

작업장에서 발생하는 케톤류 유기화합물의 탈착효율 및 저장안정성

김강윤^{1*} · 최성필² · 하철주¹ · 최호춘¹

¹대한산업보건협회 산업보건환경연구원 · ²노동부 서울지방노동청 서울관악지청

Desorption Efficiencies and Storage Stabilities of Ketones in Work Environment

Kangyoon Kim^{1*} · Sungpil Choi² · Chul-Joo Ha¹ · Ho-Chun Choi¹

¹Institute of Occupational and Environmental Health, Korean Industrial Health Association, Seoul, Korea

²Seoul Gwanak Regional Office, Seoul Regional Administration, Ministry of Labor, Seoul, Korea

This study was performed to compare with desorption efficiency and storage stability of CSC and CMS tubes for Ketones in workplace air.

1. The best desorbing solution for CSC tube was 1 % or 3 % dimethylformamide(DMF) in carbon disulfide(CS₂). The desorption efficiencies were 96.40 % for cyclohexanone, 94.86 % for acetone, 96.96 % for methyl ethyl ketone(MEK), 103.44 % for methyl isobutyl ketone(MIBK), 100.17 % for methyl amyl ketone(MAK), 100.43 % for methyl butyl ketone(MBK), 97.01 % for toluene and 99.33 % for trichloroethylene(TCE).

2. The best desorbing solution for CMS tube was 1 % or 3 % DMF in CS₂. The desorption efficiencies were 96.42 % for cyclohexanone, 98.53 % for acetone, 99.67 % for MEK, 105.48 % for MIBK, 100.13 % for MAK, 100.13 % for MBK, 95.42 % for toluene and 98.15 % for TCE.

3. In the storage condition at room temperature(20 °C), the recovery rates of cyclohexanone and MEK on CSC tube were rapidly decreased 30.9 % and 50.9 % after 4 weeks, respectively. The recovery rates of all of 6 ketones and 2 non-

polar solvents were shown over 80 % after 1 week in the storage condition of refrigerator temperature(-4 °C), and were kept over 80 % after 4 weeks in the storage condition of freezer temperature(-20 °C).

4. The recovery rates of cyclohexanone on CMS tube were 80.6 % for 1 week after and 60.5 % for 4 weeks after at room temperature(20 °C). The recovery rates of cyclohexanone were shown 80.6 % for 1 week after and 60.5 % for 4 weeks after at -4 °C, and of 6 ketones and 2 non-polar solvents were kept stable over 85 % at -4 °C and over 97 % at -20 °C for 4 weeks after.

In conclusion, the best desorbing solution was 1 % or 3 % DMF in CS₂ and more appropriate sorbent tube for ketones and non-polar solvents was CMS than CSC. We recommend CSC tube would be useful if the samples analyzed within 1 week because CMS tubes are more expensive than CSC tubes. However, if the storage time is needed more than 3 weeks, CMS tubes should be suitable and the storage condition should be below -20 °C.

Key Words : ketones, desorption efficiency, storage stability, charcoal tube

접수일 : 2006년 4월 6일, 채택일 : 2006년 6월 15일

* 교신저자 : 김강윤 (경기도 부천시 원미구 역곡2동 창업보육센터 105호 (주)에이렉,

Tel: 032-351-3552 E-mail: kykim91@freechal.com)

I. 서론

작업장에서 근로자에게 노출되는 유기용제는 과거에는 주로 비극성 유기용제 중심이었다. 그러나 벤젠을 비롯한 비극성 유기용제의 독성이 문제가 되면서 상대적으로 독성이 적다고 알려진 극성 유기용제의 사용이 증가되고 있는 추세이다(Harper 등, 1993).

케톤류($R_1-(C=O)-R_2$)는 점막에 자극을 주며 눈, 코 등 감각기관에 자극성이 있는 것으로 알려져 있다. 과도하게 노출되면 나른함, 메스꺼움, 두통, 기억력 감퇴, 어지러움, 운동 실조증 등의 증상을 나타낼 수 있다. 또 일부 케톤류(methyl butyl ketone, isophorone)는 중추신경계에 손상을 일으키기도 한다.

작업장에서 근로자에게 노출되는 유기용제의 농도를 평가하기 위해서는 일반적으로 활성탄관(100 mg/50 mg)을 이용하여 포집한 후 이황화탄소(이하 CS_2)를 이용하여 탈착하게 된다. 그러나 이 방법은 비극성 유기용제의 경우에는 적합한 방법으로 알려져 있으나, 최근 극성 유기용제 사용량의 증가로 포집방법 및 분석방법에 대한 문제점이 제기되고 있다.

케톤류 유기용제의 경우 시료탈착과정에서의 탈착율 저하 뿐 아니라, 시료의 저장 안정성 면에서도 문제가 있는 것으로 보고되고 있다. 극성 유기용제 중 케톤류의 경우 저장시간, 저장온도, 습도 등에 따라 활성탄표면에서 가수분해가 일어나 케톤류의 손실이 심각하게 발생된다고 하였다. Saalwechter 등(1977)은 MEK에서 저장에 따른 점차적인 손실 발생을 보고하였으며, Elskamp와 Schultz(1983)은 2-butanone(MEK)의 저장과정에서의 손실을 확인하고, 흡착제로 실리카겔을 사용할 것을 제안하였다. Folke 등(1984)은 nonane과 MIBK의 경우는 냉장저장과정에서 23일 이후에도 만족할 만한 회수율을 얻어 문제가 없으나, MEK와 cyclohexanone는 활성탄관에서 분석물질과 물질이 포집된 공간간의 비가역적인 결합에 의한 반응이 일어날 수 있다고 하였다. 케톤류 시료 탈착의 문제점과 저장의 불안정성과 같은

문제점을 평가하기 위하여 외국에서는 활성탄관을 대체할 흡착제에 관한 연구가 일부 진행되었다(Rudling 등, 1986a; Rudling 등, 1986b; Levin과 Carleborg, 1987; Harper 등, 1993; OSHA, 2000).

케톤류에 대한 측정방법 및 분석방법에 대해 살펴보면, 미국산업안전보건연구원(National Institute for Occupational Safety and Health, 이하 NIOSH)에서는 cyclohexanone, MEK, acetone, MIBK, MBK에 대하여 활성탄관(coconut shell charcoal, 이하 CSC) 포집과 CS_2 에 의한 탈착을 권고하였다(NIOSH, 2005). 그러나 활성탄관에 포집된 케톤류의 CSC 포집 및 CS_2 탈착은 효과가 없는 것으로 알려져 있으며, 이 때문에 MEK는 NMAM #2500방법에서 beaded carbon(Anasorb-747, Anasorb-CMS, Carboxen-564)을 흡착제로 하여 CS_2 로 탈착하도록 권고하였다. 또한 methyl amyl ketone은 CSC에 포집하여 1% dimethylformamide(이하 DMF)가 포함된 CS_2 로 탈착하도록 하였다(NMAM #1301). 또한 미국산업안전보건청(Occupational Safety and Health Administration, 이하 OSHA)에서는 cyclohexanone의 경우 chromosorb 106 흡착제를 이용한 측정과 CS_2 에 의한 탈착을 권고하였고(OSHA ID-01), acetone은 carbosieve S-III 흡착제와 1% DMF가 포함된 CS_2 에 의한 탈착(OSHA ID-69), OSHA ID-1004에서는 MEK와 MIBK의 경우 Anasorb CMS 흡착제와 1% DMF가 포함된 CS_2 에 의한 탈착을 권고하였다. MEK의 경우 OSHA ID-16과 ID-84에서 각각 Silicagel과 carbosieve S-III 흡착제에 의한 측정 및 1% DMF가 포함된 CS_2 와 DMSO에 의한 탈착을 권고하기도 하였다. 또한 MBK는 CSC에 의한 흡착과 1% DMF가 포함된 CS_2 에 의한 탈착을 권고하였다.

케톤류는 작업장에서 매우 광범위하고 빈번하게 사용되고 있는 유기용제이지만, 과거에 이루어진 연구는 개별적인 케톤 물질에 관한 것이어서 작업장에서 주로 사용되고 있는 케톤류 전반에 대한 확인이 필요한 실정이다.

작업장에서 측정되는 케톤류 유기용제 농도의 신뢰성을 확보하기 위해서는 적절한 흡착제 및 탈착용매의 선정이 필요하며, 저장안정성에 대한 실험실적 기초 자료로 확보되어

Table 1. Spiked amount of 8 organic solvents on coconut shell charcoal(100/50 mg) and carbon molecular sieve(100/50 mg)

Organic solvents	TLV(ACGIH)	0.5 TLV	1.0 TLV	2.0 TLV
Cyclohexanone	25	0.0409	0.0817	0.1634
Methyl ethyl ketone	200	0.2522	0.5044	1.0088
Acetone	500	0.2501	0.5002	1.0004
Methyl isobutyl ketone	50	0.0705	0.1411	0.2822
Methyl n-butyl ketone	5	0.0181	0.0362	0.0723
Methyl n-amyl ketone	50	0.0724	0.1449	0.2897
Toluene	50	0.0573	0.1145	0.2291
Trichloroethylene	50	0.0946	0.1891	0.3783

야 한다. 본 연구는 케톤류의 포집 및 운반 저장에서 발생되는 손실을 최소화하고, 적절한 탈착율(75% 이상)을 유리할 뿐만 아니라, 다른 비극성 유기용제의 측정 및 분석에 영향을 미치지 않는 흡착제 및 탈착용매의 선정 필요성을 고려하여, 작업장에서 주로 사용되고 있는 케톤류 유기용제 6종(cyclohexanone, methyl ethyl ketone(이하 MEK), acetone, methyl isobutyl ketone(이하 MIBK), methyl butyl ketone(이하 MBK), methyl amyl ketone(이하 MAK)과 비극성 유기용제 2종(toluene, trichloroethylene(이하 TCE)에 대하여, 흡착제별, 탈착용매별 탈착율을 측정하고자 하였다. 흡착제는 가장 일반적으로 사용되고 있는 Anasorb CSC(coconut shell charcoal, 100 mg/50 mg, 이하 CSC)와 케톤류 측정에 적합하다고 알려진 Anasorb CMS(carbon molecular sieve, 100 mg/50 mg, 이하 CMS)를 이용하였으며, 탈착용매별 탈착율을 측정하고자 하였다. 또한 탈착율이 가장 뛰어난 탈착용매를 흡착제별로 선정 한 뒤, 흡착제별로 저장시간과 저장온도에 따른 저장안정성을 검증하여 실제 작업장에서 발생하는 극성유기용제에 대한 시료를 포집하고, 케톤류의 극성 유기용제 노출평가에 이용할 수 있도록 기초 자료로 활용하도록 제안하고자 하였다.

II. 연구대상 및 방법

1. 탈착율 검정 및 저장안정성 측정을 위한 물질 선정

작업장에서 많이 발생하는 케톤류를 중심으로 하였다. 선정된 케톤류는 cyclohexanone, MEK, Acetone, MIBK, MBK, MAK 등 6가지였고, toluene, TCE 2가지 물질은 비극성 유기화합물로서 케톤류에 대한 참고자료로 사용하고자 하였다.

2. 흡착제별 탈착율 개선

본 연구에서는 케톤류의 탈착율을 개선하기 위하여 일반적으로 사용되고 있는 탈착용매인 CS₂와 김강윤 등(1996)에서 보고한 1% DMF와 3% DMF가 첨가된 CS₂를 이용하였으며, 흡착제는 CSC(Anasorb CSC, 100/50 mg, SKC 226-01, U.S.A.)와 CMS(Anasorb CMS, 100/50 mg, SKC 226-121)를 이용하였다.

탈착율 및 저장안정성 실험은 각 농도수준별로 3 set의 시료를 제조하였으며, 각 시료마다 3회씩 반복실험하여 결과를 얻었다.

탈착율 검정 및 저장안정성 실험을 위해 흡착제에 부하된 각 유기용제별 농도는 혼합된 유기용제의 농도가 허용기준

의 0.5-2배가 되도록 하였다(표 1). 본 연구에서 실험된 농도수준은 각 물질별 노출기준에 따른 허용기준의 0.5-2배가 아닌, 실제 작업장에서 발생하는 유기용제가 혼합유기용제의 형태로 발생됨을 고려하고, 실제 작업장에서의 발생농도수준을 고려하여 본 연구에서 선정한 물질이 혼합된 형태로 발생된다고 가정하였을 때의 혼합물질 발생에 따른 노출기준 즉,

$$\frac{C_1}{TLV_1} + \frac{C_2}{TLV_2} + \dots + \frac{C_n}{TLV_n}$$

을 기준으로 결정된 농도수준을 나타낸다.

3. 흡착제별 저장안정성

흡착제별 저장안정성 실험은 각 흡착제별로 저장기간에 따른, 저장온도에 따른 변화를 측정하였다. 저장기간은 흡착제에 액상으로 유기용제를 부하한 후 1일 후, 1주일 후, 2주일 후, 3주일 후, 4주일 후 회수율을 측정하였고, 저장온도는 저장기간 각각 냉동(-20℃), 냉장(4℃), 실온(20℃)으로 나누어 측정하였다.

저장안정성에 따른 회수율은 유기용제를 흡착제에 부하한 후 1일 후의 결과를 100으로 보았을 때, 1주일 후, 2주일 후, 3주일 후, 4주일 후의 회수율을 산출하는 것으로 하였으며, 저장안정성 실험에 사용된 탈착용매는 탈착효율 실험결과 가장 좋은 탈착율을 나타낸 3% DMF가 첨가된 CS₂였다.

저장안정성에 대한 평가시 1일 후의 결과를 100으로 보고 1, 2, 3, 4주일 후의 저장안정성을 표시한 것은 물질마다 탈착율에 약간씩 차이가 있기 때문에, 물질에 따른 저장안정성을 평가하는데 좀 더 용이하도록 하기 위한 것이었다.

4. 통계분석

실험결과에 따른 통계처리는 SAS 8.01 통계프로그램을 이용하였고, 각 물질별 탈착용매에 따른 탈착율 차이를 분석하기 위하여 분산분석(ANOVA)을 실시하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 흡착제별 탈착용매에 따른 탈착율

1) CSC에 부하된 케톤류의 탈착율

CSC에 부하된 케톤류의 탈착율은 탈착용매와 농도에 따라 표 2와 같았다.

cyclohexanone은 CS₂로 탈착했을 때 78.05±3.57 %의 탈착율을 보였으며, CS₂에 포함된 DMF의 양이 1%, 3%로 증가함에 따라 탈착율이 93.70±1.97 %, 96.41±1.65 %로 통계적으로 유의하게 증가하는 경향을 보였다(p<0.05).

MEK는 CS₂로 탈착했을 때 84.72±3.98 %였고, CS₂에 포함된 DMF의 양이 1%, 3%일 때 각각 98.15±1.01 %, 96.96±1.90

%로 CS₂만으로 탈착했을 때와 통계적인 유의한 차를 보였으나(p<0.05) DMF 첨가에 따른 유의한 탈착율의 차이는 나타나지 않았다.

acetone은 CS₂로 탈착했을 때 80.07±5.25 %였고, CS₂에 포함된 DMF의 양이 1%, 3%일 때 각각 97.24±1.95 %, 94.86±3.34 %로 CS₂만으로 탈착했을 때와 통계적인 유의한 차를 보였으나(p<0.05), DMF 첨가에 따른 유의한 탈착율의 차이는 나타나지 않았다.

Table 2. Desorption efficiencies of 8 organic solvents on coconut shell charcoal

Organic solvents		CS ₂ only	1DMF	3DMF
Cyclohexanone	I	74.12±2.19	95.59±1.64	97.98±1.27
	II	78.44±1.72	93.18±1.44	95.82±1.76
	III	81.59±1.38	95.33±1.87	95.44±0.26
	Sub-total	78.05±3.57 ^A	93.70±1.97 ^B	96.41±1.65 ^C
Methyl ethyl ketone	I	80.71±3.12	97.53±0.97	98.76±0.24
	II	85.76±1.99	98.03±0.99	94.74±1.47
	III	87.70±2.95	98.90±0.63	97.40±0.15
	Sub-total	84.72±3.98 ^A	98.15±1.01 ^B	96.96±1.90 ^B
Acetone	I	75.46±4.64	96.50±1.69	97.55±0.05
	II	81.60±2.82	97.47±2.39	90.67±1.50
	III	83.15±4.97	97.75±1.83	96.37±1.81
	Sub-total	80.07±5.25 ^A	97.24±1.95 ^B	94.86±3.34 ^B
Methyl isobutyl ketone	I	97.31±1.93	104.92±1.52	104.15±1.00
	II	98.32±0.73	104.59±0.98	103.08±1.79
	III	99.11±0.42	104.59±0.68	103.10±0.23
	Sub-total	98.25±1.37 ^A	104.70±1.06 ^B	103.44±1.23 ^C
Methyl butyl ketone	I	86.48±3.20	98.37±1.27	103.31±6.99
	II	90.53±1.88	99.30±1.18	98.92±1.64
	III	90.99±0.46	99.30±0.83	99.07±0.86
	Sub-total	89.33±2.91 ^A	98.99±1.14 ^B	100.43±4.45 ^B
Methyl amyl ketone	I	86.33±1.41	98.65±2.10	100.30±1.18
	II	89.49±1.71	99.07±1.84	100.63±1.57
	III	91.53±0.33	99.48±1.29	99.59±0.26
	Sub-total	89.11±2.52 ^A	99.07±1.71 ^B	100.17±1.16 ^B
Toluene	I	96.53±1.63	96.18±1.31	97.23±0.47
	II	96.92±1.25	97.06±1.29	96.91±1.59
	III	97.20±1.46	97.41±0.94	96.88±0.29
	Sub-total	96.89±1.40 ^A	96.88±1.24 ^A	97.01±0.93 ^A
Trichloroethylene	I	99.86±1.33	99.58±0.69	100.32±0.89
	II	99.61±0.64	99.78±0.65	98.65±1.50
	III	99.36±0.91	99.85±0.54	99.02±0.97
	Sub-total	99.61±0.96 ^A	99.74±0.60 ^A	99.33±1.31 ^A

I: 0.5 TLV II: 1.0 TLV III: 2.0 TLV

MIBK는 CS₂로 탈착했을 때 98.25 ± 1.37 %의 탈착율을 보였으며, CS₂에 포함된 DMF의 양이 1%, 3%일 때 각각 탈착율이 104.70 ± 1.06 %, 103.44 ± 1.23 %로 통계적으로 유의한 차를 보였다($p < 0.05$). 탈착율이 100 %를 약간 초과한 것으로 나타났으나, 이는 분석과정에서의 실험오차수준으로 파악된다.

MBK는 CS₂로 탈착했을 때 89.33 ± 2.91 %였고, CS₂에 포함된 DMF의 양이 1%, 3%일 때 각각 98.99 ± 1.14 %, 100.43 ± 4.45 %로 CS₂만으로 탈착했을 때와 통계적인 유의한 차를 보였으나($p < 0.05$), DMF 첨가에 따른 유의한 탈착율의 차이는 나타나지 않았다.

MAK는 CS₂로 탈착했을 때 89.11 ± 2.52 %였고, CS₂에 포함된 DMF의 양이 1%, 3%일 때 각각 99.07 ± 1.71 %, 100.17 ± 1.16 %로 CS₂만으로 탈착했을 때와 통계적인 유의한 차를 보였으나($p < 0.05$), DMF 첨가에 따른 유의한 탈착율의 차이는 나타나지 않았다.

toluene은 탈착용매로 CS₂만을 사용했을 때, 1% DMF가 포함된 CS₂, 3% DMF가 포함된 CS₂를 사용했을 때 각각 96.89 ± 1.40 %, 96.88 ± 1.24 %, 97.01 ± 0.93 %로 탈착용매에 따른 유의한 증가나 감소경향을 보이지 않았다.

TCE도 탈착용매로 CS₂만을 사용했을 때, 1% DMF가 포함된 CS₂, 3% DMF가 포함된 CS₂를 사용했을 때 각각 99.61 ± 0.96 %, 99.74 ± 0.60 %, 99.33 ± 1.31 %로 탈착용매에 따른 유의한 증가나 감소경향을 보이지 않았다.

케톤류의 경우 NIOSH에서 권고한 CSC 흡착제에 의한 CS₂ 탈착에서 cyclohexanone과 acetone은 0.5 TLV 수준의 낮은 농도에서 NIOSH에서 제시한 75 % 수준을 만족하지 못하거나 겨우 미치는 정도의 탈착율을 보였다. 또한 MIBK를 제외한 대부분의 ketone류에서 90 %이하의 탈착율을 보였다. CS₂만으로 탈착했을 때, 95 %이상의 만족스러운 탈착율을 보인 물질은 케톤류 중에서는 MIBK가 유일하였고, 비극성인 toluene과 TCE이 만족한 수준이었다. 1% 또는 3% DMF가 포함된 CS₂를 탈착용매로 사용했을 때는 연구대상으로 선정된 케톤류 6종과 비극성 2종 모두 90 %이상의 탈착율을 보였다.

2) CMS에 부하된 케톤류의 탈착율

CMS에 부하된 케톤류의 탈착율을 탈착용매와 농도에 따라 나타낸 표 3에서 cyclohexanone은 CS₂로 탈착했을 때 87.57 ± 1.99 %의 탈착율을 보였고, CS₂에 포함된 DMF의 양이 1%, 3%일 때 각각 96.70 ± 2.61 %, 96.42 ± 3.98 %로 CS₂만으로 탈착했을 때와 통계적인 유의한 차를 보였으나($p < 0.05$) DMF 첨가에 따른 유의한 탈착율의 차이는 나타나지 않았다.

MEK는 CS₂로 탈착했을 때 95.84 ± 0.81 %였고, CS₂에 포함된 DMF의 양이 1%, 3%일 때 각각 98.92 ± 1.43 %, 99.67 ± 1.98

%로 CS₂만으로 탈착했을 때와 통계적인 유의한 차를 보였으나($p < 0.05$), DMF 첨가에 따른 유의한 탈착율의 차이는 나타나지 않았다.

acetone은 CS₂로 탈착했을 때 91.39 ± 1.98 %였고, CS₂에 포함된 DMF의 양이 1%, 3%일 때 각각 96.75 ± 1.77 %, 98.53 ± 2.93 %로 탈착용매에 따른 통계적인 유의한 차를 보였으며 CS₂에 포함된 DMF의 양이 증가할수록 탈착율이 증가하였다($p < 0.05$).

MIBK는 탈착용매로 CS₂만을 사용했을 때 1% DMF가 포함된 CS₂, 3% DMF가 포함된 CS₂를 사용했을 때 각각 105.16 ± 2.16 %, 105.53 ± 2.21 %, 105.48 ± 3.81 %로 탈착용매에 따른 유의한 증가나 감소경향을 보이지 않았다. 탈착율이 100 %를 약간 초과한 것으로 나타났으나, 이는 분석과정에서의 실험오차수준으로 파악된다.

MBK는 CS₂로 탈착했을 때 98.43 ± 2.79 %였고, CS₂에 포함된 DMF의 양이 1%, 3%일 때 각각 100.57 ± 1.95 %, 100.13 ± 3.56 %로 CS₂만으로 탈착했을 때와 1% DMF가 포함된 CS₂로 탈착했을 때 탈착율이 통계적인 유의한 차이가 있는 것으로 나타났다($p < 0.05$).

MAK의 탈착율은 탈착용매로 CS₂만을 사용했을 때 98.06 ± 2.13 %였고, 1% DMF가 포함된 CS₂에서 100.91 ± 2.65 %, 3% DMF가 포함된 CS₂를 사용했을 때 100.13 ± 3.91 %로 탈착용매에 따른 통계적인 유의한 차를 보이지 않았다.

toluene의 탈착율은 탈착용매로 CS₂만을 사용했을 때 98.06 ± 2.13 %였고, 1% DMF가 포함된 CS₂와 3% DMF가 포함된 CS₂를 사용했을 때 각각 95.37 ± 2.14 %, 95.94 ± 1.65 %로 CS₂만을 탈착용매로 사용했을 때보다 DMF를 보조탈착용매로 사용한 CS₂에서 통계적으로 유의하게 낮게 나타났으나, 모두 95 %이상의 양호한 탈착율을 나타냈다.

TCE도 탈착용매로 CS₂만을 사용했을 때 101.01 ± 0.83 %, 1% DMF가 포함된 CS₂와 3% DMF가 포함된 CS₂를 사용했을 때 각각 98.34 ± 1.20 %, 98.15 ± 2.09 %로 CS₂만을 탈착용매로 사용했을 때보다 통계적으로 유의하게 낮은 결과를 보였으나 모두 98 %이상의 우수한 탈착율을 보였다.

케톤류 시료의 포집 및 분석에서 OSHA는 대부분 흡착제로 CMS 또는 거기에 준하는 chromosorb 106, Carbosieve S-III 등을 권고하였으며, 탈착용매로 대부분 CS₂ 또는 1% DMF가 포함된 CS₂를 권고하였다. 본 연구에서도 나타났듯이 1% 또는 3% DMF가 포함된 CS₂로 탈착했을 때 CS₂만으로 탈착한 경우보다 통계적으로 유의하게 높은 경우가 많았고, 1% DMF와 3% DMF가 포함된 CS₂를 탈착용매로 사용했을 때 비교적 안정적인 탈착율을 보였다.

활성탄관은 흑연성 표면과 표면산화물로 이루어져 있는데, 비극성 유기용제의 경우는 대부분 흑연성 표면에 흡착되

지만, 극성 유기용제는 흑연성 표면과 표면산화물 모두에 흡착된다. 흑연성 표면과 표면산화물에 흡착된 극성 유기용제는 분석에 있어서도 일반적인 CS₂에 의한 탈착으로는 불충분하다. 활성탄의 표면산화물(surface oxidant)에 흡착된 극성 성분은 CS₂만으로는 탈착률을 저하시킨다고 보고 되고 있다 (김경란과 백남원, 1995; 김강운 등, 1996; 손연주와 김현욱, 1997).

2. 흡착제별 기간에 따른 저장안정성

1) CSC 흡착제에 부하된 케톤류의 기간에 따른 저장안정성 상온에 방치한 케톤류의 저장안정성은 cyclohexanone과 MEK의 경우 일주일 후부터 현저히 감소하여 각각 59.1 %, 80.6 %의 회수율을 보였으며, 4주 후에는 30.9 %, 50.9 %로 감소하였다. 또한 아세톤은 3주 후부터 89.9 %, 4주 후에는 85.3

Table 3. Desorption efficiencies of 8 organic solvents on carbon molecular sieve

Organic solvents		CS ₂ only	1DMF	3DMF
Cyclohexanone	I	85.78 ± 1.16	95.82 ± 4.01	95.59 ± 1.82
	II	86.95 ± 0.79	96.34 ± 1.36	96.98 ± 4.45
	III	89.99 ± 0.40	97.93 ± 1.54	96.40 ± 4.98
	Sub-total	87.57 ± 1.99 ^A	96.70 ± 2.61 ^B	96.42 ± 3.98 ^B
Methyl ethyl ketone	I	95.17 ± 0.53	98.07 ± 1.02	98.46 ± 2.87
	II	95.54 ± 0.36	98.26 ± 1.31	99.73 ± 0.72
	III	96.79 ± 0.30	100.44 ± 0.13	100.82 ± 1.06
	Sub-total	95.84 ± 0.81 ^A	98.92 ± 1.43 ^B	99.67 ± 1.98 ^B
Acetone	I	92.62 ± 0.29	96.22 ± 1.22	99.00 ± 3.36
	II	90.19 ± 3.11	95.97 ± 2.42	98.10 ± 3.26
	III	91.35 ± 0.27	98.05 ± 0.51	98.47 ± 2.60
	Sub-total	91.39 ± 1.98 ^A	96.75 ± 1.77 ^B	98.53 ± 2.93 ^C
Methyl isobutyl ketone	I	102.73 ± 0.91	105.00 ± 3.31	102.59 ± 3.63
	II	105.12 ± 0.58	105.18 ± 1.66	105.83 ± 3.77
	III	107.63 ± 0.45	106.40 ± 1.19	108.03 ± 1.97
	Sub-total	105.16 ± 2.16 ^A	105.53 ± 2.21 ^A	105.48 ± 3.81 ^A
Methyl butyl ketone	I	92.20 ± 0.82	99.79 ± 2.85	97.38 ± 2.90
	II	98.41 ± 0.62	100.18 ± 1.18	101.40 ± 3.66
	III	101.69 ± 0.40	101.76 ± 0.91	101.62 ± 2.80
	Sub-total	98.43 ± 2.79 ^A	100.57 ± 1.95 ^B	100.13 ± 3.56 ^{A,B}
Methyl amyl ketone	I	98.14 ± 5.24	100.00 ± 3.89	97.40 ± 2.79
	II	98.51 ± 0.67	100.52 ± 1.96	101.3 ± 4.40
	III	102.97 ± 0.48	102.21 ± 1.35	101.65 ± 3.37
	Sub-total	99.87 ± 3.66 ^A	100.91 ± 2.65 ^A	100.13 ± 3.91 ^A
Toluene	I	96.58 ± 1.63	94.43 ± 2.74	94.60 ± 0.29
	II	97.14 ± 0.79	95.57 ± 1.98	96.58 ± 1.79
	III	100.48 ± 1.24	96.50 ± 0.51	96.64 ± 1.78
	Sub-total	98.06 ± 2.13 ^A	95.37 ± 2.14 ^B	95.94 ± 1.65 ^B
Trichloroethylene	I	100.53 ± 1.15	97.87 ± 1.79	96.41 ± 2.42
	II	100.77 ± 0.24	98.07 ± 0.68	98.61 ± 1.48
	III	101.72 ± 0.22	99.08 ± 0.50	99.45 ± 0.96
	Sub-total	101.01 ± 0.83 ^A	98.34 ± 1.20 ^B	98.15 ± 2.09 ^B

I: 0.5 TLV II: 1.0 TLV III: 2.0 TLV

%로 감소하였다. 그 외 MIBK, MBK, MAK 등의 케톤류와 toluene, TCE 등의 비극성 유기용제의 회수율은 97 %이상으로 우수하였다(그림 1).

4 °C에 저장된 케톤류의 저장안정성은 상온에 방치한 시료 보다는 향상된 결과를 보였으나, cyclohexanone은 1주 후에 82.9 %로 감소하였고, 4주 후에는 59.3 %로 감소하였으며, MEK 역시 cyclohexanone보다는 양호한 편이었으나 3주 후에 89.2 %, 4주 후에는 85.5 %로 감소되는 경향을 보였다. MBK

의 경우 3주까지는 비교적 안정된 회수율을 보였으나 4주 후에 86.2 %로 급격히 감소하였다. 그 외 acetone, MIBK, MAK 등의 케톤류와 toluene, TCE 등의 비극성 유기용제의 회수율은 90 %이상으로 양호한 결과를 보였다(그림 2).

-20 °C에서 냉동보관된 CSC에 부하된 케톤류는 3주까지는 회수율이 90 %이상으로 비교적 저장안정성이 좋았으나, 4주 후에는 cyclohexanone의 회수율이 86.8 %로 감소하는 경향을 보였다. 그 외 MEK, acetone, MIBK, MBK, MAK와 비극성 중

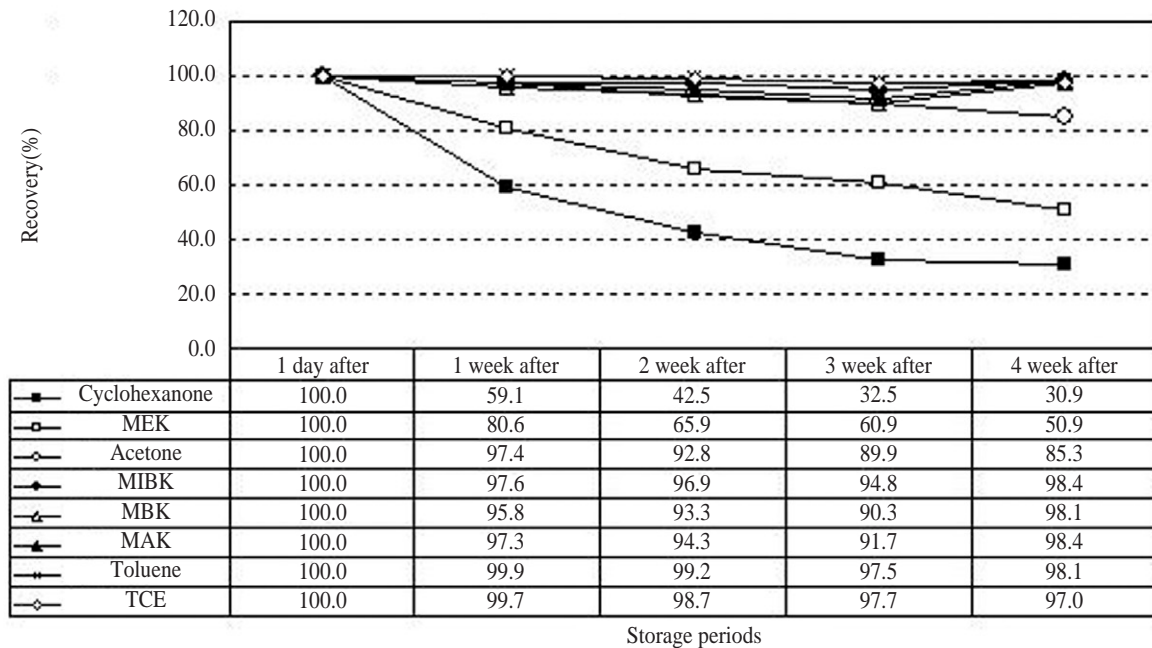


Fig. 1. Storage stability of ketones on coconut shell charcoal in room temperature(20°C).

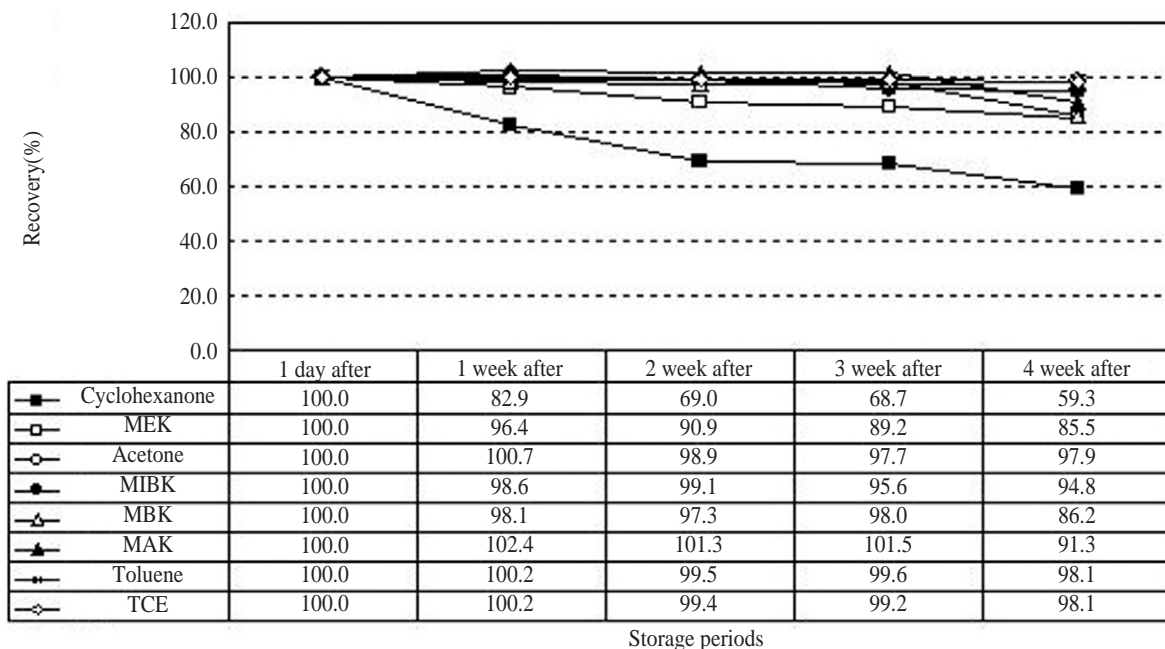


Fig. 2. Storage stability of ketones on coconut shell charcoal in refrigerator(4°C).

toluene, TCE 등은 95 %이상의 우수한 회수율을 보였다(그림 3).

2) CMS 흡착제에 부하된 케톤류의 기간에 따른 저장안정성
 CMS에 부하된 케톤류의 저장안정성은 상온에 방치된 경우, cyclohexanone의 회수율이 1주 후에 80.6%로 감소하였고, 2주, 3주, 4주 후 각각 73.3%, 63.8%, 60.5%로 감소되었다. 다른 케톤류(MEK, acetone, MIBK, MBK, MAK)나 비극성

(toluene, TCE)에서는 90 %이상의 비교적 양호한 회수율을 보였다.

CMS 흡착제를 사용했을 때, 4 °C에 냉장 저장된 케톤류의 저장안정성은 상온에 방치한 시료보다는 향상된 결과를 보였으나, cyclohexanone은 4주 후에 87.1%로 감소하였으며, 나머지 케톤류(MEK, acetone, MIBK, MBK, MAK)와 비극성 (toluene, TCE) 유기용제는 97 %이상의 우수한 회수율을 보였다(그림 5).

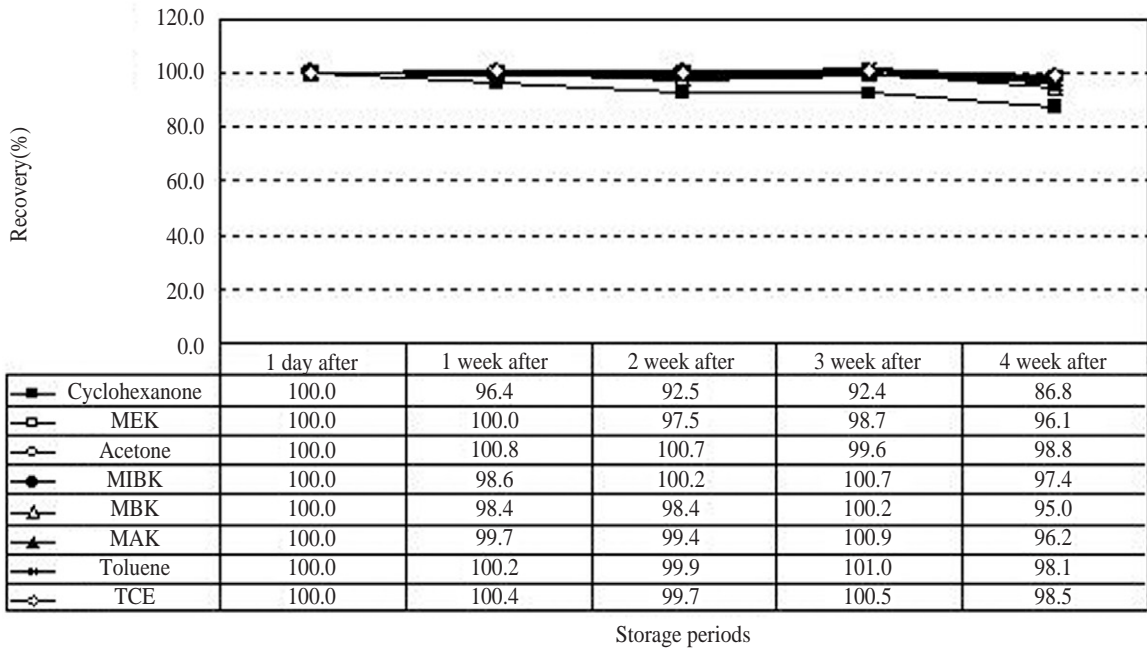


Fig. 3. Storage stability of ketones on coconut shell charcoal in freezer(-20°C).

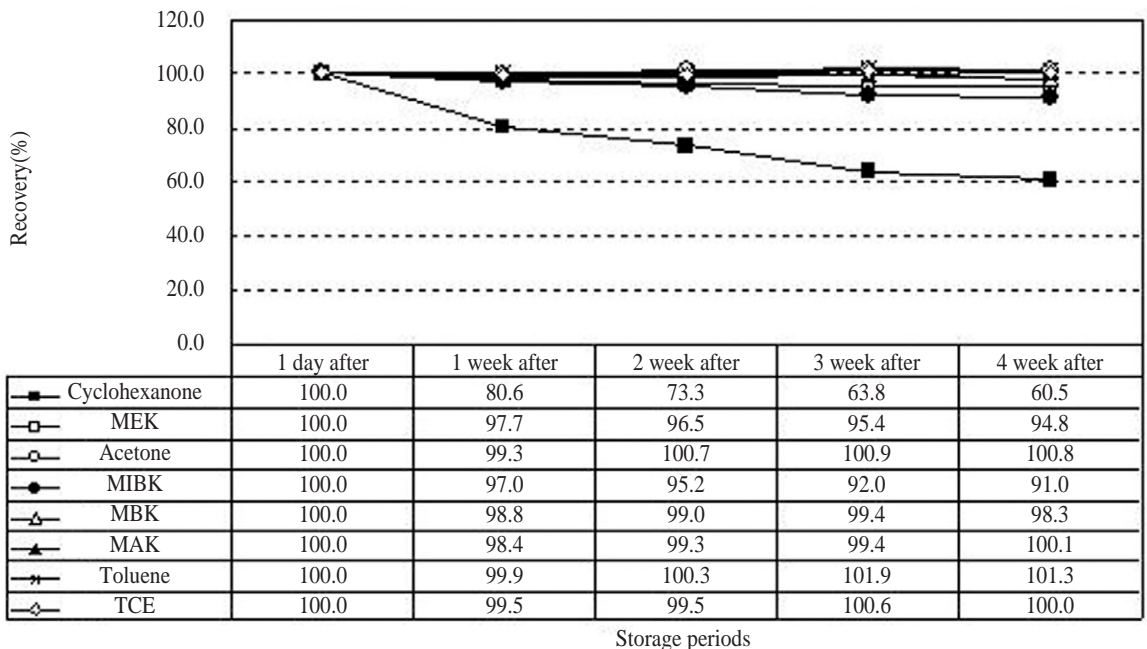


Fig. 4. Storage stability of ketones on carbon molecular sieve in room temperature(20°C).

CMS 흡착제를 이용하여 -20 °C에서 냉동 보관된 케톤류는 4주 후까지 cyclohexanone, MEK, acetone, MIBK, MBK, MAK의 케톤류와 비극성인 toluene과 TCE 모두 97%이상의 우수한 회수율을 보여 저장에 따른 시료손실이 발생되지 않는 것으로 나타났다(그림 6).

앞선 연구에서도 나타났듯이, 케톤류 중 일부 물질은 측정 및 분석과정에서 기존에 사용되어 왔던 CSC 흡착제에 의한 측정 및 CS₂에 의한 탈착에 문제점이 있는 것으로 보고되고

있다. 특히 저장안정성면에서 CSC 흡착제의 경우 cyclohexanone과 MEK의 회수율이 급격히 저하되는 것으로 보고되고 있으며, 이러한 저장과정에서의 손실을 방지하기 위한 흡착제에 대한 연구가 Rudling 등(1986a, 1986b), Levin과 Carleborg(1987), Harper 등(1993), OSHA(2000)에서 이루어졌다. 최근에는 NIOSH(2003)와 Gjlstad 등(2004)도 케톤류의 측정 및 분석에 대해 보고하였다. NIOSH에서는 기존에 케톤류에 대해 권고했던 CSC 흡착제를 이용한 측정과 CS₂에

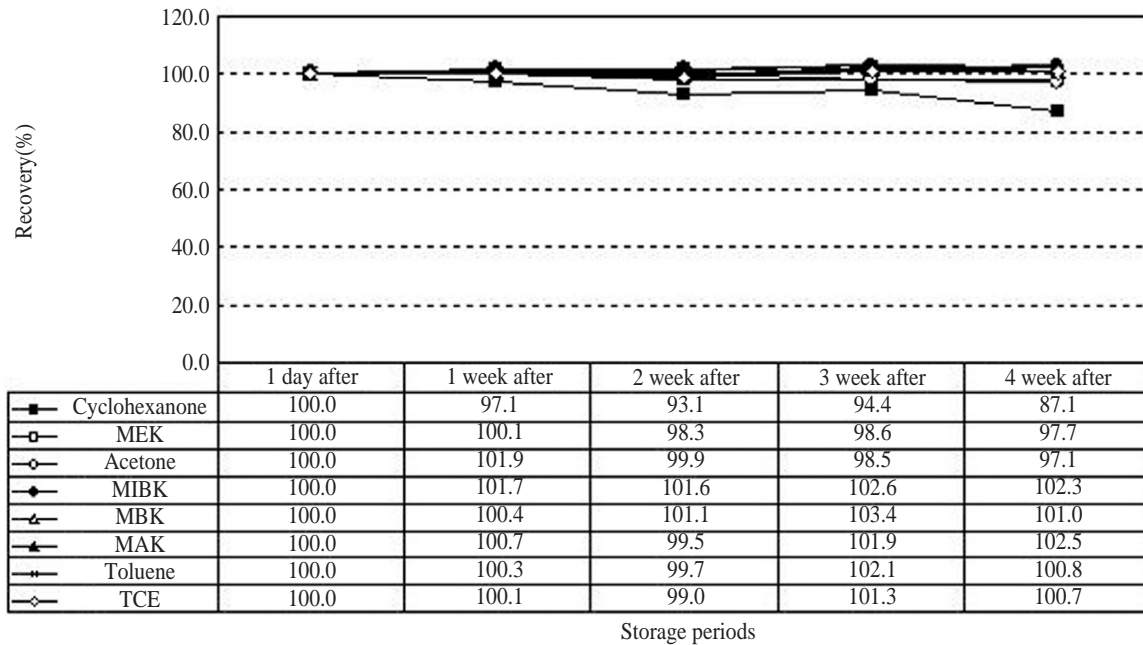


Fig. 5. Storage stability of ketones on carbon molecular sieve in refrigerator(4°C).

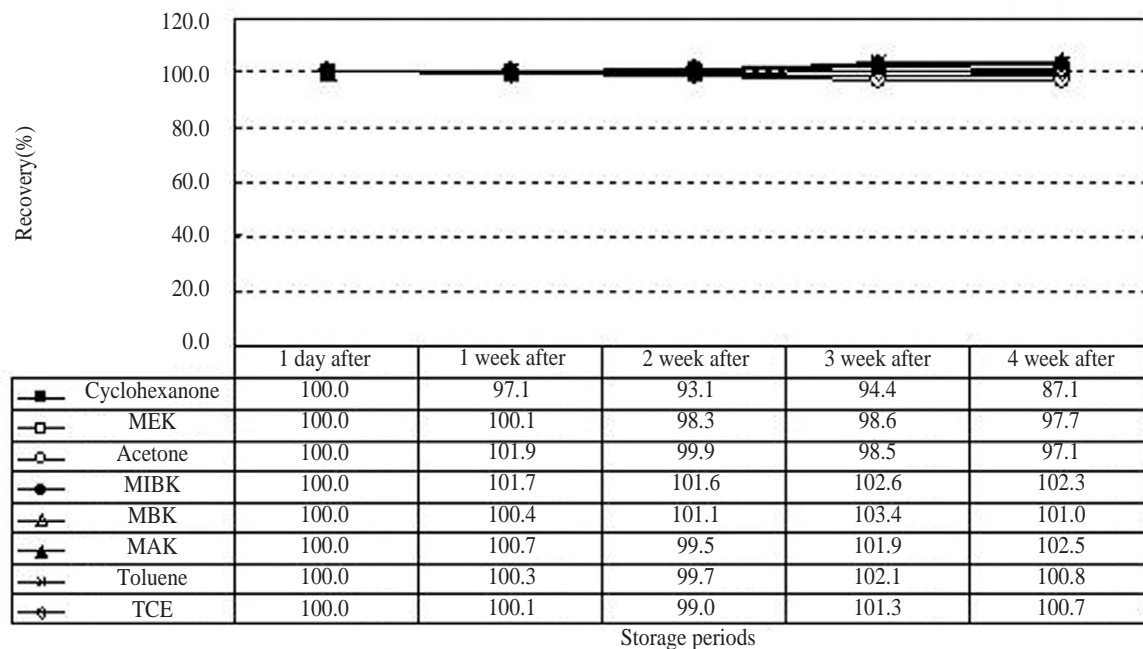


Fig. 6. Storage stability of ketones on carbon molecular sieve in freezer(-20°C).

의한 탈착대신 CMS 흡착제를 이용하여 측정하도록 권고하였다(NMAM #2553, #2555).

Rudling 등(1986a, 1986b)은 CSC에 흡착된 cyclohexanone의 경우 저장기간에 따라 급격한 감소를 보였을 뿐 아니라, 2주 후 측정 한 크로마토그램에서는 미량의 2-hydroxycyclohexanone과 1,2-cyclohexanedione이 검출되었다고 하였다. 본 연구에서 저장기간에 따른 cyclohexanone과 MEK 회수율의 감소는 Rudling 등(1986a, 1986b)의 연구결과를 반영하는 것으로 해석될 수 있다.

지금까지 유기용제에 대한 근로자 노출측정은 일반적으로 CSC관에 포집하여 CS₂로 탈착하는 방법을 사용해왔다. 그러나 비극성 유기용제의 노출을 측정하기 위한 방법으로서는 적합하지만, 극성 유기용제에 대한 측정에는 부적절한 방법임이 과거 연구를 통해 입증되어 왔다. 극성 유기용제 중 알콜류의 경우는 CSC에 포집된 시료를 CS₂에 알콜류(methanol, 2-butanol, amyl alcohol 등)나 DMF와 같은 극성 유기용매를 보조탈착용매로 사용하여 탈착하는 것으로 충분했으나, 케톤류의 경우에는 탈착뿐 아니라 저장과정에서의 시료손실에 대한 문제도 고려해야 하므로 흡착제에 대한 고려도 함께 이루어져야 한다. 이에 본 연구에서는 기존에 사용하고 있던 CSC와 케톤류 포집에 적합하다고 알려진 CMS를 비교하여 적절한 흡착제와 탈착용매를 선정하고자 하였다.

그 결과 케톤류와 비극성 유기용제의 경우 탈착용매는 1% 또는 가 포함된 CS₂를 사용하는 것이 적절한 것으로 나타났으며, 저장안정성을 고려해 볼 때 CSC보다는 CMS 흡착제를 사용하는 것이 적절하나 시료포집 즉시 냉동 보관하여 가능한 1주 이내에 분석한다면 CSC를 사용해도 무방할 것으로 생각되며, 측정 후 장기간 보관이 불가피한 경우에는 시료포집 시 포집매체로 CSC가 아닌 CMS를 사용하는 것이 적합할 것으로 보인다. 이 경우에도 저장방법은 측정 후 즉시 냉동 보관 후 분석하여야 할 것이다.

IV. 결론

기존에 사용하고 있던 CSC와 케톤류 포집에 적합하다고 알려진 CMS를 비교하여 케톤류의 포집 및 분석에 적절한 흡착제와 탈착용매를 선정하고자 하였다.

1. CSC 흡착제를 사용했을 때 가장 좋은 탈착율을 보인 탈착용매는 3% DMF가 포함된 CS₂였다. 각 물질별 탈착율은 cyclohexanone 96.40 %, acetone 94.86 %, MEK 96.96 %, MIBK 103.44 %, MAK 100.17 %, MBK 100.43 %, toluene 97.01 % 그리고 TCE 99.33 %였다.

2. CMS 흡착제를 사용했을 때 가장 좋은 탈착율을 보인 탈착용매는 3% DMF가 포함된 CS₂였다. 각 물질별 탈착율은 cyclohexanone 96.42 %, acetone 98.53 %, MEK 99.67 %, MIBK 105.48 %, MAK 100.13 %, MBK 100.13 %, toluene 95.94 % 그리고 TCE 98.15 %였다.

3. 저장 안정성에 대한 검증결과, CSC 흡착제에서 상온에서는 cyclohexanone과 MEK의 회수율이 현저하게 저하되어 4주 후에는 각각 30.9 %, 50.9 %로 나타났다. 냉장 보관된 시료는 1주 후까지는 케톤류 6종과 비극성 유기용제 2종 모두 80 %이상의 회수율을 보였고, 냉동 보관된 시료는 4주 후까지 80 %이상의 회수율을 유지하였다.

4. CMS 흡착제에서 상온에서 보관된 시료의 회수율은 1주 후에 80.6 %, 4주 후에는 60.5 %로 저하되었다. 4주후 회수율이 냉장 보관된 시료는 85 %이상, 냉동 보관된 시료는 97 %이상으로 안정된 회수율을 유지하였다.

이상의 결과를 종합해 볼 때, 케톤류와 비극성 유기용제의 경우 탈착용매는 1% 또는 3% DMF가 포함된 CS₂를 사용하는 것이 적절한 것으로 나타났으며, 저장안정성을 고려해 볼 때 CSC보다는 CMS 흡착제를 사용하는 것이 적절하나, 시료포집 즉시 냉동 보관하여 가능한 1주 이내에 분석한다면 CSC를 사용해도 무방할 것으로 생각된다. 그러나 측정 후 장기간 보관이 불가피한 경우에는 시료포집 시 포집매체로 CSC가 아닌 CMS를 사용하는 것이 적합할 것으로 보이며, 저장방법은 측정 후 즉시 냉동 보관하여 분석하여야 한다.

REFERENCES

- 김경란, 백남원(1995). 활성탄관에 포집된 극성유기용제의 탈착효율에 관한 연구. 한국산업위생학회 1995; 5(1): 104-118
- 김강운, 노인봉, 김현욱. 활성탄관에 포집된 혼합 유기용제의 보조탈착용매 변화에 따른 탈착률 비교. 한국산업위생학회 1996; 6(2): 209-221
- 손연주, 김현욱. 활성탄관에 포집된 극성 및 비극성 유기용제 분석시 탈착용매 종류에 따른 탈착효율 비교. 한국산업위생학회 1997; 7(1): 3-20
- Elskamp CJ, Schultz GR. An alternate sampling and analytical method for 2-butanone. Am Ind Hyg Assoc J 1983; 44(3): 201-204
- Folke J, Johansen I, Cohr K-H. The recovery of ketones from gas-sampling charcoal tubes. Am Ind Hyg Assoc J 1984; 45(4): 231-235

- Gjlstad M, Bergemalm-Rynell K, Goran L, Thorud S, Molander P. Comparison sampling efficiency and storage stability on different sorbents for determination of solvents in occupational air. *J. Separation Science*. 2004; 27(17-18): 1531-1539
- Harper M, Kimberland ML, Orr RJ, Guild LV. An evaluation of sorbents for sampling ketones in workplace air. *Appl Occup Environ Hyg* 1993; 8(4): 293-304
- Levin JO, Carleborg L. Evaluation of solid sorbents for sampling ketones in work-room air. *Ann Occup Hyg* 1987; 31(1): 31-38
- NIOSH. NIOSH Manual of Analytical Methods, [cited 2005 Mar 14]; Available from: URL: <http://www.cdc.gov/niosh/nmam/>
- OSHA. Index of Sampling and Analytical Methods. [cited 2005 Mar 14]; Available from: URL: http://www.osha.gov/dts/sltc/methods/toc_m.html
- Rudling J. Simple model based on solubility parameters for liquid desorption of organic solvents adsorbed on activated carbon. *J Chromatogr* 1986; 362: 175-185
- Rudling J, Björkholm E. Effect of adsorbed water on solvent desorption of organic vapors collected on activated carbon. *Am Ind Hyg Assoc J* 1986; 47: 615-620
- Rudling J, Björkholm E, Lundmark BO. Storage stability of organic solvents adsorbed on activated carbon. *Ann Occup Hyg* 1986; 30(3): 319-327
- 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