한국산업위생학회지 제11권 제3호(2001년 12월)
J Korean Soc Occup Environ Hyg 2001;11(3):206-211

주조작업장 공기 중 벤젠의 정량

오도석‡ · 이병재 · 이성민 · 김영주

대한산업보건협회 마산산업보건센타

Determination of Benzene in the Casting Process by GC-MS and GC

Oh Doe Suk · Lee Byoung Jae · Lee Seong Min · Kim Young Ju

Center of Masan Occupational Health, Korean Industrial Health Association

This article describes identification and quantification of benzene in the casting process. Air samples around the casting process were taken by using personal air sampler attached charcoal tube and desorbed by carbon disulfide. The identification and quantitative analysis of benzene have been performed by GC-MS and GC-FID. Calibration range of standard solutions for benzene was prepared in range from 0.1 to 2 times of TLVs concentrations(1.4 ~ 28μg/1mℓ CS2) and the limit of detection was 0.11± 0.002μg/1mℓ CS2. Benzene detected in airborne was ranged in 4.0ppb ~ 104.7ppb.

Key Words : Benzene, Casting, GC-MS, GC-FID, Airborne

I. 서 론

BETX와 같은 휘발성 유기화합물을 분석하는 방법으로는 고체상 미세추출법(solid-phase microextraction, SPME)에 의해 채취 후 분석물질을 열탈착을 이용하여 추출한 후 기체크로마토그래프로 분석하는 것이 최근의 경향이다(E. Matisova et al., 1999 ; Dj. Djozan & Y. Assadi, 1997 ; R. Andreoli et al., 1999). 그러나 미국산업안전보건연구소(National Institute of Occupational Safty and Health, NIOSH)에서는 전통적으로 작업환경 공기 중 휘발성 유기 화합물의 분석방법으로 펌프와 튜브를 연결해 일정한 유량으로 공기를 빨아들여 활성탄 또는 실리카겔이나 특정한 흡착제를 이용한 관에 유기용제를 흡착한 후 용매로 추출하는 방법이 사용되고 있다(Y. Kuang-Ling & L. Jiunn-Guang, 1997). 본 연구에서도 전통적인 NIOSH방법을 사용하여 주물작업 사업장의 공기 중 벤젠을 분석하였다.

주물생산 공정은 고열을 이용하여 금속을 용해, 주조하는 등의 작업 특성상 비산분진의 발생이 필연적이며, 이는 근로자에게 각종 직업성 질환을 유발시킬 수 있는 직접적 요인으로 되어 근로자의 건강을 위협하고 있다(한국산업 안전공단, 1989). 용융된 금속을 조형틀에 부어 원하는 형태로 만드는 주물작업은 생산 방식(주형의 재질, 주물의 형태, 생산속도, 주물크기 등)에 따라 매우 다양하지만 금속을 용융시킨다는 점은 공통적이고 전반적인 공정은 비슷하다.

본 연구대상공정은 Furan 조형방식을 채택한 주물공정이고, 주요공정은 목형제작, 조형공정, 합형, 주형공정등이 있다. 목형제작은 생산할 제품에 따라 그 모양에 맞게 틀을 제작하는 공정이며, 조형공정은 목형제작된 틀에 모래, 경화제와 레진 등 보강재를 첨가하고 비슷한 속도로 굳게 하기 위해 금속재질의 혼합물을 첨가하여 원하는 형틀을 만드는 공정이다.

조형공정에서 만들어진 조형에 조형틀 표면을 매끄럽게 하기 위한 도형제와 쇳

접수일 : 2001년 4월 9일, 채택일 : 2001년 12월 14일
‡ 교신저자 : 오도석(경남 마산시 양덕동 974번지 자유무역지역내 마산산업보건센타
Tel : 055-295-2463, Fax : 055-295-2460, E-mail : chemjuli@hanmail.net)

물 주입 후 틀을 떼어내기 쉽게 하기 위하여 이형제칠을 하여 합형을 한다. 합형에 용해된 쇳물을 주입하여 주형을 제작하고, 형틀은 해체를 하여 다시 조형공정에 사용하기 위해 모래를 정제하는 주물사 재생을 거쳐 위의 작업을 순환한다. 조형공정에 사용된 레진 및 경화제는 C사와 K사에서 제조, 공급하는 것으로 사용 비율은 약 50:50 정도이다. C사와 K사에서 현재 사용중인 레진과 경화제의 구성성분은 표1에 나타내었다. 조형공정에서 만들어진 조형틀에 주형을 제작하기 위해 고온(약 1560℃)의 용융액을 주입시 조형틀에 포함된 성분들이 분해되어 여러 가지 유기 물질이 생성될 수 있으며, 이 외에 실리카 분진, 소음, 고열 등이 발생한다. 이전에는 미국에서 경화제의 주성분인 Benzene Sulfonic Acid인 제품을 수입하여 사용했는데, '98년도에 조형공정 근무자 중 1명이 벤젠에 의한 다발성 골수증이라는 직업병이 발생된 사례가 있어 현재 경화제의 성분은 Xylene Sulfonic Acid를 사용하고 있다. 하지만 Xylene Sulfonic Acid를 사용한 이후에도 작업장에서 벤젠의 검출이 의심되어 이에 대한 신속한 연구가 필요하다.

여러가지 독성 유기화학 물질들이 산업현장에서 발생될 수 있으며, 그 중 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠 및 크실렌(BTEX)은 세계적으로 산업현장에서 널리 사용되는 화학 물질이다(S. Fustinoni et al., 1999 ; I-F. Hung, Shu-An Lee & Ren-Kun Chen, 1998). 이 중 벤젠은 특히 독성이 강하며 직업적 및 비직업적 환경에서 인간의 건강을 해칠 수 있다. 직업적 및 비직업적 환경시료로는 공기, 물, 토양, 생체물질 등이 있다. 벤젠은 대부분 혼합유기용제에서 발생할 수 있으며, 본 실험에서 측정한 조형공정에서 뿐만 아니라 도장, 접착, 세척, 표면처리 등의 제조업과 건설, 운수, 서비스업 등의 작업장에서도 발생할 수 있으며, 이러한 작업환경에서 근로자의 호흡기로 흡입되거나 피부로 흡수되어 건강장해를 일으키기 쉽다. 벤젠은 낮은 농도에서 장기간 노출되면 혈소판 감소증, 재생불량성 빈혈, 골수 확장증, 백혈구 감소증 등의 원인이 되며 백혈병 등 혈액암을 일으키는 것으로 보고(Degowin, 1963 ; Bridf et al., 1980 ; Levin & Schneider, 1982)하고 있으며, 미국 산업위생전문가협의회(ACGIH)에서도 벤젠을 A1(발암물질로 확인된 물질)으로 정하고, 노출기준을 0.5ppm으로 권고하고 있다.

본 연구의 목적은 첫째, 주조공정에서 원료로 사용되지 않은 벤젠이 작업환경 공기 중에서 검출이 되는지의 여부를 GC-MS로 확인하고, 벤젠이 검출되면 GC-FID를 이용하여 정량해서 공기 중 농도를 평가하는 것이다. 둘째는 분해되는 다른 물질들이 있는지의 여부를 확인함으로써 추후 벤젠과의 상가작용에 대한 조치를 위한 기초자료를 제공하고자 한다.

Ⅱ. 대상 및 연구내용

1. 대 상

주물공정에 사용된 레진 및 경화제는 열분해에 의해 여러 가지 물질로 분해될 것으로 사료되나, 현재 주물공정에서의 벤젠 발생기전은 명확하게 밝혀지지 않은 상태이며, 발생원 파악을 위한 연구를 위해서 본 연구가 필요하다. 따라서 특히 독성이 강한 벤젠을 대상으로 하여 본 연구를 수행하였다.

2. 연구내용

1) 주물작업장의 시료포집

미국산업안전보건연구원(NIOSH, 1984)에서 Charcoal tube를 이용한 유기용제 시료 포집시 0.2L/min이하의 유량을 권장하고 있으므로, 0.2L/min 유속으로 2 ~ 5시간 동안 용탕 주입 작업시 주입 Pit상단(1.5m)과 주변지역에서 개인시료포집과 지역시료포집 방법으로 시료를 포집하였다.

시료 포집 기구는 BUCK-GENIE VSS (Model VSS-5, A. P. BUCK, INC. Orlando, FL, USA)의 LO-FLO Pump에 Tube Kit를 연결한 것과 Escort Elf Pump(EEx ib IIB T4, MINE SAFETY APPLIANCES COMPANY, USA)에 Gemini Kit를 연결한 것을 사용하여 포집하였다. 시료 포집 재료인 Charcoal tube(Lot2000, SKC, USA)는 100mg/50mg, 20 ~ 40 mesh를 사용하였다.

2) 기기 및 시약

(1) 표준용액 제조

표준용액은 ACGIH 벤젠 노출기준 0.5 ppm의 0.1 ~ 2배인 4.4 ~ 17.2㎍/1mL CS_2로 제조하였으며, 표준용액 제조에 사용된 시약은 Sigma-Aldrich社로부터 구입한 99.9% 순도의 벤젠(Sigma Chemical CO., Aldrich Chemical CO., INC., USA)과 Yakuri社의 CS_2(Yakuri Pure Chemicals CO., LTD., OSAKA JAPAN)를 사용하였다.

(2) 분석기기

벤젠의 검출 여부를 확인하기 위하여 GC-MS를 사용하였다. GC-MS의 모델은 Varian Saturn GC-MS 2000 이며, 사용된 컬럼은 Chrompack DB-Wax(Length/ I.d./ O.d. : 30m/ 0.25mm/ 0.25mm)이다.

벤젠을 정량하기 위해 사용된 GC 모델은 Varian CP-3800으로 Auto Sampler CP-8200과 불꽃 이온화 검출기(Flame Ionization Detector)가 부착된 GC를 사용하였다. 사용된 컬럼은 100% Dimethyl-polysiloxane이 충전된 Chrompack CP Sil 5 CB의 컬럼(I.d./ O.d./ Film thickness : 0.32mm/ 0.45mm/ 0.25㎛)을 사용하였다.

(3) 분석기기의 컬럼과 온도프로그램

모든 시료의 분석은 컬럼의 여러 가지 온도프로그램, 압력조건, Injector, Detector 온도 등 분석을 위한 최적화 조건을 선정하여 분석하였다. 분석조건은 표2와 같다.

Ⅲ. 결과 및 고찰

쇳물 주입지점(Pit)을 기준으로 시료포집 용이성, 작업자의 활동영역 및 작업장 구조를 고려하여 공기 중 노출될 수 있는 지역을 편의상 3지역으로 구분하였다. 그 구분은 대략 4m×5m(가로×세로) 넓이의

Table 1. Material safety data sheets(MSDS) for solidifying agent and resin

Manufacture	Material	Usage	Main compositions
C company	KH-20	solidifying agent	Xylene sulfonic acid : 50 ~ 60% Methanol : 35% Water : 5 ~ 10%
	KF-1975	Resin	Coploymer(Formaldehyde-Urea-Furfuryl alcohol) : 9 ~ 11% Furfuryl alcohol : 88 ~ 92% Water : 2 ~ 4%
K company	C-923	solidifying agent	Xylene sulfonic acid : 60 ~ 70% Methanol : 20 ~ 35% Sulfuric acid : 4 ~ 8%
	KC-1009	Resin	Furan resin : 5 ~ 15% Furfuryl alcohol : 70 ~ 80% Water : 1 ~ 3% Formaldehyde : 0.1 ~ 0.3%

Table 2. Experimental conditions of GC-MS and GC-FID for benzene analysis

Instrument	GC-FID				GC-MS			
Oven condition	Temp.	Rate	Hold	Total	Temp.	Rate	Hold	Total
	60 ℃		5 min	5 min	40 ℃		7 min	7 min
	160 ℃	20 ℃/min	0 min	10 min	80 ℃	5 ℃/min	0 min	15 min
					180 ℃	20 ℃/min	5 min	25 min
Injector	Temp.		Split ratio		Temp.		Split ratio	
	250 ℃		30		200 ℃		100	
Detector	Temp.	Type	Sensitivity		Type		Temp.	
	300 ℃	FID	1 × 1012 AFS (Autorange full scale)		Mass	Trap temp.	Manifold temp.	Transfer line temp.
						160 ℃	50 ℃	150 ℃
Flow/ Pressure	Pressure	Rate	Hold	Total	Pressure	Rate	Hold	Total
	7 psi		20 min	20 min	5 psi			

Table 3. Concentration of benzene in casting process(ppb)

Sampling location	Sampling date			Average (range)	Sampling conditions
	5/24/2000	7/27/2000	11/24/2000		
A (4m×5m)	19.0	210.0	85.0	104.7 (19.0 ~ 210.0)	- 5/24/2000 23.1℃, 65%, 1012.1hPa
B (4 ~ 8m×5 ~ 10m)	14.2	132.5	33.3	60.0 (14.2 ~ 132.5)	- 7/27/2000 26.1℃, 67.6%, 1022.8hPa
C (8 ~ 24m×10 ~ 35m)	3.0	2.6	6.4	4.0 (2.6 ~ 6.4)	- 11/24/2000 7.2℃, 64%

지역을 A, 4 ~ 8m×5 ~ 10m 지역을 B, 8 ~ 24m×10 ~ 35m 지역을 C라 구분 지었다. 1, 2, 3차 시료포집시 주변조건과 거리에 따른 벤젠 정량분석결과는 표3과 같다. 탈착용매인 CS_2에서도 벤젠이 미량 검출되기 때문에 표준용액 및 모든 시료에서 CS_2에 의한 벤젠의 양을 보정하였다.

제1차 시료분석결과

1) GC-MS에 의한 벤젠의 확인

주물공정에서 벤젠의 발생여부를 판단하기 위하여 GC-MS에서 벤젠을 정성분석하였다. 정성분석결과 m/z 78에서 벤젠 스펙트럼이 확인되었다(그림 1).

2) GC-FID에 의한 벤젠의 정량

주입 Pit 주변 동, 서, 남, 북에서 4건, 개인시료 9건, 조형장 공간과 주입 Pit 상단에서 11건으로 총 24개 시료를 포집하였

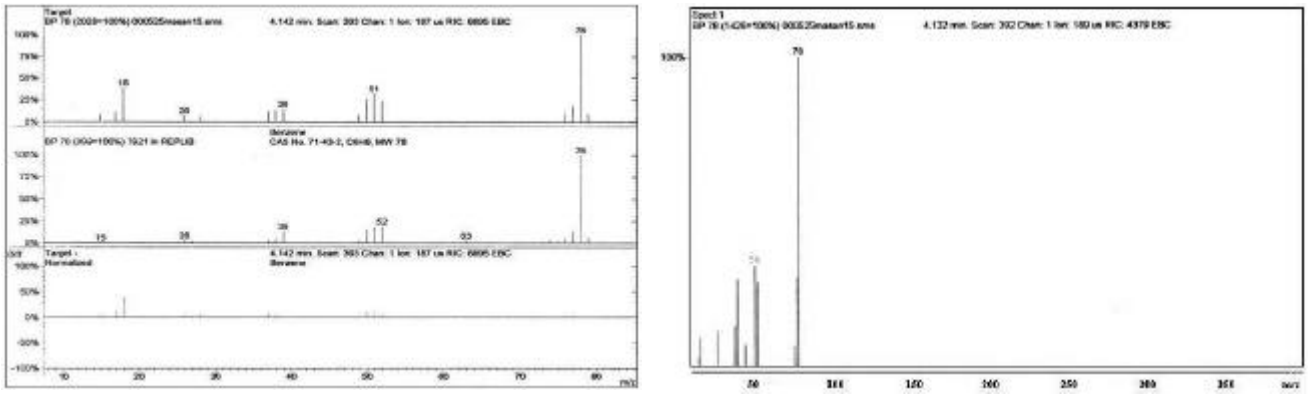

Figure 1. Mass spectrum for identification of benzene.

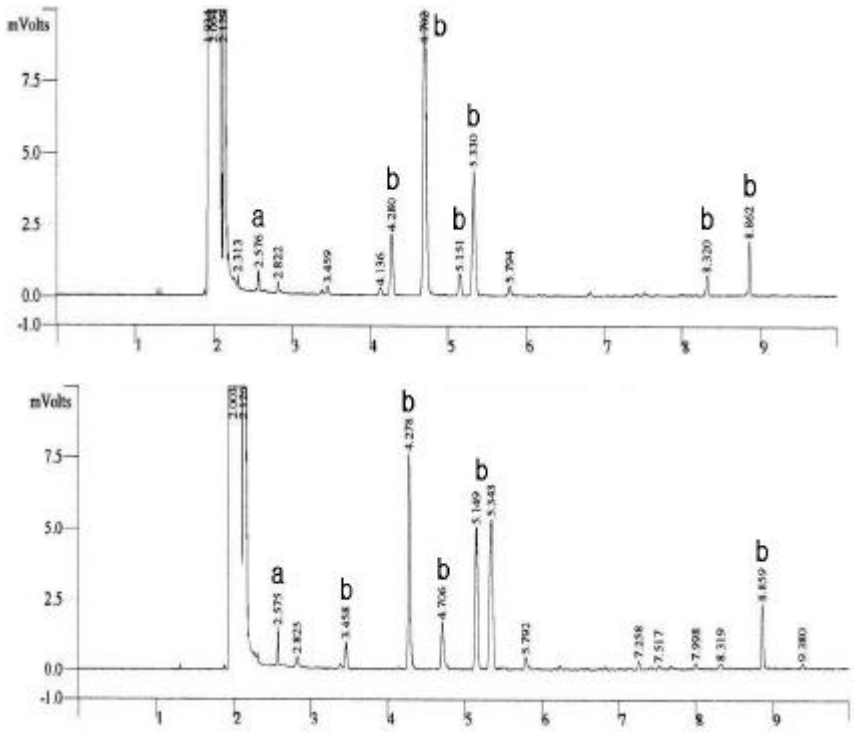

Figure 2. Chromatograms of benzene and other materials in casting workplace by GC-FID. a : benzene, b: other several kinds of volatile organic compounds.

다. 개인 시료 중에서 벤젠의 농도는 허용기준보다 낮게 나왔으나 GC-FID 분석결과 벤젠이외의 물질도 검출되었다(그림 2). 지역별 평균농도는 그림 3에 나타내었다.

제2차 시료분석결과

2개월 후 주입 Pit 주변 동, 서, 남, 북에서 4건, 주입 Pit 상단 1개 지점에서 오전, 오후에서 각각 1건, 조형장 공간에서 5건, 총 11건을 포집하였다. 지역별 평균농도는 그림 3에 나타내었다.

제3차 시료분석결과

4개월 후 주입 Pit 주변 동, 서, 남, 북에서 4건, 주입 Pit 상단 1개 지점에서 1시간 간격으로 2건, 조형장 공간에서 5건을 포집하였다. 지역별 평균농도는 그림 3에 나타내었다.

제 1 ~ 3차 시료 포집 및 분석 결과 쇳물 주입공간(Pit)의 가까운 곳(A지역)일수록 검출된 벤젠의 농도가 높았으며, 거리가 떨어질수록(B, C 지역) 낮은 농도가 검출되었다. 이와 같이 지역별 농도가 차이나는 것은 작업장이 열려진 공간으로 작업장 내부의 대류에 의해 희석된 것으로 판단된다. 그러나 본 작업장에 근무하는 근로자는 낮은 농도라도 모두 노출지역에 있게 됨으로 반드시 유의를 할 필요가 있다. 주물공정에 사용되지 않은 벤젠이 검출되는 것으로 보아 사용한 재료들 중 어느 물질이 열분해에 의해 벤젠이 발생되는 것으로 예측된다. 1994년 이전에 사용한 경화제의 주성분인 Benzene Sulfonic Acid 경우는 가압하에서 염산과 가열하면 벤젠이 생성된다(最新 理化學大辭典, 1988)는 자료가 있으나, 본 연구에 사용된 Xylene Sulfonic Acid의 열분해에 의한 벤젠의 발생기전은 보고된 바 없다. 다만 Xylene Sulfonic Acid가 고온(약 1560℃)의 온도에서 작용기가 떨어져 벤젠이 발생될 가능성이 가장 높은 것으로 예측되며, 보다 정확한 발생원 파악을 위해서는 더욱 세밀한 연구가 필요할 것이다.

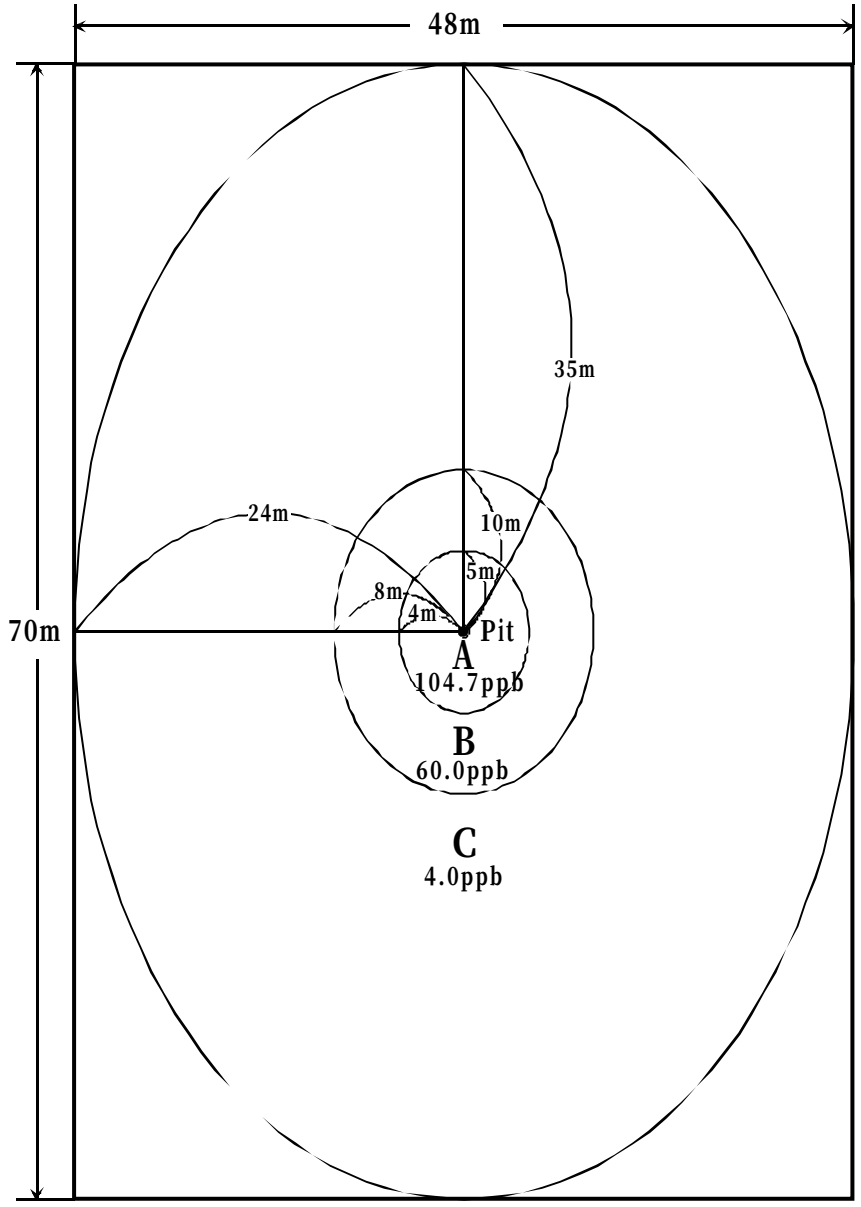

Figure 3. Average concentration of benzene according to distance in casting workplace.

IV. 결 론

주물 공정에 벤젠을 사용하지 않은 주물작업장의 공기 중에서 벤젠의 발생 여부와 양을 분석하기 위하여 GC-MS와 GC-FID를 사용한 결과는 다음과 같다.

1) 작업장 공기를 포집하여 CS_2로 용출 후 GC-MS로 벤젠을 확인한 결과 벤젠이 확인되었다.
2) 포집된 공기 중에서 벤젠이외의 여러 가지 유기물질이 검출되었으며, 추후 이들 물질에 대해서도 상세한 정성 및 정량분석의 연구가 더 필요하다.
3) 공기 중 벤젠의 농도는 쇳물 주입지점(Pit)으로부터 멀어질수록 농도가 낮았다. Pit로부터 거리에 따라 검출된 벤젠의 농도는 A지역(4m×5m)이 농도 104.7ppb(19.0 ~ 210.0ppb), B지역(4 ~ 8m×5 ~ 10m)이 농도 60.0ppb(14.2 ~ 132.5ppb), C지역(8 ~ 24m×10 ~ 35m)이 농도 4.0ppb(2.6 ~ 6.4ppb)으로 검출되었다.

금번 조형과 쇳물 주입 작업장에서의 벤젠 측정 결과 벤젠이 검출된 것은 지금까지 벤젠 발생 여부에 대해 매우 의심스럽던 부분을 확인한 것으로 큰 의의가 있다고 하겠다. 벤젠의 분석결과는 비록 ACGIH의 노출기준(0.5 ppm) 이하로 나타나 당장 위험성은 크지 않은 것으로 나타났다. 그러나 벤젠은 인체에 확인된 발암물질로 알려져 있으므로 비슷한 주조공정에서 보다 상세한 연구가 이어져 안전성이 확보되어야 할 것이다.

REFERENCES

대한 산업보건협회 : 작업공정별 보건관리 매뉴얼, 대한산업보건협회, 1992. (170-186쪽.)

한국산업 안전공단 : 주물공장 작업환경 실태조사, 1989. (유해 89-112-1.)

最新 理化學大辭典 : 法經出版社, 1988. (410쪽.)

S. Fustinoni, R. Giampiccolo, S. Pulvirenti and M. Buratti:Headspace solid-phase microextraction for the determination of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes in urine. J. Chromatogr. B 1999;723: 105-115.

I-F. Hung, Shu-An Lee and Ren-Kun Chen:Simultaneous determination of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes in urine by thermal desorption-gas chromatography. J. Chromatogr. B 1998;706:352-357.

E. Matisova, J. Sedlakova, P. Simon and T. Welsch:Solid Phase Microextraction of Volatiles from Water using Open Cap Vials. Chromatographia 1999;49:513-519.

Dj. Djozan and Y. Assadi:A New Porous-Layer Activated-Charcoal-Coated Fused Silica Fiber:Application for Determination of BTEX Compounds in Water Samples using Headspace Solid-Phase Microextraction and Capi-

llary Gas Chromatography. Chromatographia 1997:45:183-189.

R. Andreoli, P. Manini, E. Bergamaschi, A. Brustolin and A. Mutti:Solid-Phase Microextraction and Gas Chromatography-Mass Spectrometry for Determination of Monoaromatic Hydrocarbons in Blood and Urine:Application to People Exposed to Air Pollutants. Chromatographia 1999;50:167-172.

Y. Kuang-Ling and L. Jiunn-Guang: Evaluation of Tenax-TA Adsorption for the Measurement of Toxic Organic Compounds in Workplace Air using Thermodesorption/Gas Chromatography. Analytical Sciences 1997;13: 337-342.