

1.3- 부타디엔 측정 및 노출기준

최 호 춘 (대한산업보건협회 중앙분석실험실)

1. 개요

1,3-부타디엔(1,3-Butadiene)은 무색의 방향성 냄새나 가솔린 같은 냄새를 지닌 분자량이 작은 물질로써 인간에 대한 발암성이 알려져 있는 물질로 분류되어 있다.

최근 외국에서의 1,3-부타디엔에 대한 평가 자료를 살펴보면, 미국 NTP(the US National Toxicology Program), 캐나다의 환경보호법(Canadian Environmental Protection Act, 1999; Health Canada, in August 2000), IARC(International Agency for Research on Cancer, 1999), 독일의 MAK과 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.

직업적으로 1,3-부타디엔에 노출되고 있는 근로자에 대한 노출기준이 우리나라의 경우 10 ppm으로 규정되어 있다(노동부, 1992). 그러나 미국 ACGIH(2005)에서는 TLV-TWA(8 시간가중평균노출농도)로 2 ppm을 권고하였고, 미국 OSHA에서는 1996년 PEL-TWA로 1 ppm, PEL-STEL(단시간노출농도) 5 ppm, 감시농도(AL) 0.5 ppm으로 개정하였다.

미국에서는 7,600 명 정도의 근로자가 직업적으로 1,3-부타디엔에 노출될 가능성이 있는 것으로 파악되고 있으며, 기존 10 ppm의 허용 기준하에서 약 76명이 암으로 인한 사망가능성이 있었던 것으로 OSHA(1997)는 파악하였다.

우리나라에서는 석유화학 등 정밀화학관련 분야에서 사용되고 있으며, 국내에서는 1,3-부타디엔 단량체(monomer)를 비롯, 1,3-부타디엔 단일중합체

(homopolymer, polybutadiene latex), 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체(copolymer, ABS resin), 스티렌-부타디엔 고무 공중합체(copolymer, SBR) 등의 분야에서 1,3-부타디엔은 고무가가치산업의 원료로 사용되고 있다.

어떤 물질에 대한 규제나 법률이 정해지기 위해서는 건강영향에 대한 평가가 우선되어 하며, 그에 대한 기초 자료가 부족할 때에는 추정 가능한 유해물질의 방출을 감소하기 위한 실행 가능한 기술에 의존할 수 있다.

석유화학산업이 발달된 우리나라 산업구조상 앞으로 1,3-부타디엔에 대한 잠재적인 노출 가능성 및 근로자의 근무연한 증가 등으로 인해 유해가능성 및 근로자의 건강영향은 증가될 가능성이 있다.

국내에서 1,3-부타디엔에 대한 노출원이 확실히 존재하고 있기 때문에 이에 대한 잠재적 노출근로자의 건강을 보호하고, 작업환경을 개선하기 위한 노출기준의 제고가 필요한 시점이다.

1,3-부타디엔에 대한 유해성 등을 고려할 때 미국에서 이미 10 여 년 전 개정된 기준에 대한 제고와 미국 산업위생전문가협회(American Conference of Governmental Industrial hygienists, 이하 ACGIH)에서 개정 권고한 2 ppm(ACGIH TLV-TWA)이 국내에도 동일하게 적용되어야 하는지, 또 미국 산업안전보건청(Occupational Safety and Health Administration, 이하 OSHA)에서 정한 기준이 우리나라에서도 동일하게 적용될 수 있는 적합한 기준인지, 또 우리나라 근로자 건강보호에 적합한 기준은 무엇인지에 대한 평가가 필요한 시점이며, 우리나라 산업현실을 감안하여 기준을 개정을 고려해야 할 필요성이 있다.

2. 취급현황

가. 제조 및 사용현황

(1) 1,3-부타디엔 모노머 제조현황

국내 1,3-부타디엔을 제조하는 사업장은 총 8개로 여천 NCC, LG 화학, 금호석유화학(여수, 울산), SK정유, LG 대산화학, 롯데대산유화, 삼성토탈 등이며, 총 생산량은 856,000 톤이며, 이는 각 사업장의 생산능력을 기준으로 산정된 것이다.

환경부 환경정책실 화학물질안전과의 2004년 화학물질 유통량('02) 조사 결과에 따르면, 국내 1,3-부타디엔의 제조량은 1,041,561 톤이며, 유통량은 936,121 톤, 수출량은 147,990 톤으로 국내에서 제조된 1,3-부타디엔의 대부분이 국내에서 소비되고 있는 실정이며, 수입량은 42,550 톤에 불과하다고 보고되고 있다.

<1,3-부타디엔의 국내 유통량>

(환경부, 2004)

발암 등급	유통량		제조량		수입량		수출량	
	'98년	'02년	'98년	'02년	'98년	'02년	'98년	'02년
2A	900,551	936,121	963,490	1,041,561	19,813	42,550	82,752	147,990

(2) 1,3-부타디엔 이용 제품(합성고무/합성수지)의 제조현황

국내 1,3-부타디엔의 용도별 사용현황은 ABS 수지제조에 28 %, SBR 또는 BR 제조에 44 %가 사용된다. 반면 미국에서는 ABS 수지제조에 사용되는 1,3-부타디엔이 5%를 차지하여 국내의 사용용도와는 차이가 있었다. 국내의 SBR, BR 및 ABS 수지 제조에 활용되는 비율은 국내 1,3-부타디엔 제조량의 약 72 %정도로서 미국과 사용 용도면에서 약간 다른 양상을 보였다.

업체별 각 제품의 생산현황을 살펴보면, 금호석유화학에서는 SBR(Styrene-Butadiene Rubber), NBR(Nitril-Butadiene Rubber), SB-Latex(Styrene-Butadiene Latex), BR(Butadiene Rubber), ABS(Acrylonitrile-Butadiene-Styrene) 수지를 모두 생산하고 있으며, 국내에서 가장 많은 양의 SBR (180,000 톤)을 생산하고 있는 업체이기도 하다. 금호석유화학 외 현대석유화학(현 LG대산유화, 롯데대산유화), LG화학, 울산퍼시픽화학, 한솔화학, 제일모직, 한국 바스프에서 생산되고 있다.

품목별로 살펴보면, SBR은 240,000 톤, NBR 36,000 톤, SB-Latex 209,000 톤, BR 218,000 톤, ABS 수지 1,276,000 톤이 생산되고 있다.

(3) 원유 정제업 및 Crude butadiene의 제조현황

가) 원유정제 생산현황

수입해 온 원유의 정제작업을 통해 2004년 현재 석유화학제품의 기초원

료 및 휘발유, 경유 등은 총 886,413 배럴이 생산되었다(대한석유협회, 2004).

나) Crude butadiene 생산현황

국내 C4 혼합유분 생산능력은 여천NCC, 현대석유화학(현 롯데 및 LG 대산유화), 호남석유화학, SK, 삼성토탈과 대한유화공업에서 생산하고 있으며, 총 생산량은 연간 1,541,000 톤이었다(대한유화공업주식회사, 2004).

<Crude 부타디엔 생산현황>

(대한유화공업주식회사, 2004)

업체명	생산능력(천톤/년)
여천 NCC	511
현대석유화학	280
호남석유화학	260
SK	213
삼성토탈	145
대한유화공업	132
합계	1,541

(4) 국내 타이어의 제조현황

국내 타이어는 주로 금호타이어, 한국타이어와 넥센에서 생산되고 있으며, 용도에 따라 트럭/버스용, 경트럭용, 승용차용 그리고 기타(자전거, 오토바이용 등)로 나눌 수 있다. 총 생산량은 연간 70,922,000 개로 알려져 있다(대한타이어공업협회, 2003).

<국내 타이어 생산현황>

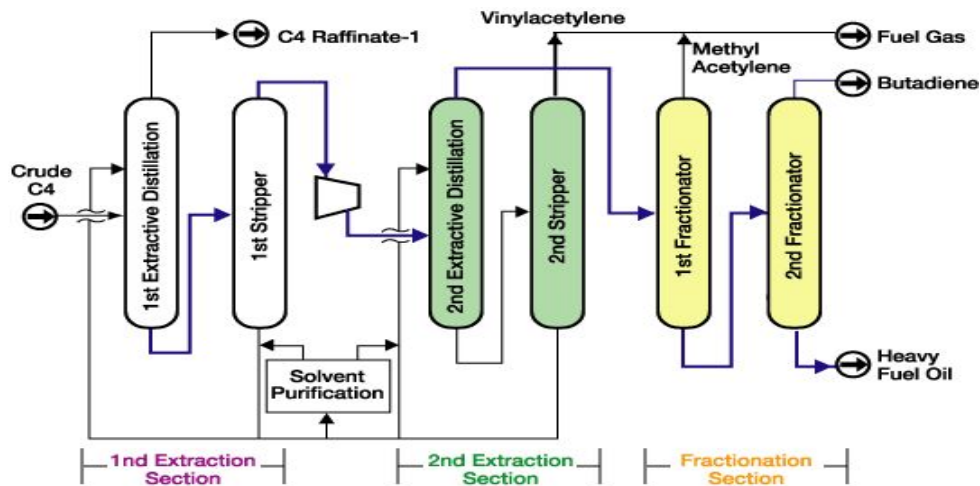
(대한타이어공업협회, 2003)

구분	생산현황(천개/년)
트럭/버스용	4,211
경트럭용	11,291
승용차용	55,242
기 타	178
합 계	70,922

나. 발생원 및 발생과정

(1) 1,3-부타디엔 모노머 제조과정

1,3-부타디엔 제조공정은 납사 분해공정에서 생산된 혼합 C4 유분을 원료로 하여 용매의 용해도차에 의한 추출 증류 및 비점 차에 의한 정제공정을 거쳐 1,3-부타디엔만을 선택적으로 생산하는 공정이다. 이때 용매는 DMF(Dimethyl Formamide), NMP(n-Methyl pyrrolidone) 또는 ACN(Acetonitrile)가 사용된다. 공정들이 거의 비슷한 과정으로 이루어지고 있으며, 사용되는 용매가 다른 것이 그 특징이라고 할 수 있다. 사용되는 용매에 따라 특허권을 달리하고 있다.



<1,3-부타디엔 제조 공정도>

(2) 합성고무(SBR, BR) 또는 합성수지(ABS) 제조과정

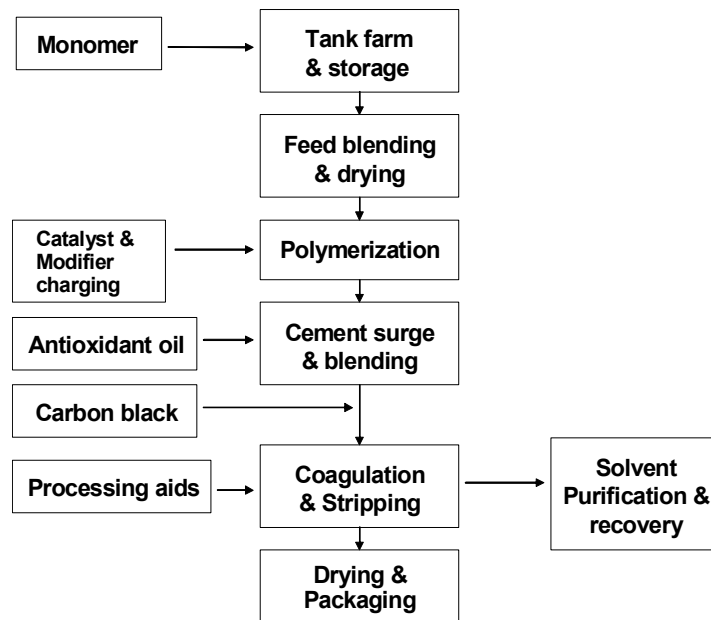
가) 합성고무 제조과정

합성고무의 상업적 형태 중 1,3-부타디엔과 관련된 부타디엔 고무(Butadiene Rubber, BR), 스티렌-부타디엔 고무(Styrene-Butadiene Rubber, SBR), 니트릴고무(Acrylonitrile-Butadiene Rubber, NBR)에 대하여 이 장에서 논의하기로 한다.

BR은 cis-Polybutadiene Rubber 즉, CB rubber로도 명명된다. 부타디엔 모노머에서 고무가 만들어지기 위하여 유기용제 내에서 연속적으로 중합된

다. 고분자화 된 혼합물은 시멘트로 불리는데, 오일(extending oil)과 카본블랙이 첨가될 수 있다. 이 시멘트 용액(cement solution)에서 휘발성 탄화수소가 증기에 의해 제거되고 고무조각(rubber crumb)만 남게 된다. 이렇게 남게 된 고무조각들은 탈수과정과 건조, 압출과정을 거치게 된다.

합성고무 중 가장 대표적인 SBR은 부타디엔과 스티렌을 고온유화중합 또는 저온 유화 중합하여 만든 공중합체이다. 가장 일반적으로 사용되는 범용고무이며 천연고무에 비하여 내마모성, 내열성이 우수한 장점과 가황이 평탄하고 안정된 스코치(Scorch)성과 용이한 가공성 등 폭넓게 사용이 가능한 물성을 지니고 있다.



<Butadiene rubber 중합 공정도>

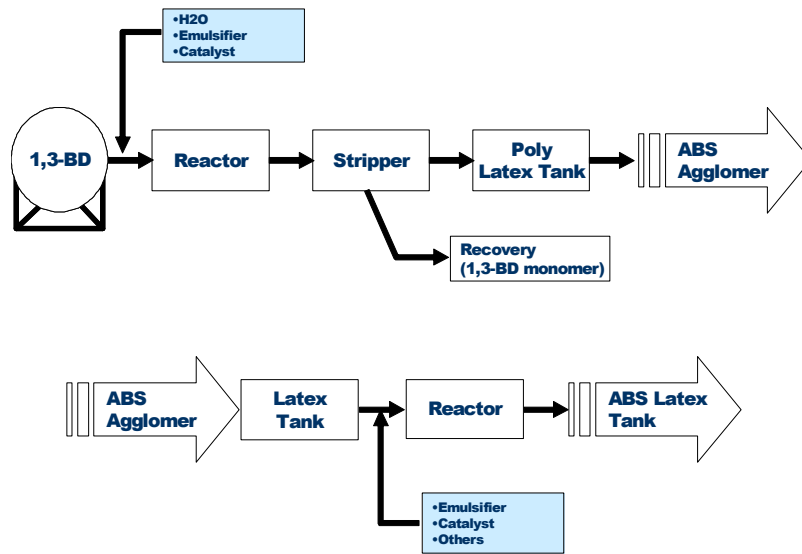
NBR은 유화중합에 의하여 제조된 아크릴로니트릴과 부타디엔의 공중합체로 가장 널리 사용되고 있는 내유성 고무이다. 니트릴함량이 42~46%의 극고 니트릴, 36~41%의 고니트릴, 31~35%의 중고 니트릴, 25~30%의 저니트릴 등으로 분류된다. 니트릴함량의 증대에 따라서 내유성, 내마모성, 기계적 성질이 향상되지만 내한성, 신장성, 탄성은 저하된다.

나) 합성수지(ABS) 제조공정

합성수지 중 부타디엔이 포함되는 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌

(Acrylo Nitrile-Butadiene-Styrene, ABS) 수지 공정은 크게 3 부분으로 나뉘어진다.

- ① 폴리부타디엔 추출 라텍스
- ② 폴리부타디엔 라텍스에 스티렌과 아크릴로 니트릴 용합
- ③ SAN(Styrene-Acrylonitrile) 코폴리머형 분리



<ABS 중합 공정도>

(3) 정유업

원유를 정제하여 생산된 나프타를 주원료로 고온(cracking heater)에서 열분해 반응 후 급냉 공정, 압축공정, 정제공정을 거쳐 주요 제품인 에틸렌, 프로필렌과 여러 종류의 부산물(C4 혼합유분, 중질연료유, 수소, 메탄 등)을 생산하는 공정을 에틸렌 제조공정이라 한다. 에틸렌을 제조하는 과정에서 부산물로 생산되는 C4 혼합유분에 1,3-부타디엔을 포함되며, 여기서 생산된 C4 혼합유분을 이용하여 1,3-부타디엔 모노머를 생산하게 된다.

(4) 타이어 제조.

- 가) 혼합(Mixing) 공정
- 나) 압연(Calendering) 공정

- 다) 압출(Extruding) 공정
- 라) 성형(Building) 공정
- 마) 가류(Curing) 공정
- 바) 마감(Finishing) 공정

3. 각국의 노출기준

가. 미국

(1) 산업위생전문가협의회(ACGIH) (ACGIH, 2001)

- TLV-TWA: 2 ppm
- A2(Suspected human carcinogen)

1,3-부타디엔은 화재위험이나 폭발의 위험을 제한하는 측정들이 급성 효과의 위험을 최소화하기 때문에 급성독성과 관련된 의견이 없다. 1,3-부타디엔은 상대적으로 낮은 효력을 가지는 강력한 인체 발암 물질이라는 결론을 내릴 수 있다. 1980년대에 10년간 작업장에서 보고 된, 대개 25ppm이고 그 이하인 노출 수준은 1940년대의 전시의 작업과 1950년대 전후의 활동과 비교했을 때 낮은 위험을 나타낸다. 2ppm의 TLV-TWA는 1,3-부타디엔에 직업적으로 노출되는데 따르는 인체 발암 위험에 대해 적절한 안전을 제공하려는 목적을 가진다. A2, 인체 발암 의심 물질(Suspected Human carcinogen) 표시는 이용 가능한 인체 자료와 동물실험 자료에 기초하여 권고되어졌다. 피부, SEN 혹은 TLV-STEL을 권고하기에는 충분한 자료가 없었다. 독자들은 8시간 TWA가 권고되어있는 기준을 넘지 않더라도 TLV-TWA위로 초과되는 것의 지침과 조절에 대해 Documentation of the TLVs and BEIs의 "Introduction to the Chemical Substance TLVs"에서 Excurtion Limits 부분을 참고하도록 한다.

(2) 미국산업안전보건청(OSHA) (OSHA, 1996)

- TLV-TWA: 1 ppm
- TLV-STEL: 5 ppm
- A2(Suspected human carcinogen)

1970년 이래로 1,3-부타디엔의 Permissible Exposure Limits(PELs)는 8시간 TWA로써 1,000 ppm이었다. 마지막 규칙에서 TWA로써 PEL이 1 ppm으로 감소하였고, 15분 STEL로써 5 ppm으로 감소하였다. 이 법률 제정의 일부분으로써 OSHA는 1,3-부타디엔의 8시간 노출 기준인 1,000 ppm을 지켰다. OSHA는 이전의 PEL이 1,3-부타디엔에 노출된 근로자들에게 암이 발생할 상당한 위험성을 가지고 있고 새로운 기준이 사실상 그 위험을 감소시킬 것이라고 결정했다. 8시간 TWA-PEL과 STEL의 기초는 건강영향, 위험 평가, 위험의 중요성, 경제적 분석 등의 부분에서 다루어 졌다.

1990년 OSHA에서 제안된 TWA로써의 2 ppm의 PEL과 STEL로써의 10 ppm은 이전의 제안된 2 ppm의 PEL에서 근로자 1,000명당 5.1명의 발암 위험을 예측한 위험 평가의 일부분에서 비롯되었다. 앞에서 토론된 것처럼 그 수준의 1,3-부타디엔 농도에서 여전히 상당한 위험이 남아있다는 것을 이전의 위험 평가에서 추측하였지만 경제적 기술적 실행 가능성에 대한 고려가 OSHA로 하여금 2 ppm의 PEL을 설정하도록 이끌었다.

OSHA로 하여금 8시간 TWA인 PEL을 1 ppm으로 하는 것이 실행 가능성과 근로자들의 건강보호 모두를 위해 필요하다는 결론을 내리게 하였다.

제안되어진 STEL은 10 ppm으로, 제안되어진 PEL의 5배였고, 마지막 규정에서 STEL은 5 ppm으로 TWA의 5배이다.

(3) 미국 산업안전보건연구원(NIOSH)

●REL-TWA: Lowest feasible concentration

●Potencial carcinogen

가) RELs(Recommended Exposure Limits)

NIOSH는 인간과 동물에서의 영향에 대한 자료를 이용한 위해도 평가를 근거로 RELs을 권고했으며, 이러한 평가는 공학적 대책에 의해 실행가능하게 되며, 분석 기술에 의해 측정될 수 있는 수준에게 이루어지게 된다. 그 가능성을 확대해 볼 때, NIOSH는 노출에 영향이 없는 수준 뿐 아니라 어떤 위험도 잔류되지 않는 노출수준에서 권고기준을 입안하게 될 것이다. 이러한 정책은 발암물질이 있는 사업장을 포함한 모든 유해한 작업장에서 1970년 미국 산업안전보건법 Section 20(a)(3)에 명시된 NIOSH는 “근로자가 작업으로 인한 결과로써 건강상 결함/손상 또는 기능상의 장애, 또는 생명단축 등의 해를 입어 고통 받지 않는 노출수준을 설명”할 책임을

완수할 것이다.

NIOSH는 모든 발암물질에 대한 RELs에 대하여 정량 값을 제시하지 않고 “lowest feasible concentration(LFC)”으로 표기하였다. 그러나 새로운 NIOSH 정책에서는 가능한 한 작업장에서 노출을 관리하기 위한 기술적으로 실현가능한 수준을 고려할 뿐 아니라, 인간 또는 동물자료를 근거로 하여 정량적인 RELs 값을 제시하도록 할 것이다.

나) 미국 산업안전보건연구원(NIOSH)의 IDLH

● IDLH : 2,000 ppm

응급상황에서의 문제점을 해결하기 위한 기준으로 미국 NIOSH에서는 IDLH(Immediately Dangerous to Life or Health Concentrations)로 2,000 ppm를 설정해 놓고 있다. 미국 NIOSH의 IDLH는 즉각적으로 생명의 위험을 느낄 수 있는 수준의 농도로 2,000 ppm을 현재 설정하였으며, 이는 동물실험에서의 급성 노출에 따른 LC₅₀을 기준으로 설정되었다. 이를 근거로 하여 NIOSH에서는 LEL(lower explosive limit)으로 2 %(즉 20,000 ppm)을 설정하였고, 또한 IDLH 값으로 사용하였다.

나. 일본

(1) 일본 산업보건학회(JSOH) (JOH, 2004)

● 직업성 발암물질 Group 1

일본 산업보건학회(the Japan Society for Occupational Health, JSOH)는 화학물질과 계속적인 또는 간헐적 소음, 순간적인 또는 강력한 소음, 열 피로, 한랭 피로, 전신 진동, 손-팔 진동, 시간에 따른 전자기장, 자기와 전자기장에 직업적으로 노출됨으로써 발생하는 근로자의 건강 악영향을 예방하기 위한 참고 값으로써 직업적 노출 기준(OELs)을 제시하였다.

OELs의 특징과 사용자에 대한 지침은 다음과 같다.

① OELs는 산업보건에서 잘 훈련되고 경험 되어진 사람에 의해서 적용되어야 한다.

② OELs은 OEL을 정하기 위한 조건들을 초과하는 노출시간이나 근무시간에 대해서는 적용할 수 없다.

③ OELs는 인체와 동물에 대한 실험과 현장 경험을 바탕으로 획득되어

진 다양한 정보를 바탕으로 만들어졌다. 그러나 OELs을 정하는데 사용되어진 정보의 양과 질은 항상 같지는 않다

④ OELs을 정하기 위해 고려되어진 건강 영향의 유형은 포함되어진 물질에 따라 다르다; 불편함과 자극 또는 중추신경계 자극과 같은 건강영향은 다른 것들에서 기초를 제공하는 반면에, 명확한 건강 손실은 어떤 물질에 대해서 OELs에 기초하여 제공한다. 그러므로 OELs은 독성의 상대적인 크기으로써 단순히 사용되어질 수 없다.

⑤ 개인적 감수성이 다양하기 때문에 기존의 질병이나 직업병이 OELs이하의 노출수준에서도 유도되어질 수 있다.

⑥ OELs이 안전과 위험조건의 명확한 경계선이 존재하지 않기 때문에 OEL 이상의 근무 환경이 근로자에게 건강 손실을 가져온다는 것은 맞지 않는다.

⑦ OELs은 비직업적 환경에서 참고치로써 적용될 수 없다.

⑧ OELs은 JSOH가 필요할 때 고안되어 질 것이다.

⑨ JSOH는 관심 있는 정당이나 개인에 의한 과학적 기초가 있는 OELs에 관한 의견 제안을 환영한다.

⑩ OELs의 어떤 표나 그림에 대한 재생산에서 일본산업보건학회(JSOH)는 잘못된 이해나 사용을 예방하기 위해 전체 자료의 인용을 요구한다.

(2) 직업성 발암물질(Occupational Carcinogens)

일본 산업보건학회(JSOH)는 International Agency for Research on Cancer(IRAC)에 의해 제안된 직업적 발암물질의 분류가 원칙으로 적절하다고 판단하였다. JSOH는 또 다른 정보에 기초하여 화학 물질의 분류에 대해 토론하였고 표5-1에서 직업적 발암물질의 목록을 완성하였다. Group I은 인체에 발암성을 가지는 물질들을 포함한다. Group 2는 인체에 발암성을 가질 가능성이 있는 물질들을 증거의 정도에 기초하여 두 소그룹으로 분류하여 나타낸다. Group 2A는 인체에 발암성이 있을 가능성에 대한 더 충분한 근거를 가지는 물질들로 분류된다. Group 2B는 발암성의 근거가 조금 덜 있는 물질들로 분류된다.

오직 과학적으로 합리적인 정보만이 이용되어질 수 있다. JSOH는 받아들일 수 있는 위험 수준으로써 안전한 노출 수준을 제안하지 않는다. 참고 치는 직업성 암의 위험을 피하거나 최소화할 수 있도록 산업보건에서 잘 훈련되고 경

협된 전문가에 의해서 적용되어져야 한다.

다. 영국

●OEL-TWA: 10 ppm

●R45: 'R45' may cause cancer

현재 건강에 유해한 물질의 관리(Control of Substances Hazardous to Health, COSHH)에 대한 규정은 OEL(Occupational Exposure Limit)의 두 가지 형태를 사용한다. 그 두 가지 규정은 근로자들에게 다른 요구를 부과한다. 그러나 단지 매우 작은 백분율의 회사들에서만 그 차이에 대해 이해하고 있다. 이 협의 문서(Consultative Document, CD)는 WEL(Workplace Exposure Limit)이라는 한 가지 형태의 OEL로 그것들을 대체하기 위한 것이다. 이것은 근로자들에게 한 가지 의무(근로자들의 작업환경 중에서 화학물질의 양이 WEL을 넘지 않는 것)만을 부과한다.

WEL은 작업장 공기 중의 화학물질의 양에 대해서 근로자들의 건강을 보호하기 위한 것이다. 그러므로 WEL은 화학물질의 유해성에 대한 이용 가능한 정보가 주의 깊게 분석되어진 후에 제정되어야 한다. 그러나 WEL에 노출된 사람에게 발생할 수 있는 유해성에 대해 제시할 수 있을만한 정보를 가진 화학 물질은 극히 소수이다. 이것은 화학물질의 건강 영향에 대해 이용 가능한 과학적 정보의 불확실성과 같은 화학물질에 노출되더라도 개개인마다 다르게 나타나는 반응을 예측할 수 없기 때문이다. 많은 화학물질들에서 우리는 거의 대부분의 사람들이 WEL에서는 어떤 유해성으로도 고통 받지 않는다는 것을 99 % 확신할 수 있다. 그러나 그 범위의 다른 끝부분에서는 무시할 수 없는 불확실성이 존재할 것이다.

현행의 1,3-BD의 WEL로써의 기준은(10 ppm) 적절한 기준값을 결정하기 위해 검토가 필요하다. 그 이유는 BD가 인간에게 암을 일으키는 물질이고 6 ppm에서 동물에게 폐암을 유발한다는 증거가 있기 때문이다.

4. 작업장내 근로자 노출실태

가. 작업환경측정방법 및 결과

(1) 예비조사

각 사업장의 예비조사는 작업환경을 측정하기 전, 사업장을 방문하여 측정대상 사업장의 공정에 대한 설명 및 현장 방문을 수행하였다. 또 과거 작업환경측정결과를 토대로 농도를 예측하는데 활용하였으며, 비정기적 또는 정기적으로 고농도에 노출될 수 있는 작업이 있는지 파악하였으며, 이를 토대로 8시간에 대한 노출평가 및 필요시 단시간 노출에 대한 평가를 위한 작업환경측정전략을 수립하였다.

(2) 작업환경측정

1,3-부타디엔이 다이머, 올리고머 또는 중합체를 형성하지 못하도록 하기 위해 주로 사용하고 있는 TBC(Tert-Butylcatechol)가 코팅된 활성탄관(100/50 mg, 226-73, SKC, U.S.A)을 이용하여 포집하였다. 유속은 약 50 ml/min으로 하여 오전과 오후로 나누어 포집하였고, 측정 전·후 개인시료포집기(LFS-113, Gilian, U.S.A.)의 유속을 검량하였다.



<1,3-부타디엔 및 스틸렌 노출실태조사를 위한 개인시료포집>

(3) 작업환경측정시료의 분석

가) 시료의 전처리

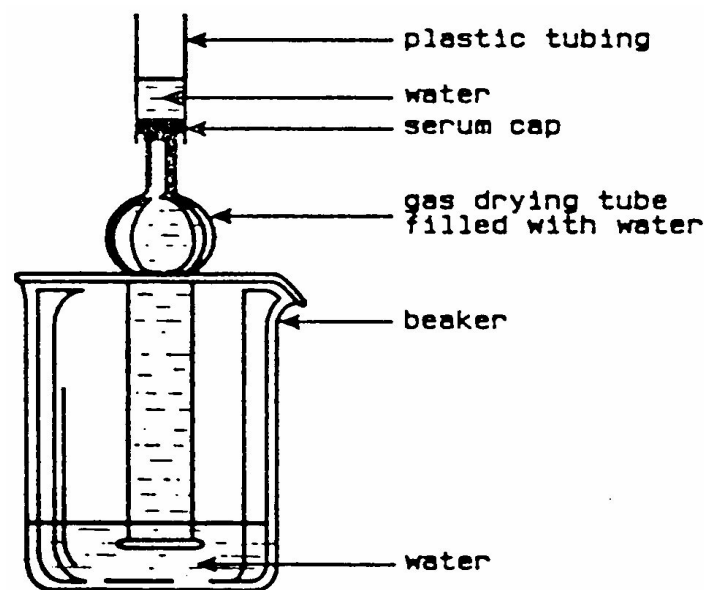
OSHA #56방법을 보완한 최호춘 등(2002)의 분석방법에 따라 TBC가 코팅된 활성탄관을 앞, 뒤 층으로 나누어 2 ml 바이알에 옮긴 후 1-부타놀이 1 % 포함된 CS₂로 탈착하여 오토샘플러가 장착된 가스크로마토그래프/불

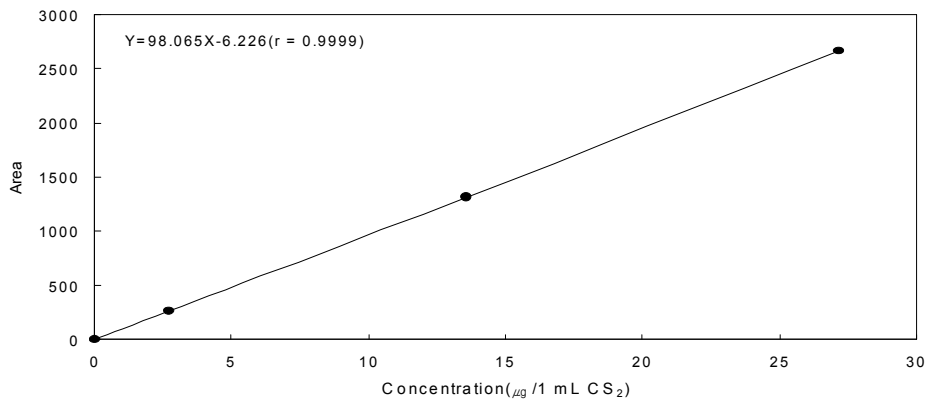
꽃이온화검출기(GC/FID, GC-17A, Shimadzu, Japan)로 분석하였다. 컬럼은 Al₂O₃/KCl PLOT(50 m×0.32 mm ID, Chrompak, U.S.A.)을 이용하였고, 주입기, 검출기 및 컬럼 온도는 각각 250 °C, 300 °C, 160 °C이었다.

나) 1,3-부타디엔 시료분석을 위한 표준용액의 제조 및 검량

1,3-부타디엔은 공기 중에서 과산화물을 형성할 수 있으므로 다른 가스상 물질과 같은 방법으로 표준용액을 제조할 수 없다. 이러한 이유 때문에 NMAM #1024 방법에서는 1,3-부타디엔의 표준용액 제조시 수상치환할 것을 권고하고 있다. 이에 1,3-부타디엔의 표준용액 제조를 위해 수상치환장치를 이용하였다.

1,3-부타디엔 분석에 따른 표준용액의 검량곡선은 아래와 같다. 회귀방정식은 $Y=98.065X-6.226$ 이었고, 상관계수는 0.9999였다.





<1,3-부타디엔 검량곡선>

다) 분석시료에 대한 신뢰도 확보

전 시료에 대한 분석방법의 정확성 및 정밀도를 확보하여 측정된 시료의 신뢰도를 확보하고자 하였다. 이를 위하여 탈착율 검정자료를 시료측정 및 분석 전 확보하였다. 또한 매 시료분석시마다 정확도와 정밀도 검정을 위한 내부정도관리를 실시하여 시료분석에 대하여 전반적으로 검토하였다.

① **탈착율:** 탈착율은 99.52±4.56 %였다. 1.0 TLV에서 96.53±0.96 %, 0.5 TLV에서 100.05±3.57 %, 2.0 TLV에서 101.99±6.83 %로 나타났다.

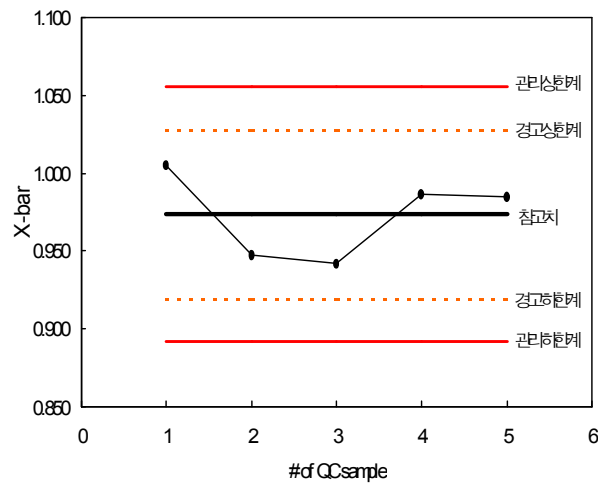
<1,3-부타디엔 탈착율 실험결과>

표준용액 농도수준	주입량 (μg/sample)	탈착율 (%)
0.5 TLV	5.4312	100.05±3.57
1.0 TLV	13.578	96.53±0.96
2.0 TLV	27.156	101.99±6.83
Total	-	99.52±4.56

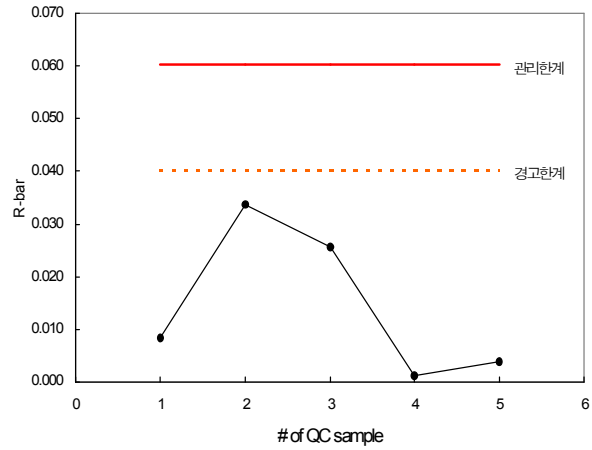
② **검출한계 및 정량한계:** 검출한계 및 정량한계는 AIHA(1988)방법에 의해 검량곡선을 이용하여 계산하였다. 검출한계는 0.33 μg/sample(10-L 기준일 때

0.015 ppm)였고(표 III-43), 정량한계는 1.09 $\mu\text{g}/\text{sample}$ (10-L 기준일 때 0.050 ppm)였다.

③ **정확도 및 정밀도:** 각 시료분석시마다 내부정도관리를 위한 시료를 함께 분석하여 시료분석의 정확도를 확보하고자 하였다. 내부정도관리를 위한 정확도, 정밀도 차트는 그림과 같다. 전체적으로 정확도와 정밀도가 경고한계(warning limit) 이내로 측정된 1,3-부타디엔 시료의 정확도와 정밀도가 2SD 범위이내의 신뢰도 있는 결과임을 알 수 있었다. 경고한계는 전체 결과의 2SD 범위로 하였고, 관리한계(Control limit)는 3SD 범위 이내로 하였다.

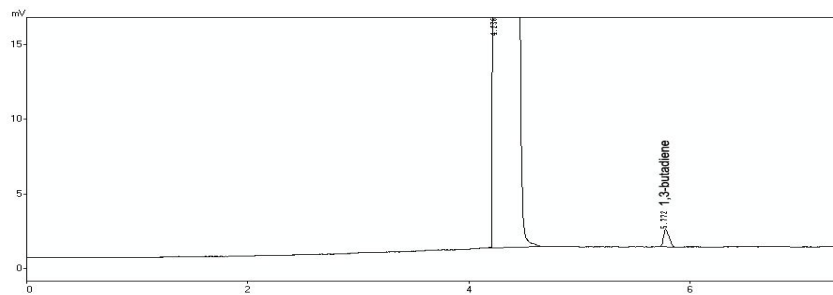


<1,3-부타디엔 내부정도관리를 위한 정확도 차트>

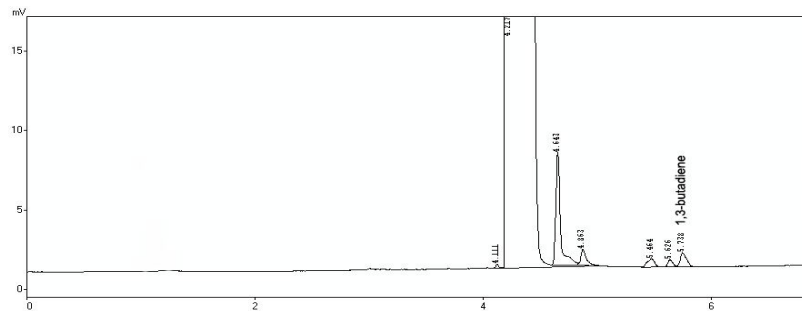


<1,3-부타디엔 내부정도관리를 위한 정밀도 차트>

④ 1,3-부타디엔 분석에서 크로마토그램: 1,3-부타디엔 분석에서 나타난 크로마토그램은 <그림 III-53>과 <그림 III-54>와 같다. 1,3-부타디엔의 머무름 시간은 5.7분대였으며, 작업환경 중 시료에는 다른 유기용제들이 흡착된 경우도 있어 다른 유기용제에 의한 간섭을 최소화할 수 있는 수준에서 오븐온도와 기타 분석조건을 설정하였다.



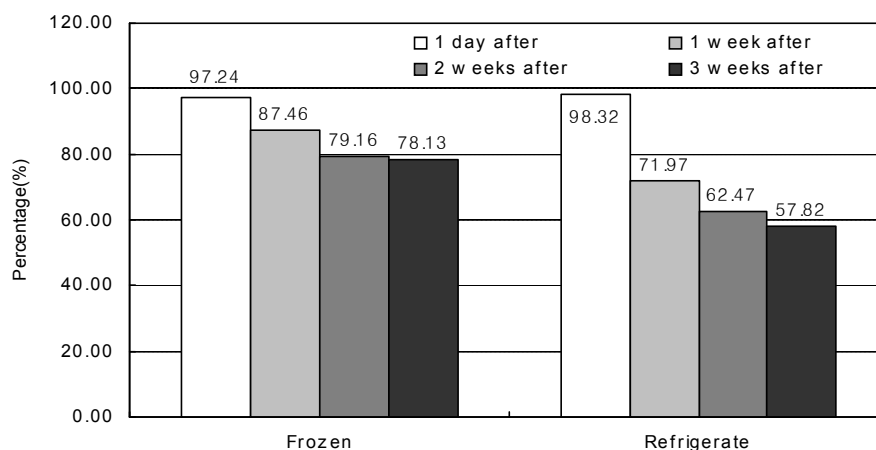
<1,3-부타디엔 표준용액(27.156 µg/sample)의 크로마토그램>



<1,3-부타디엔 시료(11.45 µg/sample)의 크로마토그램>

⑤ 1,3-부타디엔의 저장안정성: 1,3-부타디엔은 공기 중에서 반응성이 높아 쉽게 다이머(dimer)를 형성하기 쉽다. 그러한 이유로 OSHA #56 방법에서는 1,3-부타디엔의 다이머 형성을 방지하기 위한 inhibitor로 Tert-Butyl Catechol(TBC)이 코팅된 활성탄관을 이용하도록 권고하고 있다. 본 연구에도 OSHA #56에서 권고된 흡착제를 이용하여 1,3-부타디엔 포집에 따른 저장안정성을 높이도록 하였다.

냉동 보관된 시료의 저장안정성은 3주 후에도 78.13 %로 손실이 약 22 % 수준이지만, 냉장 저장된 시료의 저장안정성은 57.82 %로 약 40 %이상의 손실을 감안해야 하므로 신뢰성이 많이 떨어진다고 볼 수 있다.



<TBC treated activated charcoal tube(100 mg/50 mg)에서 1,3-부타디엔 시료의 기간에 따른 저장안정성>