

활성탄관을 사용하여 포집한 작업환경 공기중 아크릴아마이드의 분석법

양정선 · 이미영 · 박인정 · 감성규

한국산업안전공단 산업보건연구원 직업병진단연구센터
(1997. 10. 27 접수)

Simple Analytical Method for Acrylamide in the Workplace Air Adsorbed by Charcoal Tube

J.S. Yang, M.Y. Lee, I.J. Park and S.-K. Kang

Korea Industrial Safety Corporation (KISCO), Industrial Health Research Institute,
Inchon 403-711, Korea

(Received October 27, 1997)

요 약: 아크릴아마이드를 생산하는 공장에서, 근로자가 노출될 가능성이 있는 아크릴아마이드의 양을 평가하기 위하여, 작업환경 시료의 포집과 이에 대한 탈착, 분석조건을 검토하였다. 작업 환경 중 시료 채취를 위한 흡착제로서 활성탄관을 사용하고, 이를 아세톤으로 추출하였을 때 87%의 탈착효율을 나타내었다. 불꽃이온화 검출기가 부착된 가스크로마토그래피로 분석한 경우 검출한계는 0.814 mg/L 였고, 이를 40 L의 작업환경 공기중 농도로 환산하면 0.0203 mg/m³이다. 따라서 산업보건 관련 실험실에 일반화 되어있는 불꽃이온화 검출기(Flame Ionization Detector, FID)를 사용하여도, 아크릴아마이드 허용농도 0.3 mg/m³(OSHA, PEL) 내외의 시료를 적절한 감도로 분석이 가능하다. 그러므로 기존의 분석방법으로 알려진 질소, 인 검출기(Nitrogen Phosphorous Detector, NPD)를 사용하지 않아도 아크릴아마이드를 신속하고 경제적으로 분석할 수 있을 것으로 생각된다.

Abstract: For the ambient monitoring of acrylamide, the adequate condition of sampling and analysis was checked. The adequate adsorbents and desorption solvents were tested. The combination of charcoal tube as a adsorbent and acetone as a desorption solvent showed 87% desorption efficiency. Flame ionization detector was used to detect acrylamide. The detection limit was 0.814 mg acrylamide in 1 L acetone. It is the equivalent concentration of 0.0203 mg acrylamide in 1 m³ air if the volume of air collected was 40 L. The permissible exposure level (PEL) of acrylamide in the workplace air recommended by Occupational Safety and Health Administration (OSHA, USA) is 0.3 mg acrylamide in 1 m³ air. So, it is very simple and economic analytical method for acrylamide to be set in the industrial hygiene laboratories.

Key words: Acrylamide, Ambient monitoring, Occupational exposure

1. 서 론

아크릴아마이드는 실험실에서 electrophoresis용 polyacrylamide gel(PAGE)을 만드는데 많이 사용되고 있으며, 각종 화학분야에서 중합체의 원료로서 사용된다. 단량체로서 인체에 폭로시 중추 및 말초신경질환

을 일으킬 수 있으며 발암성 물질로 알려져 있다.^{1,2} 1997년 우리나라의 아크릴아마이드를 생산하고 있는 사업장에서 생산공정 중 작업자가 이 물질의 폭로에 기인한 직업병에 걸렸다는 의심이 제기되었다. 그러나 이 공장에 대한 정기적인 작업환경측정 결과에서는 작업환경 중 아크릴아마이드가 검출된 사례가 없

었다. 따라서 산업보건연구원에서는 작업 공정중 일 어날 가능성이 있는 아크릴아마이드의 노출 실태를 정확히 파악하기 위하여 조사를 하였다.³ 본 연구는 위 조사의 일환으로 아크릴아마이드의 측정 및 분석 조건을 검토하여 작업환경 공기중 아크릴아마이드의 시료채취 및 분석을 위한 최적 조건을 결정하고자 시도하였다.

2. 실험방법

2.1. 시약 및 기기

아크릴아마이드의 흡착 및 탈착 조건을 검토하기 위해 흡착제로서 활성탄관(20/40 mesh, 50/100 mg, SKC, U.S.A) 및 실리카겔(20/40 mesh, 75/150 mg, SKC, U.S.A)을 사용하여 비교하였으며, 탈착용매로는 아세톤, 메탄올 및 이황화탄소(크로마토그래피용, Aldrich, U.S.A.)를 사용하였다. 작업환경 시료 채취를 위해 개인용 시료포집기(Gilian, low flow sampler, model LFS 113D, U.S.A.)를 사용하였고, Gilibrator(Gilian, U.S.A.)로 유량을 보정하였다.

가스크로마토그래피는 7673A autosampler injector가 부착된 GC5890 (Hewlett-Packard, U.S.A.)을 사용하였으며 Hydrogen generator 9100(Packard, U.S.A.)을 이용하여 수소를 발생시켜 불꽃이온화검출기(Flame Ionization Detector, FID)로 시료를 분석하였다. 시료의 분리를 위해서 Innowax 컬럼(30 m × 0.32 mm ID × 0.3 μm film thickness, Hewlett-Packard, U.S.A.)을 사용하고 고순도 헬륨을 이동상으로 하였다.

2.2. 회수율 검토

아크릴아마이드 1200, 2400, 7300, 14600 ppm의 표준 용액을 가스크로마토그래피 시료 주입용 주사기에 5 μl씩 취하여 활성탄관 및 실리카겔관에 주입한 후 하룻밤 서늘한 곳에 보관하였다. 활성탄관 및 실리카겔관에서 내용물을 꺼내어 가스크로마토그래피용 바이알에 옮긴 후 각각 아세톤, 메탄올, 이황화탄소 1 ml씩을 가하고 즉시 마개를 닫아 밀봉하였다. 이를 진탕기에서 1시간 추출한 용액을 가스크로마토그래피용 검액으로 하여 회수율을 검토하였다. 아크릴아마이드 표준용액을 10, 100, 1000 ppm의 농도로 제조하여 검량선을 작성하였다.

활성탄관 및 실리카겔관에 대하여 아세톤, 메탄올 및 이황화탄소의 세가지 탈착용매를 사용했을 때의 회수율을 검토하여 비교하였다.

2.3. 작업환경측정

문제가 발생한 아크릴아마이드를 생산하고 있는 작업장에서 해당 생산공정에서 일하는 2인 1조의 3교대 작업자 전원에 대하여 작업환경측정을 실시하였다. 개인용 시료는, 시료채취 전후에 공기유량을 보정한 개인용 저유량 공기포집펌프에, 흡착제로서 활성탄 튜브를 연결하여, 0.2 LPM 내외의 유속으로 전 작업 시간동안 측정하였다.

2.4. 시료운반 및 전처리

작업 환경 시료를 포집한 후 튜브의 양 끝을 잘 막아 아이스박스에 넣어 차광, 냉장상태로 운반하였다. 활성탄관에서 마감재로 처리된 유리섬유와 시료를 흡착한 활성탄을 앞층, 뒷층으로 나누어 각각 가스크로마토그래피용 바이알에 옮긴 후, 아세톤 1 mL를 가하고 즉시 마개를 닫아 밀봉하였다. 탈착시 흡착제의 마감재인 유리섬유도 포함시켜야 시료의 손실을 막을 수 있다. 이를 진탕기에서 1시간 추출한 용액을 가스 크로마토그래피용 검액으로 하였다.

2.5. 가스크로마토그래피 조건

가스크로마토그래피용 컬럼은 가스크로마토그래피 분석 조건에서 아크릴아마이드의 고정상에서의 흡착을 막기위해 불활성 컬럼인 Innowax 컬럼(30 m × 0.32 mm ID × 0.3 μm film thickness, Hewlett-Packard, U.S.A.)을 사용하였다. 컬럼온도는 시작온도 70도에서 3분, 분당 20도씩 승온시켜 최종 온도를 200도로 프로그래밍하여 사용하였다. 이 조건에서 아크릴아마이드는 약 7.7분경에 용출되었다. 시료주입부의 온도는 200도, 검출기의 온도는 250도로 하였으며, 검출기는 일반적인 FID를 사용하였다. 고순도 헬륨을 이동상으로 사용하였으며 컬럼유속 1 ml/min, 시료주입비(split ratio)는 50:1로 하였다.

3. 실험결과

3.1. 탈착효율 및 재현성

아크릴아마이드는 전자가 풍부한 친핵성 구조를 가

Table 1. Desorption efficiency for each adsorbent and solvent

Adsorbent	Desorption solvent	Desorption efficiency (%)			
		6 mg/L	12 mg/L	37 mg/L	73 mg/L
Charcoal	Acetone	84.9	85.0	86.5	91.6
	Methanol	0.0	8.9	12.6	18.4
	CS ₂	-	-	0.0	6.0
Silica gel	Acetone	-	-	83.4	81.2
	Methanol	-	-	74.3	76.9
	CS ₂	-	-	0.0	0.0

지고 있으므로 쉽게 부가되는 성질을 가지고 있다. 또한 활성탄, 유리섬유나 실리카겔 등에 잘 흡착된다. 따라서 아크릴아마이드의 탈착시, 시료 손실이 일어나지 않도록 주의 해야 하며 적절한 탈착 용매 선정과 탈착 효율의 검정이 필요하다. 각 흡착제와 탈착 용매에 따른 탈착 효율 시험 결과는 제시된 Table 1과 같다.

위의 표에서 활성탄으로 포집하여 아세톤으로 탈착한 경우의 탈착 효율이 가장 높았으므로, 사업장의 작업환경측정은 활성탄으로 포집한 시료를 아세톤으로

추출하여 가스크로마토그래피용 시료로 하였다.

탈착 및 분석의 재현성을 검사하기 위해, 최종 탈착시 농도가 6에서 73 mg/L 사이가 되도록 각 농도당 3개씩의 아크릴아마이드를 흡착시킨 활성탄을 준비하였다. 농도별로 3개씩의 튜브를 탈착하여, 총 12개 바이알에 대해 무작위순으로, 한 바이알당 3회씩 가스 크로마토그래피를 측정하여 탈착 및 분석의 재현성 실험을 한 결과는 아래의 Table 2와 Table 3과 같다. 탈착의 재현성은 6에서 73 mg/L 사이의 농도에서 CV%

Table 2. Repeatability of desorption for each adsorbent and solvent. (Represented as variation coefficient % of 3 replicate for the desorption test per each concentration level)

Adsorbent	Desorption solvent	Repeatability (CV, %)			
		6 mg/L	12 mg/L	37 mg/L	73 mg/L
Charcoal	Acetone	1.0	2.5	0.7	2.5
	Methanol	-	19.2	8.0	4.2
	Acetone	-	-	3.9	2.9
Silica gel	Methanol	-	-	3.1	4.5

Table 3. Repeatability of gas chromatographic run (Represented as variation coefficient % of 3 injections per each vial for two or three tubes)

Adsorbent	Desorption solvent	Tube no.	Repeatability (CV, %)			
			6 mg/L	12 mg/L	37 mg/L	73 mg/L
Charcoal	Acetone	1	6.6	5.4	3.1	3.1
		2	11.6	2.5	43.	3.2
		3	6.7	1.5	-	-
		mean	8.3	3.1	3.7	3.2
	Methanol	1	-	17.7	13.8	11.8
		2	-	28.5	8.2	11.7
		3	-	18.2	-	-
		mean	-	19.2	11.0	11.8
		mean	-	-	-	-
Silica gel	Acetone	1	-	-	3.1	3.1
		2	-	-	4.3	3.2
		mean	-	-	3.7	3.2
	Methanol	1	-	-	9.4	2.6
		2	-	-	8.9	2.6
		mean	-	-	9.2	2.6
		mean	-	-	-	-

(variation coefficient, 표준편차×100/평균)는 0.7-2.5%로 양호하였다. 제시된 가스크로마토그래프 조건에서의 분석의 재현성은 6 mg/L의 경우 평균 8.3%, 12에서 73 mg/L사이에서는 3.1-3.7%로 양호하였다.

3.2. 검출한계

검출한계(limit of detection)는 공시료 신호값(blank signal, background signal)과 통계적으로 유의하게 다른 신호값(signal)을 나타낼 수 있는 최소의 농도를 말한다. "통계적으로 유의하게"가 어느 정도인가 하는데는 여러 의견이 있으나, 여기서는 가장 널리 쓰이는 대로 공시료 신호값과의 차이가 공시료 신호값 표준편차의 3배인 경우로 하였다.⁴ 즉,

$$y - y_B = 3s_B$$

(여기서 y: 공시료 신호값과 통계적으로 유의하게 다른 신호값,
y_B: 공시료 신호값,
s_B: 공시료 신호값의 표준편차)

따라서 신호값이 3s_B+y_B일 때의 물질의 농도가 검출한계가 된다.

s_B와 y_B는 최소자승법에 의한 검량선으로부터 구해진다. 최소자승법의 기본 가정은 플롯의 각 점의 y축 방향 변이가 정규분포하며, 그 표준편차 추정치는 s_{y/x}로 일정하다는 것이다. 따라서, 시간을 많이 들여가면서 공시료를 여러번 하여 s_B 값을 따로 구하기보다는 s_{y/x}를 s_B 값으로 이용하는 것이 편리하다. s_{y/x}는 다음과 같이 구해진다.

LINEAR CORRELATION, y=bx+a (Conc.=x, Signal=y)
 y=25.8*x + 5.349 Avg(x) = 377.5 (mg/L)
 (x=0.0387*y - 0.2073) Avg(y) = 9746
 n = 4
 n-2 = 2
 S y/x = 7.0036 (SD)
 S b = 0.00813
 S a = 4.39725
 LOD(y)=3*S y/x + 5.349 = 26.35996 (3SD+ y_B)
 LOD(x) = 0.81428 (mg/L)

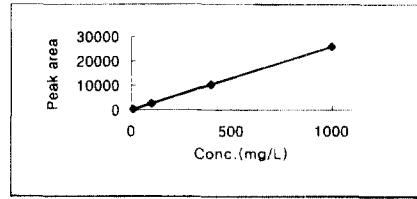


Fig. 1. Calculation of the detection limit for acrylamide analysis.

$$s_{y/x} = \left\{ \frac{\sum_1 (y_i - \hat{y}_i)^2}{n - 2} \right\}^{\frac{1}{2}}$$

(여기서 $\hat{y}_i = bx_i + a$)

y_B는 공시료의 신호값이므로 최소자승법에서 구해진 y절편 값을 대입하면 된다.

Fig. 1에 아크릴아마이드 10에서 1000 mg/L의 범위의 검량선으로부터 검출한계 산출식을 제시했다. 신호값이 3s_B+y_B일 때의 아크릴아마이드의 농도는 0.814 mg/L in acetone으로, 공기포집량을 최소 20 L로 가정했을 때, 공기 중 검출한계 농도는 0.0163.mg/m³였다.

3.3. 사업장 시료에의 적용 결과

미국산업안전보건청(OSHA, Occupational Safety

Table 4. The result of ambient monitoring for a factory (acrylamide TLV-TWA: 0.03 mg/m³)

Sampling	Sample no	Conc. (mg/L Acetone)	Vol. of air (L)	Conc. (mg/m ³ air)
Worker A	1	0	24	0
Worker B	2	0	23	0
Area 1	3	0	51	0
Worker C	4	0	20	0
Worker D-1	5	0	25	0
Worker D-2	6	3.2	46	0.07
Area 2	7	381.7	50	7.6
Worker E-1	8	4.3	27	0.15
Worker E-2	9	3.5	14	0.25
Worker F-1	10	4.6	27	0.17
Worker F-2	11	5.7	13	0.44
Area 3	12	804.5	69	11.65

and Health Administration)에서 권고하는 작업환경 중 아크릴아마이드의 허용농도(OSHA PEL, Permissible exposure level)은 0.3 mg/m^3 이다.

미국산업위생전문가협회(ACGIH)에서는 아크릴아마이드를 발암성 물질로 규정하고 작업환경중 아크릴아마이드의 허용농도(TLV-TWA)를 0.03 mg/m^3 으로 권고하고 있다.⁵ 0.2 L/min 의 유속으로 4시간 포집하였을 때 총 공기유량은 48 L이며, 포집한 공기중 아크릴아마이드가 TLV-TWA의 허용한계만큼 들어있다고 가정하면, $0.00144 \text{ mg}/48 \text{ L}$ 이며 이를 1 cc 아세톤으로 탈착시 농도는 1.44 mg/L 이다. 따라서 위의 분석 조건에서 FID로 충분한 감도로 작업환경 시료중 아크릴아마이드를 분석할 수 있다.

Table 4는 실제 위의 분석 조건에서 아크릴아마이드 공장의 작업환경을 측정된 예이다.

4. 고 찰

일반적으로 산업보건 분야에서 공정 분석법으로 참조하고 있는 문헌은, 미국 국립산업안전보건연구소(NIOSH, National Institute for Occupational Safety and Health)에서 발행하는 NIOSH Manual of Analytical Methods나 미국 노동부 산업안전보건청(OSHA, Occupational Safety and Health Administration)의 OSHA Analytical Methods Manual이다. 그중 아크릴아마이드의 분석방법이 언급되어있는 자료는 OSHA Analytical Methods Manual(1979, Acrylamide 79-06-1)이다.⁶ OSHA AMM에서는 실리카겔이 연결된 13 mm 유리섬유 필터를 사용하여 포집하였으며, Chromosorb WAW에 10% carbowax 20 M를 코팅한 충전컬럼을 사용하여 가스크로마토그래피로 분석하였다. 또한 OSHA AMM에서는 가스크로마토그래피용 검출기로 질소, 인이 함유된 물질에 선택성이 있는 NPD(nitrogen/phosphorus detector)를 사용하였다.

본 실험에서는 흡착제로서 활성탄과 실리카겔에 대하여 몇가지 종류의 탈착용매를 사용하여 탈착효율을 비교하였다. 그 결과 OSHA에서 권고한 실리카겔로 포집하여 메탄올로 탈착한 경우보다 활성탄으로 포집하여 아세톤으로 탈착한 경우가 탈착효율, 재현성 면에서 더 우수한 것으로 나타났다. 아크릴아마이드는 전자가 풍부한 친핵성 구조를 가지고 있으며 쉽게 흡착되는 성질을 가지고 있다. 따라서 흡착제의 탈착효

율을 체크하는 것이 중요하며 시료채취시 흡착제의 마감재로 사용한 유리섬유도 함께 탈착하여야 시료의 손실을 막을 수 있다.

탈착용매로 탈착된 아크릴아마이드는 가스크로마토그래피로 분석하게 되는데, OSHA의 AMM에서는 가스크로마토그래피용 검출기로서 질소, 인 검출기(Nitrogen, phosphorous detector, NPD)를 권고하고 있다. 감도면에서 화합물의 종류와 가스크로마토그래프의 조건에 따라 다르지만, NPD가 FID에 비하여 질소화합물에 대하여 2-3배의 감도 향상을 보인다. NPD가 유리하게 사용될 수 있는 경우는 분석 대상 시료의 조성이 복잡하고 많은 방해물질들이 있어서 크로마토그래프에서 완전한 분리조건을 잡기에 어려움이 있는 경우, 질소화합물만 선택적으로 잡아내는 NPD가 출력 크로마토그래피를 단순화해서 보여주므로 분리정량에 유리하다. 그러나 우리나라 산업보건 관련 실험실에서는 NPD를 보유하고 있지 않고 대부분 FID를 보유하고 있어 이 분석법을 이용할 수 없는 실정이다.

한편, 작업환경 중 아크릴아마이드의 분석은 1) 공존하는 간섭성분이 많지 않아 크로마토그래피 조건에서 시료의 분리 분석에 무리가 없으며, 2) 공기포집량 등을 조절함으로써, FID로 검출 가능한 농도로 시료 제조가 가능하다. 이에 저자등은 FID를 활용하여 아크릴아마이드를 분석할 수 있는 방법을 모색해보았다.

가스크로마토그래피에서의 검출한계는 1) 주입 시료의 농도, 주입량, 캐필러리 컬럼의 경우 시료주입비(split ratio) 등 시료 주입에서 조절할 수 있는 부분과 2) 검출기의 검출력등에 좌우된다. 내경 0.32 mm 캐필러리 컬럼의 경우 시료주입량을 늘이기 위해서 시료주입비를 지나치게 높이면 잔류효과가 생기므로 적절한 시료주입비는 1/30-50 정도이다. 본 조사에서는 시료주입비를 1/50으로 하였으며 주입량은 $1 \mu\text{L}$ 였다. 이때 FID의 감도는 아세톤 용액으로서 0.814 mg/L 였으며 시료포집량을 40 L로 가정했을 때 공기중 검출한계 농도는 0.0203 mg/m^3 가 된다. 따라서 이 분석법을 이용하면 NPD를 갖추지 않더라도 FID로 작업환경 시료중 아크릴아마이드를 분석할 수 있다.

5. 결 론

OSHA AMM에서 추천하는 GC/NPD는 질소, 인을

함유하고 있는 화합물에 대하여 선택적으로 높은 감도로 검출하므로, 특히 공존하는 다른 화합물의 영향으로 성분의 분리가 어려운 생체시료의 경우 효과적으로 사용될 수 있다. 화학분야의 중합체의 원료로 이용되는 아크릴아마이드도 NPD를 사용하여야 분석이 가능한 것으로 알려져 있다. 그러나 본 연구에서는 FID를 이용하여 분석을 시도하여 좋은 결과를 얻었다. 흡착제로서 활성탄을 사용하고 탈착용매로서 아세톤을 사용하여 87%의 탈착효율을 얻을 수 있었다. 탈착 및 분석의 재현성은 6에서 73 mg/L의 농도 범위에서 각각 0.7-2.5%, 3.1-3.7% 였다. 따라서 아크릴아마이드 제조 공정에서 포집되는 시료는 일반적인 가스크로마토그래피에 부착되어있는 FID를 이용하여도 간편하고 경제적으로 분석이 가능함을 확인하였다.

참 고 문 헌

1. C. J. Calleman, Y. Wu, *et al.*, Relationships between biomarkers of exposure and neurological effects in a group of workers exposed to acrylamide, *Toxicology and applied pharmacology* **126**, 361-371(1994).
2. J. J. Collins, G. M. Swaen, *et al.*, Mortality patterns among workers exposed to acrylamide, *J Occup Med*, **31**, ISS7, 614-617(1989).
3. 아크릴아마이드에 의한 다발성 신경병증 발생 사업장에 대한 역학조사 결과 보고서, 한국산업안전공단 산업보건연구원, 연구자료, 센터 97-9-12(1997).
4. J. C. Miller and J. N. Miller, *Statistics for Analytical Chemistry*, 2nd ed., Ellis Horwood.
5. ACGIH, 1997 TLVs and BEIs, ACGIH, USA (1997).
6. OSHA Analytical Methods Manual (1979, Acrylamide 79-06-1).