

대체용매를 이용한 금속가공유 측정방법 타당성 평가

정지연^{1*} · 백남원²

¹용인대학교 자연과학대학 산업환경보건학과 · ²서울대학교 보건대학원

Validation of an Extraction Method for the Determination of Airborne MWFs using Alternative Solvents

Jee Yeon Jeong^{1*} · Nam Won Paik²

¹Dept. of Occupational and Environment Health, Yong-In University

²Department of Public Health, Seoul National University

The purpose of this study was to validate alternative method by using non-carcinogenic, and less toxic solvents than NIOSH analytical method 5524 for measuring the airborne MWFs in workplaces. In laboratory tests, the ETM solvents(mixture of same volume for ethyl ether, toluene, and ethanol) were selected. The alternative method of analyzing MWFs, referred to as the ETM solvent extraction method, showed 0.04 mg/sample as LOD, and 0.15 mg/sample as LOQ. The analytical precision (pooled CV, coefficient of variation) of the ETM solvent extraction method for analyzing the straight, soluble, semisynthetic, and synthetic metalworking fluid was 1.5%, 2.0%, 2.6%, 1.6%, respectively, which was similar to the precision (2.6%) of NIOSH analytical method (NIOSH 0500) for total dust. The analytical accuracy by recovery test, spiked mass calculated as extractable mass, was almost 100%. As the

result of storage stability test, metalworking fluid samples should be stored in refrigerated condition, and be analyzed in two weeks after sampling. The 95% confidence limit of the estimated total standard error for the ETM solvent extraction method for analyzing the straight, soluble, semisynthetic, and synthetic metalworking fluid was $\pm 12.6\%$, $\pm 12.5\%$, $\pm 14.0\%$, and $\pm 13.6\%$, respectively, which satisfied the OSHA sampling and analytical criteria.

Key Words : metalworking fluids, solvent extraction gravimetric method, accuracy, precision, sample stability

I. 서론

금속가공유에 대한 측정방법으로 지금까지 주로 연구되고 있는 방향은 크게 두 가지 방향에서 진행되고 있다. 하나는 복합혼합물인 금속가공유를 일차적으로 수용성, 비극성, 양

이온성, 음이온성 등 물리적 성상이 유사한 하부 물질 군으로 분리한 다음, 각 하부 물질 군에서 각각의 성분을 정성 및 정량하는 측정방법이고, 다른 하나는 복합혼합물인 금속가공유를 각각의 구성물질로 구분하여 정성 및 정량평가하지 않고 금속가공유 전체로서 정량하는 방법이다. 가장 최근에

접수일 : 2006년 3월 14일, 채택일 : 2006년 4월 17일

* 교신저자 : 정지연 (경기도 용인시 처인구 삼가동 470, 용인대학교 자연과학대학 산업환경보건학과,

Tel : 031-330-3208, E-mail : jjjung@yongin.ac.kr)

금속가공유 측정방법으로 제시된 미국국립산업안전보건연구원(National Institute of Occupational Safety and Health)의 NIOSH method 5524번을 제외하고(NIOSH, 2003), 지금까지 작업환경분야에서 금속가공유 중의 특정성분을 측정하지 않고 전체농도로서 측정하는 방법으로 알려진 것은 모두 수용성 또는 비수용성 금속가공유 각각에 대해서만 측정가능하거나 또는 금속가공유 이외의 물질도 함께 평가될 수 있는 방법들이다(OSHA, 2005a; HSE, 1999; HSE, 2003; Ford, 1995).

따라서 수용성 또는 비수용성 금속가공유에 모두 적용가능하고 또한 금속가공유의 농도로서만 평가 가능한 측정방법이 필요한데, 이러한 방법으로 미국 재료시험 협회(American Society for Testing and Materials, ASTM)에서 임시적인(provisional) 분석방법으로 제시한 ASTM PS 42-97방법이 있다.(ASTM, 1997) 이 방법은 영국 보건안전청(Health and Safety Executive, HSE)의 비수용성 금속가공유에 대한 분석방법인 MDHS 84 나 미국자동차회사인 Ford사에서 사용 중인 비수용성 금속가공유 분석방법인 Ford-005와 동일한 분석원리로 접근하고 있다. 즉 모든 종류의 금속가공유를 PTFE 필터를 이용하여 여과채취하고 채취된 금속가공유를 용매로 용매추출한 후, 필터의 무게차이를 이용한 중량분석이며, NIOSH method 5524번이 동 방법을 적용한 방법이다(NIOSH, 2003, 2003; Glaser et al., 2002).

NIOSH method 5524번의 가장 큰 장점은 현장에서 사용되는 모든 종류의 금속가공유에 대하여 적용가능하다는 점이고, 이를 위해 금속가공유 종류에 상관없이 추출 할 수 있는 용매로 DTM 용매(dichloromethane: toluene: methanol)을 동일 부피비로 혼합한 용매)를 사용하고 있다.

Dichloromethane의 직업적 노출기준은 우리나라 노동부 및 미국 산업위생 전문가 협의회(American Conference of Governmental Industrial Hygienists, ACGIH)에서 각각 8시간 시간가중평균농도로서 50 ppm을 제시하고 있으나(ACGIH, 2005; 노동부, 2002), NIOSH는 구체적 노출기준을 제시하지 않고 있다. NIOSH 경우 구체적인 노출기준이 없는 물질은 작업자의 노출수준을 가능한 한 낮은 수준으로 관리하라는 의미이다(NIOSH, 1997). Toluene 경우 우리나라 노동부와 NIOSH는 8시간 시간가중평균농도로 100 ppm, 그리고 ACGIH의 경우 50 ppm을 제시하고 있으며(ACGIH, 2005; 노동부, 2002), methanol의 경우 세 기관 모두 200 ppm으로 노출기준이 설정되어 있는 물질이다(ACGIH, 2005; 노동부, 2002; NIOSH, 1997).

인체로 흡수된 dichloromethane의 대사는 주로 두 가지 경로를 거치는 것으로 알려져 있는데, MFO (mixed function oxidase) 경로와 GST (glutathion-s-transferase) 경로이다.

MFO 경로 경우 세포내 Cytochrome-P450에 의해 formyl chloride라는 중간대사산물로 전환되고 이는 다시 염소이온과 일산화탄소로 분해되는 것으로 알려져 있고, GST 경로의 경우 간세포에서 발견되어지는 glutathion dependent enzyme에 의해 포름알데히드와 염소이온으로 분해되고 이들은 다시 이산화탄소로 최종 전환되는 것으로 알려져 있다. MFO 경로는 중간대사산물인 formyl chloride가, 그리고 GST 경로는 중간대사산물인 formaldehyde와 S-chloromethylglutathion conjugate가 dichloromethane의 발암성과 연관된 것으로 추정되고 있다(Parkinson, 2001).

Dichloromethane은 동물실험에서는 간암과 폐암을 일으키는 것으로 알려졌으나(ACGIH, 2001; NIH, 1986), 인체 발암성에 대해서는 각 기관마다 달리 제시하고 있다. ACGIH는 동물에서 발암성이 있으나 인체에서는 발암성이 확인되지 않은 물질인 A3, 그리고 미국 OSHA는 dichloromethane에 노출된 섬유제조 산업 작업자의 간담도계암(biliary tract cancer) 사망률이 유의하게 증가되었다는 연구 등에 기초하여 잠재적 직업성 발암물질로 분류하고 있으며(OSHA, 2005b), 국제암연구소(International Agency for Research on Cancer, IARC)에서는 사람에게 암을 일으킬 수 있는 가능성이 있는 물질인 group 2B로 분류하고 있다(ACGIH, 2005; OSHA 2005; IARC, 1986). 또한 NIOSH의 경우 인체발암 물질로 규정하여 가능한 노출을 최소화할 것을 권고하고 있는 물질이다(NIOSH, 1997).

금속가공유 측정방법인 NIOSH method 5524번의 경우 dichloromethane이 포함된 DTM 용매가 현장에서 사용되어지는 거의 모든 종류의 금속가공유를 추출할 수 있는 장점은 있지만 동 방법을 사용하는 실험자 경우 용매추출중량법 자체가 실험도중 다량의 용매 사용을 요구한다는 점을 고려해 보면 실험자는 피부흡수를 통하든 호흡기계를 통하든 발암성물질에 노출될 가능성이 충분히 존재하게 된다. 따라서 발암성이 없고 독성이 낮은 물질들로 구성된 용매를 이용한 금속가공유를 분석하는 방법이 개발된다면 금속가공유의 측정방법으로서 보다 안전한 방법이 될 것이다.

II. 재료 및 방법

1. 용매 선정

NIOSH method 5524 방법의 출발점인 ASTM PS-42-97번의 경우 미국 자동차회사인 Ford의 비수용성 금속가공유 측정·분석방법인 Ford-005를 토대로 논의가 시작된 분석방법이다. 그러나 Ford-005번은 비수용성 금속가공유 만을 대

상으로 하기 때문에 수용성 금속가공유까지 적용하기 위해서 ASTM에서 검토된 초기 분석방법에서는 금속가공유가 채취된 PTFE 필터를 dichloromethane으로 제일 먼저 추출하고 난 후, isopropanol로 다시 추출하고 마지막으로 다시 dichloromethane으로 추출하는 방법을 고려하다가, 현재는 dichloromethane: toluene: methanol을 동일 부피비로 혼합한 용매(DTM 용매)를 추출용매로 사용하는 방법을 제시하고 있다.

그러나 DTM 용매에 들어가는 dichloromethane의 경우 환경 시료에서 유기물을 추출하기 위한 용매로 흔히 사용되는 용매이기는 하나, 동물실험에서는 발암성이 확인된 물질이고, 사람에게 발암가능성이 있는 물질로 의심되는 물질이며, 중추신경계에 영향을 미치는 물질(노출기준 : 50 ppm)이다(NIOSH, 1997). 따라서 이번 연구에서는 dichloromethane 같이 수용성에서부터 비수용성까지 거의 모든 종류의 금속가공유에 대하여 광범위하게 친화성이 있으면서 발암성이 알려진 것이 없고, 또한 독성이 dichloromethane 보다는 낮은 물질을 선정하고자 하였다. 또한 선정된 물질은 시료채취시 사용되는 PTFE 필터와 반응성이 없어야 한다.

NIOSH method 5524번에서 사용되는 DTM 용매 경우

toluene 과 methanol이 각각 비극성과 극성용매에 해당되고 dichloromethane이 비교적 비극성 용매이긴 하나 toluene 과 methanol 사이의 극성을 나타내는 물질이다. 본 연구에서는 3 가지 혼합용매 중 toluene 과 methanol은 그대로 사용하되 발암성 물질인 dichloromethane 대신에 비슷한 극성을 가지면서 독성이 비교적 낮고 발암성이 알려져 있지 않으면서 또한 toluene 과 methanol에 잘 섞이는 용매로 ethyl ether를 선정하였으며, ethyl ether와 toluene, 그리고 methanol을 동일 부피비로 혼합한 용매(ETM 용매)를 최종 추출용매로 선정하였다.

2. 재료 및 분석기기

금속가공유 측정방법 연구에 사용된 시료채취용 필터는 직경 37 mm, pore size 2.0 μ m인 PTFE (polytetrafluoroethylene) 막여과지(Gelman laboratory, USA)였으며, 금속가공유는 비수용성 금속가공유 3종, 수용성 금속가공유 2종, 준합성 금속가공유 2종, 그리고 합성 금속가공유 2종 이었고, 이들의 물리·화학적 특성은 표 1과 같다.

Harper (2002)의 경우 유기용제에 강한 폴리프로필렌으로

Table 1. Metalworking fluids evaluated in this study

Fluid	Type	Specific gravity	Main components	Content (%)
1-ST	Straight	0.875	Light white oil	100
2-ST	Straight	0.875 ~ 0.885	Heavy white oil	100
3-ST	Straight	0.858	Mineral oil	100
4-SOL	Soluble	1.0054 ~ 1.0154	Mineral oil	75
			Triethanol amine	9
			Nonylphenoxy-polyethoxyethanol	11
			o-Phenylphenol	5
5-SOL	Soluble	0.97	Petroleum distillate (light naphthenic)	74
			1,2,3-Propanetriol	6
6-SS	Semi-synthetic	0.994 \pm 1	Petroleum distillate (light naphtheic)	15
			Petroleum distillate (heavy naphtheic)	10
			Triethanol amine	10
7-SS	Semi-synthetic	1.0427	Ethanolamine	12
			Mineral oil	8
			Monoisopropanolamine	10
8-SYN	Synthetic	1.0687	Triethanolamine	18
			Ethanolamine	9
			Neodecanoic acid	11
			Pelargonic acid	12
9-SYN	Synthetic	1.0215	Boric acid,	5
			Triethanolamine	15

만들어진 3단 카세트에 PTFE 필터를 장착한 후 금속가공유를 채취하여, 금속가공유 추출을 위해 필터를 3단 카세트에서 분리하지 않고 직접 추출용매를 주입하여 추출하는 분석방법의 타당성을 발표하였으나, 동 방법의 경우 동시에 여러 개의 시료를 처리하기에는 어려움이 있기 때문에 추출깔대기(extraction funnel)를 사용하기로 하였으며, 동시에 여러 개의 시료를 동시 전처리 할 수 있도록 하기 위해 국내에서 제작하여 사용하였다. 중량분석에 사용된 전자저울(Mettler, UMT2, Switzerland)은 저울에 지시되어 읽을 수 있는 측정값의 가장 작은 값, 즉 해독도(readability)를 1.0 µg로 설정하여 사용하였다.

3. 연구방법

세부적인 연구방법 제시에 앞서 이번 연구대상이 된 금속가공유 용매추출중량법의 전체적인 실험과정을 도식해 보면 그림 1과 같다. 데시케이터 안에 보관되어 있던 깨끗한 PTFE 필터를 중량분석실에 최소한 1시간 이상 두어 필터와 중량분석실의 온·습도 조건을 평형화시킨 후 필터의 무게를 전자저울을 이용하여 달았다(W₁). 이 필터에 금속가공유를 적당량 주입한 첨가시료를 만들고, 이를 실온에서 말린 다음 3단 카세트에 넣어 조립하였다. 3단 카세트에 조립된 첨가시료는 건조제(CaSO₄)가 들어 있는 데시케이터 안에서 약 2시간 동안 건조시킨 후 다시 실리카겔이 들어 있는 데시케이터 안에서 하룻밤 동안 건조시켰다. 건조된 조제시료를 2개 그룹으로 나누어 실온과 냉장조건에서 각각 보관하면서 분석을 실시하였다. 실온과 냉장조건에서 보관된 시료는 용매추출 전에 건조제(CaSO₄)가 들어 있는 데시케이터 안에서 약 2시간 정도 건조시킨 후 다시 전자저울이 설치된 중량분석실에서 최소한 1시간 이상 방치하여 필터와 중량분석실의 온·습도 조건을 평형화시킨 후 다시 필터의 무게를 전자저울을 이용하여 달았다(W₂). 모든 필터무게 측정에 있어 연속 반복하여 쟈 필터의 무게 차이는 10 µg 이내였을 때의 무게를 평균하여 최종무게로 하였다.

무게를 쟈 필터는 추출깔때기에 넣고 추출용매 10 mL를 부어 중력에 의해서 여과되도록 하였다. 첨가한 용매 10 mL가 거의 다 없어지고 나면 다시 추출용매 10 mL를 가하여 2차 추출을 실시하였다. 2차 추출과정도 역시 중력에 의해서 여과되도록 하였으며, 2차 추출용액이 거의 다 여과되고 나면 마지막으로 추출용매 약 2 mL를 첨가하여 다시 여과시킨 후 추출깔때기에 약한 진공을 걸어 필터에 묻어 있는 추출용매를 제거하였다. 추출이 완료된 필터는 조심스럽게 꺼내 후 드 내에 설치한 철망 위에 올려놓고 건조를 시켰다. 건조된

필터는 다시 건조제(CaSO₄)가 들어 있는 데시케이터 안에서 2시간 동안 건조시킨 후 전자저울이 설치된 중량분석실에 1시간 동안 방치하여 필터와 중량분석실의 온·습도 조건을 평형화시킨 후 전자저울을 이용하여 무게(W₃)를 다시 달았다. 아래 식에 의해 필터에 첨가된 금속가공유 총 무게(WT = W₂-W₁) 및 추출된 금속가공유 무게(WE = W₂-W₃)를 계산하였다.

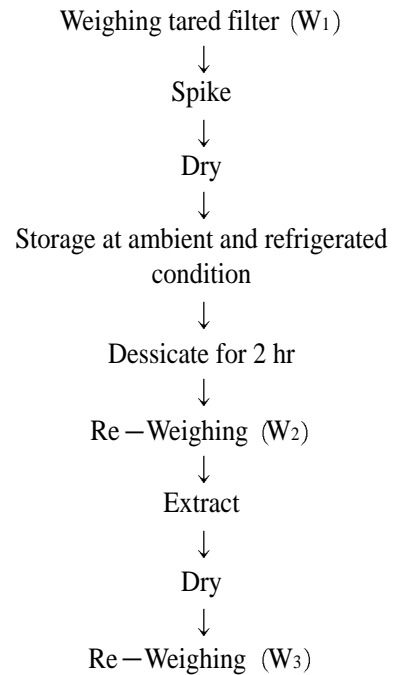


Fig. 1. Overall scheme for analyzing MWFs by solvent extraction gravimetric method.

4. 실험실 평가

1) 용해성 시험

이번 연구의 추출용매 후보물질로 선정된 ethyl ether 단일 용매, ethyl ether와 toluene, 그리고 methanol을 동일 부피비로 섞은 ETM 용매, 영국 HSE의 비수용성 금속가공유 측정방법인 MDHS 84번의 추출용매인 c-hexane, 그리고 미국 NIOSH method 5524번에서 사용되는 DTM 용매를 사용하여 금속가공유 용해성 시험을 실시하였다(NIOSH, 2003). 용해성 시험은 표 1에서 제시한 총 9종의 금속가공유를 대상으로 실시하였다. 용해성 시험방법은 금속가공유 약 50 µL를 마이크로피펫을 이용하여 취하여 10 mL의 용매가 들어 있는 시험관에 넣은 후 세차게 흔들어 첨가한 금속가공유가 완전히 용해되었는지 육안관찰 하여 층이 분리되거나 현탁액이 생기는 경

우 용해되지 않은 것으로 판정하였다.

2) 검출한계 및 정량한계

LOD와 LOQ를 구하는 방법은 여러 가지가 있지만 이번 연구에 사용된 방법은 금속가공유를 첨가하지 않은 공시료 23개를 이용하여 금속가공유가 첨가된 시료의 분석방법과 동일한 분석과정을 거치면서 평가한 필터무게 차이 값들의 평균값과 표준편차 값을 구한 후, 이 표준편차 값의 3배를 LOD로, 그리고 표준편차 값의 10배를 LOQ로 제시하였다(ACS subcommittee, 1983).

3) 분석과정의 정밀도

분석과정의 정밀도는 첨가시료의 반복분석으로 얻어진 분석 값들의 통합변이계수 (pooled coefficient of variation)로 결정하였다(OSHA, 1990). 이번 연구에 있어서 정밀도 평가는 0.5 mg/sample를 목표농도 (target concentration)로 하여 이 농도의 0.5 ~ 2배 사이에서 실시하였다.

4) 정확도

목표농도(0.5 mg/sample)의 약 0.5 ~ 2배 사이의 세 농도수준에서 금속가공유의 회수율 (recovery)을 가지고 평가하였다(OSHA, 1990).

5) 저장효과

금속가공유 종류(비수용성, 수용성, 준합성, 합성 금속가공유) 별로 물 함량을 제외한 금속가공유의 농도를 목표농도(0.5 mg/sample)로 하여 이 목표 농도에 해당하는 첨가시료를 각각 48개씩 총 192개의 시료와, 42개의 공시료를 만들었다. 금속가공유 종류별로 6개의 첨가시료와 공시료 3개는 제조

시간으로부터 24시간 이내에 분석하였고, 나머지 시료는 각각 절반씩 나누어 실온(21 ~ 29 °C)과 냉장고(4 °C)에 보관하면서 분석하였다. 분석기간은 시료 조제일로부터 3, 8, 11, 16, 21, 31일 간격으로 실온과 냉장보관중인 시료 중에서 금속가공유 종류별로 무작위로 각각 3개씩과 공시료 3개를 꺼내 회수율을 평가하였다.

6) 시료채취 및 분석과정의 전체정밀도

시료채취 및 분석과정의 전체 정밀도(overall precision)는 OSHA에서 제시하는 평가방법에 따라 추정 표준오차 (standard error of estimate, SEE)와 전체표준오차(total standard error, TSEE)를 구한 후 TSEE의 95% 신뢰구간 값을 가지고 평가하였다(OSHA, 1990).

III. 결과 및 고찰

1. 용해성 시험

비수용성 금속가공유 3종, 수용성 금속가공유 2종, 준합성 금속가공유 2종, 그리고 합성 금속가공유 2종에 대하여 c-hexane, ethyl ether, DTM 용매, 그리고, ETM 용매를 가지고 용해성 시험을 실시하였다(표 2). 용해성 시험결과 ETM 용매는 평가대상 모든 종류의 금속가공유에 대해 완전 용해성을 가지는 것으로 평가되었다.

2. 검출한계 및 정량한계

Table 2. Solubility test for MWFs by each extraction solvent

Solvent	Straight			Soluble		Semisynthetic		Synthetic	
	1-ST	2-ST	3-ST	4-SOL	5-SOL	6-SS	7-SS	8-SYN	9-SYN
c-Hexane	○	○	○	○	○	△	△, ×	△	×
Ethyl ether	○	○	○	○	○	○	×	×	×
DTM solvent	○	○	○	○	○	○	○	○	○
ETM solvent	○	○	○	○	○	○	○	○	○

○: Clear solution △: Unclear solution. ×: Phase separation.

Table 3. LOD and LOQ of ETM solvent extraction method for analyzing MWFs

Type	LOD (mg/sample)	LOQ (mg/sample)
Total weight	0.03	0.09
Extractable weight	0.04	0.15

금속가공유를 첨가하지 않은 23개의 PTFE 필터(공시료)를 그림 4에서 제시한 분석절차에 따라 분석하여 평가한 ETM 용매추출증량법의 검출한계 및 정량한계는 표 3과 같다.

추출용매 처리 전의 필터무게(total weight)에 대한 검출한계는 0.03 mg/sample이었으며, 정량한계는 0.09 mg/sample로 평가되었다. 그리고 금속가공유 추출용매로 추출처리 하면서 평가한 추출가능무게(extractable weight)의 검출한계는 0.04 mg/sample이었고, 정량한계는 0.15 mg/sample 이었다.

79개의 금속가공유 취급사업장에서 채취한 약 400개의 시료를 대상으로 DTM 용매를 추출용매로 사용하여 평가한 추출가능 무게의 검출 한계 및 정량 한계는 각각 0.032 mg/sample, 0.107 mg/sample 인 것으로 나타났다(Glaser et al., 2002). 이는 이번 실험실에서 평가한 ETM 용매추출방법의 검출한계(0.04 mg/sample) 및 정량한계(0.15 mg/sample)와 차이가 별로 없었다. 유량 2 L/min으로 8시간 측정한다고 가정하고, 본 연구의 추출가능 무게에 대한 정량한계(0.15 mg/sample)를 이용하여 측정 가능한 작업환경 공기 중 금속가공유 농도를 추정해 보면 약 0.16 mg/m³으로 우리나라 노동부의 오일미스트에 대한 노출기준(5 mg/m³) 뿐만 아니라 NIOSH의 금속가공유에 대한 총 분진으로서 노출권고기준(0.5 mg/m³)도 충분히 평가 가능한 방법이라고 판단된다.

3. 정밀도

0.5 mg/sample를 목표농도로 하여 이 농도의 0.5배, 1배, 그리고 2배에 해당하는 첨가시료를 만들어 평가한 용매추출증량분석 과정의 정밀도 평가결과는 표 4와 같다.

정밀도 평가결과 통합변이계수 값은 비수용성 금속가공유가 1.5%, 수용성 금속가공유 2.0%, 그리고 합성금속가공유는 1.6%로 이들 간의 통합변이계수 값 차이는 별로 없었으나 준합성 금속가공유는 2.6%로 다른 종류의 금속가공유보다 약

간 크게 나타났다. 이는 이번 실험에 사용된 비수용성 및 수용성 금속가공유 경우는 물이 전혀 포함되어 있지 않았지만, 합성금속가공유의 경우는 유기화합물의 양이 최대 50%, 그리고 준합성 금속가공유는 30% 정도였고 나머지는 대부분의 물과 기타 물질로 혼합되어 있었다. 따라서 목표농도(0.5 mg/sample)에 해당하는 양이 필터에 첨가되었다 할지라도 수분이 증발하고 난 후의 금속가공유 무게에 있어서 준합성 금속가공유는 비수용성 금속가공유나 수용성 금속가공유 보다는 약 70% 적게 되고, 합성금속가공유보다는 20% 적게 된다. 따라서 보다 적은 무게를 증량분석 하였고 때문에 반복 증량 분석시 분석 값의 변이를 크게 하지 않았나 판단된다. 하지만 이번 평가결과 나타난 금속가공유에 대한 용매추출증량법의 분석과정 정밀도(변이계수 범위: 1.5% ~ 2.6%)는 일반 총 분진을 증량분석하여 평가하는 방법인 NIOSH 분석 방법 0500번의 분석과정 정밀도 수준(변이계수: 2.6%)과 별 차이가 없는 수준이다(NIOSH, 2000).

4. 정확도

전체 금속가공유에 대한 평균 회수율은 72.9%로 낮은 회수율을 나타냈으며, 금속가공유 종류별로도 그 차이가 컸다. 비수용성 금속가공유 경우 세 가지 농도수준에서 회수율 평균은 105.6%, 수용성 금속가공유는 101.0%였다. 그러나 준합성 금속가공유의 경우는 28.6%, 합성금속가공유는 56.3%로 비수용성과 수용성 금속가공유에 비해 크게 떨어졌다(그림 2). 준합성 금속가공유나 합성 금속가공유의 회수율이 크게 낮아진 이유는 첨가시료를 데시케이터 안에서 하룻밤 보관하는 동안에 금속가공유에 포함되어 있는 물과, 비교적 휘발성이 강한 유기화합물이 증발하였기 때문인 것으로 보인다. 이번 실험에 사용된 준합성 및 합성 금속가공유의 경우 주요 유기화합물 양이 각각 약 30%와 50%였다는 점을 고려해보면 회수율 감소의 가장 큰 원인은 첨가시료를 데시케이터 안에서 하룻밤 보관하는 동안에 물이 증발하였기 때문인 것으

Table 4. Precision of ETM solvent extraction method for analyzing MWFs

Level of MWF, mg/sample	Coefficient of variation, %			
	Straight	Soluble	Semisynthetic	Synthetic
0.25	1.6	3.1	2.5	2.1
0.5	1.4	1.3	3.1	1.3
1.0	1.5	0.7	2.1	1.3
Total ^A	1.5	2.0	2.6	1.6

Note: Number of replicate weighing at each level = 6. ^A: The pooled coefficient of variation(CV_s) was calculated by pooling the CVs from 0.25, 0.5, and 1.0 mg levels.

로 판단된다.

그림 3에 제시된 결과는 금속가공유 첨가시료를 데시케이터 안에서 하룻밤 건조시킨 후 필터 무게(W2)와 금속가공유 첨가전의 필터무게(W1) 차이를 이용하여 첨가량을 구한 후 회수율을 평가한 결과이다. 전체 금속가공유의 평균회수율은 101.2%로 첨가량에 있어서 물 함량을 제외한 경우 거의 100% 회수됨을 알 수 있었다. 정확도라 함은 분석 값이 참 값에 얼마나 근접하는가를 평가할 수 있는 항목이며, 분석과정에서 회수율 시험을 통해 보정할 수 있는 정확도의 최소값은 75%이다(NIOSH, 1995). 따라서 이번 용매추출중량법의 경우 거의 100% 회수됨을 볼 때 이 기준을 충분히 만족시키는 것으로 판단된다.

이번 실험에서 동일 종류의 금속가공유에 있어서 회수율 간의 차이는 회수율 시험을 위해 금속가공유를 첨가시키는

과정에서의 오차(spiking error)와 무게를 재는 과정에서의 오차(weighing error)가 영향을 미친 것으로 보이며, 금속가공유 종류 간의 회수율 차이는 spiking error와 weighing error 이외에도 회수율 검정용 시료를 데시케이터 안에서 보관하는 동안 금속가공유 성분 중 수분 및 휘발성이 강한 성분의 증발정도 차이 등이 영향을 미친 것으로 판단된다.

5. 저장효과

저장기간에 따른 실제 회수율 실험결과를 가지고 이들 간의 회귀방정식을 구한 다음 이를 이용하여 계산한 추정 회수율 결과는 그림 4, 5와 같다.

시료를 실온보관 하면서 31일 동안 시료안정성을 평가한

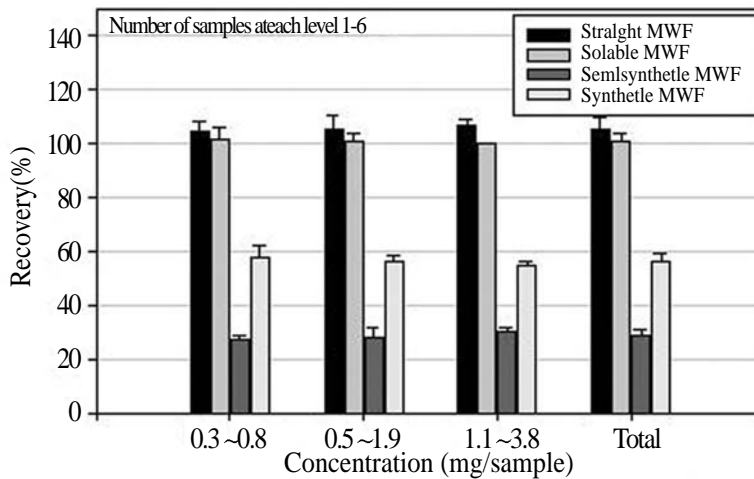


Fig. 2. Recoveries of MWFs spiked. Percent recovery computed as extracted mass by spiked mass calculated by the specific gravity of MWF.

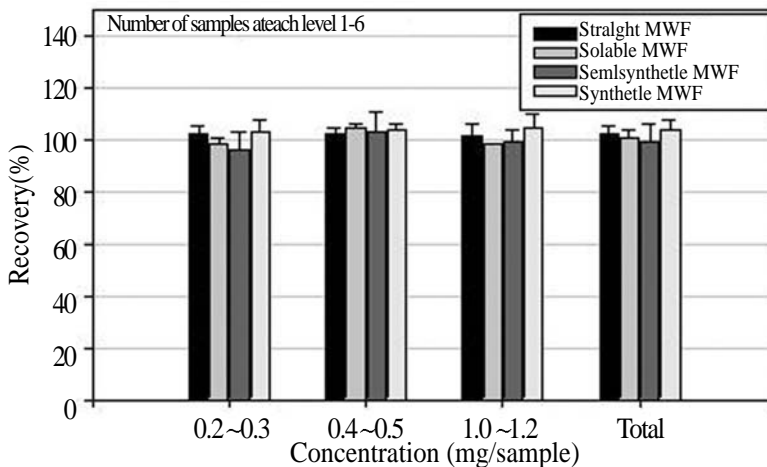


Fig. 3. Recoveries of MWFs spiked. Percent recovery computed as extracted mass (W2-W3) by extractable mass (W2-W1).

결과를 보면, 비수용성 금속가공유와 합성 금속가공유의 경우 회수율이 90% 이상으로 시료손실이 거의 일어나지 않음을 알 수 있다. 그러나 수용성 금속가공유와 준합성 금속가공유 경우 시료저장 기간이 길어지면서 시료손실이 점점 늘어나는 것을 보이고 있는데, 특히 준합성 금속가공유 경우 시료보관 31일째의 시료 손실은 27.8%였으며, 시료저장 기간과 회수율간의 회귀방정식으로부터 계산한 회수율이 75% 미만으로 떨어지는 기간은 시료저장일로부터 28일째인 것으로 나타났다.

시료를 냉장보관하면서 시료 안정성을 평가한 결과를 살펴보면 실온보관시보다 전반적으로 시료손실이 적게 일어남을 알 수 있었다. 냉장저장기간이 16일째 될 때까지 시료손실이 10% 이상 일어나는 금속가공유는 없었고, 31일째에도 준합성 금속가공유가 15.1%로 가장 많았으며, 다음이 수용성

금속가공유가 12.7%, 합성 금속가공유의 경우 5.5%였고, 비수용성 금속가공유는 1.4%로 시료손실이 거의 일어나지 않았다. NIOSH의 시료안정성 평가기준에 따르면 시료를 10일간 보관하여 시료손실이 10% 이상 발생하면 이 시료는 불안정한 시료로 판단하고 있다(NIOSH, 1995). 준합성 금속가공유 경우 실온에서 보관하는 경우 10일째에 거의 10% 시료손실이 일어나는 점으로 보아 준합성 금속가공유의 경우 시료를 냉장보관 하는 것이 필요하다고 판단된다.

여과채취 방법으로 금속가공유를 측정시 시료채취 및 보관과정에서의 시료손실 문제는 여러 연구자들에 의해 보고되었다(Kenyon, 1993; Leith et al., 1996). Kenyon 등의 연구결과에 의하면 Triethanolamine (TEA) 50 μ L를 PTFE 필터에 첨가한 후 0.2 L/min으로 8시간 공기를 통과시켜 TEA 손실을 평가한 결과 11% ~26%였고, 벌크시료 중의 금속가공유 합

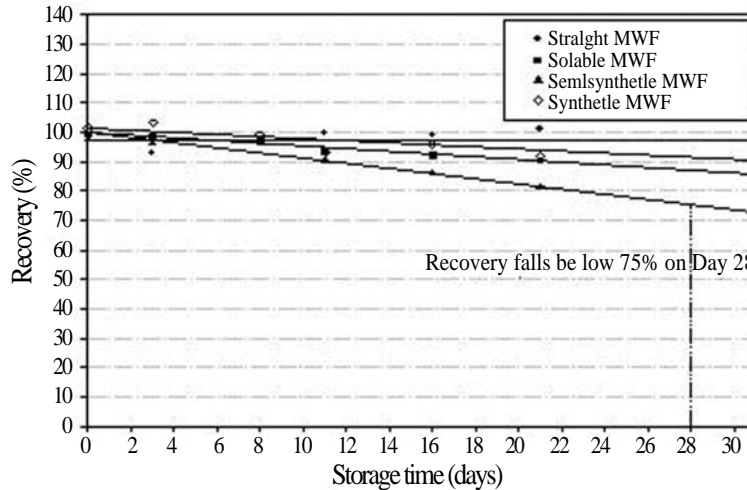


Fig. 4. Estimated recoveries of the MWFs spiked samples by ambient storage time.

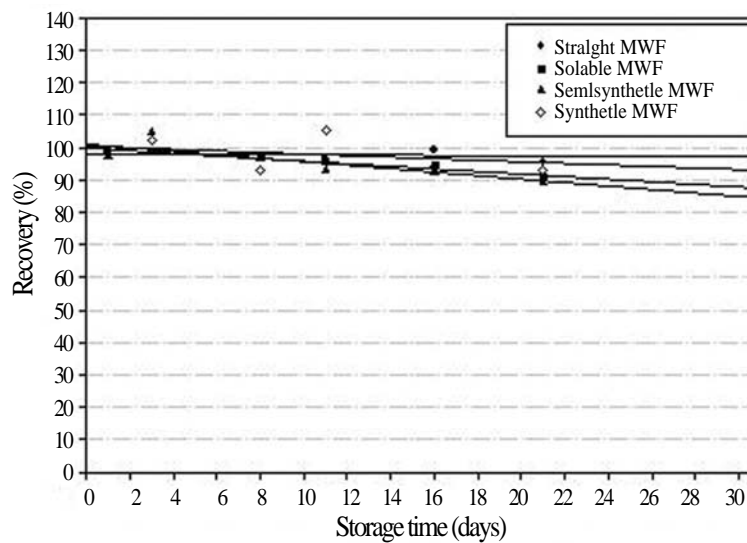


Fig. 5. Estimated recoveries of the MWFs spiked samples by refrigerated storage time.

량, 금속가공유가 사용되어지는 공작기계의 종류에 따라 시료채취 중에 일어나는 시료손실 정도가 달라졌다고 보고하고 있다(Keyon et al., 1993). 따라서 이번 시료저장성 평가결과와 이러한 연구결과를 종합해보면 금속가공유의 시료안정성은 채취된 금속가공유의 물 함량 또는 금속가공유에 함유된 휘발성 유기화합물의 종류 및 그 함량에 영향을 받을 수 있으며, 시료채취시의 시료채취 유량, 채취된 시료를 실험실 운반하여 분석하기 전까지의 저장기간, 그리고 저장시의 온도에 의해서도 영향을 받을 수 있다고 판단되어진다. 이번 시료 저장성 평가는 한정된 금속가공유 종류만을 대상으로 평가된 제한적인 연구결과지만 이번 연구결과를 바탕으로 판단해 볼 때, PTFE 필터를 이용한 금속가공유 채취시료는 냉장보관 해야 하며, 시료분석 역시 가급적 2주 이내에 실시하는 것이 바람직하다고 판단된다.

6. 시료채취 및 분석과정의 전체정밀도

측정방법의 정밀도는 반복분석을 통한 측정치의 변이를 계산하여 평가하는 방법도 있으나 이런 방법의 경우 분석과정만의 정밀도만을 평가하게 되며, 이번 연구처럼 저장시료를 이용하여 정밀도를 평가하는 방법 경우 시료채취 후 시료 저장에서부터 분석까지 전 과정에서의 정밀도를 평가할 수 있는 장점이 있다(Burright et al., 1999). OSHA 기준에 따르면 실온에서 시료를 보관하면서 실시한 추정 회수율 값이 75% 이하로 떨어지면 시료를 냉장보관하면서 평가하도록 하고 있다(OSHA, 1990). 따라서 시료채취 및 분석과정의 전체 정밀도는 냉장보관시료로 평가한 자료를 가지고 평가하였으며, 표 11은 각각 비수용성 금속가공유, 수용성 금속가공유, 준합성 금속가공유, 그리고 합성 금속가공유에 대한 평가결과를 나타낸 것이다. 평가결과를 살펴보면 금속가공유의 종류에 따른 전체추정 표준오차의 95% 신뢰구간 값은 $\pm 12.5\%$ ~ $\pm 14.0\%$ 로 그 차이가 별로 없었으며, 또한 OSHA의 분석방법으로서 적합 판단기준인 $\pm 25\%$ 이하 기준도 모두 만족

하는 것으로 평가되었다(OSHA, 1990).

IV. 결론

본 연구에서는 NIOSH method 5524 번에 사용되는 발암성 용매대신에 독성과 발암성이 낮은 물질로 대체한 용매추출증량법이 금속가공유 측정방법으로서 타당한 지를 실험실 평가를 통해 검증하였으며, 주요 연구결과는 다음과 같다.

1. 본 연구에서 사용된 ETM 용매 (ethyl ether: toluene: methanol)을 동일 부피비로 혼합한 용매)는 NIOSH method 5524번의 DTM 용매와 마찬가지로 수용성 금속가공유 뿐만 아니라 비수용성 금속가공유에 대해 완전용해성을 가졌으며, DTM 용매에 비해 독성과 발암성이 낮은 물질로 구성되어 있다.

2. ETM 용매를 이용한 금속가공유 용매추출증량법의 검출한계 및 정량한계는 각각 0.04 mg/sample, 0.15 mg/sample로 우리나라 노동부의 오일미스트에 대한 노출기준(5 mg/m³) 뿐만 아니라 NIOSH의 금속가공유에 대한 총 분진으로서의 권고기준(0.5 mg/m³)도 정량한계 측면에서 충분히 평가 가능한 방법이었다.

3. ETM 용매를 이용한 금속가공유의 용매추출증량법에 대한 분석과정 정밀도를 목표농도(0.5 mg/sample)의 0.5 배, 1 배, 그리고 2 배 수준에서 통합변이계수로 평가한 결과, 비수용성 금속가공유는 1.5%, 수용성 금속가공유 2.0%, 준합성 금속가공유 2.6%, 그리고 합성 금속가공유는 1.6%로 NIOSH의 일반 총 분진에 대한 증량분석법의 정밀도 수준(변이계수:2.6%)과 별 차이가 없는 수준이었다.

4. 금속가공유 중의 물 함량이 제외된 양이 목표농도의 약 0.5배, 1 배, 그리고 2 배 수준이 되도록 첨가시료를 조제하여 회수율 시험으로 정확도를 평가한 결과 금속가공유 종류에 상관없이 거의 100% 회수되었다.

5. 채취된 시료의 안정성을 평가하기 위해 실시한 약 한 달간 실시한 저장효과 평가결과 시료는 냉장보관하면서 2주

Table 5. Precision for combined sampling and analytical procedure

Fluids	SEEA	TSEEB	95% confidence limit ^C
Straight MWF	4.0	6.4	± 12.6
Soluble MWF	4.0	6.4	± 12.5
Semisynthetic MWF	5.1	7.2	± 14.0
Synthetic MWF	4.8	6.9	± 13.6

^A: Estimated standard error. ^B: Total estimated standard error. ^C: 95% confidence limit of TSEE. (Unit: %)

이내에 분석을 실시하는 것이 바람직한 것으로 나타났다.

6. 시료채취시의 펌프유량 차이에 따른 오차를 5%로 가정하고 시료채취 및 분석과정의 전체 정밀도를 OSHA에 제시한 방법에 따라 전체 추정오차의 95% 신뢰구간 값으로 계산한 결과, 비수용성 금속가공유가 $\pm 12.6\%$, 수용성 금속가공유가 $\pm 12.5\%$, 혼합성 금속가공유가 $\pm 14.0\%$, 그리고 합성 금속가공유가 $\pm 13.6\%$ 로 나타났다. 이는 OSHA에서 제시하고 있는 분석방법으로서 채택기준인 $\pm 25\%$ 이하를 모두 만족하는 수준이었다.

이상의 결과를 종합하면 DTM 용매에 비해 발암성이 없고 그리고 독성이 약한 물질로 구성된 ETM 용매를 이용한 금속가공유 측정방법은 모든 종류의 금속가공유에 적용 가능한 방법으로서 NIOSH 및 OSHA의 평가기준에 적합하였다.

REFERENCES

- 노동부. 화학물질 및 물리적인자의 노출기준 (고시 제 2002-8호). 노동부; 2002.
- American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH). Documentation of the threshold limit values and biological exposure indices, 7th ed. Cincinnati, OH; ACGIH; 2001.
- American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH). Threshold Limit Values (TLVs[®]) for Chemical Substances and Physical Agents and Biological Exposure Indices (BEIs[®]). Cincinnati, OH; ACGIH; 2005.
- American Chemical Society(ACS) Subcommittee on Environmental Improvement. Principles of environmental analysis. Anal Chem 1983;55:2210-2218
- American Society for Testing and Materials (ASTM). Provisional standard test method for metal removal aerosol in workplace atmosphere, Method PS 42-97. PA; ASTM; 1997.
- Burright, D., Y. Chan, M. Edie, C. Elskamp, et al. Evaluation of guidelines for air sampling methods utilizing chromatographic analysis. Salt Lake City, UT; OSHA Salt Lake Technical center; 1999.
- Ford Motor Company. Sampling and analytical method for metalworking fluids, method No. FIH-005. Ford; 1995.
- Glaser, R.A, S. Shulman, R. Kirimo, and G. Piacitelli. Evaluation of an ASTM method for metal working fluids in a survey of metal working facilities. J Test Eval 2002;30:439-451
- Harper, M. Extraction metalworking fluid aerosol samples in cassettes by provisional ASTM and NIOSH methods. Am Ind Hyg Assoc J 2002;63:488-492
- Health and Safety Executive (HSE). Method 84, In methods for the determination of hazardous substance (MDHS). HSE; 1999.
- Safety Executive (HSE). Method 95/2, In methods for the Health and determination of hazardous substance (MDHS). HSE; 2003.
- International Agency for Research on Cancer (IARC). Dichloromethane. In monograph on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to human, some halogenated hydrocarbons and pesticide exposures. Lyon, France; IARC; 1986.
- Kenyon, E.M., K. Hammond, K. Shatkin, J. Wolskie, et al. Ethanolamine exposures of workers using machining fluids in the automotive parts manufacturing industry. Appl Occup and Environ Hyg 1993;8(7):655-661
- Leith, D., F.A. Leith, and M.G. Boundy. Laboratory measurements of oil mist concentrations using filters and an electrostatic precipitator. Am Ind Hyg Assoc J 1996;57:1137-1141
- National Institutes of Health (NIH). U.S. National Toxicological Program: Toxicology and carcinogenesis studies of dichloromethane (methylene chloride) in F344/rats and B6C3F1 mice (inhalation studies). Research Triangle park, NC; NIH; 1986.
- National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH). Guidelines for air sampling and analytical method development and evaluation [DHHS (NIOSH) Pub. No. 95-117]. Cincinnati, OH; NIOSH; 1995.
- National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH). Pocket guide to chemical hazards [DHHS (NIOSH) Pub. No. 97-140]. Cincinnati, OH; NIOSH; 1997.
- National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH). Method 0500, In NIOSH pocket guide to chemical hazards and other databases [DHHS (NIOSH) Pub. No.2000-130]. Cincinnati, OH; NIOSH; 2000.
- National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH). Method 5524, In NIOSH manual of analytical method, 4th ed. P.M. Eller(ed.), [DHHS (NIOSH) Pub. No.2003-154]. Cincinnati, OH; NIOSH; 2003.
- Occupational Safety and Health Administration (OSHA). Evaluation scheme for methods that use filters as the collection medium, In OSHA Analytical Methods Manual. 2nd ed. Salt Lake City, UT; OSHA Salt Lake City Analytical Laboratory; 1990.
- Occupational Safety and Health Administration (OSHA). IMIS 5010, 9135 [Online]. 2005a. Available from: http://www.osha.gov/dts/chemicalsampling/toc/toc_chemsamp.html
- Occupational Safety and Health Administration (OSHA). Occupational exposure to methylene chloride-68:1494-1619 [Online]. 2005b. Available from: <http://www.osha.gov/dts/oshaweb>
- Parkinson, A. Chapter 6. Biotransformation of xenobiotics. In Casarett and Doull's Toxicology. sixth edition, New York; McGraw-Hill Companies, Inc.; 2001. pp.133-224.