

공기중 염화비닐단량체 포집시 온도가 파과현상에 미치는 영향

연세대학교 의과대학 산업보건연구소

박윤정 · 이상희 · 김치년 · 원종욱 · 노재훈

— Abstract —

The Effect of Temperature on the Breakthrough of Charcoal Tube During Vinyl Chloride Monomer Sampling

Youn Jung Park, Sang Hoi Lee, Chi Nyon Kim, Jong Uk Won, Jaehoon Roh

Institute for Occupational Health, Yonsei University College of Medicine

Vinyl chloride monomer exists as gas phase at normal temperature and reacts with oxygen and strong oxidant in the air to form oxidized materials. Because of being easily synthesized, it is used as a main source at the synthetic reaction process of PVC synthesis factories. Ministry of Labor regulates its usage as a carcinogen and its exposure level as 1 ppm. But the amount of VCM production in PVC and VCM production process hasn't been exactly estimated. In addition, facilities of this factory are located in outdoor. Therefore, this study was designed to investigate effects of temperature on breakthrough of charcoal tube at a fixed concentration and temperature during VCM sampling based on NIOSH and OSHA methods which were used as methods of occupational environment measuring and analysis.

During the sampling of VCM, methods of OSHA and NIOSH require flow rate of 0.05 lpm and sampling volume of 3 l, 5 l respectively, at this time carbon molecular sieve tube and coconut shell charcoal tube are used to observe the breakthrough along with concentration and temperature. As a result, significant difference between average adsorbed amounts of OSHA methods but that of NIOSH methods cannot be found.

NIOSH method is likely to be effected by high temperature and normal temperature in high concentration. Breakthrough is not found in the method of OSHA at different conditions of temperature and concentration.

As the result of this study we could verify that breakthrough occurred in the process of sampling VCM with NIOSH methods. Therefore in summer time, breakthrough should be considered and

* 이 논문은 1997년도 산업보건연구소 연구비 지원에 의하여 이루어졌음.

research on the breakthrough volume should be done. It is considered the research about the specificity of the coconut shell charcoal and carbon molecular sieve sorbent should be done when sampling VCM in coming days.

Key Words : VCM, Sampling, Temperature, Breakthrough, NIOSH method, OSHA method, Coconut shell charcoal, Carbon molecular sieve

I. 서 론

염화비닐단량체 (vinyl chloride monomer, VCM)는 무색의 가연성 기체로서 에테르와 비슷한 냄새가 나며 상온에서 기체 상태로 존재하기 때문에 고압의 액화 상태로 저장하거나 운반한다. 연소할 때는 염화수소 및 일산화탄소 같은 유독 가스와 증기를 발생하기도 한다. 또한 공기 중의 산소 및 강한 산화제와 반응하여 산화물을 형성하고 쉽게 중합반응을 이루는 특성이 있어 폴리염화비닐 (polyvinyl chloride, PVC) 합성공장에서 중합반응의 주원료로 사용하고 있다. PVC수지 제조의 중합공정에서 VCM을 분산제, 반응개시제 등과 함께 일정한 비율로 반응기에 물과 함께 투입한 후 일정한 온도, 압력 하에서 반응시켜 PVC를 생산하게 되는데 이 공정에서 근로자들이 VCM에 노출될 가능성이 높고, 증류와 건조 공정에서도 열을 공급하여 VCM을 회수하거나 분말 상태의 PVC를 만드는 공정이므로 VCM에 노출될 수 있다. 또한 VCM 제조공정 중에서 직접 클로리네이션법과 옥시하이드로클로리네이션 공정으로 에틸렌 디클로라이드를 생성하고 이를 열분해하여 VCM을 생산하고 생산된 VCM을 정제하는 과정에서 VCM에 노출될 수 있으며 적은 양이지만 PVC수지를 가공하는 공정에서도 근로자들이 노출될 수 있다.

VCM에 대한 작업 환경 측정 시료의 포집과 분석에 관한 방법에는 일반적으로 미국산업안전보건연구원 (National Institute for Occupational Safety and Health, NIOSH)의 공정시험법 'Method No.1007 (NIOSH, 1994)과 미국산업안전보건청 (Occupational Safety and Health Administration, OSHA) Method No.75' (OSHA, 1984)를 사용하고 있다. VCM에 대한 시료흡착관 (sorbent sample tube)으로 NIOSH 1007 방법은 coconut shell charcoal tube를,

OSHA 75 방법은 carbon molecular sieve로 채워진 고체흡착관을 사용하도록 권고하고 있다.

일반적으로 활성탄관 시료 포집시 문제가 되는 것은 파과 (breakthrough)현상인데 이는 시료가 앞층에 흡착되지 못하고 뒤층으로 넘어가는 것을 말한다. 보통 앞층의 10%가 뒤층에서 검출되면 시료는 파과현상이 일어났다고 판단하고 재 측정하는 것을 NIOSH 방법에서는 원칙으로 하고 있다.

Saalwaechter 등(1977)은 시료 채취 시간, 유량, 시료의 농도, 온도, 압력, 습도 및 활성탄의 특성 등이 파과현상에 영향을 주는 주된 요인이라고 보고하였다. VCM 포집시 유량에 따른 파과현상에 관한 연구에서 동일 포집량을 대상으로 포집할 때 유량이 감소함에 따라 파과부피는 증가한다 (Severs와 Skory, 1975; Hill 등, 1976). 또한 시료 포집시 VCM은 온도에 의한 열탈착 현상 때문에 앞층에 흡착되지 못하고 뒤층으로 넘어가 파과현상을 일으킬 수도 있다. 시료 보관시의 저장온도는 활성탄관 앞층에 흡착된 VCM을 뒤층으로 이동하는데 중요한 요인으로 작용한다. 상온에서 보관할 경우 시료가 소실되거나 뒤층으로 이동하였으며, 4℃에서는 이동 속도는 늦어졌지만 뒤층으로의 이동은 멈추지 않았고, -20℃에서는 뒤층으로의 이동이 없었다 (Cuddeback 등, 1975; Hill 등, 1976; OSHA, 1984).

VCM 또는 PVC 생산공장의 시설 등은 옥외에 설치되어 있기 때문에 VCM 시료 포집시 외부 기온에 영향을 많이 받을 것이라 생각된다. 온도가 중요한 요인으로 고려되는 것은 온도에 따라 VCM의 증기압이 달라지고 열탈착 현상이 나타나기 때문이다. 지금까지 보관 온도에 따른 파과현상은 연구되었으나 시료흡착시 온도에 의한 영향은 보고된 바가 없다.

따라서 본 연구는 VCM을 대상으로 농도 및 흡착제 종류를 다르게 하여 시료포집시 외부 온도가 활성탄관의 파과에 미치는 영향과 활성탄에 흡착되는 VCM과 온도 사이의 상호작용을 알아보려고 한다.

I. 실험 재료 및 방법

1. 실험 재료

가스 상태의 VCM이 포함된 표준 공기를 만들기 위해 100 l 테들러 공기 주머니(Tedlar sample bag, SKC, USA)에 공기 시료 채취용 펌프를 이용하여 실내 공기를 채운 다음 가스 타이트 주사기(Gas tight syringe)로 VCM 가스(순도 99.5% 이상, Fluka, USA)를 주입한다. 이때 테들러 공기 주머니 내부의 VCM 농도는 NIOSH에서 권고한 working range(0.16~16 ppm)내에서 16 ppm을 기준으로 하여 각각 8 ppm과 32 ppm의 세 가지 농도로 시료 공기를 제조하였다.

시료 포집 매체는 NIOSH와 OSHA에서 제시한 coconut shell charcoal tube (sorbent 50/100 mg; 20/40 mesh; 6×70 mm, OD×L)과 carbon molecular sieve tube (sorbent 75/150 mg; 60/80 mesh; 6×70 mm, OD×L)을 이용하여 VCM을 포집하였다.

2. 실험기기

VCM을 분석하기 위하여 가스 크로마토그래피를 사용하였고 분리관(Ultra-2 capillary column)을 사용하였다. 검출기는 불꽃 이온화 검출기를 이용하였다. GC-FID로 분석한 결과를 확인하기 위하여 GC-MSD(mass selective detector)를 사용하였다.

3. 시료 포집 방법

개인 시료포집기로 테들러 공기 주머니의 VCM을 포집하기 위하여 NIOSH 방법은 0.05 l/min의 유량으로 100분간 5 l의 공기를 NIOSH에서 권고한 coconut shell charcoal tube 2개를 직렬로 연결하여 각각 8 ppm, 16 ppm, 32 ppm의 농도별로 포집하였다.

OSHA 방법에 따라 테들러 공기 주머니의 VCM을 포집하기 위하여 carbon molecular sieve tube를 연결하고 활성탄관의 뒤층에서도 파과가 일어나는지 확인하기 위하여 coconut shell charcoal tube를 직렬로 연결한 후 각각 8, 16, 32 ppm 농도에 따라 0.05 l/min의 유량으로 60분간 OSHA

에서 제시한 공기량 3 l를 포집하였다.

VCM 시료 포집시 온도에 따른 파과정도를 알아보기 위하여 인위적으로 4 °C, 22 °C, 40 °C를 설정하여 VCM을 흡착하였다. 스티로폴 상자 안에 얼음을 채우고 얼음 사이에 활성탄관을 놓아 4 °C를 유지하였고, 백열등으로 스티로폴 상자안의 온도가 40 °C로 일정하게 유지하여 상자안에 활성탄관이 통과하도록 하여 온도에 따른 파과정도를 살펴보았다. 22 °C는 상온의 실내 온도를 조절하여 실험하였다.

4. 분석 방법

각 활성탄관에 따라 NIOSH와 OSHA에서 제시한 탈착용매를 사용하여 탈착한 후 분석하였다. VCM을 탈착하기 위하여 활성탄관의 앞, 뒤층 그리고 직렬로 연결한 활성탄관의 앞층과 뒤층을 2 ml 유리병에 각각 담아 NIOSH 방법은 이황화탄소를, OSHA 방법은 무수황산 마그네슘 150 mg을 첨가한 후 이황화탄소와 디메틸포름아미드를 99:1로 혼합한 용액 1 ml를 첨가하여 실온에서 30분간 방치한 후 GC-FID로 분석한다. 표준용액은 표준원액을 이황화탄소, 이황화탄소와 디메틸포름아미드를 99:1로 혼합한 용액으로 일정 농도 5개의 종류로 희석하여 냉동 보관하였고 분석 당일마다 제조후 사용하였다. VCM 표준물질을 사용하여 Table 5와 같은 조건의 GC-FID로 분석한 결과 머무름 시간(retention time)은 0.945분이었으며(Fig. 1), Table 6의 조건으로 GC-MSD를 이용하여 분석한 결과 Fig. 2의 mass spectrum에서 VCM을 확인하였다.

5. 통계검정

실험에서 얻은 각각의 VCM 용량은 SAS통계 프로그램에 이용하여 평균과 표준편차를 구하였고, 온도 수준에 따른 파과영향을 알아보기 위해 Duncan 분산분석을 실시하였다.

III. 실험 결과

1. NIOSH 포집 방법의 온도에 따른 영향

VCM을 8, 16, 32 ppm의 농도로 제조한 공기주머니에 coconut shell charcoal tube를 직렬로 연결하여 각각 4, 22, 40 °C의 온도 조건하에서

NIOSH 방법에 따라 포집한 후 첫 번째 활성탄관의 앞층을 첫 번째 층, 뒤층을 두 번째 층으로 분리하였고 두 번째 활성탄관은 앞뒤층 구분 없이 세 번째 층으로 함께 탈착하여 VCM의 파과정도를 GC-FID로 확인하였다.

4, 22, 40 °C에서 각각 8, 16, 32 ppm의 VCM을 0.05 lpm으로 100분간 포집한 후 GC-FID로 분석한 결과 흡착된 양은 Table 7과 같다. 각각의 온도에 따른 총흡착량 평균의 차이를 검정한 결과 유의한 차이는 없었다.

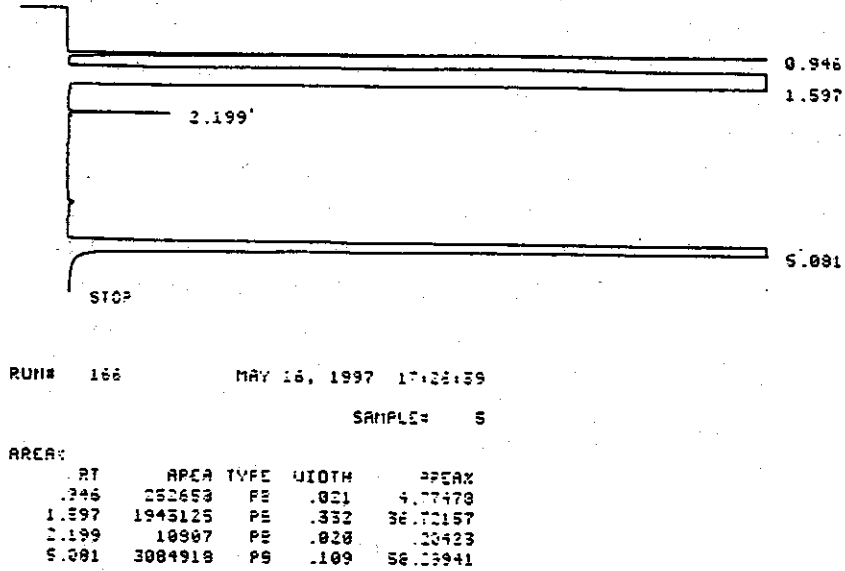


Fig. 1. Chromatogram of VCM by GC-FID

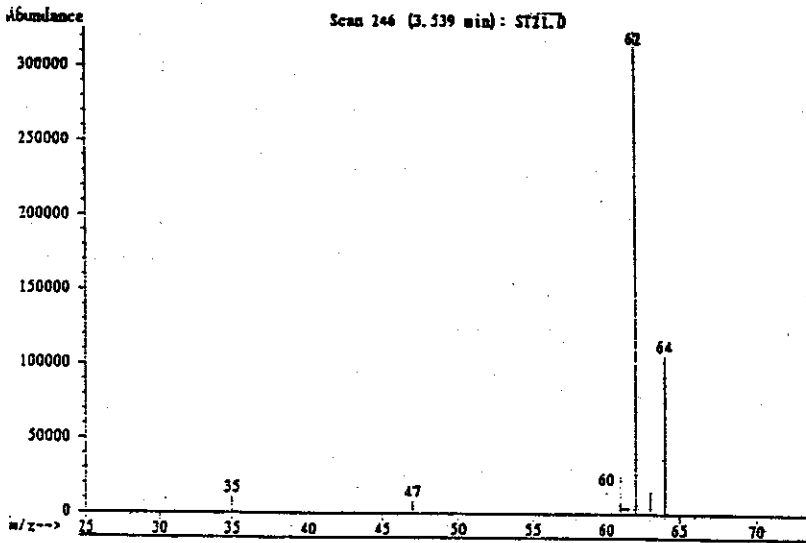


Fig. 2. Mass spectrum of VCM by GC-MSD

1) 8 ppm 농도에서의 온도에 따른 영향

Table 1은 온도에 따른 활성탄관 층별 흡착된 VCM의 분포를 나타낸 것이다. 첫 번째 층에서는 4℃, 22℃ 그리고 40℃에서 각각 0.125 mg, 0.108 mg, 0.066 mg이 검출되었고, 두 번째 층에서 4℃와 22℃에서는 검출되지 않았고, 40℃에서는 0.017 mg이 검출되었다. 세 번째 층에서도 4℃와 22℃의 경우 VCM이 검출되지 않았고 40℃에서는 0.021 mg이 검출되어 두 번째 층에 흡착되지 못하고 세 번째 층으로 파괴됨을 알 수 있었다. 온도에 따른 파괴량의 평균 차이를 검정해 본 결과 4℃와 22℃ 사이에는 유의한 차이가 없었으나, 40℃와는 온도에 따른 파괴 영향에 유의한 차이가 있었다 ($p < 0.05$).

2) 16 ppm 농도에서의 온도에 따른 영향

Table 2는 온도에 따른 활성탄관 층별 VCM의 분포를 나타낸 것이다. 첫 번째 층에서 4℃, 22℃

그리고 40℃에서 각각 0.187 mg, 0.203 mg, 0.143 mg이 검출되었고, 두 번째 층에서는 0.011 mg, 0.007 mg, 0.034 mg이 검출되었다. 세 번째 층에서는 4℃와 22℃의 경우 VCM이 검출되지 않았으나 40℃에서는 0.046 mg이 검출되어 두 번째 층에서 흡착되지 못한 VCM이 뒤층으로 이동하는 것을 알 수 있었다. 온도에 따른 파괴량의 평균 차이를 검정해 본 결과 4℃와 22℃ 사이에는 유의한 차이가 없었으나, 40℃와는 온도에 따른 파괴 영향에 유의한 차이가 있었다 ($p < 0.05$).

3) 32 ppm에서의 온도에 따른 영향

Table 3은 온도에 따른 활성탄관 층별 VCM의 분포를 나타낸 것이다. 첫 번째 층에서는 4℃, 22℃ 그리고 40℃에서 각각 0.371 mg, 0.383 mg, 0.249 mg이 검출되었고, 두 번째 층에서는 0.016 mg, 0.019 mg, 0.071 mg이 검출되었으며, 세 번째

Table 1. Adsorbed amounts of VCM by temperature at 8 ppm by NIOSH method

Temp.	No. of Samples	Total amounts(mg)	Amounts of VCM (mg)		
			First section	Second section	Third section
4℃	4	0.125±0.015 (100.00)	0.125±0.015 (100.00)*	-	-
22℃	4	0.108±0.010 (100.00)	0.108±0.010 (100.00)	-	-
40℃	4	0.105±0.009 (100.00)	0.066±0.007* (63.33±1.24)	0.017±0.004* (16.55±1.79)	0.021±0.002* (20.12±2.96)

* : Distribution rates Mean±S.D.(%), ※ : $p < 0.05$ by Duncan test, Temp. : temperature amount of VCM 8 ppm at sampling volume 5 l = 0.102mg

Table 2. Adsorbed amounts of VCM by temperature at 16 ppm by NIOSH method

Temp.	No. of Samples	Total amounts(mg)	Amounts of VCM (mg)		
			First section	Second section	Third section
4℃	4	0.196±0.022 (100.00)	0.187±0.023 (95.67±4.68)*	0.011±0.008 (4.23±4.68)	-
22℃	4	0.206±0.016 (100.00)	0.203±0.012 (98.43±2.07)	0.007±0.004 (1.57±2.07)	-
40℃	4	0.222±0.043 (100.00)	0.143±0.027* (64.52±7.31)	0.034±0.008* (15.12±1.06)	0.046±0.018* (20.46±7.30)

* : Distribution rates Mean±S.D.(%), ※ : $p < 0.05$ by Duncan test Temp. : temperature amount of VCM 16 ppm at sampling volume 5 l = 0.205mg

층에서는 4 ℃ 경우 VCM이 검출되지 않았으나 22 ℃와 40 ℃에서는 각각 0.006 mg, 0.069 mg가 검출되었다. 온도에 따른 파과량의 평균 차이를 검정해 본 결과 4 ℃와 22 ℃ 사이에는 유의한 차이가 없었으나, 40 ℃와는 온도에 따른 파과 영향에 유의한 차이가 있었다 ($p < 0.05$).

2. OSHA 포집 방법의 온도에 따른 영향

VCM을 8, 16, 32 ppm의 농도로 제조한 공기주머니에 활성탄관을 직렬로 연결하여 각각 4, 22, 40 ℃의 온도 조건하에서 포집한 후 첫 번째 활성탄관(carbon molecular sieve tube)의 앞, 뒤층을 분

리하여 첫 번째, 두 번째 층으로 구분하였고 두 번째 층에 흡착되지 못하고 통과되는 VCM을 확인하기 위하여 연결한 두 번째 활성탄관(coconut shell charcoal tube)은 앞뒤 층을 세 번째 층으로 구분하여 탈착한 후 VCM의 파과정도를 GC-FID로 확인하였다.

8, 16, 32 ppm 농도의 VCM을 0.05 lpm으로 60 분간 4, 22, 40 ℃에서 포집한 후 GC-FID로 분석한 결과 VCM의 흡착량은 Table 4와 같다. 온도에 따른 총흡착량 평균의 차이를 검정한 결과 4 ℃와 22 ℃에서는 포집량 평균의 유의한 차이가 없으나 40 ℃에서는 통계학적으로 유의한 차이가 있었다 ($p < 0.05$).

Table 3. Adsorbed amounts of VCM by temperature at 32 ppm by NIOSH method

Temp.	No. of Samples	Total amounts(mg)	Amounts of VCM (mg)		
			First section	Second section	Third section
4℃	4	0.401±0.053 (100.00)	0.371±0.070 (96.62±2.83)*	0.016±0.005 (3.24±2.60)	-
22℃	4	0.416±0.081 (100.00)	0.383±0.050 (94.55±5.81)	0.019±0.008 (4.23±4.29)	0.006±0.003 (0.84±1.68)
40℃	4	0.390±0.025 (100.00)	0.249±0.017* (62.49±6.27)	0.071±0.014* (18.09±2.33)	0.069±0.022* (19.42±5.93)

* : Distribution rates Mean±S.D.(%), ※ : $p < 0.05$ by Duncan test, Temp. : temperature amount of VCM 32 ppm at sampling volume 5 l = 0.410mg

Table 4. Amount of adsorbed VCM by temperature and concentration by OSHA method

Conc.	Temp.	No. of Samples	Amounts of VCM (mg)		
			First section	Second section	Third section
8 ppm	4℃	3	0.080±0.005	-	-
	22℃	3	0.082±0.005	-	-
	40℃	3	0.074±0.006	-	-
16ppm	4℃	3	0.170±0.005	-	-
	22℃	3	0.157±0.011	-	-
	40℃	3	0.141±0.017	-	-
32ppm	4℃	3	0.300±0.010	-	-
	22℃	3	0.329±0.015	-	-
	40℃	3	0.263±0.013	-	-

* : Mean±S.D., Conc. : concentration, Temp. : temperature

a : amount of VCM 8 ppm at sampling volume 3 l = 0.061 mg

b : amount of VCM 16 ppm at sampling volume 3 l = 0.122 mg

c : amount of VCM 32 ppm at sampling volume 3 l = 0.245 mg

IV. 고 찰

우리 나라에서 VCM을 발암성 물질(A1)로 규정하고 시간가중평균 허용농도를 1 ppm으로 규정하고(노동부, 1991) 있지만 산업위생학적 측면의 작업환경 평가가 제대로 이루어지지 못하였다(박동욱, 1993). 우리 나라에서는 옥외 작업이라는 특성으로 작업환경 측정이나 근로자 노출평가를 실시하지 않는 경우가 있다. 최근에 와서는 석유 화학 공업같은 장치산업의 옥외근로자를 대상으로 실시하는 작업환경 평가에 많은 관심을 가지고 있다. 우리 나라의 경우 4계절이 뚜렷하여 외부기온의 차가 심하다. 그러므로 VCM과 같이 상온에서 가스로 존재하는 물질을 옥외에서 시료 포집시 외부온도에 의한 시료포집의 파과현상을 파악하여야 한다.

본 연구에서는 VCM 측정 및 분석시 널리 사용하는 NIOSH와 OSHA 방법을 토대로 하여 상온에서 기체 상태로 존재하는 VCM에 대한 옥외 작업의 작업환경 평가시 외부 기온에 따라 변하는 증기압과 열탈착 현상에 의해 나타나는 파과현상을 파악하고자 하였다.

VCM 포집시 유량을 0.05 lpm으로 하여 NIOSH 방법의 측정방법의 기준으로 8, 16, 32 ppm의 농도를 대상으로 하였고, 온도는 4, 22, 40 °C로 설정하였다. 시료 포집량과 고체흡착제는 NIOSH와 OSHA에서 제시한 각각 5 l와 3 l로 하였으며, coconut shell charcoal tube와 carbon molecular sieve tube를 사용하여 온도에 따른 파과의 정도를 알아보았다.

Cuddeback 등(1975)은 보관 온도에 따라 VCM이 뒤층으로 이동하는 정도를 조사하였는데 4, 22, 40 °C의 온도에서 시료를 보관한 결과 전체 흡착량 큰 차이는 없었으나 온도가 높을수록, 시간이 지날수록 뒤층으로 이동하는 정도가 크다고 보고하였다.

본 실험에서 NIOSH 방법에 따라 활성탄관 2개를 직렬로 연결하여 VCM 포집시 온도에 의한 파과현상을 관찰한 결과 포집온도에 대한 전체 흡착량 평균의 차이는 없었고, 시료포집시 온도에 따라 앞층에 모두 흡착되지 못하고 뒤층에서 흡착하는 정도를 살펴본 결과 8 ppm의 경우 첫 번째 층에서는 4, 22, 40 °C 각각 100.00 %, 100.00 %, 63.33 %

가 검출되었고, 두 번째 층과 세 번째 층에서는 4 °C와 22 °C 경우 VCM이 검출되지 않았고 40 °C에서는 각각 16.55 %와 20.12 %가 검출되어 NIOSH에서 제시한 10 %의 VCM 파과가 나타나 온도 영향을 받는 것을 알 수 있었다. 16 ppm의 경우 첫 번째 층에서 4, 22, 40 °C 각각 95.67 %, 98.43 %, 64.52 %가 검출되었고, 두 번째 층에서는 4.23 %, 1.57 %, 15.12 %가 검출되었다. 세 번째 층에서는 4 °C와 22 °C의 경우 VCM이 검출되지 않았으나 40 °C에서는 20.46 %가 검출되어 8 ppm의 경우와 마찬가지로 두 번째 층에서 흡착되지 못한 VCM이 뒤층으로 이동하는 것을 알 수 있었다. 그러나 32 ppm의 경우는 첫 번째 층에서 4, 22, 40 °C 각각 96.62 %, 94.45 %, 62.49 %가 검출되었고, 두 번째 층에서는 3.24 %, 4.23 %, 18.09 %가 검출되었으며 세 번째 층에서는 4 °C 경우 VCM이 검출되지 않았나 22 °C와 40 °C에서는 각각 0.83 %, 19.42 %가 검출되었다. 8, 16 ppm과는 달리 32 ppm에서는 40 °C 뿐만 아니라 22 °C에서도 미량이지만 두 번째 층에 흡착되지 못한 VCM이 뒤층으로 이동하는 것을 알 수 있었다. 위의 결과에서 VCM의 파과는 온도에 영향을 받으며 또한 고농도에서는 상온에서도 미량이지만 파과현상이 발생할 수 있음을 확인하였다. NIOSH에서는 활성탄관 2개를 직렬로 연결하여 VCM을 포집할 것을 권고하고 있지만 위의 결과로 보았을 때 저온, 저농도에서는 활성탄관 1개만으로도 VCM의 손실없이 포집이 가능하다고 여겨진다.

OSHA 방법의 경우 시료포집시 각각의 온도에 따라 4 °C와 22 °C 사이에는 포집량 평균의 차이가 없었지만 40 °C에서는 포집량 평균의 차이가 있었다 ($p < 0.05$). 앞층에 흡착되지 못하고 뒤층으로 이동하는 정도를 살펴본 결과 농도와 포집시 온도에 상관없이 뒤층으로의 이동은 전혀 없었다.

Hill 등(1976)이 VCM 포집에 적합한 흡착제를 선택하기 위한 실험 결과에서 Carbosieve B가 coconut shell charcoal 보다 포집용량이 큰 것으로 나타난 것처럼, 위의 결과에서 NIOSH 방법에서 사용한 coconut shell charcoal과 OSHA 방법에서 사용한 carbon molecular sieve의 포집용량을 비교해 보았을 때 온도나 농도에 상관없이 뒤층으로의 이동이 없는 carbon molecular sieve의 포집용

량이 큰 것으로 관찰되어 Hill 등(1976)의 결과와 일치하였다. 그러나 전체 포집된 양의 평균 회수율을 비교해 볼 때 NIOSH 방법에 의한 회수율은 $102.7 \pm 8.43\%$ 로 Purcell(1975)이 기중 8 ppm의 VCM을 1.5 l 포집하였을 때의 회수율 $91.5 \pm 10.6\%$ 와 큰 차이가 없었지만 OSHA 방법의 결과는 $125.6 \pm 10.2\%$ 로 회수율이 높았다. 이와 같이 두 결과의 회수율 차이는 탈착방법에 의한 것으로 생각된다. NIOSH 방법에서는 순수한 CS_2 만을 이용하여 탈착하고, OSHA 방법은 $MgSO_4$ 를 첨가한 후 CS_2 와 DMF를 99:1로 혼합한 용액으로 탈착하기 때문에 고체포집매체에 따른 CS_2 의 침투 정도에 의한 차이라고 생각된다.

파괴부피란 주어진 오염 농도에서 파괴가 발생하기 전까지 채취한 시료의 부피를 l로 나타낸 것으로서 어떤 오염 물질을 시료로 채취하고자 할 때는 파괴부피보다 적은 공기의 양을 채취하여야 한다. 만약 이 부피를 초과하여 공기시료를 채취하면 활성탄관의 뒤층으로 오염 물질이 이동하게 되고 뒤층으로 이동한 정도가 20% 이상 일어나게 되면 시료의 일부가 빠져나간 것으로 간주하며(Susanne, 1987), 시료의 부분적인 손실이 일어나 작업환경 중 농도를 과소평가할 가능성이 있다고(Melcher, 1975) 하였고 NIOSH에서는 뒤층에서 포집된 양이 앞층의 10% 이상이 되면 파괴현상이 일어났다고 보고 그 시료는 버리게 된다. Saalwaechter 등이 파괴현상을 연구한 결과에서 시료 채취 시간, 유량, 시료의 농도, 온도, 압력, 습도, 활성탄관의 특성 등이 주된 요인이라 하였는데 본 연구에서 NIOSH와 OSHA 방법간에 시료포집시 유량, 시료의 농도, 포집시 온도 조건은 동일하였지만 시료 포집량과 활성탄의 종류가 각각 5 l와 3 l, coconut shell charcoal과 carbon molecular sieve로 차이가 있었으므로 두 방법간 온도에 따른 파괴현상을 직접 비교하기는 어렵다.

본 연구에서는 현재 NIOSH와 OSHA에서 권고하고 있는 방법으로 4, 22, 40 °C에서 VCM을 포집하여 분석한 결과 NIOSH 방법에서 VCM 파괴는 고온에 영향을 받아 파괴현상이 발생하는 것을 알 수 있었고, 고농도에서는 상온에서도 파괴가 된다는 것을 알 수 있었다. OSHA 방법에 따른 결과에서는 파괴현상이 관찰되지 않았다. 그러므로 여름

철 옥외 작업의 작업환경 평가시에는 OSHA 방법을 이용하여 VCM을 포집할 경우 파괴현상을 방지할 수 있다. NIOSH 방법의 경우 각 물질별로 활성탄의 흡착용량을 기재하고 있으며 기중 시료 채취시 이를 근거로 파괴가 일어나지 않는 안전한 시료 채취 용량을 권고하고 있으나 온도 영향을 고려하지 않은 자료이므로 여름철 고온에서 VCM 포집시 파괴현상을 방지하기 위해서 온도에 따른 파괴부피의 연구가 이루어져야 할 것이다.

본 연구에서 NIOSH와 OSHA 두 방법간 회수율의 차이에 대한 원인을 규명하지 못한 것이 미흡한 점이라 생각되며 향후 carbon molecular sieve와 coconut shell charcoal의 특성에 관한 연구가 필요하다. 이에 우리나라에서는 VCM에 대한 측정 및 분석의 방법이 미흡한 실정이므로 본 연구에서 얻은 결과를 바탕으로 PVC 수지 제조, 가공공정 등의 VCM 발생 공정에서의 근로자의 직업병 예방을 위한 좀 더 정확한 작업환경 측정 및 분석이 수행되어져야 할 것으로 생각된다.

V. 결 론

VCM 포집시 온도에 따른 파괴현상을 알아보고자 8, 16, 32 ppm의 농도로 NIOSH와 OSHA 방법으로 한 결과 NIOSH 방법으로 VCM을 포집, 분석한 결과 8, 16, 32 ppm의 모든 농도에서 40 °C의 경우 파괴현상이 관찰되어 VCM 파괴는 높은 온도에 영향을 받는 것을 알 수 있었다. 32 ppm의 경우는 22 °C에서도 미량이지만 파괴현상이 관찰되었다.

OSHA 방법에 따른 VCM 포집시 온도와 농도가 파괴에 미치는 영향을 평가한 결과 온도와 농도에 관계없이 파괴 현상은 관찰되지 않았다.

이상의 결과로 볼 때 NIOSH 방법에 따라 VCM을 포집할 경우엔 고온과 고농도의 영향을 받아 파괴현상이 발생되므로 온도가 높은 여름철이나 VCM 농도가 고농도로 예측되는 경우엔 파괴부피를 초과하여 시료가 손실되지 않도록 포집유량을 줄여 파괴현상을 예방하여야 할 것이다. 또한 OSHA에서 권고하는 포집량, 유량 등을 설정하여 분석한 결과 온도와 농도에 관계없이 파괴현상이 관찰되지 않았다. 그러므로 하절기 VCM 포집시 파괴현상을 방지하기

위하여 OSHA 방법이 적합하다고 생각된다. 앞으로 VCM 포집시 동일 시료 채취량으로 NIOSH 방법과 OSHA 방법의 비교 연구가 필요하다고 생각되어지며 또한 coconut shell charcoal과 carbon molecular sieve의 특성에 관한 연구도 필요할 것으로 생각된다.

REFERENCES

- 노동부. 유해물질의 허용농도. 노동부고시 제91-21호, 1991
- Cuddeback JE, Burg WR, Birch SR. Performance of charcoal tubes in determination of vinyl chloride. *Environ Sci Tech* 1975; 9:1168-1172
- Hill RH Jr, McCammon CS, Saalwaechter AT, Teass AW, Woodfin WJ Gas-chromatographic determination of vinyl chloride in air samples collected on charcoal. *Anal Chem* 1976; 41: 1395-1398
- Melcher RG, Langner RR, Kagei RO. Criteria for the evaluation of methods for collection of organic pollutants in air using solid sorbents. *Am Ind Hyg Assoc J* 1975; 39(5): 349-361
- National Institute for Occupational Safety and Health(NIOSH). NIOSH manual of analytical methods 3rd ed, Method No. 1007. Wasington D.C, DHHS (NIOSH) Publication 1994
- Occupational Safety and Health Administration (OSHA). Analytical method manual; Method No. 75, 1984
- Occupational Safety and Health Administration (OSHA). Code of federal regulations, 1990; part 1910, 1017
- Purcell JE. Gas chromatographic analysis of vinyl chloride. *Am Lab* 1975; 7: 99-103
- Saalwaechter AT, McCammon CS, Roper CP, Carlberg KS. Performance testing of the NIOSH charcoal tube technique for the determination of air concentrations of organic vapors. *Am Ind Hyg Assoc J* 1977; 38: 476-486
- Severs LW, Skory LK. Monitoring personnel exposure to vinyl chloride, vinylidene chloride and methyl chloride in an industrial work environment. *Am Ind Hyg Assoc J* 1975; 36: 669
- Susanne VH. Air sampling instruments, 7th edition. ACGIH 1987; 421-434