분석에 사용되는 DB-1 column (60m*0.53mm*5um)을 이용하였고 각각의 온도는 아래와 같다.

Table.1 Gas chromatography-flame ionization detector operating conditions

Variance	Conditions
Detector	GC-FID
Column	DB-1 (60m*0.53mm*5um)
Injector temperature(°C)	210
Detector temperature(°C)	250
Column temperature(°C)	40
Flow rate N2(mL/min)	25.0
H2(mL/min)	40.0
Air(mL/min)	350
Column flow(mL/min)	6.5
Split ratio	2:1

3. 통계학적 분석 방법

공기 채취량에 의한 활성탄 앞 층과 뒤 층의 검출률의 차이를 검정하기 위해 분산 분석을 실시하였으며 파파곡선을 작성하였다. 파파의 기준은 NIOSH의 방법에 따라 활성탄 앞 층의 10%가 뒤 층에 나타날 때로 정의하였다. 그리고 1,3-부타디엔의 농도와 환경온도 및 공기 채취량이 파파 여부에 미치는 영향을 보기 위해 다중회귀분석을 실시하였다. 모든 자료분석은 SAS version 9.13을 사용하였다.

Ⅲ. 연구 결과

1. 공기 채취량과 환경온도에 따른 검출경향

가. 1ppm과 2ppm에서의 공기 채취량에 따른 검출경향

1ppm농도와 2ppm농도의 1,3-부타디엔을 각각 22℃와 40℃에서 채취하였다. 그 결과, 모든 공기 채취량에서 1,3-부타디엔이 뒤 층에서 검출되지 않았으며 앞 층에서의 검출률이 100%였다.

나. 4ppm에서의 공기 채취량에 따른 검출경향

22℃의 결과를 보면 5ℓ (평균 44.03 μg), 15ℓ (평균 132.50 μg), 25ℓ (평균 223.75 μg)의 모든 공기 채취량에서 뒤 층에서의 검출된 시료는 없었다.

그러나 40℃의 결과를 보면 공기 채취량 5ℓ와 15ℓ에서는 앞 층에서의 검출률이 100%였으나 공기 채취량 25ℓ에서는 앞 층의 검출률이 94.54%이며 뒤 층의 검출률은 평균 5.46%로 다른 공기 채취량과 통계학적으로 유의한 차이가 있었다($p < 0.05$)(표 2).

다. 8ppm에서의 공기 채취량에 따른 검출경향

22℃의 결과를 보면 공기 채취량 5ℓ, 15ℓ는 앞 층에서 100% 검출되었

으나 25 ℓ 에서 99.19%가 검출되었다. 25 ℓ 에서 뒤 층은 0.81% 검출되었으며(평균 3.66 μg) 5 ℓ , 15 ℓ 의 결과와는 통계학적으로 유의한 검출률의 차이가 있었다($p<0.05$).

40℃의 결과를 보면 공기 채취량 5 ℓ 에서 앞 층의 검출률은 100%이고 공기 채취량 15 ℓ 와 25 ℓ 에서는 앞 층의 검출률이 각각 93.50%, 91.37%으로 공기 채취량이 감소할수록 통계학적으로 유의하게 증가하였고 뒤 층의 검출률은 각각 평균 6.50%와 8.63%로 다른 공기 채취량과 통계학적으로 유의한 차이가 있었다($p<0.05$)(표 2).

라. 16ppm에서의 공기 채취량에 따른 검출경향

22℃의 결과를 보면 5 ℓ 를 채취한 1,3-부타디엔의 양은 평균 177.65 μg 로 앞 층에서 검출률이 100%이며 15 ℓ 와 25 ℓ 에서의 검출률은 각각 99.29%, 97.89%로 뒤 층에서의 1,3-부타디엔의 검출량은 각각 평균 3.80 μg , 18.83 μg 로 다른 공기 채취량과 통계학적으로 유의한 차이가 있었다($p<0.05$).

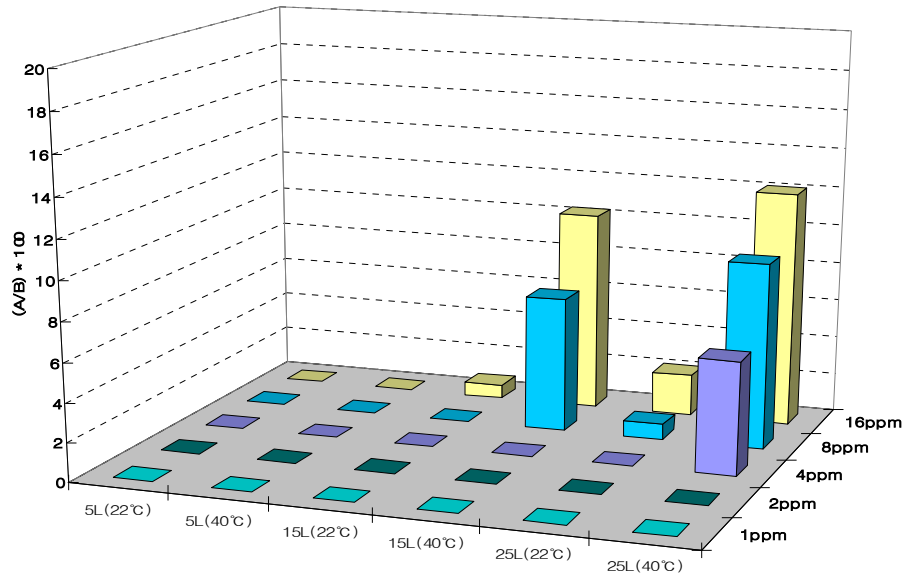
40℃에서의 결과를 보면, 공기 채취량 5 ℓ 에서 앞 층의 검출률은 100%이며 15 ℓ 는 평균 90.64%, 25 ℓ 는 89.20%로 공기 채취량이 감소할수록 검출률은 통계학적으로 유의하게 증가하였다($p<0.05$)(표 2).

Table.2 Adsorbed amount of 1,3-butadiene by sampling volume, temperature and concentration

Temp (℃)	Total volume (ℓ)	4ppm			8ppm			16ppm		
		Total amount (μg)	Amount (μg)		Total amount (μg)	Amount (μg)		Total amount (μg)	Amount (μg)	
			Front section	Back section		Front section	Back section		Front section	Back section
22	5	44.03±0.37 [§]	44.03±0.37	-	89.68±1.05 [§]	89.68±1.05	-	177.65±0.53	177.65±0.53	-
		(100.00) [*]	(100.00)	-	(100.00) [*]	(100.00)	-	(100.00)	(100.00)	-
	15	132.50±0.60	132.50±0.60	-	226.87±2.55	226.87±2.55	-	534.14±0.79	530.35±0.62	3.80±0.43
		(100.00)	(100.00)	-	(100.00)	(100.00)	-	(100.00)	(99.29±0.08)	(0.71±0.08) [*]
	25	223.75±1.39	223.75±1.39	-	449.11±0.81	445.45±1.66	3.66±1.67	891.18±1.80	872.35±1.86	18.83±0.69
		(100.00)	(100.00)	-	(100.00)	(99.19±0.37)	(0.81±0.37) [*]	(100.00)	(97.89±0.08)	(2.11±0.08) [*]
40	5	44.07±0.27	44.07±0.27	-	88.25±0.23	88.25±0.23	-	176.95±0.84	176.95±0.84	-
		(100.00)	(100.00)	-	(100.00)	(100.00)	-	(100.00)	(100.00)	-
	15	133.24±0.61	133.24±0.61	-	269.43±0.80	251.93±0.55	17.51±0.66	534.19±1.09	484.19±0.62	50.00±1.45
		(100.00)	(100.00)	-	(100.00)	(93.50±0.23)	(6.50±0.23) [*]	(100.00)	(90.64±0.25)	(9.36±0.25) [*]
	25	221.02±0.31	208.95±0.92	12.07±0.99	443.82±0.60	405.26±1.60	38.56±1.38	888.07±1.43	792.79±3.34	96.02±1.54
		(100.00)	(94.54±0.45)	(5.46±0.45) [*]	(100.00)	(91.31±0.31)	(8.69±0.31) [*]	(100.00)	(89.20±0.19)	(10.80±0.19) [*]

^{*},p<0.05 by ANOVA, ^{*}, Distribution rate(%), [§], Mean±S.D., Temp, temperature

2. 공기 채취량에 따른 1,3-부타다엔의 파과여부



A, Adsorb amount of back section; B, Adsorb amount of front section

Fig 3. Determination of breakthrough in charcoal tube during 1,3-butadiene sampling by sampling volume and concentration

뒤 층에서 검출된 양을 앞 층에서 검출된 양으로 나누어 백분율을 구하였다. 22°C의 모든 공기 채취량에서 파과는 일어나지 않았으며 8ppm의 공기 채취량 25ℓ와 16ppm 수준에서 공기 채취량 15ℓ와 25ℓ에서 뒤 층에서 1,3-부타다엔이 검출되었으나 앞 층의 10%미만으로 모든 공기 채취량에서 파과가 일어나지 않았다.

40°C의 모든 공기 채취량 5ℓ에서 뒤 층에 검출되거나 파과가 일어나지 않았고 공기 채취량 15ℓ에서 뒤 층이 검출되는 것은 8ppm에서부터이며 16ppm에서 파과가 일어났다. 공기 채취량 25ℓ에서는 뒤 층이 4ppm에서부터 검출이 되었으며 16ppm에서 파과가 일어났다(그림 3).

3. 농도, 공기 채취량 및 환경온도와 파과와의 관련성

1,3-부타디엔의 농도, 공기 채취량 및 환경온도가 파과에 끼치는 영향력을 알아보기 위해 다중회귀분석을 실시하였다. 그 결과, 세 가지 변수 모두 파과에 통계학적으로 유의한 관련성이 있었는데, 즉, 환경온도가 상승할수록, 공기 채취량이 많을수록, 농도가 높아질수록 파과의 정도가 커졌다. 이들 중에서 농도가 1ppm 증가함에 따라 활성탄관의 뒤 층에서 검출 가능성이 0.27% 증가한다고 볼 수 있으며, 1℃ 증가에 따른 파과율(0.14%)이나 공기 채취량 1L 증가에 따른 파과율(0.14%)보다 농도가 파과율에 더 큰 영향을 미친다고 할 수 있다. 이들 변수로 파과의 전체 분산 중 50.5%를 설명할 수 있었다(표 3).

구체적으로, 환경온도가 22℃이었을 때의 파과율을 1로 보았을 때, 40℃에서의 파과율은 2.48배 만큼 증가하였다. 또한 기중 농도가 1ppm이었을 때의 파과율을 기준으로 하였을 때, 2ppm과 4ppm에서의 파과율은 1ppm에서의 파과율과 통계적으로 유의한 파과율의 차이가 없었고, 8ppm과 16ppm이었을 때의 파과율은 각각 2.67, 3.83배 만큼 증가하였고, 통계적으로 유의하였다. 공기 채취량에 대해서도 5L를 기준으로 하여 공기 채취량을 각각 15L, 25L로 늘였을 때, 파과율은 1.66배, 2.79배 만큼 증가하였고 통계적으로 유의하였다(표 4).

Table 3. Effect of 1,3-butadiene concentration and sampling volume on breakthrough

Variables	Parameter estimates	Standard Error	P-value
Concentration	0.27	0.03296	<0.0001
Temperature	0.14	0.01998	<0.0001
Total volume	0.14	0.02202	<0.0001
F		51.76	
R2		0.5154	
Adj R2		0.5054	

Table 4. Effect of variables on breakthrough

Variables	Parameter estimates	Standard Error	P-value
Temperature	2.48	0.35852	<0.0001
16ppm	3.83	0.56687	<0.0001
8ppm	2.67	0.56687	<0.0001
4ppm	0.91	0.56687	0.1105
2ppm	0.00	0.56687	1.0000
25L	2.79	0.43910	<0.0001
15L	1.66	0.43910	0.0002
F		23.0	
R2		0.5314	
Adj R2		0.5083	

IV. 고 찰

고체 흡착제를 이용한 시료포집 시 나타나는 여러 문제점 중 파과 현상은 가장 일반적인 문제점으로 이러한 파과 현상에 의해 시료의 부분적인 손실이 일어나 작업환경측정의 평가 중 농도를 과소평가할 가능성이 있다고 하였다(Melcher 등, 1975). 본 연구의 목적은 NIOSH 방법에 의한 1,3-부타디엔의 포집 시 공기 채취량과 환경온도에 따른 검출 경향을 파악하여 파과없이 1,3-부타디엔을 포집할 수 있는 적합한 공기 채취량을 제시하여 실제 작업환경측정 시 적절하게 적용하기 위함이다.

석유화학 산업장에서의 1,3-부타디엔의 단시간 노출측정치의 기하평균이 1.39ppm이라는 연구 보고서(류경남, 2006)와 석유화학 제조공정에서의 실제작업시간 중 1,3-부타디엔의 노출되는 최대값은 2.0415ppm이라는 연구 보고서(산업안전공단, 2004) 및 측정범위가 0.02ppm에서 8.7ppm라는 NIOSH #1024 방법을 근거로 농도를 설정하고 공기 채취량이 5ℓ, 15ℓ, 25ℓ가 되도록 하고 22℃와 40℃에서 NIOSH에서 권고한 활성탄관을 이용하여 포집하였다.

공기 채취량은 5ℓ에서 최대 25ℓ로 권고하고 있는 NIOSH #1024 방법에 따라 유량 0.05ℓ/min로 각각 5ℓ, 15ℓ, 25ℓ가 되도록 공기를 채취하였으며 우리나라 봄, 가을의 환경온도와 여름의 환경온도를 각각 22℃와 40℃로 선정하고 환경온도의 따른 검출경향을 알아보았다.

1,3-부타디엔 검출경향의 연구 결과, 1ppm과 2ppm에서 뒤 층에 검출된 시료는 없었으며 앞 층에서의 검출률이 100%였다.

4ppm 수준에서 22℃에서의 모든 공기 채취량에서 앞 층의 검출률이 100%였으나 40℃에서 공기 채취량 25ℓ에서 뒤 층이 검출되었으며 1,3-부타디엔의 총 검출량 중 5.46%로 다른 공기 채취량과는 통계학적으로 유의한 차이가 있었다.

8ppm의 경우, 22℃에서 공기 채취량 5ℓ와 15ℓ에서는 앞 층에서 100% 검출되었으나 25ℓ에서는 총 1,3-부타디엔의 0.81%가 뒤 층에서 검출되었다. 그러나 40℃의 결과를 보면 22℃ 결과와 마찬가지로 공기 채취량 5ℓ에서 뒤 층이 검출되지 않았으나 공기 채취량 15ℓ와 25ℓ에서 앞 층의 검출률이 각각 93.50%와 91.37%로 공기 채취량이 증가할수록 뒤 층에서의 검출률은 통계학적으로 유의하게 증가하였다.

16ppm의 경우, 22℃와 40℃에서 공기 채취량 5ℓ일 때 앞 층에서 검출률은 100%였으나 22℃와 40℃에서 15ℓ와 25ℓ의 공기 채취량에서 모두 뒤 층에서 1,3-부타디엔이 검출되었으며 공기 채취량이 증가할수록 뒤 층에서의 검출률은 통계학적으로 유의하게 증가하였다.

NIOSH 방법의 경우 각 물질별로 활성탄의 흡착용량을 기재하고 있으며 공기 중 시료 채취 시 이를 근거로 파과가 일어나지 않는 안전한 시료 포집용량을 권고하고 있으나 온도 영향을 고려하지 않은 자료이므로 여름철 고온에서 1,3-부타디엔의 파과현상을 방지하기 위해서 온도에 따른 파과부피의 연구가 이루어져야 한다(Roh, 2000).

파과 부피란 주어진 오염 농도에서 파과가 발생하기 전까지 포집한 시료의 부피를 나타낸 것으로서 어떤 오염물질을 포집하고자 할 때는 파과부피보다 적은 공기의 양을 채취하여야 한다. 만약 이 부피를 초과하여 공기를 채취하면 활성탄관의 뒤 층으로 오염물질이 이동하게 되고 뒤 층으로 이동

한 정도가 20%이상 일어나게 되면 시료의 일부가 빠져나간 것으로 간주하며(Susanne, 1987), NIOSH에서는 뒤 층에서 포집된 양이 앞 층의 10% 이상이면 파과현상이 일어났다고 보고 그 시료는 버리게 된다. 이에 따라 본 연구결과에서 환경온도와 농도에 따른 파과 부피, 즉 파과현상이 발생되지 않은 공기 채취량은 우리나라 봄, 가을의 환경온도인 22℃에서 16ppm의 1,3-부타디엔 농도까지는 NIOSH 방법에 의해 최대 공기 채취량 25ℓ 까지 포집하여도 파과가 현상이 발생하지 않는다는 것을 알 수 있었고, 여름철의 환경온도 40℃에서 8ppm의 1,3-부타디엔 농도까지 최대 공기 포집량 25ℓ 와 16ppm에서는 시료 포집량 5ℓ 까지 포집하여도 파과가 현상이 발생하지 않는 것을 알 수 있었다.

반면에 파과현상이 발생된 환경온도 40℃에서 1,3-부타디엔의 검출경향을 보면 공기 채취량이 증가할수록 뒤 층에서의 검출률이 통계학적으로 유의하게 증가하였고 이러한 결과를 토대로 동일한 농도에서 공기 채취량을 감소시키면 시료 포집시간이 단축되며 흡착되는 1,3-부타디엔의 양도 감소하고 40℃에 노출되는 시간이 감소함으로써 활성탄의 뒤 층에서의 1,3-부타디엔의 검출률도 감소되었다고 할 수 있다.

Melcher 등(1975)은 뒤 층에서의 시료 검출 시 시료의 부분적인 손실이 일어나 작업환경 중 농도를 과소평가할 가능성이 있다고 하였다. 따라서 뒤 층에서의 1,3-부타디엔의 검출 시 정확한 노출평가의 어려움이 있으므로 정확한 노출평가를 위해서 22℃에서는 뒤 층이 검출되지 않는 1ppm에서 4ppm까지, 40℃에서는 1ppm에서 2ppm까지의 시료 포집 시 공기 채취량에 관계없이 1,3-부타디엔을 포집할 때 정확한 노출평가를 할 수 있을 것으로 사료된다.

본 연구의 제한점으로는 정확한 파과 농도와 공기 채취량을 파악하기 위해 농도설정과 공기 채취량을 세분화 시켜야 하며 시료채취 시간, 유량, 농도, 습도 등 파과 현상에 영향을 미치는 요인 중 본 연구에서는 습도에 의한 뒤 층에서의 검출경향을 파악하지 못했다. 또한 시료포집 시 유속에 따른 검출경향도 파악하지 못했다. 따라서 습도가 1,3-부타디엔의 검출경향에 미치는 영향과 유속에 따른 1,3-부타디엔의 검출경향에 미치는 영향에 대한 연구가 필요할 것으로 생각된다.

V. 결 론

본 연구는 NIOSH #1024 방법에 의한 1,3-부타디엔의 포집 시 환경온도와 공기 채취량에 따른 파과정도와 뒤 층에서의 1,3-부타디엔의 검출 경향을 분석하고 적절한 공기 채취량을 제시하는 것으로 이에 대한 결과는 다음과 같다.

1. 22℃일 때 1ppm에서 4ppm까지 모든 공기 채취량에서 1,3-부타디엔이 뒤 층에 검출되지 않았으나 8ppm의 공기 채취량 25ℓ에서 총 검출량의 0.81%(3.66 μ g)가 검출되었고, 16ppm의 공기 채취량 15ℓ와 25ℓ에서 각각 총 검출량의 0.71%(3.80 μ g)과 2.11%(18.83 μ g)가 검출되었다.

2. 40℃일 때 1ppm에서 2ppm까지 모든 공기 채취량에서 1,3-부타디엔이 뒤 층에 검출되지 않았으나 4ppm의 공기 채취량 25ℓ와 8ppm의 공기 채취량 15ℓ, 25ℓ에서 뒤 층에 1,3-부타디엔이 검출되었다. 특히, 16ppm의 공기 채취량 15ℓ, 25ℓ에서 파과현상이 발생하였다.

3. 농도, 공기 채취량에 따른 파과 여부를 다중회귀 분석을 실시한 결과, 농도와 공기 채취량 및 환경온도가 증가할수록 뒤 층에서 검출되는 1,3-부타디엔의 양은 증가하는 것으로 분석되었으며, 이들 변수로 파과의 전체분산 중 50.5%를 설명할 수 있었다. 각각의 변수 중 시료의 파과현상에 가장 영향을 미치는 인자는 농도이었다.

그러므로 우리나라 봄, 가을철의 기온에서 일반적으로 1,3-부타디엔에 노출되는 근로자를 대상으로 작업환경측정 시 NIOSH 방법에 의하여 16ppm의 농도까지 최대 공기 채취량 25ℓ로 해도 파과 현상 없이 측정할 수 있으며 여름철 고온의 옥외 작업과 열이 발생하는 공정시설 등에서 작업을 하는 근로자는 대상으로는 8ppm의 농도까지 최대 공기 채취량 25ℓ로 하여도 파과현상 없이 시료를 채취할 수 있으며, 16ppm 농도에서는 공기 채취량 5ℓ까지 파과현상 없이 시료를 포집할 수 있을 것으로 사료된다.

참고 문헌

노동부. 유해물질 산업보건 편람. 2005

노동부. 화학물질 노출개정 연구. 2005

노동부. 화학물질 및 물리적 인자의 노출기준(고시 제 2008-26호).

류경남. 석유화학산업장 근로자의 발암물질 노출에 관한 연구; 벤젠, 1,3-부타디엔, 비닐클로라이드의 8시간가중평균농도와 단시간노출측정농도. 서울대학교 보건대학원 석사학위논문. 2006

윤존중. 공기 중 염화비닐단량체의 포집 시 공기 포집량이 파과에 미치는 영향. 연세대학교 보건대학원 석사학위 논문, 2000

최상준. 원유정제업 작업자들의 유기용제 노출 특성에 관한 연구. 서울대학교 보건대학원 박사학위논문. 2003

최호춘, 김강윤, 정규철. 활성탄관에 포집된 1,3-부타디엔의 탈착효율 개선에 관한 연구. 한국산업위생학회지 2002;12(1):18-26

한국산업안전공단. 석유화학제조공정에서 발생하는 유해화학물질 노출실태

평가:벤젠 및 1, 3-부타디엔 중심으로. 2004

American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH).
Threshold limit values and biological exposure indices. ACGIH,
Cincinnati, Ohio, 2009

Amoore JE, Hautala E. Oder as an aid to chemical safety: Oder
threshold compared with threshold limit values and volatilities for 214
industrial chemical in air and water dilution. Journal of Applied
Toxicology 1983;272-290

Capenter CP, Shaffer CB, Weil CS, Smyth HF Jr. Studies on the
inhalation of 1,3-butadiene with a comparison of its narcotic effect with
benzol, toluol, and styrene, and a note on the elimination of styrene by
the human. J Ind Hyg Toxicol 1944; 26(3):69-78

Cowles SR, Tsai SP, Snyder PJ, Ross CE. Mortality, morbidity, and
haematological results from a cohort of long term workers involved in
1,3-butadiene monomer production. Occup Environ Med 1994;51:323-329

Luusford RA, Gagnon YT, Palassls J, Fajen JM, Roberts DR, Elter PM.
Determination of 1,3-butadiene down to sub-part-per-million levels in air
by collection on charcoal and high-resolution gas chromatography. Appl
Occup Environ Hyg 1990;5(6):310-320

McCammon CS, Quinn PM, Kupel RE. A charcoal sampling method and a gas chromatographic analytical procedure for carbon disulfide. Am Ind Hyg Assoc J 1975;36:618-625

Melcher RG, Langner RR, Kagel RO. Criteria for the evaluation of methods for collection of organic pollution in air using solid sorbent. Am Ind Hyg Assoc J 1975;39(5):349-361

NIOSH. NIOSH Manual of analytical method #1024. 4th ed. DHHS(NIOSH), Cincinnati, Ohio 1994a

OSHA. OSHA Analytical methods manual #56. 2nd ed, OSHA, Utha, 1990

Roh J, Park YJ, Kim CN, Lim NG, Lee SH, Song JS, Won JU, Talaska G. Effect of temperature on the breakthrough of a charcoal tube during vinyl chloride monomer sampling. AIHA 2000; 61:405-409

Saalwaechter AT, McCammon CS, Roper CP, Calberg KS. Performance testing of the NIOSH charcoal tube technique for the determination of air concentration of organic vapors. Am Ind Hyg Assoc J 1977;38:476-486

Abstract

**The Effect of Concentration, Air Sampling
Volume, Environment Temperature on
Breakthrough during Collection of 1,3-Butadiene**

Chan Sung Kim

Department of Occupational Health

Graduate School of Public Health

Yonsei University

(Directed by Professor Jaehoon Roh, M.D., Ph.D.)

The aim of this study is to grasp the detection tendency dependent on air sampling volume and environment temperature during collection of 1,3-butadiene and present the air sampling volume amounts appropriate for breakthrough free collection so that they can be properly applied during actual workplace environment evaluation.

1,3-Butadiene collected at a flow of $0.05 \ell / \text{min}$ by using a

400mg/200mg activated charcoal tube with separate front and back sections as recommended by NIOSH. The collection was done at the Korean Ministry of Labor's exposure standards of 0.5TLV, 1TLV, 2TLV, 4TLV, and 8TLV with air sampling volume of 5 ℓ, 15 ℓ, 25 ℓ each at 22°C and 40°C, and the result was as follows.

1,3-Butadiene was not detected in the back section for samples collected from minimum air sampling volume of 5 ℓ to maximum of 25 ℓ for 1,3-butadiene concentrations of 1ppm to 4ppm at 22°C and for concentrations of 1ppm to 2ppm at 40°C.

At 22°C, 1,3-butadiene breakthrough did not occur for all samples, but at 40°C, when concentration of 16ppm was collected through air sampling volume of 15 ℓ and 25 ℓ, breakthrough of 10.32% and 12.11% occurred, respectively, for the front section detection sample.

When multiple regression analysis was done on the existence of breakthrough depending on concentration, environment temperature, and air sampling volume, it can be seen that, as the concentration increased by 1ppm, the possibility of detection in the back section of the activated charcoal tube increased by 0.27%. Compared to the breakthrough rate due to 1°C increase in temperature (0.14%) or the breakthrough rate due to 1 ℓ increase in air sampling volume (0.14%), concentration can be said to have a greater effect on the breakthrough rate. With these variables, 50.5% of the total dispersion of breakthrough can be explained.

From the above result, when workplace environment evaluation are done on workers who are generally exposed to 1,3-butadiene in the temperatures of spring and autumn in Korea, maximum sampling of 25 ℓ for concentration of 16ppm can be done without the breakthrough phenomenon. For workers working outside in summer temperatures or in heat generating production facilities, maximum sampling volume of 25 ℓ for concentration of 8ppm can be done without the breakthrough phenomenon, and for 16ppm concentration, sampling volume of up to 5 ℓ should be considered

Key words: 1,3-butadiene, NIOSH method, breakthrough, air sampling volume, environment temperature