

열가소성 수지의 단량체 분석 및 유해성 분류

이권섭[†] · 조지훈 · 최진희 · 최성봉 · 이종한 · 양정선

한국산업안전공단 산업안전보건연구원

Analysis and hazard classification for the monomers in thermoplastic resins

Kwon Seob Lee[†] · Jin hee Choi · Sung bong Choi · Jong Han Lee · Jeong Sun Yang

Occupational Safety & Health Research Institute, Korea Occupational Safety & Health Agency

This study covers the investigation of the actual condition in the workplace to produce plastics products using synthetic resins and the investigation on the trends amount of the domestic production of thermoplastic resins.

To analyze the monomers included in thermoplastic resins frequently used in the workplace, we analyzed thermal characteristics for test compounds using thermogravimetric analysis and did the qualitative analysis using Pyrolyzer GC-MSD & TDS GC-MSD. And then we classified the health hazard of monomers based on GHS classification criteria using information toxicity & carcinogenicity.

The number of the workplace to produce plastics products among all domestic manufacturers of 73,884 was 4,391 (5.94%). The number of workers to produce plastics products among all workers of 2,522,750 in all domestic manufacturers was 104,971 (4.16%). The amount of production per year for thermoplastic resins is in the order of PP, HDPE, LDPE, PVC,

ABS, PS and such compounds was producing over 1 Million ton per year each.

The classification result based on GHS classification criteria for 22 main compounds included thermoplastic resins says 2 compounds of acrylonitrile, naphthalene are in Acute oral category 3 and benzene is in Acute dermal category 1. The classification results of health hazard of carcinogenicity based on IARC & ACGIH carcinogen classification says 2 compounds of benzene, vinyl chloride are in category 1A (known to be human carcinogens).

Key Words : GHS, hazard assessment, New chemical substance, Pyrolyzer GC-MSD, Thermoplastic Resin, TDS GC-MSD, Thermogravimetric analyzer

접수일 : 2007년 10월 9일, 채택일 : 2007년 12월 27일

† 교신저자 : 이권섭 (대전광역시 유성구 문지동 104-8번지

Tel: 042-869-0313, Fax: 042-863-8361, Email: lks0620@hanmail.net)

I. 서론

고분자 합성 화학물질은 1개 이상의 저분자화합물인 단량체(monomer)가 모여 중합반응(polymerization)을 통해 이루어진 거대 분자구조 물질을 말하며, 보통 분자량이 1만 이상으로 되어있다(정평진, 2003).

고분자 화합물은 분자결합의 형태, 산출상태, 열적 성질 및 기계적 성질에 따라 분류할 수 있으며, 열적 성질에 의한 분류는 열가소성 수지(thermoplastic resin)와 열경화성 수지(thermosetting resin)로 구분 된다. 열가소성 수지는 가열하면 부드러워지고 냉각하면 다시 굳어져, 원하는 모양을 성형할 수 있는 합성수지로 대부분 단위체의 첨가 중합 반응으로 얻어지는 폴리염화비닐(polyvinyl chloride, 이하 PVC라 함), 폴리에틸렌(polyethylene, 이하 PE라 함), 폴리스티렌(polystyrene, 이하 PS라 함), 폴리프로필렌(polypropylene, 이하 PP라 함), 폴리카보네이트(polycarbonate, 이하 PC라 함), ABS 수지(acrylonitrile-butadiene-styrene, 이하 ABS라 함) 등이 있다. 열경화성 수지는 가열하면 분자의 그물 구조에 변화가 일어나 다시 녹일 수 없는 물질로 페놀-포름알데히드 수지(phenol-formaldehyde resin), 요소-포름알데히드 수지(urea-formaldehyde resin), 멜라민-포름알데히드 수지(melamine-formaldehyde resin) 등이 있다(김공수 등, 2003).

물리적 특성이 서로 다른 두 가지 이상의 재료를 혼합한 열가소성 수지 화합물은 우수한 내열성 및 절연성, 그리고 높은 인장강도와 치수 안정성, 높은 파괴인성과 충격강도, 반영구적인 보관성, 스크랩의 재활용 등의 장점들로 인해서 복합재료의 매트릭스로 많이 사용되고 있다(박수진 등, 2002).

신규화학물질 유해성조사는 국내에 처음으로 수입되거나 제조되는 화학물질이 유통되기 전에 화학물질 고유의 물리·화학적 특성, 독성, 노출 및 사용정보 등의 자료를 제조 또는 수입자로부터 제출 받아 정부에서 평가하기 위해 도입된 제도이다(환경부, 2004; 노동부, 2006). 국내에서 노동부와 환경

부에 의해 1991년 시작된 신규화학물질 유해·위험성조사 제도를 통해 그 동안 신고된 신규화학물질은 2005년 말 현재 3,710종이며, 매년 400여종 이상의 새로운 화학물질이 수입 또는 개발되고 있다(환경부, 2006). 1997년 이후 신고된 신규화학물질 중 고분자 물질은 1,372종으로 약 44%(Table 1)를 차지하고 있으며, 2004년 이후에는 약 56%이상으로 증가되고 있다(한국산업안전공단 산업안전보건연구원, 2006).

국립환경과학원의 「화학물질의 유해성심사 등에 관한 규정」에서는 고분자 화합물의 수평균 분자량이 1,000이하이고, 고분자를 구성하고 있는 단량체의 함량비가 2% 이상인 경우 단량체의 화학물질명과 CAS번호 및 최종적으로 생성된 고분자를 구성하고 있는 개별단량체의 구성비율, 잔류단량체의 함량(%)에 관한 자료를 신규화학물질 유해성심사 신청서의 첨부서류로 제출하도록 하고 있다(국립환경과학원, 2006). 또한 유럽연합(European Union, EU)에서 2007년 6월에 시행한 신화학물질관리정책(Registration, Evaluation and Authorization of Chemicals, REACH)에서도 단량체가 2% 이상인 중합체로 연간 1톤 이상을 제조·수입하는 경우 유럽화학물질청(European Chemicals Agency, ECA)에 등록하도록 조치하고 있다(산업자원부, 2004; EC, 2003). 그러나 이러한 고분자화합물과 중합체에 대한 단량체 함량(%)을 확인할 수 있는 정성분석 및 정량분석의 절차와 방법이 현재까지 규정화되거나 표준화가 미흡한 실정이다.

열가소성 수지에는 styrene, acrylonitrile, butadiene, vinyl chloride monomer 등의 건강장해 유해물질과 내분비계 장애 물질이 많이 있다. 화학 산업의 발달로 제조 및 사용량이 증가되고 있는 PVC와 같은 합성 화학물질에 직업적으로 장기간 노출되는 근로자에 건강장해와 암의 발생률이 높다는 사실이 여러 연구에서 밝혀져 있으나(윤준중 등, 2001; IARC, 2006), 현재까지 국내의 열가소성 수지 화합물질에 대한 사업장 사용현황 및 사용근로자의 실태분석, 고온 용융조건에 의한 열가소성 화합물질 내 단량체의 정성분석 및 주요 건강장해물질에 대한 유해성 평가는 매우 미흡하다.

Table 1. The reported status of highly polymerized compounds among new chemicals by year

Chemicals	Status of report									
	Total	'97	'98	'99	'00	'01	'02	'03	'04	'05
Total (New chemicals)	3,041	221	181	201	301	337	319	330	404	747
Highly polymerized compound	1,372	69	52	77	123	129	130	145	227	420
Ratio (%)	44.0	31.2	28.7	38.3	40.9	38.3	40.8	43.9	56.2	56.2

따라서 본 연구에서는 합성수지를 사용하여 플라스틱 제품을 제조하는 사업장 및 사용근로자의 실태와 열가소성 수지의 생산량 추이를 조사하였다. 신규화학물질 유해성조사와 고분자 물질의 단량체 함량분석에 적용할 수 있는 분석절차의 표준화를 위해 사업장에 사용하는 열가소성 수지에 대한 열중량 분석(thermogravimetric analysis)과 정성분석을 실시하여 신규화학물질의 유해성 평가시스템 구축 등에 활용하고자 하였다. 그리고 국제적으로 신뢰성이 인정되는 독성 database를 이용하여 주요 검출 화학물질에 대한 독성 및 발암성의 유해성 평가를 통하여 취급 근로자의 건강보호에 필요한 기초 자료를 제공하고자 하였다.

II. 연구방법 및 연구범위

1. 국내 플라스틱 제품 제조업체 및 열가소성 수지의 생산현황

열가소성 수지를 사용하여 플라스틱 제품을 제조하는 사업장 및 사용근로자에 대한 국내 현황의 조사는 1991년 노동

부의 「직업병 예방종합대책」에 따라 매 5년 주기로 실시되는 「전국 제조업체 작업환경 실태조사」의 2004년 결과(노동부, 2004)와 한국산업안전공단에서 제공하는 2004년도 전국 제조업체 작업환경 실태조사 결과 database 자료(한국산업안전공단, 2007)를 이용하였다.

국내의 열가소성 수지 화합물질에 대한 생산량 현황에 대한 조사는 한국석유화학공업협회에서 제공하고 있는 석유화학산업 동향의 database 자료(한국석유화학공업협회, 2007)를 활용하여 실시하였다.

2. 열가소성 수지 단량체 분석

열가소성 수지의 유해성조사와 고분자 물질의 단량체 함량분석에 적용할 수 있는 분석절차의 표준화를 위해 사업장에서 많이 사용하고 있는 열가소성 수지 화합물질 6종(PP, LDPE(low density polyethylene), PVC, ABS, PS, PC)과 신규화학물질 1종을 사용하였다.

시험물질은 1차적으로 한국화학연구원에 의뢰하여 연화용융점에 의한 열적 열화특성 분석을 위해 열중량 분석기(Thermogravimetric Analyzer, 이하 TGA라 함, TA Instruments, Model TGA 2950)의 온도프로그램을 통해 시료의 질량변화

Table 2. Systems and operating conditions of Pyrolyzer GC-MSD

Analytical condition	
GC-MSDS system	
Gas chromatography	Hewlett Packard 6890N series
Mass selective detector	Agilent 5983N series
Column	Ultra alloy-5(0.25mm × 0.25 μ m × 30m)
GC-MSDS Operating condition	
Injection mode	Split (20:1)
Injection temperature	250 $^{\circ}$ C
Detector temperature	250 $^{\circ}$ C
Oven temperature programming	40 $^{\circ}$ C (1min) to 320 $^{\circ}$ C (20 $^{\circ}$ C/min)
Carrier gas	He 1.2 ml/min
Electric energy	70 eV
EM absolute	False
Resulting EM voltage	1420
Database for searching	Wiley 138 Library
Pyrolyzer	
System	Double-shot pyrolyzer, PY-2020iD
Carrier gas	He, 50kPa
Pyrolysis temperature	40 $^{\circ}$ C to 700 $^{\circ}$ C at 20 $^{\circ}$ C/min
Interface	Deactivated metal capillary column (2.5m, 0.15mm)
Sample	0.2mg

(changes in mass)를 무게함량의 손실(weight loss) 비율(%)과 온도의 함수로 측정하였다. 각각의 시험원료 10 mg을 취하여 불활성기체를 사용한 N2 Purge 상태에서 100 °C까지 등온상태를 유지한 후 10 °C/min의 속도로 800 °C까지 승온하여 열중량분석에 의한 용융점을 측정하였다.

고형의 고분자 시료의 직접 주입방식에 의한 시료 중에서 검출되는 휘발성 유기화학물질의 정성분석을 위해 열분해분석기(Pyrolyzer GC-MSD)와 열탈착 분석기(TDS GC-MSD)를 사용하였다.

Pyrolyzer GC-MSD에 의한 시료분석은 (주)랩프론티어에 의뢰하여 실시하였으며, 분석조건은 Table 2와 같다. Pyrolyzer는 double-shot system을 사용하였으며, 40 °C에서 700 °C까지 20 °C/min의 속도로 승온하여 0.2 mg의 고형 pellet 시료를 용융하였고, 길이 2 m의 interface line을 통해 GC-MSD와 연결하여 휘발되는 유기화학물질을 검출하였다. TDS GC-MSD 분석조건은 Table 3과 같다. 30 °C에서 300 °C까지 60 °C

/min의 속도로 승온하는 조건으로 TD tube에 넣은 20 mg의 고형 pellet 시료를 용융하였으며, GC-MSD에 기체시료를 운반하는 transfer line의 온도는 310 °C로 하였다. CIS(Cooled Injection System)를 사용하여 -30 °C에서 310 °C까지 12 °C/min의 속도로 승온하여 TDS에서 열탈착된 시료를 액체질소로 냉각응축 함으로써 비점(boiling point)이 낮고 휘발성이 높은 화학물질의 손실을 최소화 하였다.

3. 주요 검출 화학물질의 독성과 발암성에 따른 건강 유해성 분류

열가소성 수지를 Pyrolyzer GC-MSD 및 TDS GC-MSD로 정성분석하여 검출된 화학물질에 대해 급성 독성(acute toxicity)과 발암성의 유해성 분류를 위하여 독성학적 자료는 미국국립의학도서관(National Library Medicine, 이하 NLM이라 함)의 Specialized Information Service - Chemidplus database를 이용하

Table 3. Systems and operating conditions of thermal desorption system(TDS) GC-MSD

Analytical condition	
GC-MSDS system	
Gas chromatography	Hewlett Packard 6890N series
Mass selective detector	Agilent 5983N series
Column	DB-624(0.32mm×0.25 μ m×30m)
GC-MSD Operating condition	
Injection mode	Split (20:1)
Injection temperature	200 °C
Detector temperature Split (20:1)	250 °C
Oven temperature programming	50 °C to 220 °C ramp
Carrier gas	He 1.2 mL/min
Electric energy	70 eV
EM absolute	False
Resulting EM voltage	1670
Database for searching	Wiley 138 Library
Thermal desorption system(TDS)	
System	Gerstel, TDS3
Temperature programming	30 °C to 300 °C at 60 °C/min
Flow mode	Splitless
Transfer temperature	310 °C
Cooled Injection system(CIS)	
System	Gerstel, CIS4 with LN2 option
Temperature programming	-30 °C to 310 °C at 12 °C/min
Cryo cooling	On
Transfer temperature	310 °C
Sample	20mg

여 실시하였으며(NLM, 2006), 발암물질의 분류는 국제암연구소(International Agency for Research on Cancer, 이하 IARC라 함)와 미국산업위생 전문가협회(American Conference of Governmental Industrial Hygienists, 이하 ACGIH라 함)에서 발표한 발암물질 분류정보(IARC, 2007; ACGIH, 2006)를 이용하였다.

검출된 주요 화학물질의 건강 유해성 평가를 위한 분류는 화학물질의 분류 및 표지에 관한 세계조화시스템(Globally Harmonization System of classification and Labeling of chemicals, 이하 GHS라 함)의 기준(UN, 2005)을 적용하였다.

2004년도 전국 제조업체 작업환경 실태조사 결과(노동부, 2004) 열가소성 수지를 많이 사용하는 플라스틱 제품 제조사업장 및 취급 근로자에 대한 현황은 Table 4와 같다.

또한 전국의 제조업체 73,884개소 중에서 플라스틱 제품을 제조하는 사업장은 5.94%인 4,391개소로 조사되었으며, 전체 근로자 2,522,750명 중에서 플라스틱 제품을 생산하는 업무에 종사하는 근로자는 4.16%인 104,971명이었다.

한국석유화학공업협회에서 제공하고 있는 석유화학산업 동향의 자료에 의한 국내 열가소성 수지의 생산량은 Table 5와 같다.

국내에서 생산되고 있는 열가소성 수지는 PP, HDPE, LDPE, PVC, ABS, PS의 순으로 많이 생산되고 있었으며, 각 물질들의 연도별 생산량은 국내 화학 산업의 발달과 더불어 모두 증가하는 추세였으며, 그 중에서 ABS의 증가추세가 뚜렷하였다.

III. 결 과

1. 국내 플라스틱 제조업체 현황 및 열가소성 물질의 생산현황

2. 열중량분석기(TGA)를 이용한 시험물질의 열적 특성에 의한 용융점 분석결과

Table 4. The status of workplaces and workers for the business manufacturing plastic products(surveyed in 2004)

Manufacturer classification	Workplace number(%)	Worker number(%)
Total manufacturer	73,884(100)	2,522,750(100)
Plastic products	4,391(5.94)	104,971(4.16)
Primary plastic products	886(1.20)	20,360(0.81)
Plastic products for building	826(1.12)	15,452(0.61)
Packaging plastic products	533(0.72)	11,891(0.47)
Plastic products for fabricating of machine	817(1.11)	26,954(1.07)
Other plastic products	1,29(1.80)	30,414(1.21)

Table 5. The status of production amount for thermoplastic resins in Korea during year 1999~2004 (unit : 1,000MT)

Kinds of thermoplastic resin	Status of production amount					
	1999	2000	2001	2002	2003	2004
PP	2,398	2,370	2,360	2,595	2,707	2,859
HDPE	1,663	1,704	1,709	1,825	1,921	1,889
LDPE	1,637	1,556	1,543	1,668	1,649	1,660
PVC	1,157	1,203	1,240	1,244	1,267	1,231
ABS	757	862	928	1,091	1,147	1,197
PS	682	713	710	758	787	791
EP	286	312	316	372	387	365

플라스틱 제품 제조사업장에서 많이 사용되고 있는 6종의 열가소성 수지 화합물질과 신고된 신규화학물질 1종의 열가소성 수지 화합물질에 대한 열적 특성변화에 따른 용융점의 TGA 분석결과는 Figure 1과 같다.

100℃까지 등온상태를 유지한 후 10℃/min의 속도로 800℃까지 승온하는 동일한 조건에서 측정한 열가소성 수지 화합물질의 열중량 분해곡선 변화 및 용융점의 열적 특성은 각각의 물질에 따라 차이가 있었다. 분석결과 각각의 시험물질에 대한 용융점은 PVC(254℃), ABS(367℃), PS(389℃), PP(426℃), LDPE(440℃), PC(496℃)의 순으로 높게 나타났으며, 특히 신규화학물질 신고물질의 용융점이 525℃로 나타나 가장 높은 고온에서 용융되고 있어 열적 안정성이 있음을 확인할 수 있었다.

3. 시료 내 휘발성 유기화학물질의 정성분석 결과

고분자 pellet 시료의 직접 주입방식에 의한 시료 중 휘발성 유기화학 물질의 정성분석을 위해 Pyrolyzer GC-MSD와 TDS GC-MSD를 사용하여 분석한 결과는 Table 6과 같다.

정성분석 결과 열가소성 수지에서 검출된(library matching 비율 80% 이상) 물질은 모두 65종이었으며, 2종 이상의 열가소성 수지 화합물질에서 검출된 화학물질은 phenol, styrene, benzene 등 9종이었다. o-xylene, naphthalene, ethyl benzene,

acrylonitrile, bisphenol A와 같은 건강장해 물질이 포함된 화학물질 56종이 각각의 열가소성 수지에서 검출되었다. 열가소성 수지의 종류별 구분에 의한 검출 화학물질의 수는 PP 19종, PVC 15종, ABS와 PC 11종, LDPE 9종, 신규화학물질 8종이었다.

Pellet 형태의 고분자 시료 내 휘발성 유기화학물질의 정성분석을 위해 사용되는 Pyrolyzer GC-MSD와 TDS GC-MSD 분석방법을 통해 검출된 화학물질을 ABS, PS, 신규화학물질 신고물질을 중심으로 비교한 결과는 Table 7과 같다.

3가지 시험물질에서 검출된(library matching 비율 80% 이상) 물질을 중심으로 Pyrolyzer GC-MSD와 TDS GC-MSD 2가지 정성분석에서 검출된 화학물질의 중복율을 비교한 결과 ABS는 11가지 검출물질 중 4가지 물질이 중복되었으며(약 36.4%), PS는 4가지 검출물질 중 3가지 물질이 중복되었고(약 75%), 신규화학물질은 8가지 검출물질 중 2가지 물질만이 중복되어(약 25%) 가장 낮은 수준이었다.

4. 주요 검출 화학물질의 독성과 발암성의 건강 유해성 분류결과

열가소성 수지 화합물질의 Pyrolyzer GC-MSD 및 TDS GC-MSD 정성분석 결과 2종이상의 열가소성 수지 화합물질에서 검출된 9종의 화학물질과 13개 주요 건강 장해물질의 건강 유해성을 분류하기 위해 NLM 급성 독성자료와 IARC 및

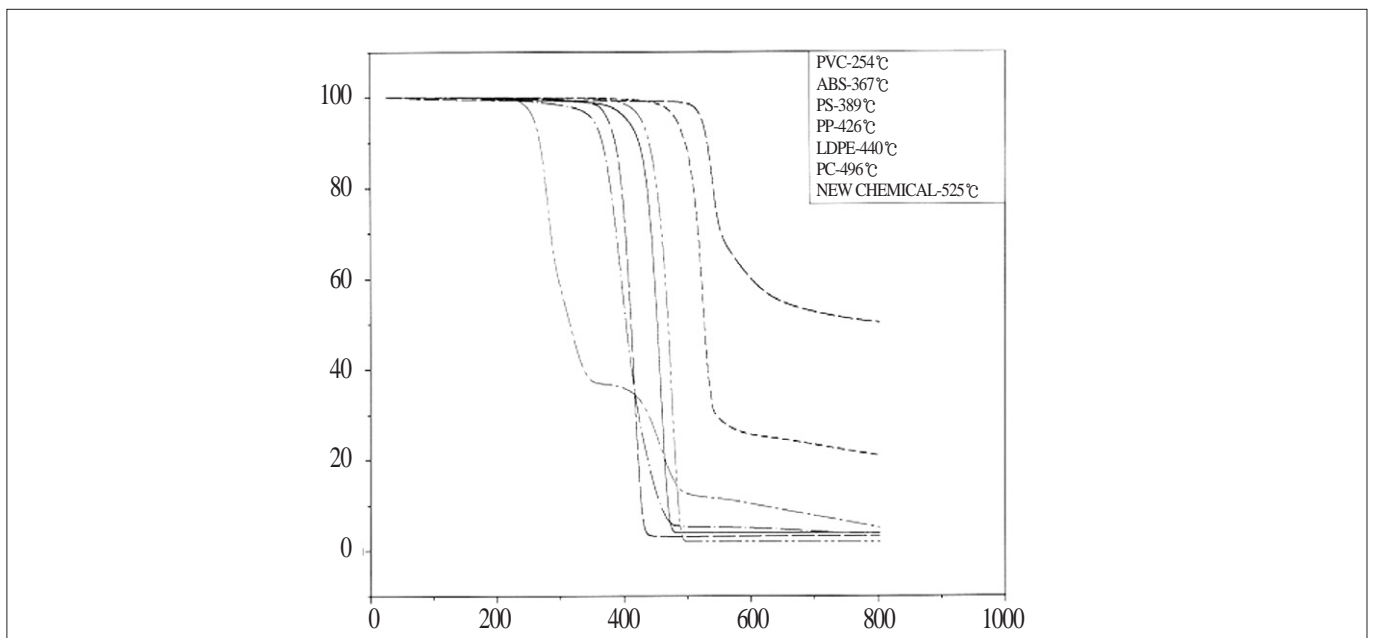


Figure 1. Analysis of melting point for thermoplastic resins by TGA.

Table 6. The detection results of volatile organic compounds by Pyrolyzer GC-MSD and TDS GC-MSD qualitative analyser

Chemical substance	CAS No.	Detection frequency	Kind of thermoplastic resin						
			PP	PC	LDPE	PS	PVC	ABS	New chem
Number of detected chemical substance	-	-	19	11	9	4	15	11	8
Pheno	108-95-2	3		○			○		○
Styrene	100-42-5	3				○	○	○	
Toluene	108-88-3	3				○	○	○	
1,3-Diphenylpropane	1081-75-0	2				○		○	
Benzene	71-43-2	2					○		○
Decane	124-18-5	2	○		○				
Eicosane	112-95-8	2	○	○					
Nonadecane	629-92-5	2	○	○					
Octadecane	593-45-3	2		○	○				
1,1'-(1,2-Ethenediyl)bisbenzene	103-30-0	1					○		
1,2-Dichlorobenzene	95-50-1	1					○		○
1,1'-(1,2-Ethenediyl)bisbenzene	447-53-0	1							
1,3,5-trimethyl-cyclohexane	1795-26-2	1	○						
1,3-Isobenzofurandione	85-44-9	1							○
1-Chlorooctadecane	3385-33-2	1							○
1-Dodecene	112-41-4	1			○				
1-Ethenyl-4-methylbenzene	622-97-9	1						○	
1-Ethyl-dibenzothiophene	89843-97-7	1							○
1-Heptene	592-76-7	1			○				
1-methoxy-4-benzene	7380-78-1	1				○			
1-Methyl-1H-indene	767-59-9	1					○		
1-Methylethenylbenzine	98-83-9	1						○	
1-Nonene	124-11-8	1			○				
1-Octadecene	112-88-9	1					○		
1-Octene	111-66-0	1			○				
1-Phenylcyclohexene	771-98-2	1					○		
1-Propene	115-07-1	1	○						
2,4-Dimethyl-heptene	2213-23-2	1	○						
2,5-dihydro-Furan	1708-29-8	1	○						
2,6-Dimethylnonane	17301-25-6	1	○						
2,8-Dimethyl-undecane	17301-25-6	1		○					
2-Phenyl-2-propanol	617-94-7	1						○	
3-(1,1-dimethylethyl)-Phenol,	595-34-2	1		○					
3,5-Di-tert-butylphenol	1138-52-9	1		○					
4-Cresol	106-44-5	1		○					
4-Ethylphenol	123-07-9	1		○					
4-Methyl-2-Decene	74630-30-1	1	○						
4-tert-Butylphenol	98-54-4	1	○						
9-Octadecenamide	301-02-0	1	○						
Acrylonitrile	107-13-1	1						○	
Benzenamine	62-53-3	1							○
Benzenebutanenitril	2046-18-6	1						○	
Bisphenol A	080-05-07	1		○					
Cumene	98-82-8	1						○	
Dipheny	92-52-4	1					○		
Docosane	629-97-0	1	○					○	
Ethylbenzene	100-41-4	1							

Table 6. Continued

Chemical substance	CAS No.	Detection frequency	Kind of thermoplastic resin						
			PP	PC	LDPE	PS	PVC	ABS	New chem
Fluorene	86-73-7	1					○		
Heneicosane	629-94-7	1	○						
Indan	496-11-7	1					○		
Indene	95-13-6	1					○		
Isopropylcyclobutane	872-56-0	1	○						
Methylene Chloride	075-09-2	1		○			○		
Naphthalene	91-20-3	1							
n-Dodecane	112-40-3	1			○				
n-Hexadecanoic acid	57-10-0	1	○						
n-Hexatriacontane	630-06-8	1	○						
n-Tetradecane	629-59-4	1			○				
Octacosane	630-02-4	1	○						
Octadecanamide	124-26-5	1	○						
O-Xylene	95-47-6	1							○
Pentacosane	629-99-2	1	○						
Phenanthrene	085-01-08	1					○		
sec-Butylbenzene	135-98-8	1						○	
Undecane	1120-21-4	1			○				

Table 7. Comparison of chemicals detected by Pyrolyzer GC-MSD and TDS GC-MSD qualitative analyser

Chemical substance	CAS No.	Pyrolyzer		TDS		
		Area	Quality	Area	Quality	
ABS	Acrylonitrile	107-13-1	11.12	90	1.42	86
	Benzenebutanenitrile	2046-18-6	2.29	90		
	sec-Butylbenzene	135-98-8			1.21	912
	Cumene	98-82-8			0.66	945
	Ethylbenzene	100-41-4			0.16	90
	Styrene	100-42-5	17.50	95	2.57	96
	Toluene	108-88-3	2.01	87	0.07	
	1,3-Diphenylpropane	1081-75-0	0.31	94		95
	1-Ethenyl-4-methylbenzene	622-97-9			32.7	90
	1-Methylethenylbenzene	98-83-9	55.59	94	0.01	94
	2-Phenyl-2-propanol	617-94-7			0.96	91
PS	Styrene	100-42-5	68.1	97	14.54	89
	Toluene	108-88-3	1.61	91	0.43	94
	1,3-Diphenylpropane	1081-75-0	0.17	93	0.55	97
	1-methoxy-4-benzene	7380-78-1			7.12	86
New chemical	Benzenamine	62-53-3	8.95	94		
	Benzene	71-43-2			7.11	94
	Phenol	108-95-2	37.89	95	7.67	94
	O-Xylene	95-47-6	1.78	95		
	1-Chlorooctadecane	3386-33-2			1.19	94
	1,2-Dichlorobenzene	95-50-1			43.34	93
	1-Ethylidibenzothiophene	89816-97-7	1.95	83	15.73	88
	1,3-Isobenzofurandione	85-44-9			3.16	95

ACGIH 발암물질 분류내용을 정리한 결과는 Table 8과 같으며, 급성 독성과 발암성의 유해성을 GHS 기준(Table 9)에 따라 분류한 결과는 Table 10과 같다.

열가소성 수지 화합물질에 함유된 22개 주요 화학물질에 대하여 GHS 분류 기준에 따라 유해성을 분류한 결과 급성 경구(oral) category 3에 해당되는 물질은 acrylonitrile, naphthalene 2종이었으며, category 4에 해당되는 물질은 phenol 등 7종이었다. 급성 흡입(inhalation) category 2에 해당되는 물질은 acrylonitrile이며, decane은 category 3에 해당되었고, category 4에 해당되는 물질은 styrene 등 3종의 물질이었다. 급성 경피(dermal) category 1에 해당되는 물질은 benzene, category 2에 해당되는 물질은 acrylonitrile이었고, category 3에 해당되는 물질은 phenol 이었으며, category 4, 5에 해당되는 물질은 각각 1종, 3종이었다. 22종의 물질 중에서 GHS 분류기준을 적용할 수 있는 경구(oral), 흡입(inhalation), 경피(dermal)에 관한 급성 독성자료가 없는 물질은 각각 6종, 12종, 10종이었다.

IARC 및 ACGIH 발암물질 분류기준으로 발암성의 유해성을 분류한 결과 사람에게 발암성이 있다고 알려진 물질

category 1A에 해당되는 물질은 benzene, vinyl chloride 2종 이었고, 사람에게 발암성이 있다고 추정되는 물질을 구분하는 category 1B에 해당되는 물질은 1,3-butadiene이었으며, 사람에게 발암성이 있다고 의심되는 물질을 구분하는 category 2에 해당되는 물질은 styrene, acrylonitrile, ethyl benzene, naphthalene, 4-vinyl cyclohexane 등 5종이었다.

IV. 고찰

생활수준의 향상에 따라 편리함을 추구하는 인간의 욕구는 지속적으로 증대되고 있으며, 이러한 욕구의 충족을 위하여 새로운 용도의 화학물질을 끊임없이 개발하여 생산하고 있다. 화학공업과 기술의 발달로 수많은 화학물질이 경제성 또는 효능 증진을 목적으로 개발·생산되며 날로 그 종류와 양이 증대되어 현재 전 세계적으로 유통되고 있는 화학물질의 수는 10만종에 이르며, 국내에서도 3만8천여 종의 화학물질이 사용되고 있다. 또한 전 세계적으로 매년 2,000여종의

Table 8. Summary of acute toxicity and carcinogenicity data of chemicals in thermoplastic resins

Chemical substance	CAS No.	Acute toxicity data*			Carcinogenicity	
		Oral LD ₅₀	Inhalation LC ₅₀	Dermal LD ₅₀	IARC	ACGIH
Acrylonitrile	107-13-1	78mg/kg/rat	333ppm/4H/rat	63mg/kg/rabbit	2B	A3
Benzene	71-43-2	930mg/kg/rat	1000ppm/7H/rat	48mg/kg/mouse	1	A1
Bisphenol A	80-05-7	3250mg/kg/rat-	-	3ml/kg/rabbit	-	-
1,3-Butadiene	106-99-0	3210mg/kg/mouse	285g/m ³ /4H/rat	12300µl/kg/rabbit	2A	A2
Cumene	98-82-8	1400mg/kg/rat	8000ppm/4H/rat	12.3ml/kg/rabbit	-	-
Decane	124-18-5	-	>1369ppm/8H/rat	-	-	-
1,3-Diphenylpropane	1081-75-0	-	-	-	-	-
Eicosane	112-95-8	-	-	-	-	-
Ethyl benzene	100-41-4	3500mg/kg/rat	4000ppm/4H/rat	17800µl/kg/rabbit	2B	A3
Fluorene	86-73-7	-	-	-	3	-
Indene	95-13-6	>5000mg/kg/mammal	-	-	-	-
1-Methylethenylbenzine	98-83-9	4900mg/kg/rat	-	-	-	-
Naphthalene	91-20-3	490mg/kg/rat	>340mg/m ³ /1H/rat	2500mg/kg/rat	2B	A4
Nonadecane	629-92-5	-	-	-	-	-
Octadecane	593-45-3	-	-	-	-	-
2-Phenyl-2-propanol6	617-94-7	1300mg/kg/rat	-	4300mg/kg/rabbit	-	-
Phenol	108-95-2	317mg/kg/rat	-	630mg/kg/rabbit	3	A4
Styrene	100-42-5	316mg/kg/mouse	12g/m ³ /4H/rat	-	2B	A4
Toluene	108-88-3	636mg/kg/rat	49g/m ³ /4H/rat	14.1ml/kg/rabbit	3	A4
4-Vinylcyclohexene	100-40-3	3.08mg/kg/rat	-	20ml/kg/rabbit	2B	A3
Vinyl chloride	71-01-4	500mg/kg/rat	-	-	1	A1
Xylene(m, p, o-isomers)	1330-20-7	4300mg/kg/rat	5000ppm/4H/rat	>1700mg/kg/rabbit	3	A4

* Reference : National library of medicine, specialized information service-chemidplus database (<http://chem.sis.nlm.nih.gov/chemidplus>)

신규화학물질(New chemicals)이 개발되어 상품화되고 있다. 국내에서도 매년 400여종의 신규화학물질이 수입 또는 개발되고 있으며(환경부, 2006), 노동부와 환경부의 신규화학물질 유해·위험성 조사제도(환경부, 2004; 노동부, 2006)에 따라 파악되어지고 있다.

신규화학물질로 신고된 물질 중에서 고분자 중합체 합성물질의 신고비율은 약 44%이며, 2004년 이후에는 약 56% 이상으로 그 비율이 증가하고 있다(한국산업안전공단 산업안전보건연구원, 2006). 그리고 한국석유화학공업협회에서 발표한 열가소성 수지의 연도별 생산량도 국내 화학산업의 발달과 더불어 모두 증가하고 있는 추세를 보였다(한국석유화학공업협회, 2007). 특히 PP, HDPE, LDPE, PVC, ABS 등은 연

간 1백만 톤 이상이 생산되고 있었다. 이러한 열가소성 합성수지를 안전하게 관리하기 위해서는 유해·위험성에 관한 자료의 확보와 그에 대한 과학적인 평가가 선행되어야 한다(신동천 등, 2000). 그러나 현재까지 고분자 중합체 합성물질 중에서 가장 많은 사용되고 있는 열가소성 수지에 대한 국내의 사용 실태분석, 열적 특성의 분석과 정성·정량의 분석, 주요 건강 장애물질의 잔류성 및 유해성 평가 등의 연구는 부족하였다.

열가소성 수지에 대한 열적 특성의 분석과 정성·정량의 분석을 통한 고형의 고분자 pellet 시료 내 단량체 함량(%)의 분석과 건강장애물질의 잔류성 평가를 위해서는 우선적으로 TGA를 이용한 열가소성 수지 화합물질의 열적 열화특성

Table 9. The classification criteria of acute toxicity and carcinogenicity by GHS

Category	Acute toxicity estimates(ATE) values						Carcinogenicity
	Oral (mg/kg bodyweight)	Dermal (mg/kg bodyweight)	Inhalation				
			Gases (ppmV*)	Vapours (mg/ l)	Dust and mist (mg/ l)		
1	5	50	100	0.5	0.05	1A ¹⁾ , 1B ²⁾	
2	50	200	500	2.0	0.5	2 ³⁾	
3	300	1000	2500	10	1.0	-	
4	2,000	2000	5000	20	5	-	
5	5,000	5000	-	-	-	-	

* Gas concentration expressed in parts per million per volume(ppmV)

- 1) Known to have carcinogenic potential for humans
- 2) Presumed to have carcinogenic potential for humans
- 3) Suspected human carcinogens

Table 10. The classification results of acute toxicity and carcinogenicity by GHS criteria

Category	Acute toxicity			Carcinogenicity
	Oral	Inhalation	Dermal	
1	-	-	1	A - 2 ¹⁾ , B - 1 ²⁾
2	-	1	1	5 ³⁾
3	2	1	1	-
4	7	3	1	-
5	7	-	3	-

- 1) Known to have carcinogenic potential for humans
- 2) Presumed to have carcinogenic potential for humans
- 3) Suspected human carcinogens

변화에 의한 용융점을 측정하여 시험물질에 대한 고온에서의 용융 특성을 파악하여야 한다. Pyrolyzer GC-MSD 또는 TDS GC-MSD 분석방법을 사용하여 고품의 열가소성 수지 pellet 시료를 전처리 하지 않고 원료 화학물질 자체를 직접 주입하는 방식으로 시료 중 휘발성 유기화학물질의 열분해(thermal decomposition) 및 열탈착(thermal desorption) 정성분석 후 주요 검출 화학물질에 대한 독성 및 발암성의 건강 유해성을 조사한다. 그리고 건강 유해성의 조사결과 유해성이 있다고 판단된 화학물질에 대하여는 적절한 유기용매를 사용하여 고품의 열가소성 수지 pellet 시료를 전처리하여 유해 화학물질의 잔류성을 정량적으로 분석하는 절차로 진행하여야 한다.

국내·외에서 연구된 TGA를 이용한 화학물질의 열적 특성에 관한 연구내용은 이영관 등(2000)이 실시한 PPS(polyphenylene sulfide)/ABS 블렌드의 형태학적/열적 특성 연구에서 ABS의 TGA 분석결과 400 °C에서 열분해가 시작되는 것으로 관찰한 내용과 TGA를 이용한 전선 피복용 PVC의 열적 열화평가(박형주 등, 2004) 연구, 검댕(soot)의 산화적 촉매에 의한 열과 질량변화에 관한 TGA분석(John et al., 1996) 연구 등이 있었다. 일반적으로 TGA는 불활성 환경(inert atmosphere)에서 화학물질의 분해온도와 분해반응과정에 대한 정보를 제공하는 중요한 분석법이다. TGA에 Mass Spectrometer이나 Fourier Transform Infrared Spectrometer(FTIR)을 결합(coupling)하여 휘발성 유기화학물질, 카본블랙(carbon black), 회분(ash) 등의 정성분석에 이용되기도 하며, 연소되는 온도영역에서 분해속도(decomposition kinetics)가 다른 고분자 물질의 정량적 분석에도 이용된다.

고형의 열가소성 수지 pellet 시료를 전처리 하지 않고 원료 화학물질 자체를 직접 주입하는 방식으로 시료 중 휘발성 유기화학물질을 정성분석하기 위해 Pyrolyzer GC-MSD 및 TDS GC-MSD 분석방법이 많이 이용된다.

Pyrolyzer GC-MSD를 활용한 분석기법의 연구는 반도체 플라스틱 봉지제 EMC 내의 에폭시 수지(김성훈 등, 1999), 수용성 페인트의 분석(Nakamura et al., 2001), 솔잎(pine needles) 내 휘발성 성분(Lee et al., 2005) 등과 같이 열분해 조건과 GC-MSD 분석조건을 최적화하여 소량(0.1~0.2mg)의 불용성 화합물, 합성물질, 천연물질을 포함한 다양한 형태의 고분자 시료를 전처리 과정 없이 쉽게 분석하여, 시험물질에 관한 다양한 정보를 얻을 수 있기 때문에 그 활용이 확대되고 있다.

TDS GC-MSD를 활용한 분석기법의 연구는 Urakami 등(2000)이 실시한 원료의약품 내 잔류 solvent 검출에 관한 연구와 Itoh 등(2006)이 실시한 물에 들어있는 다환방향족 탄화수소류(polycyclic aromatic hydrocarbons)의 검출과 관련된 분

석조건의 최적화에 관한 연구 등이 있었다. TDS를 이용한 열탈착 분석은 Pyrolyzer GC-MSD와 마찬가지로 유기용매의 사용에 의한 전처리가 없어 시료의 2차적인 오염을 방지하는 효과가 있으며, pyrolyzer에서 보다 많은 10~20mg의 시료를 thermal desorption(TD) tube에 주입할 수 있어 플라스틱류와 같은 고체에서의 미량 휘발성 유기화합물의 분석과 기체, 액체, gel 상태 시료의 고감도 분석에 많이 이용되고 있다.

Pyrolyzer GC-MSD 및 TDS GC-MSD를 사용한 pellet 형태의 ABS, PS, 신규화학물질 신고물질을 중심으로 한 고분자 시료 내 휘발성 유기화합물의 정성분석 결과를 비교한 결과는 2가지 정성분석에서 검출된 화학물질의 중복율을 비교한 결과 ABS 36.4%, PS 75%, 신규화학물질 신고물질 25% 정도인 것으로 확인되었다. 이와 같은 차이는 분석기기의 기계적 특성과 시료의 주입량, 사용된 컬럼의 종류, 온도 programming 조건, 열분해 및 열탈착된 시료의 냉각 시스템구성의 차이, 시료운반(sample transfer) 조건의 차이로 판단되었다. 따라서 각각의 정성분석 조건을 최적화하여 이와 같은 조건들이 각종 시료의 분석에 미치는 영향이 최소화 될 수 있도록 하여 검출되는 화학물질의 중복율을 높이는 추가적인 연구가 필요하다고 생각된다.

V. 결론

1. 전국의 전체 제조업체 73,884개소 중에서 플라스틱 제품을 제조하는 사업장은 5.94%인 4,391개소로 조사되었으며, 전체 근로자 2,522,750명 중에서 플라스틱 제품을 생산하는 업무에 종사하는 근로자는 4.16%인 104,971명이었다. 한국 석유화학공업협회에서 발표한 열가소성 수지의 연도별 생산량은 PP, HDPE, LDPE, PVC, ABS, PS의 순으로 많이 생산되고 있었으며, 각 물질은 연간 1백만톤 이상이 생산되고 있었다.

2. 7종 시험물질에 대한 열적특성 변화에 의한 용융점의 TGA 분석결과 PVC(254 °C, 427 °C), ABS(367 °C), PS(389 °C), PP(426 °C), LDPE(440 °C), PC(496 °C)의 순으로 높게 나타났으며, 특히 신규화학물질의 용융점이 525 °C로 나타나 가장 높은 고온에서 용융되고 있었다.

3. Pyrolyzer GC-MSD 및 TDS GC-MSD의 2가지 정성분석을 통해 열가소성 수지에서 검출된(library matching 비율 80% 이상) 물질은 모두 65종이었으며, 2종 이상의 열가소성 수지에서 검출된 물질은 phenol, styrene, benzene 등 9종이었다. 열가소성 수지의 종류별 구분에 의한 검출 물질의 수는 PP 19종, PVC 15종, ABS와 PC 11종, LDPE 9종, 신규화학물질 8종이었다.

4. 열가소성 수지에 함유된 22개 주요 화학물질에 대하여 GHS 분류 기준에 따라 유해성을 분류한 결과 급성 경구(oral) category 3에 해당되는 물질은 acrylonitrile, naphthalene 2종이었으며, 급성 경피(dermal) category 1에 해당되는 물질은 benzene 이었다. IARC 및 ACGIH 발암물질 분류기준을 중심으로 발암성의 건강 유해성을 분류한 결과 사람에게 발암성이 있다고 알려진 물질 category 1A에 해당되는 화학물질은 benzene, vinyl chloride 2종 이었다.

REFERENCES

- 국립환경과학원. 화학물질의 유해성심사 등에 관한 규정. 국립환경과학원 고시 제2005-19호, 2006.
- 김공수, 송혜영, 신재섭, 서정목. 고분자화학과 재료. 형설출판사; 2003.(21-25쪽, 379-407쪽.)
- 김성훈, 박내정, 오면숙. Pyrolysis-GC와 GC/MS에 의한 EMC 내의 에폭시 수지 분석. Polymer(Korea) 1999;23(3):401-412
- 노동부. 2004년 전국제조업체 작업환경 실태조사. 2004.
- 노동부. 산업안전보건법. 2006.
- 산업자원부. EU 신화학물질 관리정책(REACH) 법령집. 2004.(23-25쪽.)
- 신동천, 박성은, 오수진, 김명현. 신규화학물질 유해성심사 제도 개선방안 연구. 연세대학교 환경공해연구소(환경부), 2000.(1-11쪽, 136-148쪽.)
- 박수진, 허건영, 이재락. 전자선 경화를 이용한 에폭시 수지의 열안전성과 경화동력화에 관한 연구. 한국복합재료학회지 2002;15(2): 41-47
- 박형주, 김기환, 김홍. TGA와 가속열화를 이용한 전선 피복용 PVC의 열적 열화 평가 한국화재소방학회지 2004;18(3):45-50
- 윤준중, 임남구, 김치년, 노재훈. 공기중 염화비닐단량체의 포집시 공기 포집량이 파파에 미치는 영향. 산업위생학회지 2001;11(3): 241-248
- 이영관, 김준명, 남재도, 박찬석, 장승필. PPS/ABS 블렌드의 형태학적/열적특성. Polymer(Korea) 2000;24(3):366-373
- 정평진. 고분자 합성화학. 동명사; 2003.(5-8쪽.)
- 한국산업안전공단 산업안전보건연구원. 2005년도 신규화학물질 유해성 · 위험성조사 사업결과. 한국산업안전공단 산업안전보건연구원. 2006.(17-26쪽.)
- 한국산업안전공단. 2004 제조업체 작업환경 실태조사. 2007.8. Available from: <http://172.16.1.46:8080/siltae/>
- 한국석유화학공업협회. 석유화학산업 참고자료. 2007.8. Available from: <http://www.kpia.or.kr/industry/product03.htm>
- 환경부. 유해화학물질관리법, 2004.
- 환경부. 2006 환경백서. 환경부; 2006.(195-201쪽.)
- Aleksei O. Pozdnyakov. Thermal desorption of fullerene C60 from polymer matrices. Composites Science and Technology 2006;66:3138-3143
- American Conference of Governmental Industrial Hygienist(ACGIH). Threshold Limit Values for Chemical and Physical Agents, and Biological Exposure Indices. ACGIH, Cincinnati, Ohio; 2006.
- European Communities(EC). Proposal for a Directive of the European Parliament and of the Council amending Council Directive 67/548/EEC in order to adapt it to Regulation (EC) of the European Parliament and of the Council concerning the registration, evaluation, authorisation and restriction of chemicals(REACH). COM/2003/0644 final, 2003.
- International Agency Research Center(IARC) : IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemical to Humans. 2007.8. Available from: <http://monographs.iarc.fr/index.php>
- J. G. Lee, C. G. Lee, J. J. Kwag, A. J. Buglass, G. H. Lee. Determination of optimum conditions for the analysis of volatile components in pine needles by double-shot pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry. Journal of Chromatography A 2005;1089:227-234
- John P. A. Neeft, F. Hoornaert, M. Makkee, Jacob A. Moulijn. The effect of heat and mass transfer in thermogravimetric analysis - A case study towards the catalytic oxidation of soot. Thermochemica Acta 1996;287:261-278
- N. Itoh, H. Tao, T. Ibusuki. In-tube silylation in combination with thermal desorption gas chromatography-mass spectrometry for the determination of hydroxy polycyclic aromatic hydrocarbons in water. Analytica Chimica Acta 2006;555:201-209
- National library medicine(NLM). specialized information service-chemidplus database. 2007.8. Available from: <http://chem.sis.nlm.nih.gov/chemidplus>
- S. Nakamura, M. Takino, S. Daishima . Analysis of waterborne paints by gas chromatography-mass spectrometry with a temperature - programmable pyrolyzer. Journal of Chromatography A 2001; 912:329-334
- United National(UN). Globally Harmonized System of Classification and Labeling of Chemical(GHS). St. Sg. Ac. 10/30 Rev.1, 2005.
- Urakami K., Saito Y., Fujiwara Y., Watanabe C., Umemoto K.,

334 이권섭 · 조지훈 · 최진희 · 최성봉 · 이종한 · 양정선

Godo M., Hashimoto K. Determination of residual solvents in bulk pharmaceuticals by thermal desorption/gas chromatography/mass spectrometry. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin* 2000;48(12): 1894-1897