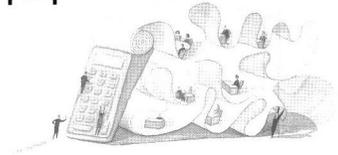


혼합 유기용제 분석시 비슷한 머무름 시간으로 인해 발생하는 작업환경측정평가의 오류



대한산업보건협회 산업보건환경연구원 / 임득순·안선희·홍좌령·최호준

서론

유기용제(Organic solvent)는 탄소를 바탕으로 한 상온·상압 하에 휘발성이 있는 액체로 다른 물질을 잘 녹이는 성질을 가진다.

또한 사업장에서 사용되는 목적에 따라서 단독이나 여러 가지 물질을 혼합하여 사용되고 있으며 도장 인쇄, 접착, 세정 작업뿐만 아니라 건설, 운수, 서비스업 등 광범위하게 국내의 전반적인 사업장에 사용됨에 따라 근로자에게 노출되어 건강장해를 일으킬 수 있다.

대부분의 유기용제는 상온에서 휘발하여 그 증기가 근로자의 체내에 흡입될 위험이 크고 피부에 접촉되면 그 부분의 지방을 용해시켜 쉽게 체내로 흡수되어 그 조직의 고유한 기능을 방해하며, 여러 장기에 장해를 준다(정규철, 1995).

물질에 따라 고농도에 노출되면 눈과 목

등의 점막 자극증상과 함께 중추신경 억제 증상(나른함, 취하는 느낌, 두통, 구역질 등)이 발생하고, 심한 경우 급성독성 뇌병증이 발생하여 혼수상태, 의식상실, 경련, 사망까지 발생할 수 있다(김영미, 2009).

현재 우리나라 사업장에서 사용되는 유기용제의 종류는 400여 종 이상이 알려져 있으며, 유기용제를 사용하는 사업장은 18,483개소, 노출되는 근로자의 수는 약 231,562명이다(고용노동부, 2009).

유기용제에 노출되는 근로자의 건강보호를 위해 산업안전보건법 제42조 제1항에 의해 작업환경측정을 실시하고 있으며(산업안전보건법, 2010), 유기용제를 분석하기 위해 가장 널리 사용하고 있는 분석 장비는 가스 크로마토그래피(Gas Chromatography, GC)이다.

가스 크로마토그래피법은 분석 물질의 머

머뭇 시간(Retention time)에 기초를 두어 화합물을 확인하는 정량 크로마토그래피로, 둘 이상의 성분이 한 크로마토그래피에서 같은 머뭇 시간을 갖게 된다면 불특정성 검출기(FID, NPD, ECD 등)의 가스 크로마토그래피만으로는 확실한 성분 확인이 불가능한 단점이 있다.

이러한 정량적인 분석에는 항상 오류가 수반되기 때문에 각 물질의 화학적 특성 및 검출기에 대한 이해가 반드시 필요하며, 분석방법에 대한 유효성 검증이 가장 중요한 부분이다.

작업장의 유해물질 노출수준은 항상 일정하게 유지되는 것이 아니며, 일정하게 유지되는 수준이라 하더라도 측정 및 평가 방법에 따라 결과는 달라질 수 있다.

그러므로 노출수준이 노출기준 초과 여부와 실제 노출수준의 정확한 평가를 위해 작업환경측정 방법이나 분석방법에 신뢰도가 반드시 수반되어야 하며, 노출수준을 얼마나 신뢰성 있게 평가해내는가가 중요한 부분이다.

따라서 본 연구에서는 분석사들이 가스 크로마토그래피로 혼합 유기용제 분석시 비슷한 머뭇 시간으로 인해 범하기 쉬운 몇 가지 물질에 대한 분석 오류에 대해 설명하고 분석 오류를 줄일 수 있는 방법을 제시하고자 한다.

연구대상 및 방법

1. 연구대상

작업환경측정시료 중 2개 이상의 유기화합물이 포함된 혼합 유기용제 데이터 3,246건을 대상으로 3년간 발생했던 혼합유기용제의 머뭇 시간 판정 오류에 대해 자료를 수집하였다.

특히 혼합 유기용제 분석시 가장 많이 사용되는 wax 컬럼과 불꽃이온화검출기(Flame Ionization Detector, FID)를 이용해 분석하는 물질 중 판정 오류가 많이 발생했던 6개의 물질 Benzene(RT: 3.133분)과 Ethanol(RT : 3.108분), 2-Ethoxyethanol(EGEE, RT : 16.583 분)과 1-Methoxy-2-propyl acetate(PGMEA, RT : 16.582분) 그리고 2-Ethoxy ethyl acetate(EGEEA, RT : 17.896분)와 C-hexanone(RT : 17.916분)을 대상으로 조사하였다.

2. 연구방법

혼합 유기용제 시료를 GC/FID에 주입하여 혼합 유기용제 각각의 stock solution과 미지 시료의 머뭇 시간을 비교하여 정량 실험을 하였고, 머뭇 시간이 비슷한 물질들에 대한 성분 확인을 위해 GC/MSD를 이용하여 정성분석 실험을 수행하였다.

또한 피크가 겹치는 물질이 있으면 피크 겹침으로 인한 분석 오류를 최소화하기 위해 적절한 분석 조건을 찾았다.

시료는 KOSHA Code A-1-015(Benzene)와 A-1-030(EGEE) 방법을 기본으로 고체흡착관(Coconut Shell Charcoal, 100

mg/50 mg, SKC 226-01)에 채취된 시료를 앞뒤 층 구분하여 내부표준물질(1,2-Dichloroethane)이 포함된 CS₂로 탈착시켰다.

1) GC-FID를 이용한 정량 분석

혼합유기용제의 정량분석은 불꽃이온화 검출기(FID)가 장착된 Varian사의 CP-3800 모델의 가스크로마토그래피를 사용하였다.

분석용 컬럼은 Agilent사의 DB-Wax(30m × 0.25 mm × 0.25 μm)를 사용하였으며, 이동상 가스(carrier gas)로 질소(N₂)를 사용하였다.

가스크로마토그래피의 분석 조건은 <표 1>에 나타내었다.

<표 1> 가스크로마토그래피의 분석조건

Column	DB-Wax(30m × 0.250mm ID × 0.25 _μ m, Agilent)
Column oven Temp.	40 °C (2min) - 100 °C (20 °C/min, 1min) 35 °C (10min) - 120 °C (10 °C/min, 3min)
Injector Temp.	250 °C (Split ratio: 110)
Detector Temp.	250 °C
Carrier gas	N ₂ , 1 mL/min
Injection Volume	1 μl

<표 2> GC/MSD의 분석조건

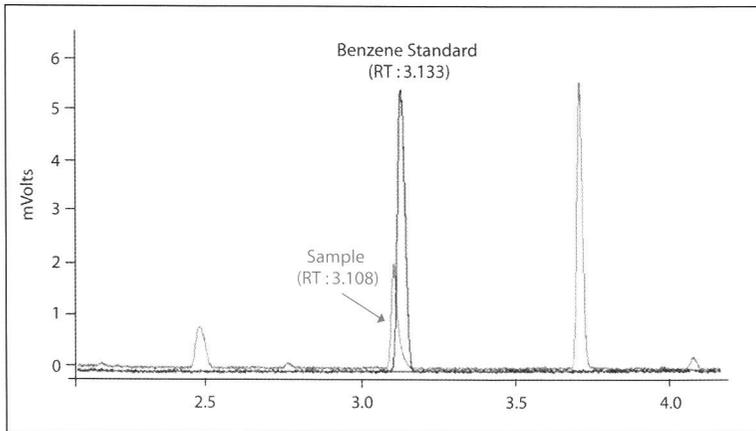
Column	DB-1MS(60m × 0.25mm ID × 0.25 _μ m, Agilent)	
Column oven Temp.	40 °C (4min) - 120 °C (20 °C/min, 2min) - 150 °C (20°C/min, 3.5min)	
Injector	250 °C (Split ratio: 50)	
MSD mode	Scan mode; 25 - 350 amu	
MSD Temp.	Ion source	250 °C
	Quad.	150 °C
	Interface	280 °C
Carrier gas	He, 1.5 mL/min	
Injection volume	1 μl	

2) GC/MSD를 이용한 정량 분석

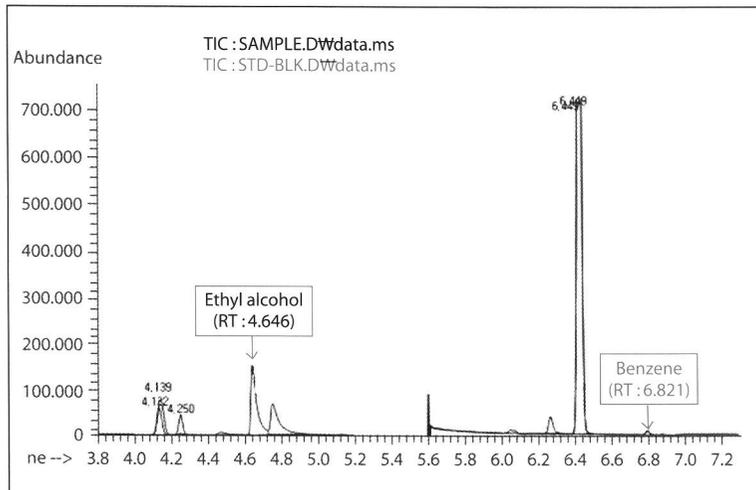
GC/FID를 이용한 정량분석으로 성분 확인이 되지 않은 물질에 대한 검증 작업을 위해 가스크로마토그래피/질량분석기(Gas Chromatography/Mass Spectrophotometry Detector, 이하 GC/MSD)로 각각의 성

분 분석을 실시하였다.

정성 분석은 Agilent 사의 GC/MSD 7890 A/5975C 모델 기기를 사용하였고, 컬럼은 DB-1MS(60m×0.32 mm×1.00 um), 이동상 가스로는 헬륨(He)을 사용하였다. GC/MSD의 기기조건은 <표 2>에 나타내었다.



<그림 1> Benzene의 표준시료와 미지시료의 분석 크로마토그램



<그림 2> GC/MSD로 성분 분석한 시료의 크로마토그램

결과 및 고찰

1. Benzene과 Ethyl alcohol

1) GC/FID를 이용한 정량분석

이 시료는 J화장품 공장 연구소에서 벤젠을 채취한 시료를 CS₂로 탈착시켜 GC/FID로 시료를 정량하였고, 벤젠의 분석결과는

0.336 ppm이었다. 비록 벤젠의 노출기준 1.0 ppm을 초과하지는 않았지만, 벤젠이 암을 유발하는 A1 물질이라는 것을 고려하였을 때 결코 무시할 만한 낮은 농도는 아니었다.

평소에 벤젠의 농도가 거의 검출되지 않았던 사업장임을 감안하였을 때 분석 결과에 대한 검증작업이 필요하였으며, 정량분석만으로 성분을 확인하는데 불가능하여 GC/MSD로 성분확인 실험을 수행하였다.

2) GC/MSD를 이용한 정성분석

GC/MSD를 통한

샘플의 성분분석 결과, 정량분석 실험에서 나타난 3.108분의 피크는 벤젠이 아니라 ethyl alcohol인 것으로 분석되었다.

미량의 Benzene도 검출되었으나 blank와 비교 분석하였을 때 용출액인 CS₂에서 검출된 것으로 확인되었다.

3) 분리도 증가를 위한 조건 변경 실험

Wax 컬럼을 이용하여 GC/FID로 시료를 정량분석하였을 때, 벤젠의 머무름 시간과 에틸알코올의 머무름 시간이 3.1분대로 거의 겹치지는 것으로 확인하였다.

현재와 같은 조건으로 시료를 분석하였을 때 같은 머무름 시간으로 인해 분석자의 시료 확인 작업에서 오류를 일으킬 가능성이 매우 높았다.

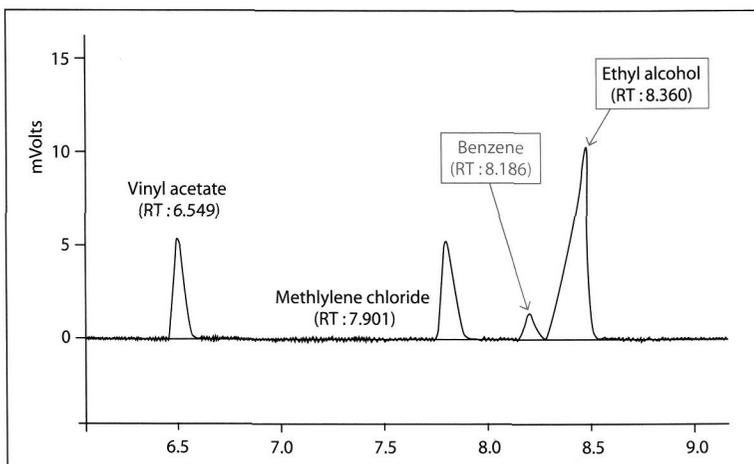
이러한 오류를 범하지 않기 위해 GC

/MSD를 이용하여 시료의 성분분석 절차가 필요하지만 실제 우리나라 작업환경 측정기관에서 GC/MSD를 보유하고 있는 기관이 12개 기관(한국산업안전보건공단, 2010)으로 GC/MSD를 이용한 시료의 성분 분석을 하는 것은 사실상 불가능하다.

따라서 현재조건에서(Wax 컬럼, GC/FID 분석) 벤젠, 에틸알코올과 비슷한 머무름 시간대를 가지는 몇 가지 물질에 대해 FID 온도 조건 변경으로 피크를 분리시키는 조건을 찾아내었다. 기존의 온도 조건으로 시료를 분석하였을 때 벤젠과 에틸알코올의 분리도는 0.536이었다.

일반적으로 분리도가 1.5 이하는 완벽한 분리가 이루어지지 않은 것으로 보고 있으며, 크로마토그래피 해석에서 오류를 범할 수 있는 위험을 내포하고 있다.

완벽한 시료 분리를 위해 컬럼의 온도 조건의 35 °C(10 min) - 120 °C(10 °C/min, 3min)로 변경시켰다. 변경된 조건으로 분석하였을 때 머무름 시간이 3분대인 물질들이 벤젠은 8.186 분, 에틸알코올은 8.360 분으로 나타났다.



〈그림 3〉 GC-FID로 온도조건을 바꾼 크로마토그램

전체적인 분석시간은 길어졌으나, 피크의 분리도는 1.864로 분리가 확실히 이루어지는 것을 확인하였다.

〈그림 3〉은 피크를 분리한 크로마토그램을 나타낸 것이고 〈표 3〉은 분석 조건을 나타낸 것이다.

〈표 3〉 가스 크로마토그래피의 분석조건

Column	DB-Wax(30 m × 0.250 mm ID × 0.25 μm, Agilent)
Column oven Temp.	35 °C (10 min) - 120 °C (10 °C/min, 3min)
Injector Temp.	250 °C (Split ratio: 110)
Detector Temp.	250 °C
Carrier gas	N ₂ , 1 mL/min
Injection Volume	1 μl

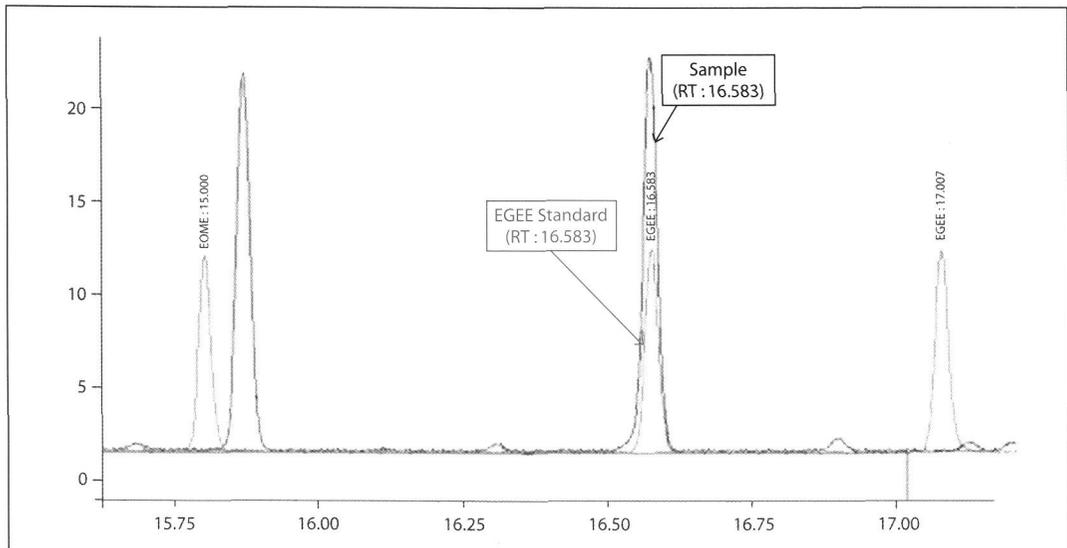
2.2 - Ethoxyethanol (EGEE)과 1-Methoxy-2-propyl acetate(PGMEA)

1) GC/FID를 이용한 정량분석

이 시료는 I디자인 회사의 도장 공정에서 채취한 2-ethoxyethanol(EGEE)을 분석하는 의뢰서를 받아 시료를 CS₂로 탈착시켜 GC/FID로 분석하였다.

EGEE의 분석 결과는 8.754 ppm으로 노출기준 5 ppm(노동부, 2011)을 초과하였다.

EGEE의 표준시료와 분석 시료의 머무름 시간이 완벽히 일치하여 크로마토그램상에 나타난 피크가 EGEE일 확률이 높지만 독성이 강하고 노출기준이 낮은 물질



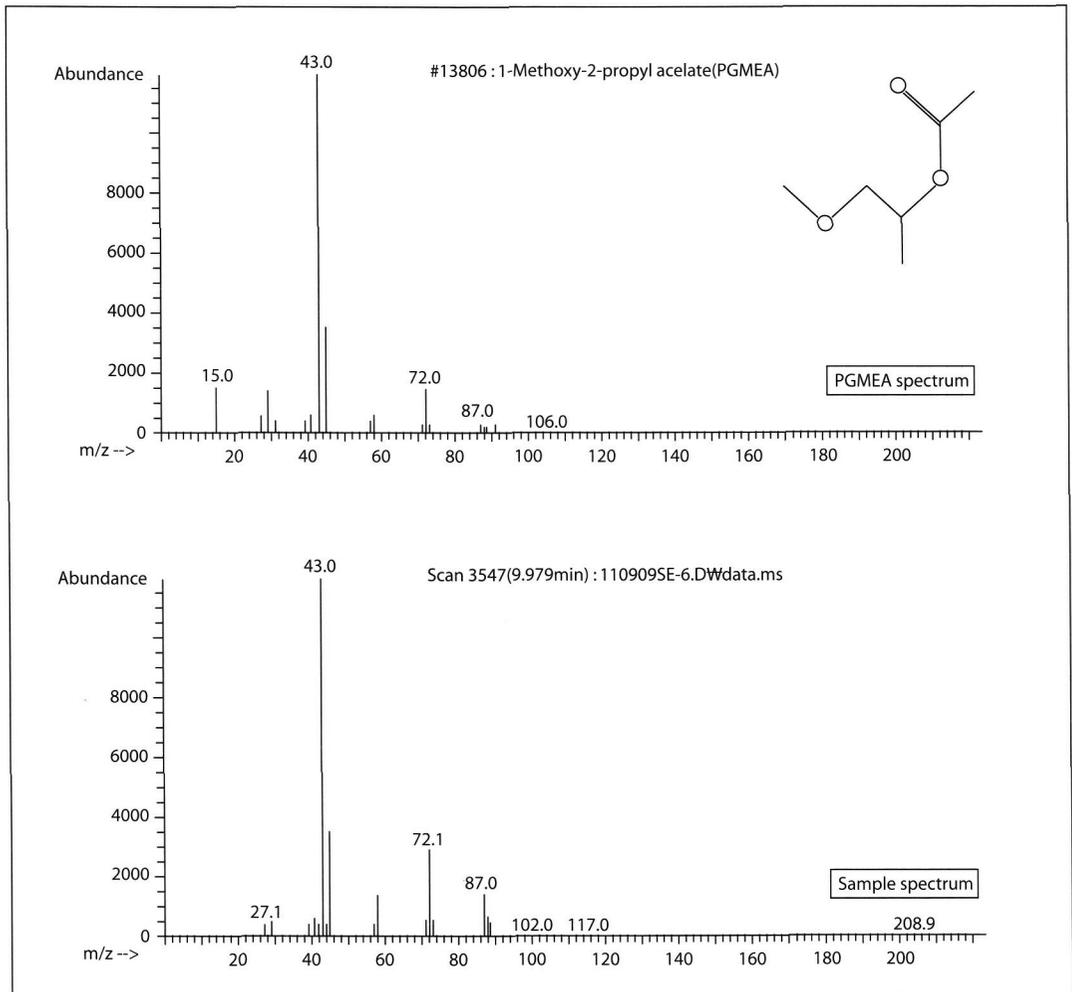
〈그림 4〉 EGEE의 표준시료와 미시료의 크로마토그램

중의 하나이기 때문에 성분확인을 위해 GC/MSD를 이용하여 정성분석을 실시하였다.

GC/FID에서 노출기준을 초과한 EGEE의 시료를 GC/MSD로 성분을 분석하였다.

정성분석 결과, EGEE는 검출되지 않았으며, 이 샘플에서 머무름 시간 9.979분에 1-Methoxy-2-propyl acetate(PGMEA)가 검출되었다.

2) GC/MSD를 이용한 정성분석



〈그림 5〉 GC/MSD를 이용하여 PGMEA와 시료의 스펙트럼

PGMEA는 주로 페인트 희석제, 잉크, 락커, 광택제 등으로 사용되고 도장작업 등에서 많이 사용된다(정규철, 2005). 국내·외 대부분의 기관에서 기준이 마련되어 있지 않은 물질이며, 독일연구협회(Deutsche Forschungsgemeinschaft DFG)에서만 노출기준을 50 ppm으로 정하고 있다.

EGEE의 분석에서 PGMEA가 EGEE로 잘못 해석되어 결과가 상대적으로 과대평가가 될 우려가 있으며, 독성이 상대적으로 높은 EGEE가 PGMEA로 잘못 해석되어 분석된다면, 시료가 과소평가 되어져 근로자의 건강영향에 큰 문제를 일으킬 위험성 또한 매우 높아질 수 있다.

3) 분리도 증가를 위한 조건 변경 실험

Wax 컬럼에서는 PGMEA와 EGEE가 완전히 동일한 머무름 시간을 가지기 때문에 이 컬럼을 이용하여 두 가지 물질을 분리

시키기는 어렵다.

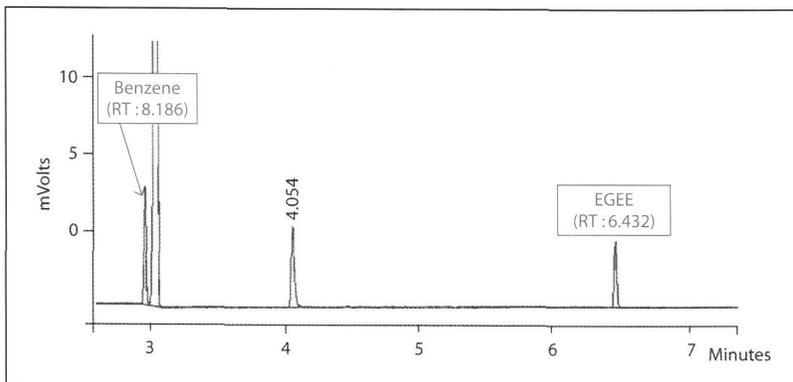
따라서 Wax컬럼 대신 비극성 컬럼인 DB-1컬럼을 이용하여 분석실험을 하였다.

Wax 컬럼은 셀로솔브류 분석에서 DB-1 컬럼 보다 낮은 분리도를 나타내었고, DB-1로 분석하였을 때, PGMEA의 머무름 시간은 2.965분, EGEE의 머무름 시간은 6.432분으로 나타났다.

김강윤 등(2002)에 따르면 신나의 구성 성분 중 ethylene glycol eter류에서 EGEE, EGEEA, EGBE가 가장 많이 검출되었고, 혼합유기용제 취급사업장 중 분무도장 공정에서 에스테르류가 가장 많이 검출되었다(원정일, 2000).

또한 분무도장공정에서 2-에톡시에탄올은 4.1 ± 4.5 ppm의 농도 수준을 보였다.

친수성 및 지방 친화성질 때문에 여러 종류의 작업장에서 다양하게 사용되고, 인체에서 혈액학적 장애와 생식기 계통의 장애가 보고되었고 만성적으로 고농도에 노출될 경우 간, 신장, 폐에 장애를 유발시킬 수 있다고 보고가



〈그림 6〉 DB-1컬럼을 이용한 PGMEA와 EGEE의 크로마토그램

된 물질이다(정규철, 2005).

따라서 EGEE의 정확한 노출평가가 이루어져야 한다.

3. 2-Ethoxyethyl acetate(EGEE A)와 C-hexanone

1) GC/FID를 이용한 정량분석

이 시료는 M사업장의 인쇄 공정에서 채취한 2-ethoxyethyl acetate(EGEEA)를 GC/FID를 이용하여 분석하였다.

EGEEA 표준시료의 머무름 시간은 17.916분인데 비해 샘플의 머무름 시간은 17.869분으로 피크가 나타났다.

두 피크간 약간의 겹침이 있기는 하지만 머무름 시간에 차이가 있었기 때문에 미지 시료의 성분을 확인하는 작업이 필요하였다.

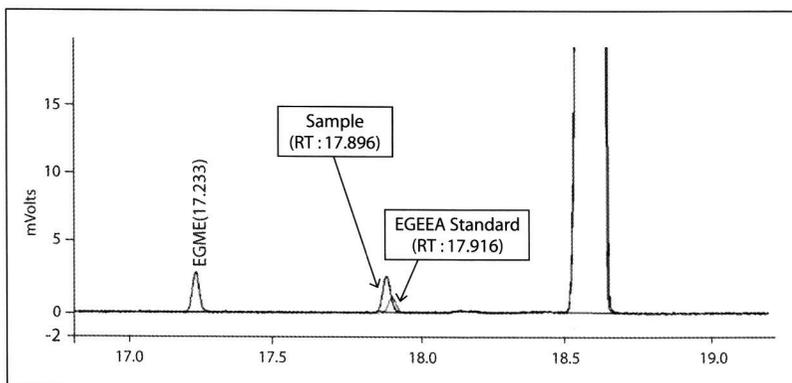
2) GC/MSD를 통한 정성분석

GC/MSD를 이용하여 시료를 성분 분석한 결과, 시료의 피크가 EGEEA의 표준시료와 약간의 겹침이 있어 EGEEA로 해석상의 오류를 범할 수 있었지만 실제 물질은 EGEEA가 아닌 C-hexanone(머무름 시간 10.326분)인 것으로 분석되었다.

EGEEA와 c-hexanone이 비슷한 머무름 시간을 가짐으로써 정량분석시에 다른 물질로 해석할 우려가 있으며, 정확한 작업 환경측정이 이루어지지 않아 작업장 근로자들의 건강에도 문제를 일으킬 수 있다.

3) 분리도 증가를 위한 조건 변경 실험

EGEEA와 C-hexanone을 분리하기 위해서 Wax 컬럼을 이용해서는 온도 조건 변경을 통해서 완벽한 분리가 어렵기 때문에 DB-1컬럼을 이용하여 시료를 분리하는 실험을 수행하였다.



〈그림 7〉 EGEEA의 표준시료와 미지시료의 크로마토그램

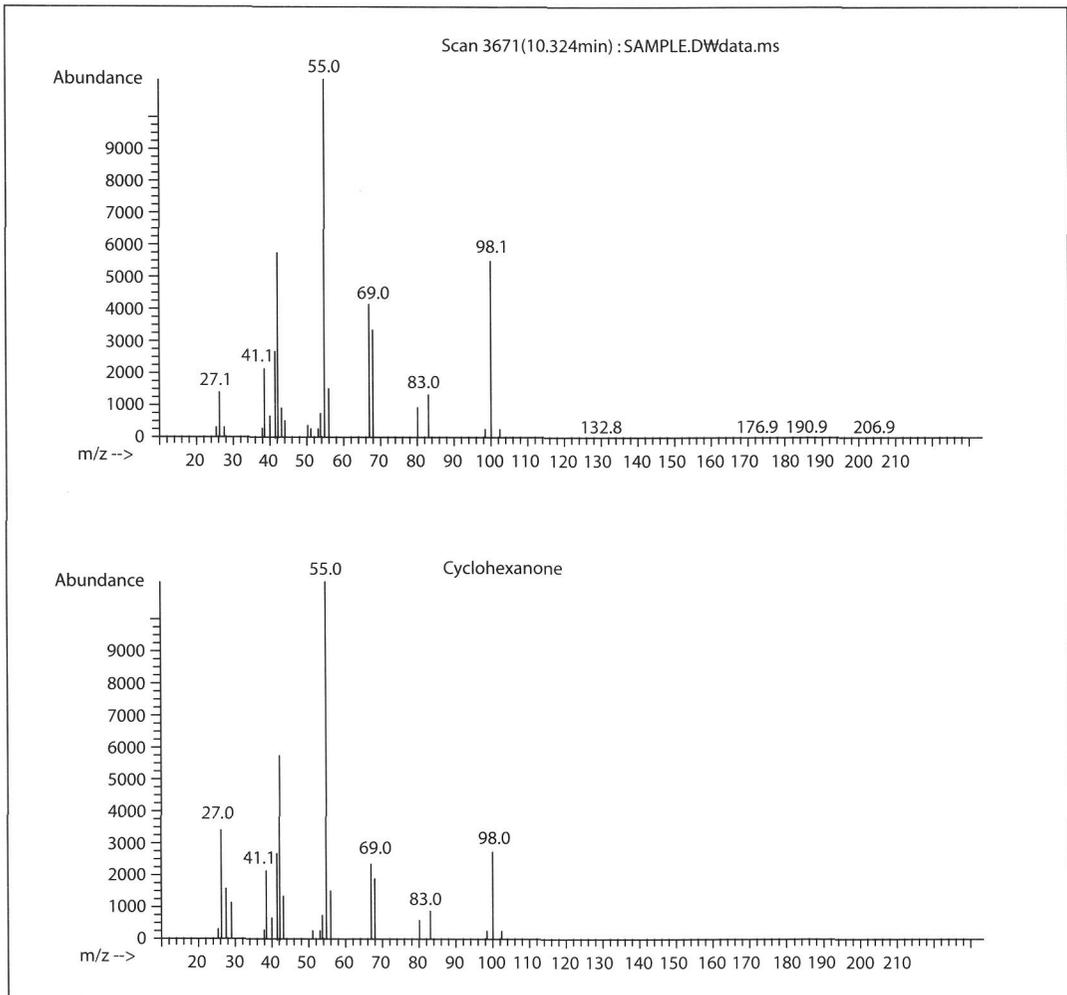
Wax 컬럼은 셀로솔브류 분석에서 DB-1컬럼 보다 낮은 분리도를 나타내었고, DB-1로 분석하였을 때, c-hexanone의 머무름 시간은 13.608분, EGEEA의 머

무름 시간은 14.264분으로 나타났다.

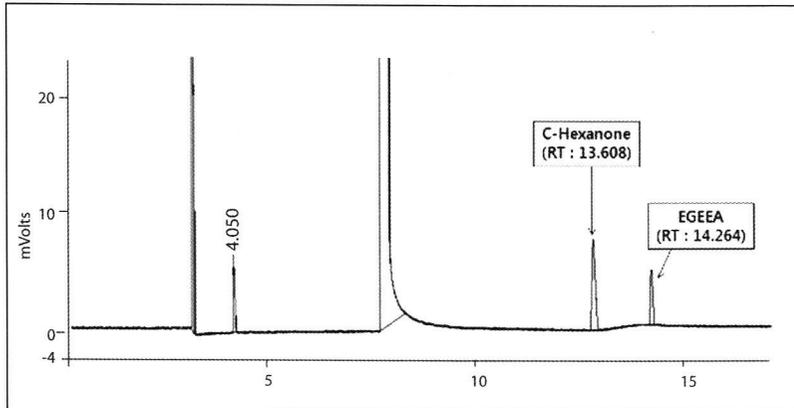
우리나라 작업환경측정기관에서는 한 작업장 내에서 발생하는 유기화합물에 대한 작업환경측정을 위해 유기화합물을 복합으로 채취하고 분석하는 경우가 일반적이기

때문에 시료의 탈착액이나 컬럼을 각 물질의 특성에 맞게 하기 보다는 동시에 분석할 수 있는 Wax 컬럼을 이용하여 분석하는 경우가 많다.

하지만 일부 물질에서 분리도가 떨어져



〈그림 8〉 GC/MSD를 이용한 C-Hexanone의 스펙트럼



〈그림 9〉 DB-1컬럼을 이용한 PGMEA와 EGEE의 크로마토그램

피크가 묻히거나 다른 물질로 해석을 잘못 하는 등의 오류가 발생할 수 있기 때문에 복합 유기물질을 분석할 경우에는 분석자의 세심한 주의가 필요하다.

대부분의 작업장에서 사용목적에 따라 단일 성분보다는 2종 이상의 혼합용제형태로 사용한다. 따라서 작업장의 시료는 여러 가지 유기용제를 함유하고 있을 가능성이 높다.

혼합 유기용제를 평가하는데 있어 가스 크로마토그래피는 가장 좋은 분석기기이다(문덕환 등, 1994, 이종태 등, 1995).

하지만 정량분석의 가장 큰 약점은 머무름 시간이 비슷한 물질을 분석할 경우 분석한 물질이 정확히 어떤 물질인지를 확인할 수 없다는 것이다.

물질의 정확한 성분을 확인하기 위해 GC/MSD로 성분을 확인하는 절차가 필요

하기는 하지만 장비가 고가이고, 이를 운용하기 위해서는 고도로 기술화된 전문분석인력을 갖추어져야 한다는 문제점이 있어(이종태 등, 1995) 모든 기관이 실제 GC/MSD를 이용하여 성분분석

을 하는 것은 불가능하다.

작업환경측정에서 노출기준 초과 여부와 실제 노출수준의 정확한 평가를 위해 측정 방법이나 분석방법의 신뢰도는 반드시 수반되어야 하며, 노출수준을 얼마나 신뢰성 있게 평가해내는가가 중요한 부분이다.

독성이 상대적으로 높은 물질이 다른 물질로 잘못 해석되어 분석된다면, 시료의 독성이 과소평가 되어져 근로자의 건강영향에 큰 문제를 일으킬 위험성 또한 매우 높아질 수 있다.

따라서 시료의 정량 분석시 분석자들의 이러한 오류를 줄이기 위해서는 사업장의 과거 작업환경측정 데이터 조사 등 배경 지식을 숙지하고 있어야 하며, 세심한 주의가 요구된다.

결론

과거의 작업환경측정시료 중 2개 이상의 유기화합물이 포함된 혼합 유기용제 데이터를 대상으로 3년간 발생했던 혼합유기용제의 머무름 시간 판정 오류에 대해 자료를 수집하였다.

비슷한 머무름 시간을 가지고 있는 유기용제의 분석시 흔히 발생할 수 있는 분석 오류와 오류를 줄이기 위한 방법은 아래와 같다.

1. Benzene과 Ethanol은 Wax 컬럼으로 분석하였을 때 머무름 시간이 3.1분대로 피크 겹침현상이 일어나서 분석자가 피크 해석상 오류를 범할 수 있는 확률이 높았다. 이는 GC/FID의 온도조건을 35 °C(10min)에서 120 °C(10 °C/min, 3min)로 변경하여 분석하였을 때 분리도가 1.864로 두 피크간의 완벽한 분리가 이루어졌다.

2. 2-Ethoxyethanol(EGEE)과 1-Methoxy-2-propyl acetate을 CS₂에 탈착시켜 Wax 컬럼으로 분석할 때 시료의 머

무름 시간은 각각 16.583분과 16.582분으로 거의 동일하여 서로 피크 해석에서 오류가 발생하였다. 이는 Wax 컬럼 대신 DB-1 컬럼으로 변경하여 시료를 분리하였다.

3. 2-Ethoxyethyl acetate(EGEEA)와 C-hexanone는 Wax 컬럼으로 분석하였을 때 머무름시간이 17분대로 비슷한 시간대를 가지고 있다.

Wax 컬럼은 셀로솔브류 분석에서 DB-1 컬럼보다 낮은 분리도를 나타내었기 때문에 컬럼 변경을 통해 시료를 완벽히 분리하였다.

유기용제의 작업환경측정에서 복합유기용제로 한 매체에 여러 가지 물질을 채취하여 분석할 때에는 피크겹침 현상 등 분석 오류가 발생하기 쉽다.

가스크로마토그래피의 복합 유기화합물 정량 분석에 있어서 GC/MSD와 상호 보완하는 것이 필요하며, 분석자의 세심한 주의가 요구된다. 🐼

참고문헌

1. 정규철. 산업중독편람. 신광출판사. 1995. pp.385-386
2. 원정일, 김기환, 신창섭. 혼합유기용제 취급작업장의 공정별 유기용제 구성성분 및 노출농도. 대한위생학회지. 제15권 제3호. 2000. pp.75-87
3. 김택제, 명승운, 조현우. 기체·액체 크로마토그래피 및 질량 분석학. 자유아카데미. 2007. pp.84-97
4. 김강윤, 노인봉, 김현욱. 활성탄관에 포집된 혼합 유기용제의 보조탈착용매 변화에 따른 탈착률 비교. 한국산업위생학회지. 1996
5. 고용노동부. 화학물질 및 물리적 인자의 노출기준. 고시 제2011-13호. 2011
6. 문덕환, 이채언, 김종갑, 유영진, 한용수, 조규일, 박헌인. 가스크로마토그래피를 이용한 복합유기용제의 분리 조건에 관한 연구. 1994
7. 이종태, 문덕환, 이현, 곽문석, 김대환, 배기택, 이채언. 가스크로마토그래피를 이용한 산업장 공기중 혼합유기용제 농도의 동시정량분석에 의한 환경감시. 대한산업의학회지 제7권 제2호. 1995.
8. 김영미, 김현욱. 인쇄업 종사자의 혼합유기용제 노출로 인한 자각증상 및 위해성 평가. 한국산업위생학회지 제19권 제 2호. 2009
9. ACGIH. Guide to occupational exposure values. 2010
10. National Institute of Occupational Safety and Health(NIOSH) : Method 1501. In NIOSH Pocket Guide to Chemical Hazards and Other Databases. Cincinnati, Ohio: NIOSH, 2003
11. OSHA Analytical Methods Manual, U.S. Department of Labor, Occupational Safety and Health Administration; OSHA Salt Lake Technical Center: Salt Lake City, UT, 2002; Method 1005