

초록

Determination of Carbon Disulfide at the Workplace by Sampling on Charcoal Tubes - Problems and Solutions

저자 : AUTHORS Th.Göen, J.Müller, J.Angerer, H.Drexler

출처 : AIHA Journal 63 : 659~663 (2002) September/October

우리나라에서 이황화탄소(Carbon disulfide, CS₂)는 원진레이온 사건 이후 그 사용이나 독성에 대해서는 많은 연구를 통해 널리 알려졌다. 그러나 국내 일부에서 아직도 사용되고 있고, 중국으로 수출된 원진레이온 기계로 인해 CS₂ 중독관련 문제는 중국에서 발생할 것으로 사료된다. 본 연구에서는 CS₂의 포집 및 분석에서 기존 능동 포집 방식과 앞으로 많이 사용될 것으로 보이는 수동식 시료채취에 관한 결과를 비교 연구하였다.

CS₂는 유기용제의 일종으로 고독성 때문에 주로 인건사 생산업에서만 많은 양이 사용되어지고 있으며, 1990년에 생산된 양은 약 900킬로톤으로 추정된다. 고독성의 CS₂에 폭로되면 특히 심·혈관계와 신경조직에 영향을 미치며, 이를 주제로 많은 임상연구가 이루어졌지만 노출에 관한 정확한 정보가 많지 않고, 측정 방법이 자세히 기록되지 않은 경우가 많아 실제 노출을 낮게 추정할 수 있는 가능성이 지적되었다. 여러 연구에서 작업장에서 지역시료로 포집할 경우, 작업자 개인의 노출은 작업장내 농도가 불균일하게 존재하고 농도 변화가 심하기 때문에 대표성이 없는 결과를 얻을 수 있다고 지적하였다. 개인 노출 평가에서는 수동식포집 방법이 능동식포집 방법보다 선호되는데 이는 기자제도 별로 필요 없고, 크기가 작으며, 착용에 불편함이 없기 때문이다. 황성탄은 비표면적이 크고 흡착성이 좋기 때문에 CS₂ 포집에 가장 흔히 사용되는 재질이다.

이 연구의 목적은 CS₂의 측정에 사용되는 여러 방법간 타당성을 검토하는 것이며 주된 관심은 개인시료 포집에서 수동식 방법의 신뢰성을 확인하는 것이다. 이 연구에서 지역시료측정 방법에는 황성탄관(Dräger Inc., Lübeck, Germany, Type B)과 펌프를 사용하였다. 개인시료 포집에는 코코넛 껍질로 된 황성탄 층을 가진 확산포집기(Dräger Inc., Type ORSA)와 황성탄관(Dräger Inc., Type NIOSH)과 펌프를 사용하였다. 흡착된 CS₂는 포집관 제조사에서 권장하는 절차에 따라 톨루엔으로 추출하였고, 분석은 ECD검출기가 장착된 Capillary GC(60m DBI, 내경 0.32mm, 막두께 0.25m)를 이용하

었다.

타당성 검토는 검출한계(LOQ), 그룹내 및 그룹간 정밀도, 회수율 등을 비교하였다. 그룹내 정밀도는 6개 시료에 대한 상대표준편차로 계산하였고, 그룹간 정밀도는 50개 ORSA 튜브가 장착된 지지대 2개를 5cm 간격에 직각으로 비교적 동일한 농도를 가진 현장 내에 설치하여 3개월간에 걸쳐 상대표준편차를 비교하였다. 회수율은 포집관에 3가지 다른 시료 부하 방법(가스희석방법, 확산방법, 직접 스파이킹 방법)을 비교하였다. 탈착은 톨루엔으로 ORSA와 NIOSH 활성탄관에는 10ml, ORSA와 Type B에는 20ml를 주입하고 시소형 셰이커로 30분간 흔들어 탈착하였다.

현장 시료 포집은 49명의 근로자를 대상으로 비스코스 생산 공장에서 ORSA와 활성탄관(Type NIOSH)을 동시에 부착하여 4~6 시간 동안 포집하였다. 포집후 ORSA와 활성탄관 흡착층을 각각 10ml의 톨루엔으로 탈착시킨 후, GC로 분석하였다.

본 연구 결과, 이 분석방법의 정확도와 정량한계를 제시하고 있다. 개인시료 포집에서 정량한계는 약 0.2ppm, 지역시료 포집은 약 0.01ppm이었다. 정량한계로는 현행 TLV 10ppm의 1/50정도까지 측정이 가능함을 보였다. 그룹내 정밀도는 5%~8% 정도 이었고, 3개월 동안 ORSA 포집기를 사용한 그룹간 정밀도는 9%~12% 정도였으며, 이 결과는 매우 높은 것으로 판단되었다. 저장 안정성에서는 시료의 안정성이 높아 실제 시료의 이동, 저장에서 안정적이었다. 회수율을 비교한 결과, Type B형은 82%, NIOSH형 활성탄관은 85%, 수동식 포집기로 20ml 톨루엔을 사용한 경우는 55%이었다. 3가지 시료 부하방법을 사용하고 포집관 제조사에서 권장한 10ml 톨루엔을 사용하여 탈착한 결과는 40~50%로 평균 45% 탈착율을 보였다. 실제 결과에 대한 정확성을 감안할 때 회수율에 대한 주의가 필요한 것으로 판단되었다. 특히 확산으로 시료를 부하시킬 때 회수율이 매우 낮았는데 이는 확산 스파이킹 과정에서 장시간이 걸리므로 포집층에 단일층 흡착이 발생되었을 가능성이 높았고 이 단일층은 탈착이 잘 되지 않기 때문으로 보았다. 다른 시료 부하과정에서는 고농도에 단기간으로 되고 다단층을 형성하며, 이 다단층은 상대적으로 탈착이 잘 되기 때문으로 보았다. 또 ORSA 포집기의 탈착이 제작사의 주장과는 달리 매우 좋지 않은데, 이는 흡착제는 다른 포집기와 비교해 4배나 많은데 탈착 용매량은 동일한 것이 기여했을 것으로 보인다. 탈착 효율을 탈착 용매량과 활성탄 흡착제의 양과의 비와 비교해 도표로 나타내면 곡선이 되는데 탈착용매/활성탄 비가 높으면 탈착율도 높고 낮으면 탈착율도 낮은 것에서 나타난다.

능동과 수동식 포집방법에 대한 현장시료 결과를 비교해 보면 두 방법간에는 매우 높은 일치도를 보인다. 이것은 결과 산출에 탈착율을 감안하였기 때문이며, ORSA 방법과 관련하여 계통오차가 컸지만 탈착율을 적용하여 성공적으로 보정되었기 때문이다. 이 점은 달리 말하면 ORSA 방법을 적용할 때 제작사의 말만 믿고 탈착율을 적용

하지 않으면 오차가 매우 클 것이라는 점을 시사한다.

이 연구에서는 계통적 오차로서 탈착 과정에서의 낮은 효율을 찾아내었으며, 탈착 효율을 적용하므로써 보정할 수 있음을 제시하고 있다. 이 연구는 또 여러 연구에서 발표된 CS₂에 대한 농도가 저추정되었을 것이라는 전문가들의 견해를 뒷받침하고 있다. 분석 관점에서 본다면 낮은 탈착율을 가진 방법은 에러율이 높기 때문에 문제가 있다고 본다. 산업위생분야에서는 분석방법에서 최소한 75% 이상의 회수율이 필요하다. 따라서 ORSA 수동식포집기를 사용하려면 탈착 과정을 개선하여야 하며, 탈착 용매를 변경하거나 개선하여야 할 것이다. **참고문헌**

목록

Cassinelli, M.E., Hull, R.D., Crable, J.V. and Teass, A.W., "Diffusive Sampling: An Alternative to Workplace Air Monitoring," A. Berlin, R.H. Brown and K.J. Saunders (Royal Society of Chemistry, London) (eds.), NIOSH Protocol for the Evaluation of Passive Monitors, 1987, pp 190-202

Guild, L.V., Myrnel, K.H., Myers, G. and Dietrich, D.F., "Bi-Level Passive Monitor Validation: A Reliable Way of Assuring Sampling Accuracy for a Larger Number of Related Chemical Hazards" Appl. Occup. Environ. Hyg., Vol 7, No. 5, May 1992, pp. 310-317. Copies available from SKC.

Batterman S, Metts T, Kalliokoski P, Barnett E. Low-flow active and passive sampling of VOCs using thermal desorption tubes: theory and application at an offset printing facility. J Environ Monit 2002;4:361-370.

Threshold Limit Values for Chemical Substances and Physical Agents and Biological Exposure Indices for 1993-94, 42-45, ACGIH, Cincinnati, OH (1993).

Comparison of the Charcoal Tube and a Passive Organic Vapour Dosimeter as Sample Collection Devices for the Measurement of Exposure to Components of Gasoline Vapour By James T. Purdham, Andrea M. Sass-Kortsak, and Paul R. Bozek : British Occupational Hygiene Society Journal, Vol. 38, No. 5, pp. 721-740, 1994

Woebkenberg, M. L.,: Toluene (passive) NIOSH Method 4000, NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM) Fourth Edition, Aug. 15, 1994.

Trace Air System, Technical Reference Guide, Gilian Environmental, Corp. (1993).

Cassitto, M. G., Camerino, D., Imbriani, M., Contardi, T., Maserà, L., Gilioli, R.: Carbon disulfide and the central nervous system: a 15-year neurobehavioral surveillance of an exposed population. *Environ. Res.* 63, 252-263 (1993).

Chrostek Maj, J., Czacotko, B., Czacotko, B.: The evaluation of the health state of the workers occupationally exposed to low concentration of carbon disulphide (CS₂). Part one: General medical examination and laboratory tests. *Przegl. Lek.* 52, 249-251 (1995).

Chu, C. C., Huang, C. C., Chen, R. S., Shih, T. S.: Polyneuropathy induced by carbon disulphide in viscose rayon workers. *Occup. Environ. Med.* 52, 404-407 (1995).

Drexler, H., Goen, T., Angerer, J., Abou el ela, S., Lehnert, G., Goen, T.: Carbon disulphide. I. External and internal exposure to carbon disulphide of workers in the viscose industry. *Int. Arch. Occup. Environ. Health* 65, 359-365 (1994).


Kitamura, S., Ferrari, F., Vides, G., Moreira Filho, D. C.: Biological monitoring of workers occupationally exposed to carbon disulphide in

a rayon plant in Brazil: validity of 2-thiothiazolidine-4-carboxylic acid (TTCA) in urine samples taken in different times, during and after the real exposure period. *Int. Arch. Occup. Environ. Health* 65 : S, 177-179 (1993).

Krstev, S., Perunicic, B., Farkic, B.: Environmental and biological monitoring in carbon disulfide exposure assessment. *Med. Lav.* 84, 473-481 (1993).

Kuo, H.W., Lai, J. S., Lin, M., Su, E. S.: Effects of exposure to carbon disulfide (CS₂) on electrocardiographic features of ischemic heart disease among viscose rayon factory workers. *Int. Arch. Occup. Environ. Health* 70, 61-66 (1997).

Liss, G. M., Finkelstein, M. M.: Mortality among workers exposed to carbon disulfide. *Arch. Environ. Health* 51, 193-200 (1996).

Vanhorne, M., De Rouck, A., De Bacquer, D.: Epidemiological study of eye irritation by hydrogen sulphide and or carbon disulphide exposure in viscose rayon workers. *Ann. Occup. Hyg.* 39, 307-315 (1995). 

〈제공 : 편집위원 김현욱〉