

## 화학물질 노출정보 제공을 위한 GC-MS 분석자동화 프로그램 개발

박승현\* · 박해동 · 장미연 · 노지원 · 조현민  
한국산업안전보건공단 산업안전보건연구원

### Development of a GC-MS Automatic Analysis Program to Provide Information on Exposure to Chemical Substances

Seung-Hyun Park\* · Hae Dong Park · Miyeon Jang · Jiwon Ro · Hyounmin Cho  
*Occupational Safety and Health Research Institute(OSHRI),  
Korea Occupational Safety and Health Agency(KOSHA)*

#### ABSTRACT

**Objective:** The purpose of this study was to contribute to the prevention of occupational diseases through the development of an automatic analysis program for evaluating workers' exposure to hazardous chemical substances.

**Methods:** The authors selected chemical substances that caused occupational disease in Korea and chemical substances that are frequently used in industrial sites as target substances for a GC-MS automatic analysis program. The target substances are organic compounds which can be measured by a passive sampler. The automatic analysis program was studied using various raw data obtained from GC-MS analysis for the target substances.

**Results:** A total of 48 organic compounds that can be measured with a passive sampler were selected as target substances for the GC-MS automatic analysis program. The selected compounds included substances that caused occupational disease, substances related to C1 and D1 in special health examinations, and substances for which work environment measurements have been frequently conducted. The GC-MS automatic analysis program was developed by combining information mainly on retention time and mass spectrum. The GC-MS automatic analysis program is designed to analyze unknown samples by comparing the mass spectrum and retention time of the samples to those of reference materials. To evaluate the stability of the program, samples at about the 30-50% level of OELs were prepared and analyzed with the GC-MS automatic analysis program, resulting in stable results for all 48 organic compounds.

**Conclusion:** An automatic analysis program for a total of 48 organic compounds was developed using a GC-MS system that can analyze organic compounds. Unknown samples that contain the 48 organic compounds can be automatically analyzed by the developed program. It is anticipated that it can contribute to the prevention of occupational diseases through an GC-MS automatic analysis program that can quickly provide workers with information on exposure to chemical substances.

**Key words:** automatic analysis program, chemical substances, exposure, GC-MS, passive sampler


#### I. 서 론


2000년대 중반 우리나라에서는 전자부품공장에서의


n-헥산 중독에 의한 외국인 근로자들의 집단적인 하반신 마비, 트리클로로에틸렌(Trichloroethylene, TCE)에 의한 스티븐스존슨증후군, 인조피혁공장에서의 디메


\*Corresponding author: Seung-Hyun Park, Tel: 052-7030-880, E-mail: sh903park@kosha.or.kr  
400, Jongga-ro, Jung-gu, Ulsan 44429


Received: February 26, 2021, Revised: March 18, 2021, Accepted: March 29, 2021

 Seung-Hyun Park <https://orcid.org/0000-0002-6515-4428>

 Hae Dong Park <https://orcid.org/0000-0002-3497-0369>

 Miyeon Jang <https://orcid.org/0000-0002-3534-3279>

 Jiwon Ro <https://orcid.org/0000-0002-5946-0429>

 Hyounmin Cho <https://orcid.org/0000-0003-4529-9846>

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

틸포름아미드(N,N-Dimethylformamide, DMF)에 의한 독성간염 등과 같은 화학물질 중독 사고가 다수 발생한 바 있다(Park et al., 2018). 그리고 이러한 화학물질 중독 사고는 2009년에 n-헥산, TCE, DMF 등을 포함하여 13종의 유해인자에 대한 허용기준 제도 도입의 배경이 되었다(Ministry of Labor, 2007). 그러나 그 이후에도 TCE, DMF 등에 의한 화학물질 중독은 지속적으로 발생하여 왔고, 2015~2016년에는 핸드폰 부품을 가공하는 금속가공 공장에서 근로자들의 메탄올 중독에 의한 실명 등 시신경 장애가 발생하여 우리 사회를 큰 충격에 휩싸이게 하였다(Park et al., 2016; Lee et al., 2017; Lee et al., 2018).

이러한 화학물질 중독의 원인은 근로자들이 환기가 불충분한 공간에서 고농도의 화학물질에 노출되었기 때문이기도 하지만 근로자들에게 화학물질의 건강영향에 대한 정보를 제대로 제공하지 못했기 때문이기도 하다. 사업주는 근로자들이 쾌적한 작업환경에서 일하도록 해주어야 하고 근로자들이 화학물질의 유해위험성을 제대로 인식할 수 있도록 도와주어야 한다. 작업환경이 비교적 양호한 사업장이라 할지라도 화학물질 취급 방법에 따라 근로자에게 노출되는 농도수준에는 차이가 생길 수 있다. 그리고 8시간 시간가중평균 농도가 노출기준에 비해 낮은 수준의 작업환경이라 할지라도 사업장에 따라서는 원료 투입, 부품 세척 등 단기간에 고농도에 노출될 수 있는 작업이 존재한다. 따라서 근로자가 취급하는 화학물질의 유해위험성 정보를 제대로 인식하도록 하는 것이 필요하다. 산업안전보건법에 의해 사업주가 근로자에게 교육해야 하는 정보는 많다. 그러나 화학물질에 있어서는 물질별 핵심 정보를 정확히 인식시켜 주는 것이 무엇보다 중요하다 할 수 있다.

최근 국내 LCD 사업장에서 발생한 수산화테트라메틸암모늄(Tetramethylammonium hydroxide, TMAH) 급성중독 사고의 경우 근로자들이 TMAH라는 물질에 대한 핵심 정보를 제대로 인식하고 있었다고 생각되지 않는다. TMAH의 유해성을 제대로 인식하고 있었다면 적어도 개인보호 조치는 제대로 이루어졌을 것이다. TMAH의 경우 과거 국내에서 급성중독 사망 사고가 발생한 바 있어서 TMAH를 사용하는 관련 사업장에는 그 유해위험성에 대한 정보가 전달되었을 것이고 사업장에서도 TMAH의 유해성을 충분히 인지하고 있었을 것이다. TMAH는 LCD, 반도체 제조공정에서 많이 사용되는 물질이기 때문이다(Kim et al., 2016; Park et al.,

2019). TMAH라는 물질은 피부에 노출되었을 때 피부 화상 등 피부 손상을 일으킬 수 있고, 피부 손상으로 인해 TMAH 용액이 피부를 통해 신경계통에 영향을 줄 수 있으며, 이에 신경절이 차단되어 호흡부전을 일으켜서 단시간에 급성중독을 일으킬 수 있다(Park et al., 2013). 따라서 TMAH의 경우는 이러한 내용의 핵심 정보가 포함된 유해위험 정보가 근로자에게 전달되어야 하며 이러한 핵심 정보를 인지하고 있었다면 어떠한 상황에서라도 피부노출 등이 일어나지 않도록 대비하였을 것이다. 만약 근로자가 TMAH에 노출된 경우는 즉시 다량의 물로 세척해 주어 심각한 중독 사고를 예방할 수 있도록 하여야 하며 호흡곤란을 일으킬 수 있으므로 의료진에게도 이러한 정보가 신속히 전달되어야 한다.

이렇게 화학물질의 유해위험성에 대해 근로자가 제대로 인식하도록 도와주는 것은 사업주의 작업환경 개선을 위한 노력과 함께 화학물질 중독사고 예방을 위해 필요하다. 사업장에서는 다양한 작업 상황에서 근로자들이 화학물질에 노출될 수 있고 노출 농도 또한 작업 상황에 따라 다르다. 따라서 작업 상황을 고려한 유해위험 정보를 근로자들이 잘 인식하고 있어야 할 것이다. 그러나 일반적인 작업환경측정을 통해서만 근로자가 노출되는 다양한 작업환경 특성을 고려하여 유해위험 정보를 모두 제공하는 데에는 한계가 있을 수 있다. 그래서 고용노동부와 공단에서는 “화학물질 노출정보 알리미” 사업을 새롭게 시작하였다. 동 사업에서는 근로자나 사업장 관리자가 특정 작업 상황에서 노출되는 화학물질의 종류, 농도 수준, 주의사항 등 유해위험 정보를 알고자 하는 경우 수동식 시료채취기를 제공하여 근로자 스스로 측정하도록 한 후 시료를 공단에 보내주면 분석하여 분석결과에 기초하여 유해위험 정보를 신청자에게만 제공한다. 즉 근로자들이 궁금해하는 작업 상황에 대한 화학물질 노출정보를 제공하여 유해 위험한 작업 상황에서 근로자들 스스로 주의를 기울이고 안전하게 작업할 수 있도록 도와주는 사업이라 할 수 있다.

화학물질 노출정보 알리미 사업을 통해 많은 사업장 근로자들에게 화학물질 노출정보를 제공하기 위해서는 자동으로 시료 분석을 할 수 있는 시스템을 구축할 필요가 있다. 현재 동 사업은 유기화합물에 대한 측정이 가능한 수동식 시료채취기를 사용하고 있어 n-헥산, TCE, DMF와 같은 유기화합물로 인해 직업병이 발생한 바 있었던 물질, 작업환경측정이 많이 이루어지고 있는 물질 등을 대상으로 분석자동화 프로그램 개발을 추

진하였다. 본 연구에서 개발한 분석자동화 프로그램을 통해 화학물질 중독 등 근로자들의 직업병 예방에 기여하고자 한다.

## II. 연구방법

근로자들에게 화학물질 노출정보 제공을 위한 분석자동화 프로그램을 개발하기 위해 다음과 같이 분석자동화 대상 화학물질을 선정하였고 이들 물질을 대상으로 가스크로마토그래프-질량분석기(Gas Chromatograph-Mass Spectrometer, GC-MS)를 이용한 분석자동화 프로그램을 개발하였으며 개발된 프로그램의 안정성을 평가하였다.

### 1. 분석자동화 대상 화학물질 선정

화학물질 노출정보 알리미 사업은 수동식 시료채취기를 이용하여 근로자들이 간편하게 시료를 채취하도록 계획되어 있다. 따라서 분석자동화 프로그램의 경우도 산업현장에서 근로자들이 많이 노출되고 있는 유기화합물 가운데 수동식 시료채취기로 측정이 가능한 물질을 대상 화학물질로 선정하여야 한다. 현재 많이 사용되고 있는 수동식 시료채취기를 알아보고 각각의 수동식 시료채취기를 이용하여 측정이 가능한 물질의 종류와 물질별 시료채취율을 검토하였다. 영국 보건안전부(Health and Safety Executive, HSE)에서 제공하고 있는 측정분석방법(Methods for the determination of hazardous substances, MDHS) 중에는 국제적으로 많이 사용되는 수동식 시료채취기 3종에 대해 측정이 가능한 물질의 종류와 물질별 시료채취율을 비교하여 제공하고 있다(HSE, 1997).

분석자동화 대상 화학물질을 선정하기 위해 국내에서 직업병 발생으로 인해 사회적으로 이슈가 되었던 물질이나 특수건강진단에서 직업병 요관찰자 및 유소전자 발생이 많았던 물질을 우선적으로 검토하였고, 이와 함께 작업환경측정이 많이 이루어지고 있는 물질을 살펴 보았다. 이를 위해 관련 문헌 검토를 통해 최근 10여 년간의 직업병 발생으로 사회적으로 이슈가 되었던 유기화합물을 알아보았고(Park et al., 2018), 2015~2016년도에 실시한 특수건강진단에서 유기화합물로 인해 직업병 요관찰자 및 유소전자 발생과 관련 있었던 물질을 검토해 보았다. 그리고 2019년도에 실시한 작업환경측정 결과 가운데 유기화합물에 대한 작업환경측

정 실시현황을 검토하였다.

### 2. GC-MS 분석자동화 프로그램 개발

이번 연구에서 개발하고자 하는 분석자동화 프로그램은 전처리된 시료를 분석기기에 도입한 후 미지성분을 정성·정량하는 과정을 자동화하는 것을 말한다. 즉, 분석자동화 대상 화학물질을 분석할 수 있는 기기분석 조건하에서 시료 분석이 이루어지고, 분석기기로부터 얻어지는 분석 정보를 활용하여 분석 결과를 자동으로 생성할 수 있는 프로그램을 개발하는 것이다. 분석자동화 프로그램 개발을 위해 유기화합물에 대한 정성·정량 분석이 가능한 GC-MS(Agilent 8890 GC/5977B MSD, USA)를 이용하였다. GC-MS를 활용하면 GC 분석에서의 물질별 머무름 시간 정보와 MS 분석에서의 질량스펙트럼 정보를 활용하여 미지 성분에 대한 분석이 가능하다. 따라서 GC와 MS로부터의 분석 정보를 조합하여 자동으로 분석할 수 있는 프로그램을 개발하였다. 자동 분석을 위한 프로그램 전반의 논리 구조에 대한 설계, GC-MS 분석 조건 설정 및 GC-MS 장비 자체의 운영 프로그램의 조정, GC-MS로부터 얻어지는 분석결과 가운데 프로그램에 적용해야 하는 정성, 정량 분석 정보 등 핵심적인 정보는 연구자들이 제공하였으며 이를 활용한 컴퓨터 프로그램 마련을 위해 전문 업체의 도움을 받았다. 그리고 개발된 분석자동화 프로그램의 안정성을 평가하기 위해 물질별로 검출한계를 구하였고, 노출 기준의 30~50% 내외의 농도수준에서 시료를 제조하여 동 프로그램을 이용하여 자동으로 분석하여 안정적으로 분석이 이루어지는지를 평가하였다.

## III. 결 과

### 1. 분석자동화 대상 화학물질 선정

가. 수동식 시료채취기로 측정이 가능한 물질

영국 HSE의 MDHS 88에 의하면 수동식 시료채취기로 측정이 가능한 물질은 3M 3500/3520 제품이 190여 종의 물질에 대한 측정이 가능하고, SKC 575-001 제품은 160여 종의 물질에 대한 측정이 가능하며, Drager ORSA-5 제품은 130여 종의 물질에 대한 측정이 가능하다(HSE, 1997). 제품별 시료채취율(uptake rate or sampling rate)은 3M 3500/3520 제품이 물질별로 20.0~49.3 mL/min이었고, SKC 575-001 제품은 물질별로 8.7~22.4 mL/min이었으며, Drager ORSA-5

제품은 물질별로 3.9~9.6 mL/min이었다. 그런데 이들 수동식 시료채취기로 측정이 가능한 화학물질 리스트에는 메탄올, 포름알데히드, 이소시아네이트 화합물, 일부 아민 화합물과 알코올 화합물 등이 포함되어 있지 않다. 따라서 이들 물질에 대한 측정이 필요한 경우는 별도의 수동식 시료채취기를 사용할 필요가 있다.

나. 직업병 요관찰자 및 유소견자 발생 물질

Table 1은 2015~2016년도에 실시한 특수건강진단에서 직업병 요관찰자(C1)와 유소견자(D1)가 다수 발생한 상위 20가지 유기화합물을 정리해 놓은 것이다 (Park et al., 2018). 다만 일반적인 수동식 시료채취기 (3M 3500 기준)로는 측정이 어려운 메탄올, 포름알데히드, 이소시아네이트 화합물, 방향족아민화합물과 다른 분석물질의 탈착 용매로 사용되는 이황화탄소는 표에서 제외하였다.

직업병 요관찰자(C1)가 많이 발생한 상위 20가지 유기화합물은 아세톤, 아세토니트릴, 벤젠, 2-부톡시에탄

올, 시클로헥사논, 디클로로메탄, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, 2-에톡시에탄올, 2-에톡시에틸아세테이트, n-헥산, 이소프로필알코올, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 퍼클로로에틸렌, 스티렌, 톨루엔, 1,1,1-트리클로로에탄(메틸클로로포름), 트리클로로에틸렌, 크실렌 등이었다. 그리고 이 가운데 직업병 유소견자(D1)가 발생한 유기화합물은 아세톤, 아세토니트릴, 2-부톡시에탄올, 시클로헥사논, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, 이소프로필알코올, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 스티렌, 톨루엔, 트리클로로에틸렌, 크실렌 등이었다. 한편 최근 산업안전보건연구원의 연구에 의하면 2005~2017년도 기간 동안 화학물질 중독으로 국내에서 이슈가 된 바 있었던 유기화합물은 n-헥산, N,N-디메틸포름아미드, 트리클로로에틸렌, 디클로로메탄, 톨루엔, 1,2-디클로로프로판 등이었다(Park et al., 2018). 이들 물질들은 대부분 직업병 요관찰자나 유소견자가 많이 발생한 바 있었던 물질들에 포함되어 있다.

Table 1. Major organic compounds related to C1 and D1 in special health examination

Chemical substances	C1*		D1†	
	2015	2016	2015	2016
Acetone	○	○	○	
Acetonitrile	○	○		○
Benzene	○	○		
2-Butoxyethanol	○	○	○	○
Cyclohexanone	○	○	○	○
Dichloromethane(Methylene chloride)	○	○		
N,N-Dimethylformamide	○	○	○	○
N,N-Dimethylacetamide	○	○	○	○
2-Ethoxyethanol	○	○		
2-Ethoxyethyl acetate	○	○		
n-Hexane	○	○		
Isopropyl alcohol	○	○	○	
Methylethyl ketone(MEK)	○	○	○	
Methylisobutyl ketone(MIBK)	○	○	○	○
Perchloroethylene(Tetrachloroethylene)	○	○		
Styrene	○	○	○	
Toluene	○	○	○	○
1,1,1-Trichloroethane(Methyl chloroform)	○	○		
Trichloroethylene	○	○	○	
Xylene	○	○	○	○

\* C1: a person who needs observation about occupational disease.

† D1: a person suspected of having an occupational disease.

다. 작업환경측정이 많이 이루어지고 있는 물질

2019년도에 국내 사업장에서 작업환경측정이 이루어진 유기화합물은 120여 종이였다. 이 가운데 메탄올, 포름알데히드, 이소시아네이트 화합물, 일부 아민 화합물 및 알코올 화합물 등 20여 종은 일반적인 수동식 시료채취기로는 측정이 어렵거나 해당 화합물 전용의 수동식 시료채취기가 필요한 물질이다. 따라서 이들 물질을 제외하고 작업환경측정이 가장 많이 이루어진 상위 50여 종의 물질을 순차적으로 분석자동화 대상 인자로 고려하여 연구를 진행하였다. 2019년도에 국내에서 작업환경측정이 가장 많이 이루어진 물질은 톨루엔, 이소프로필알코올, 아세톤, 크실렌, 메틸에틸케톤, 에틸벤젠, 초산에틸, 초산부틸, 메틸이소부틸케톤, 2-부톡시에탄올, n-헥산, n-부틸알코올, 시클로헥사논, 스티렌, 이소

부틸알코올, 헵탄, 디클로로메탄, 시클로헥산, 초산메틸, 2-에톡시에틸아세테이트 등이었다. 이들 상위 50개 유기화합물의 경우 작업환경측정 건수가 연간 수천~수만 건 이상인 물질이 대부분이다.

라. 분석자동화 대상물질 우선순위 고려

Table 2는 3M 3500 수동식 시료채취기로 측정이 가능한 물질 가운데 분석자동화 대상으로 선정한 물질을 정리해 놓은 것이다. 2005~2017년의 기간 동안 직업병 발생으로 인해 사회적으로 이슈가 되었던 유기화합물, 2015~2016년 실시된 특수건강진단에서 직업병 요관찰자(C1)나 직업병 유소견자(D1) 발생이 많았던 유기화합물, 2019년 실시된 작업환경측정에서 측정 건수가 많았던 유기화합물 등이 표에 제시되어 있다.

**Table 2.** Chemical substances subject to GC-MS automatic analysis

Chemical substance subject to automatic analysis	Issue due to OD*	D1 <sup>†</sup> frequency	C1 <sup>†</sup> frequency	Measurement frequency
Acetone		M	H	VH
Acetonitrile		L	MH	H
Acrylonitrile			M	MH
Benzene			MH	H
1-Bromopropane			L	M
n-Butyl acetate			-	VH
n-Butyl alcohol(1-Butanol)			M	VH
2-Butoxyethanol(EGBE)		M	H	VH
2-Butoxyethyl acetate(EGBEA)			M	H
Chlorobenzene		L	M	MH
Cyclohexane			M	VH
Cyclohexanone		M	MH	VH
Cyclohexene			L	MH
1,2-Dichloroethane(Ethylene dichloride)			M	MH
1,2-Dichloroethylene			-	MH
Dichloromethane(Methylene chloride)	○		H	VH
1,2-Dichloropropane	○		-	-
Diethyl ether			L	MH
Diisobutyl ketone			L	H
N,N-Dimethylacetamide		M	H	MH
N,N-Dimethylformamide	○	H	VH	H
1,4-Dioxane			M	MH
Epichlorohydrin			M	MH
2-Ethoxyethanol(EGEE)			MH	H
2-Ethoxyethyl acetate(EGEEA)			MH	VH

Table 2. Continued

Chemical substance subject to automatic analysis	Issue due to OD*	D1 <sup>†</sup> frequency	C1 <sup>‡</sup> frequency	Measurement frequency
Ethyl acetate			-	VH
Ethyl acrylate			L	MH
Ethyl benzene			M	VH
n-Heptane			M	VH
n-Hexane	○		MH	VH
Isoamyl alcohol			L	M
Isobutyl acetate			-	H
Isobutyl alcohol			M	VH
Isopropyl alcohol(IPA)		L	H	VH
2-Methoxyethyl acetate(EGMEA)			M	M
Methyl acetate			-	VH
Methyl n-amyl ketone(2-Heptanone)			M	MH
Methylethyl ketone(MEK)		L	H	VH
Methylisobutyl ketone(MIBK)		M	H	VH
Perchloroethylene(Tetrachloroethylene)			MH	MH
Styrene		L	H	VH
Tetrahydrofurane			L	H
Toluene	○	H	VH	VH
1,1,1-Trichloroethane(Methyl chloroform)			MH	MH
Trichloroethylene	○	L	H	H
Vinyl acetate			-	MH
Xylene(ortho/meta & para)		M	VH	VH

\* OD: Occupational disease.

†D1: a person suspected of having an occupational disease.

‡C1: a person who needs observation about occupational disease.

※ L: low, M: medium, H: high, MH: medium-high, VH: very high.

Table 2에서 D1 frequency(빈도)는 2년간 D1 발생 인원수에 따라 분류한 것으로 10명 이상은 높음(high), 2~9명은 보통(medium), 1명은 낮음(low)으로 구분하였다. C1 frequency(빈도)는 2년간 C1 발생 인원수에 따라 분류한 것으로 1,000명 이상은 매우 높음(very high), 200~999명은 높음(high), 50~199명은 다소 높음(medium high), 10~49명은 보통(medium), 1~9명은 낮음(low)으로 구분하였다. 그리고 measurement frequency(작업환경측정 빈도)는 2019년 1년간의 측정 건수에 따라 분류한 것으로 10,000건 이상은 매우 높음(very high), 5,000~10,000건은 높음(high), 1,000건~5,000건은 다소 높음(medium-high), 500~1,000건은 보통(medium)으로 구분하였다.

직업병 발생(2005~2017년)으로 인해 사회적으로 이슈가 되었던 유기화합물이나 특수건강진단(2015~2016년)에서 C1이나 D1 발생이 많았던 유기화합물의 경우는 작업환경측정도 많이 이루어지고 있는 물질들이었다. 따라서 이들 물질들은 우선적으로 분석자동화 대상물질에 포함하였다. 그리고 작업환경측정이 많이 이루어진 유기화합물 순으로 대상 화학물질을 추가하면서 분석자동화를 추진하였고 최종 48종의 물질을 분석자동화 대상물질로 선정하였다. 크실렌의 경우 3가지(ortho, meta, and para) 형태의 이성질체가 존재하나 일반적으로 meta와 para 이성질체가 GC에서 동일한 머무름 시간을 나타낸다. 따라서 크실렌은 ortho 이성질체와 meta & para 이성질체 2가지로 구분하였다.



2. GC-MS 분석자동화 프로그램 개발 결과

가. GC-MS 분석 자동화 개요

GC-MS는 혼합물질을 개개의 단일 물질로 분리해 주는 GC 부분과 단일 물질 각각에 대한 질량분석이 이루어지는 MS 부분으로 크게 구분된다. GC 분석을 통해 물질별 머무름 시간(retention time)을 확인할 수 있는데 이것은 같은 분석 조건 하에서는 물질별 고유의 지문이라 할 수 있는 부분이다. 따라서 GC 분석만으로도 어느 정도는 혼합물질 중에서 단일 성분의 정성이 가능하다. 그러나 산업현장에서는 매우 다양한 물질을 사용하고 있으므로 머무름 시간이 유사하거나 거의 일치하는 물질들이 존재할 수 있다. 따라서 미지시료에서 특정 성분을 정성하기 위해서는 GC 분석결과만으로는 한계가 있고 이를 보완하기 위한 분석기기가 GC-MS이다. MS 부분에서는 GC 분석을 통해 각각의 단일 성분으로 분리된 피크들에 대한 질량분석이 이루어지고 이를 통해 질량스펙트럼을 얻을 수 있다. 그리고 이 질량스펙트

럼을 GC-MS 운영프로그램에 내장된 표준물질의 질량스펙트럼 DB와 비교하여 추정되는 물질들의 표준 질량스펙트럼과 시료의 질량스펙트럼과의 일치 정도를 확인할 수 있다. 따라서 GC 분석에서의 물질별 머무름 시간 정보와 MS 분석에서의 표준물질 질량스펙트럼과의 일치 수준에 대한 정보를 활용하면 미지성분에 대해 신뢰성 있는 분석이 가능하다. 따라서 GC와 MS로부터의 분석 정보를 자동으로 조합하여 분석할 수 있는 프로그램을 마련한다면 GC-MS 분석의 자동화를 할 수 있다.

나. 분석자동화 프로그램을 이용한 정성 및 정량 분석 절차

Figure 1은 개발한 분석자동화 프로그램의 정성·정량분석 로직이다. 미지시료를 GC-MS로 분석한 다음 질량스펙트럼 DB와의 비교분석한 결과가 톨루엔, 벤젠과 같은 특정 물질일 확률이 일정 수준(70% 등) 이상이고, GC에서의 머무름 시간이 해당 표준물질의 머무름 시간과 일정범위 이내( $\pm 0.3$  min 등)이며, 분석물질이

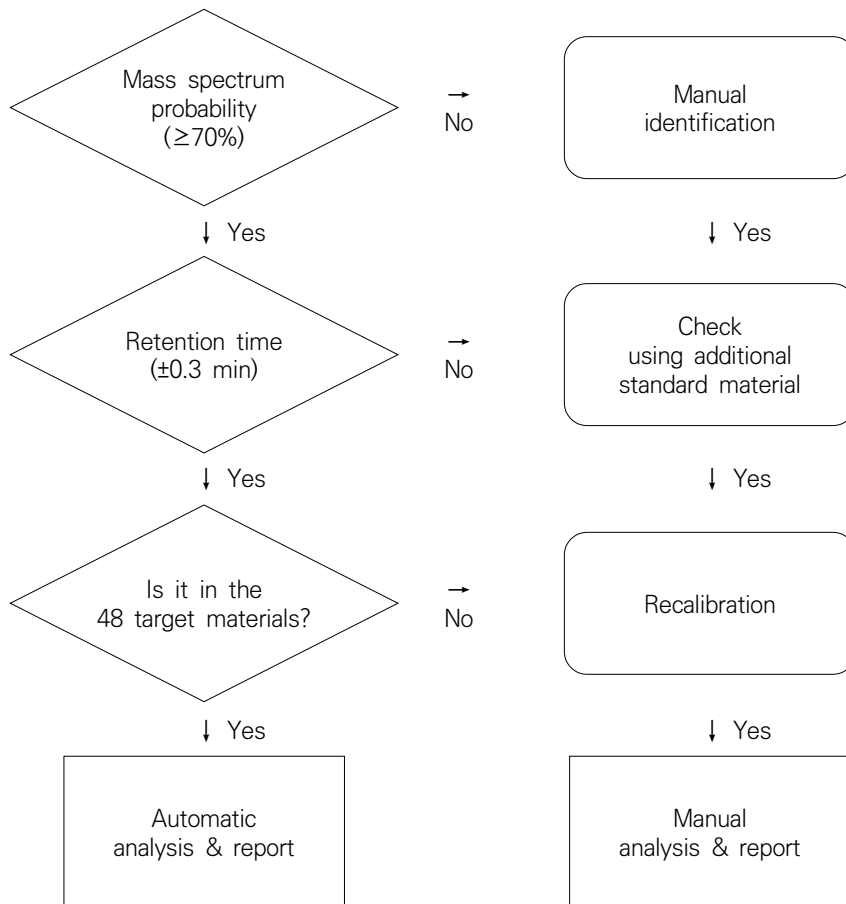


Figure 1. Logic of automatic GC-MS analysis program

자동화 대상 48개의 표준물질에 해당하는 경우는 미리 준비된 검량선을 이용하여 자동으로 농도를 계산한다. 만약 자동으로 시료 분석결과를 생성할 조건에 맞지 않을 경우에는 각 단계별로 별도의 정성·정량 절차를 걸쳐야 한다. 현재 구축된 48개 화학물질에 대한 자동분석 프로그램을 사용할 경우 2019년도에 작업환경측정이 이루어진 유기화합물의 80% 이상을 분석할 수 있는 수준이다. 나머지 20% 정도에 해당하는 물질은 수동식 시료채취기를 사용하여 분석하기 쉽지 않은 물질이다. 따라서 국내 산업현장에서 사용되는 물질 가운데 3M 3500 제품과 같은 일반적인 수동식 시료채취기로 측정이 가능한 대부분의 물질이 이번에 개발된 분석자동화 프로그램을 통해 분석이 가능할 것으로 판단된다.

다. 분석자동화 프로그램 안정성 평가결과

Table 3에는 분석자동화 대상 화학물질 48종에 대한 노출기준, 검출한계, 분석자동화 프로그램의 안정성 평가결과를 제시하였다. 크실렌의 경우는 meta와 para 이성질체가 GC에서 동일한 머무름 시간을 나타내므로 표에서는 para 이성질체를 기준으로 실험한 결과만을 제시하였다.

표에서 검출한계 수준(Level of LOD)이란 각 물질별로 검출 가능한 농도수준을 노출기준과 비교하여 비율을 표시한 것이다. 아세트니트릴을 예로써 설명하면 제조사의 시료채취유량(48.2 mL/min)으로 6시간 채취한 것을 기준으로 노출기준인 20 ppm의 1.56% 수준까지 분석이 가능하다는 의미이다. 분석자동화 시스템 안정

**Table 3.** Stability of automatic GC-MS analysis program

Chemical substance	CAS No.	TWA* (ppm)	Level <sup>†</sup> of LOD <sup>†</sup>	Stability	
				Level <sup>†</sup> of Concentration	Response ratio (mean ± SD)
Acetone	67-64-1	500	0.10	34.3	1.13 ± 0.02
Acetonitrile	75-05-8	20	1.56	33.3	0.99 ± 0.03
Acrylonitrile	107-13-1	2	8.21	43.7	0.97 ± 0.02
Benzene	71-43-2	0.5	10.00	53.3	0.97 ± 0.02
1-Bromopropane	106-94-5	25	0.55	46.7	0.96 ± 0.01
n-Butyl acetate	123-86-4	150	0.11	37.7	1.08 ± 0.01
n-Butyl alcohol(1-Butanol)	71-36-3	20	0.63	26.8	0.87 ± 0.01
2-Butoxyethanol(EGBE)	111-76-2	20	0.40	34.1	0.86 ± 0.01
2-Butoxyethyl acetate(EGBEA)	112-07-2	20	0.48	40.6	1.03 ± 0.02
Chlorobenzene	108-90-7	10	0.40	33.8	0.97 ± 0.01
Cyclohexane	110-82-7	200	0.10	33.6	1.11 ± 0.01
Cyclohexanone	108-94-1	25	0.39	33.7	0.95 ± 0.01
Cyclohexene	110-83-8	300	0.10	34.3	1.09 ± 0.01
1,2-Dichloroethane(Ethylene dichloride)	107-06-2	10	1.50	32.1	0.93 ± 0.02
1,2-Dichloroethylene	540-59-0	200	0.09	31.6	1.10 ± 0.02
Dichloromethane(Methylene chloride)	75-09-2	50	0.41	34.5	1.01 ± 0.01
1,2-Dichloropropane	78-87-5	10	0.80	33.7	0.94 ± 0.02
Diethyl ether	60-29-7	400	0.10	32.8	1.10 ± 0.01
Diisobutyl ketone	108-83-8	25	0.38	32.6	1.00 ± 0.01
N,N-Dimethylacetamide	127-19-5	10	2.65	28.2	0.96 ± 0.02
N,N-Dimethylformamide	68-12-2	10	5.77	30.7	0.93 ± 0.03
1,4-Dioxane	123-91-1	20	0.67	28.5	0.94 ± 0.02
Epichlorohydrin	106-89-8	0.5	27.22	72.5	1.05 ± 0.01
2-Ethoxyethanol(EGEE)	110-80-5	5	5.00	26.6	1.15 ± 0.02
2-Ethoxyethyl acetate(EGEEA)	111-15-9	5	1.09	46.4	0.87 ± 0.01



Table 3. Continued

Chemical substance	CAS No.	TWA* (ppm)	Level <sup>†</sup> of LOD <sup>†</sup>	Stability	
				Level <sup>†</sup> of Concentration	Response ratio (mean ± SD)
Ethyl acetate	141-78-6	400	0.09	32.3	1.09 ± 0.01
Ethyl acrylate	140-88-5	5	2.25	48.0	0.89 ± 0.02
Ethyl benzene	100-41-4	100	0.12	40.4	1.08 ± 0.01
n-Heptane	142-82-5	400	0.12	39.7	1.16 ± 0.01
n-Hexane	110-54-3	50	0.47	40.2	1.05 ± 0.02
Isoamyl alcohol	123-51-3	100	0.17	28.8	0.89 ± 0.01
Isobutyl acetate	110-19-0	150	0.11	37.9	1.10 ± 0.01
Isobutyl alcohol	78-83-1	50	0.24	40.4	0.89 ± 0.01
Isopropyl alcohol	67-63-0	200	0.11	39.0	0.95 ± 0.02
2-Methoxyethyl acetate(EGMEA)	110-49-6	5	2.31	49.3	0.86 ± 0.03
Methyl acetate	79-20-9	200	0.08	28.5	0.99 ± 0.01
Methyl n-amyl ketone(2-Heptanone)	110-43-0	50	0.10	33.8	1.02 ± 0.01
Methylethyl ketone(MEK)	78-93-3	200	0.11	36.2	1.09 ± 0.01
Methylisobutyl ketone(MIBK)	108-10-1	50	0.37	31.3	1.01 ± 0.01
Perchloroethylene(Tetrachloroethylene)	127-18-4	25	0.41	34.9	1.03 ± 0.01
Styrene	100-42-5	20	0.15	25.3	0.98 ± 0.01
Tetrahydrofurane	109-99-9	50	0.32	27.6	0.96 ± 0.01
Toluene	108-88-3	50	0.41	35.3	1.13 ± 0.01
1,1,1-Trichloroethane(Methyl chloroform)	71-55-6	350	0.12	40.1	1.07 ± 0.01
Trichloroethylene	79-01-6	10	0.35	30.0	0.89 ± 0.01
Vinyl acetate	108-05-4	10	1.20	50.9	0.90 ± 0.01
p-Xylene	106-42-3	100	0.12	40.4	1.12 ± 0.02
o-Xylene	95-47-6	100	0.09	30.3	1.15 ± 0.02

\* TWA: time weighted average, <sup>†</sup>LOD: limit of detection.

<sup>†</sup>Level means percent rate to the TWA concentration of each chemical substance.

성은 물질별로 노출기준의 30~50% 내외의 농도수준에서 시료를 제조하여 3회 반복 분석하여 이론값 대비 기기 반응값의 비를 계산하여 평가하였다. 평가결과 48종 물질 모두 이론값 ± 16% 이내의 기기 반응값을 나타내었다. 이번 평가결과는 48종의 화학물질을 개발된 프로그램을 이용하여 자동으로 분석한 결과이다. 따라서 근로자가 여러 종류의 유기화합물에 동시에 노출된다고 하더라도 동 분석자동화 프로그램을 이용하여 안정적으로 분석이 가능할 것으로 판단된다.

사업장에서는 상기의 48종의 화합물 이외에 다양한 화학물질을 사용하고 있다. 그래서 48종 이외의 물질에 노출되는 경우가 있을 수 있고 일부 물질의 경우는 48종의 물질과 GC에서의 머무름 시간이 유사한 경우가

존재할 수 있다. 먼저 시료 중에 48종 이외의 미지 물질이 존재하는 경우는 Figure 1의 로직에 따라 MS에서의 질량스펙트럼 정보를 이용하여 물질을 정성할 수 있고 농도수준은 표준물질을 추가하여 분석이 가능하다. 물론 동 분석자동화 프로그램은 48종 이외의 물질은 일괄적으로 톨루엔과 같은 특정 물질의 기기 반응값을 기준으로 상대적인 농도를 분석하도록 설정하여 분석할 수도 있다. 다음으로 미지 물질이 48종의 물질과 머무름 시간이 겹치는 경우가 있을 수 있는데 이러한 경우도 Figure 1의 로직에 따라 MS에서의 정보를 기준으로 미지 물질의 성분을 파악하여 표준물질을 추가하여 분석이 가능하다. 다만 분석이 어려울 수 있는 경우는 GC에서의 머무름 시간이 일치하는 두 개의 물질

이 동시에 존재하는 경우이다. 이러한 경우는 두 물질의 질량스펙트럼이 겹치므로 MS에서의 정성도가 낮아지게 된다. 따라서 분석자는 MS 질량스펙트럼 정보를 이용하여 두 개의 피크가 존재함을 알 수 있어 정성 오류를 범하지 않을 수 있다. 다만 이러한 경우는 분석자가 해당 물질을 별도로 분리하여 정량할 필요성이 있는지 여부 등을 판단하여 분석해야 할 필요가 있다.

#### IV. 고찰 및 결론

우리나라에서는 n-헥산, N,N-디메틸포름아미드, 트리클로로에틸렌, 디클로로메탄, 톨루엔, 1,2-디클로로프로판 등의 화학물질에 의한 중독성 질환이 지속적으로 발생하고 있다(Park et al., 2018). 이러한 화학물질 중독의 원인은 근로자들이 환기가 불충분한 공간에서 고농도의 화학물질에 노출되었기 때문이기도 하지만 근로자들에게 화학물질의 건강영향에 대한 정보를 제대로 제공하지 못했기 때문이기도 하다. 사업장에서는 다양한 작업 상황에서 근로자들이 화학물질에 노출될 수 있고 노출농도 또한 작업 상황에 따라 다르다. 따라서 작업 상황을 고려한 유해위험 정보를 근로자들이 잘 인식하고 있어야 할 것이다.

그러나 일반적인 작업환경측정을 통해서만 근로자가 노출되는 다양한 작업환경 특성을 고려하여 유해위험 정보를 모두 제공하는 데에는 한계가 있을 수 있다. 그래서 고용노동부와 공단에서는 “화학물질 노출정보 알리미” 사업을 새롭게 시작하였다. 동 사업은 근로자들이 궁금해하는 작업 상황에 대한 화학물질 노출정보를 제공하여 유해 위험한 작업 상황에서 근로자들 스스로 주의를 기울이고 안전하게 작업할 수 있도록 도와주기 위해 계획되었다. 화학물질 노출정보 알리미 사업을 통해 많은 사업장 근로자들에게 화학물질 노출정보를 제공하기 위해서는 자동으로 시료 분석을 할 수 있는 시스템을 구축할 필요가 있다. 본 연구에서는 수동식 시료채취기로 측정이 가능한 물질 가운데 일선 현장에서 많이 사용하고 있거나 건강영향이 있었던 물질들을 중심으로 분석자동화 프로그램을 개발하였다.

##### 1. 분석자동화 대상 화학물질 선정

수동식 시료채취기로 측정이 가능한 유기화합물은 제조사에 따라서 3M 제품(190여 종), SKC 제품(160여 종), Drager 제품(130여 종)의 순으로 많았고, 제품별

시료채취율은 3M 제품(20.0~49.3 mL/min), SKC 제품(8.7~22.4 mL/min), Drager 제품(3.9~9.6 mL/min) 순으로 높았다(HSE, 1997). 따라서 측정 가능한 물질수와 시료채취율 측면을 고려하여 3M 제품을 기준으로 분석자동화 대상물질을 선정하였다.

분석자동화 대상물질 선정은 국내에서 화학물질로 인해 직업병이 발생한 바 있는 물질, 특수건강진단에서 직업병 요관찰자(C1) 및 유소견자(D1)가 많이 발생한 물질, 작업환경측정이 많이 이루어지고 있는 물질 등을 중심으로 선정하였다. 2005~2017년도 기간 동안 화학물질 중독으로 이슈가 된 바 있었던 유기화합물은 n-헥산, N,N-디메틸포름아미드, 트리클로로에틸렌, 디클로로메탄, 톨루엔, 1,2-디클로로프로판 등이었다(Park et al., 2018). 그리고 2015~2016년도에 실시한 특수건강진단에서 직업병 요관찰자(C1)와 유소견자(D1)가 많이 발생한 유기화합물은 톨루엔, N,N-디메틸포름아미드, 크실렌, N,N-디메틸아세트아미드, 메틸이소부틸케톤, 2-부톡시에탄올, 아세톤, 메틸에틸케톤, 스티렌, 트리클로로에틸렌 등이었다. 또한 2019년도에 국내에서 작업환경 측정이 가장 많이 이루어진 물질은 톨루엔, 이소프로필알코올, 아세톤, 크실렌, 메틸에틸케톤, 에틸벤젠, 초산에틸, 초산부틸, 메틸이소부틸케톤, 2-부톡시에탄올, n-헥산 등이었다.

직업병 발생으로 인해 사회적으로 이슈가 되었던 물질이거나 특수건강진단에서 직업병 요관찰자(C1)나 유소견자(D1)가 많았던 물질들은 분석자동화 대상물질로 우선 선정하였다. 이후 작업환경측정이 많이 이루어진 유기화합물 순서대로 대상 화학물질을 추가하면서 분석자동화를 추진하였고 최종 48종의 물질을 분석자동화 대상물질로 선정하였다.

##### 2. GC-MS 분석자동화 프로그램 개발

본 연구에서는 유기화합물의 정성·정량 분석이 가능한 GC-MS를 이용하여 분석자동화 프로그램을 개발하였다. GC-MS를 활용하면 GC 분석에서의 물질별 머무름 시간 정보와 MS 분석에서의 질량스펙트럼 정보를 활용하여 미지성분에 대한 분석이 가능하다. 따라서 GC와 MS로부터의 분석 정보를 조합하여 자동으로 분석할 수 있는 프로그램을 개발하였다. 연구를 통해 개발한 분석자동화 프로그램은 정성·정량분석 논리구조에 따라 미지시료를 자동으로 분석한다. 미지시료를 GC-MS로 분석한 다음 질량스펙트럼 DB와의 비교분석한 결과

가 톨루엔, 벤젠과 같은 특정 물질일 확률이 일정 수준 (70% 등) 이상이고, GC에서의 머무름 시간이 해당 표준물질의 머무름 시간과 일정범위 이내( $\pm 0.3$  min 등)이며, 분석물질이 자동화 대상 48개의 물질에 해당하는 경우는 미리 준비된 검량선을 이용하여 자동으로 농도를 계산한다. 만약 시료 중에 48개 이외의 물질이 포함되어 있어 분석 프로그램에서 자동으로 시료 분석결과를 생성할 조건에 맞지 않을 경우에는 각 단계별로 별도의 정성·정량 절차를 통해 분석할 수 있다. 현재 구축된 자동분석 프로그램은 2019년도에 작업환경측정이 이루어진 유기화합물의 80% 이상을 분석할 수 있는 수준이다. 분석자동화 프로그램 안정성 평가를 위해 물질별로 노출기준의 30~50% 내외의 농도수준에서 시료를 제조하여 48종의 화합물질을 모두 동시에 자동으로 분석한 다음 이론값 대비 기기 반응값의 비를 계산하였다. 평가결과 48종 물질 모두 이론값  $\pm 16\%$  이내의 기기 반응값을 나타내었다. 따라서 근로자가 여러 종류의 유기화합물에 동시에 노출된다고 하더라도 동 자동 분석 프로그램을 이용하여 안정적으로 분석이 가능할 것으로 판단된다.

### 3. 개발된 프로그램의 장단점 및 보완 필요사항

이번 연구를 통해 개발한 GC-MS 분석자동화 프로그램을 이용하면 사업장에서 많이 사용하고 있거나 직업병 발생 가능성이 있는 유기화합물을 취급하는 근로자의 화학물질 노출농도 평가를 위한 시료 분석 절차를 많이 단축할 수 있다. 특히 동 프로그램은 미지시료를 분석하기 위해 필요한 GC-MS 분석의 핵심 정보를 효과적으로 활용하여 정성·정량분석 논리구조에 따라 분석결과를 생성하고 있어 수동으로 미지시료를 분석하는 과정에서의 오류를 최소화할 수 있다. 따라서 분석자동화 대상 48종의 화학물질에 대해서는 가능한 많은 근로자들에게 신뢰성 있는 화학물질 노출정보를 제공해 줄 수 있을 것이다. 다만 사업장에서는 관리대상 유해인자 이외의 물질을 이용하여 제품 개발 등이 이루어지는 경우가 있으므로 향후 이러한 경우를 대비하여 시스템을 지속적으로 업데이트해 나아갈 필요가 있다. 그리고 재현성 있게 분석결과를 생성하기 위해 정도관리를 실시하여 시스템을 상시 안정한 상태로 유지할 필요도 있다. 본 GC-MS 분석자동화 프로그램은 근로자가 일하는 모든 작업 상황과 노출되는 모든 성분에 대해 정밀한 수준으로 노출농도를 평가하는 데에는 제한점이 있다. 따

라서 사업장 전반에 대한 근로자들의 유해인자 노출농도 평가는 관련 규정에 따라 지정측정기관을 통해 실시할 필요가 있다.

결론적으로 본 연구에서는 GC-MS를 이용하여 시료를 분석하고 표준물질의 머무름 시간, 검량선, 질량스펙트럼 DB를 활용하여 시료 중에 존재하는 미지의 성분에 대한 정성·정량을 자동으로 수행할 수 있는 프로그램을 개발하였다. 이번에 개발한 분석자동화 프로그램을 통해 근로자들이 궁금해하는 유해 위험한 작업 상황에 대한 화학물질 노출농도 평가 결과를 신속하게 제공할 수 있어 직업병 예방에 기여할 수 있을 것이다.

## 감사의 글

GC-MS 분석자동화 프로그램 개발에 도움을 주신 박근준 대표님께 감사드립니다.

## References

- 3M. Technical data bulletin: Organic vapor monitor sampling and analysis guide(1028). 3M Center, Occupational Health and Environmental Safety Division. St. Paul, MN 55144-1000
- Health and Safety Executive(HSE). Methods for the determination of hazardous substances: 88 volatile organic compounds in air(Laboratory method using diffusive samplers, solvent desorption and gas chromatography). HSE, 1997
- Kim KW, Chung EK, Park SH, et al. Characteristics of worker's exposure to hazardous agents in LCD manufacturing processes. Occupational Safety & Health Research Institute(OSHRI) 2016-770, 2016
- Lee GT, Lee SY, Park HY, Kang TS. Why did non-oral occupational methanol poisoning occur in South Korea in the 21st century? J Korean Soc Occup Environ Hyg 2017;27(3):149-162. DOI: 10.15269/JKSOEH.2017.27.3.149
- Lee JH, Park DU, Ha KC. Exposure characteristics of chemical hazards in metalworking operations using an employee exposure assessment database. J Korean Soc Occup Environ Hyg 2018;28(2): 230-239. DOI: 10.15269/JKSOEH.2018.28.2.230
- Ministry of Labor. Press release: Introduction of permissible exposure limit system. Ministry of Labor, 2007
- Park JS, Kim YH, Kim SG, et al. What caused acute

methanol poisoning and what is the countermeasure?  
J Korean Soc Occup Environ Hyg 2016;26(4):  
389-395. DOI: 10.15269/JKSOEH.2016.26.4.389

Park SH, Park HD, Ro JW. Establishment of automation  
system for the analysis of chemical substances  
collected in passive samplers for preventing of acute  
poisoning by chemical substances. Occupational  
Safety and Health Research Institute(OSHRI)  
2018-893, 2018

Park SH, Park HD, Ro JW. Types & characteristics of  
chemical substances used in the LCD panel  
manufacturing process. J Korean Soc Occup Environ

Hyg 2019;29(3):310-321. DOI: 10.15269/JKSOEH.  
2019.29.3.310

Park SH, Park JS, You KH, Shin HC, Kim HO.  
Tetramethylammonium hydroxide poisoning during  
a pallet cleaning demonstration. J Occup Health  
2013;55:120-124. DOI: 10.1539/joh.12-0143-cs

#### <저자정보>

박승현(실장), 박해동(연구위원), 장미연(연구위원),  
노지원(연구위원), 조현민(연구위원)