

대체용매를 이용한 금속가공유 측정방법 타당성에 대한 현장평가

정지연[†] · 백남원¹

용인대학교 자연과학대학 산업환경보건학과, ¹서울대학교 보건대학원

Field Validation of alternative extraction method for the determination of airborne MWFs

Jee Yeon Jeong[†] · Nam Won Paik¹

*Department of Occupational and Environment Health, Yong-In University,
¹Department of Public Health, Seoul National University*

The purpose of this study was to conduct the field validation of alternative method(ETM method) by using non-carcinogenic, and less toxic solvents than NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health) analytical method 5524 for measuring the airborne metalworking fluids in workplaces. We carried out the field validation test by using the exposure chamber, guaranteeing the air sampling homogeneously in a machining environment.

The ETM mixed solvent presented the complete solubility of MWFs used in test field. Based on the field test data, the bias of the ETM method from reference method, NIOSH analytical

method 5524, was from -7.0% to 5.1%. The overall uncertainty of the ETM method was 21.6%, which satisfied the NIOSH criteria for the sampling and analytical criteria.

Key Words : Metalworking fluids, ETM method, Field test, Exposure chamber, Bias, Overall uncertainty

I. 서론

금속가공유(MWFs; metalworking fluids)는 그라인딩, 커팅, 밀링, 드릴 같은 금속가공 작업시 금속부품과 작업공구와의 윤활제와 냉각역할, 그리고 절삭된 금속파편을 제거하기 위해 산업현장에 널리 사용되는 것으로, 그 종류에 있어서도 비수용성 금속가공유, 수용성 금속가공유, 준합성 금속가공유 및 합성 금속가공유등으로 분류가 되고, 또한 각각의 금속가공유도 매우 다양한 성분으로 구성된 혼합물질이다.

금속가공유에 대한 측정방법은 PVC여과지를 이용하여

오일미스트를 여과채취한 후 저울로 중량분석하는 중량분석법(NIOSH, 2000; OSHA, 2009), MCE 또는 PVC 여과지를 이용하여 오일미스트를 여과채취 한 후 용매추출하여 IR(infrared spectrometer)로 분석하는 방법(NIOSH, 2000; OSHA 2009), 금속가공유에 존재하는 지표금속(marker)를 분석하여 측정하는 방법(HSE, 2003), 그리고 용매추출법(NIOSH, 2003)이 있다.

각각의 측정방법에는 장단점이 있지만 그동안 가장 널리 사용되어 왔던 방법은 중량분석법에 의한 금속가공유 측정 방법이었다. 그러나 동 방법의 경우 공기중 금속가공유를 채

접수일: 2009년 3월 4일, 채택일: 2009년 5월 8일

† 교신저자: 정지연(경기도 용인시 처인구 삼가동 470, 용인대학교 자연과학대학 산업환경보건학과, Tel : 031-330-3208, E-mail : jyjung@yongin.ac.kr)

II. 재료 및 방법

1. 노출챔버(exposure chamber)

현장평가는 실제현장과 같은 조건을 실험실내에서 인위적으로 만들기가 어렵기 때문에 실험실 평가와는 다른 많은 정보를 제공할 수가 있다. 현장평가에 있어서 지역시료를 채취하여 평가하는 경우 측정방법의 현장 정밀도와 기준방법과의 편차에 대한 정보를 제공할 수 있으며, 개인시료를 채취하여 평가하는 경우는 현장정밀도의 편차정보 이외에도 시료채취방법의 편리성도 함께 평가가 가능한 장점이 있다. 그러나 개인시료 채취기가 부착된 근로자의 행태가 시료채취율에 영향을 줄 수 있기 때문에 가능한 시료수를 늘려야 하는 단점이 있다. 본 연구에 사용되는 금속가공유 시료채취 방법은 PTFE 필터가 장착된 37 mm 3단 카세트를 근로자 호흡기 위치에 부착시키는 방법이다. 이는 기존 분진채취시의 개인시료 채취방법으로 흔히 사용되는 방법이기 때문에 굳이 개인시료 채취방법의 편리성을 평가할 필요가 없다고 판단되어 지역시료 채취방법으로 평가하였다.

지역시료 채취를 통한 현장평가의 경우 각 시료채취 동안 시료채취기에 채취되는 공기가 가능한 동일한 성질이어야 하기 때문에 주로 노출챔버를 이용하게 된다. 이번 연구에 사용된 노출챔버는 40 cm × 30 cm x 25 cm(길이 x 폭 x 높이) 크기로 아크릴로 제작하였으며, 하부 밑면의 경우 시료채취용 타이콘 튜브가 들어갈 수 있는 구멍을 뚫었고, 측면은 완전히 밀

려서 금속가공유와 함께 다른 물질도 함께 시료채취되기 때문에 실제 금속가공유의 농도보다 과대평가 된다는 문제가 있어 왔다. 따라서 현재는 비록 금속가공유의 각각의 성분을 구분하여 측정할 수는 없지만 단순한 금속가공유의 농도만을 측정평가 할 수 있는 용매추출법이 중량분석법보다 널리 사용되는 추세이며, 우리나라 경우 작업환경측정대상물질인 금속가공유 경우도 용매추출법에 의해 평가토록 관련규정이 최근에 개정되었다(한국산업안전공단, 2006).

용매추출방법을 이용하여 금속가공유 농도를 측정하는 방법으로 미국 산업안전보건연구원에서 제시한 방법 경우 금속가공유 추출에 사용되는 용매 중 하나인 디클로로메탄 경우 동물실험에서 간암과 폐암을 일으키는 물질로 알려져 있으며(ACGIH, 2001; NIH, 1986), 국제 암연구소에서는 사람에게 발암가능성 있는 물질인 2B로 분류되어 있는 물질이다(IARC, 1999). 따라서 본 연구진은 기존의 발표에서 NIOSH가 제시하고 있는 금속가공유 추출용매인 DTM(dichloromethane;toluene;methane) 혼합용매 대신 독성이 상대적으로 낮은 ETM(ethyl ether;toluene;methane)용매가 금속가공유를 추출하는 대체용매로서 타당성을 실험실 연구를 통해 입증한바 있다(정지연과 백남원, 2006). 본 연구는 이러한 실험실 연구결과를 바탕으로 실제 현장에서 이러한 대체용매를 이용한 용매추출방법이 금속가공유 측정에 타당한 방법인지를 평가하여 그 결과를 제시하고자 한다.

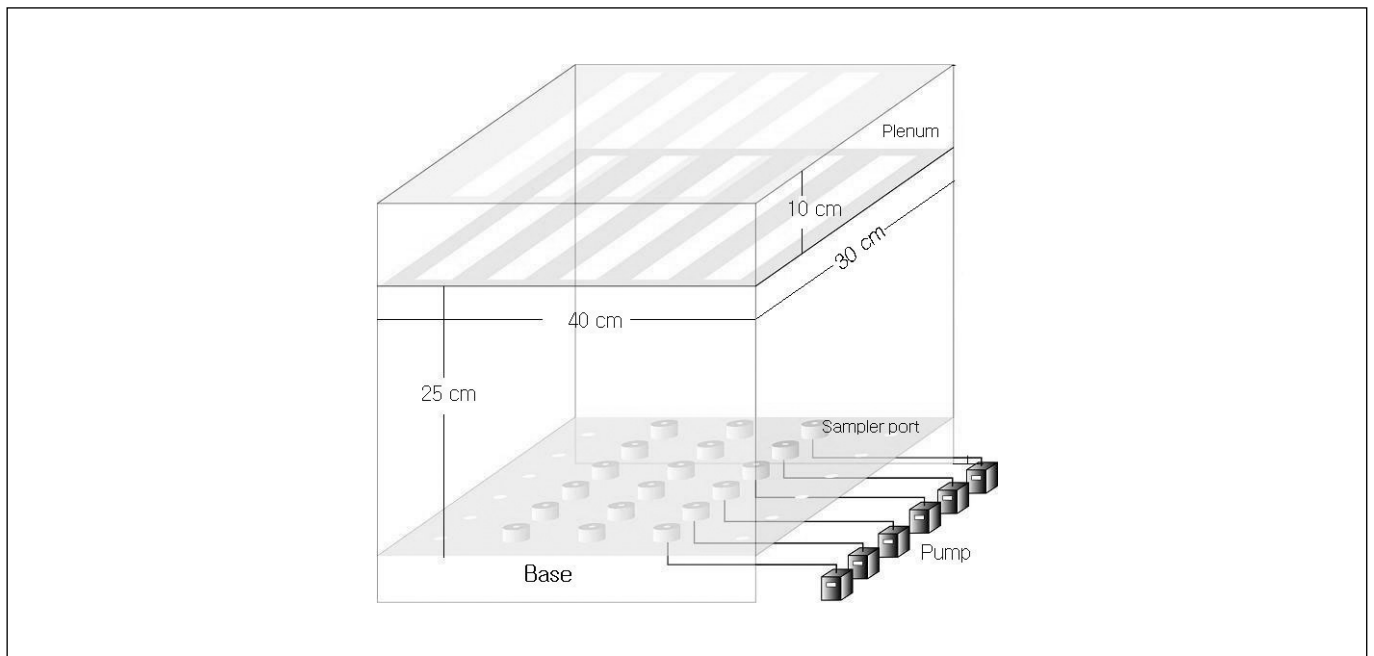


Figure 1. Field exposure chamber for sampling airborne MWFs

폐하였다. 챔버 상부에 시료채취시 들어가는 공기를 가능한 균일하게 하기 위해 40 cm x 30 cm x 10 cm 크기의 플레넘(plenum)을 설치하였고, 플레넘 상부 및 하부에 5개의 슬릿(slit)을 만들었다(그림 1). 펌프를 통하여 챔버 하부에서 공기를 흡입하게 되면 상부의 최상층에 설치된 슬릿을 통해 공기가 유입되고, 유입된 공기는 최상층 슬릿 하부에 바로 연결된 플레넘에서 1차로 흡입공기 흐름 및 공기질의 균질성이 어느 정도 확보된 다음 다시 상부 하부에 연결된 슬릿을 통해 챔버내부로 들어가게 되는 구조이다. 이러한 챔버는 총 세 개가 제작되었으며, 각 챔버 내에 NIOSH 5524번(DTM 방법)으로 측정하기 위한 시료채취기 7개와 본 연구의 ETM 용매추출중량법을 평가하기 위한 시료채취기 7개를 무작위로 배치하였다.

2. 평가대상 사업장

현장평가를 실시한 사업장은 자동차부품을 제조하는 사업장으로 공작기계인 전반에 금속가공유를 사용하고 있었다. 금속가공유 종류는 수용성 금속가공유(W1종 1호)로 월 3,000 L 정도 사용하고 있었다. 현장에서 사용 중인 금속가공유는 ETM 용매의 용해성 시험을 위해 약 10 mL 정도 벌크시료를 채취하였다. 또한 현장에서 사용하고 있는 금속가공유의 물질안전보건자료(MSDS, Material Safety Data Sheet)로부터 확인한 주요 구성성분은 표 1과 같다.

3. 시료채취 및 분석

시료채취용 펌프는 고유량 개인시료채취기(MSA, Escort ELF, USA)를 사용하였다. 모든 펌프는 시료채취 전과 후에 유량보정을 실시하였고, 유량은 2.0 L/min을 유지하였다. 시료채취시간은 약 8시간 동안 채취하였다. 시료채취 당시의 사업장 온도 및 상대습도는 각각 12±5°C, 40±13%이었다. 채취된 시료는 실험실로 운반하여 냉장보관 하였으며, 1주일 이내에 분석을 실시하였으며, 분석방법은 기존에 발표한

분석방법과 동일하다(정지연, 2006).

4. 평가

현장평가는 기준이 되는 측정방법과의 전체불확실도(overall uncertainty)를 현장조건 하에서 평가하기 위해 실시된다. 전체불확실도는 시료채취 및 분석의 전 과정에 있어서 반복측정치들의 통합정밀도(pooled precision)와 기준측정 방법과 평가대상 방법 간의 측정치 차이 즉 편차(bias)로부터 계산된다(NIOSHA, 1995).

현장평가에 편차는 식 1을 이용하여 구하였으며, 이 식에서 기준방법(reference method)은 NIOSH 5524번(DTM 방법)에 의한 측정치이고, 평가방법(test method)에 의한 측정치는 ETM 용매추출중량법으로 평가한 측정치이다.

$$Bias = \frac{Amount\ known\ in\ test\ method - Amount\ known\ in\ reference\ method}{Amount\ known\ in\ reference\ method} \dots\dots(1)$$

평가대상 방법의 통합정밀도와 기준방법과의 편차를 이용하여 전체불확실도(측정방법의 정확도)는 식 2를 이용하여 구하였다.

$$Overall\ uncertainty = [2(CV_t) + |Bias|] \times 100 \dots\dots\dots(2)$$

서로 다른 농도수준에 대한 전체불확실도를 계산하기 위해서는 각 표본집단들 간의 분산 차이에 대한 유의성을 검증하여, 유의한 분산차이가 없어야만 통합분산을 이용한 전체 불확실도를 계산할 수 있다(NIOSH, 1995). 이를 위해 본 연구에서는 95% 신뢰수준에서 Bartlett 검정을 실시하여 분산들 간의 차이에 대한 유의성 검증을 실시하였다(Bartlett, 1937).

III. 결과 및 고찰

1. 용해성 시험

Table 1. Metalworking fluid used in the field

Type	Specific gravity	Composition	
		Name	Max %
Soluble MWF	0.99~1.03	Water	10-15
		Mineral oil	40-50
		Fatty acid	5-10
		Amines	10-18
		Boric acid	10-15

현장에서 사용 중인 수용성 금속가공유(W1종 1호)를 10 mL 정도 피펫으로 취해 마개가 달린 유리병에 넣은 후 실험실로 운반하여 ETM 용매에 녹는지 용해성 시험을 실시하였다.

용해성 시험은 현장에서 채취한 벌크시료 중에서 50 µL를 취해 E.T.M 용매 10 mL가 들어있는 유리병에 넣고 세차게 흔든 다음, 현탁액이 생기는지, 층이 분리되는지를 육안 관찰하여 용해성을 평가하였다. 용해성평가결과 현장에서 사용되는 유백색의 수용성 금속가공유는 ETM 용매에 완전히 용해됨을 확인할 수 있었다(그림 2).

2. 노출챔버 평가 결과

노출챔버를 이용한 ETM 용매추출증량법의 현장평가 결과는 표 2와 같다.

수용성 금속가공유를 사용하고 있는 작업장 세 곳에서 측정된 금속가공유 농도는 A 지역이 0.242 mg/m³, B 지역이 0.303 mg/m³, 그리고 C 지역이 0.619 mg/m³이었다. 현장평가지 노출챔버를 이용하는 이유는 시료채취시 유입되는 공기 질을 균일하게 하기 위함이다. 이번 평가지 각 평가 챔버로 시료채취 하는 동안 유입된 공기 질이 균일했는지 여부는 반복측정치에 변이계수로부터 추정할 수 있는데, 그 값이 12.5% 미만이면 시료채취시의 공기질이 일정했다고 판단할 수 있다(Charron 등, 1998). 이번 평가지 변이계수 값은 6.1% ~ 9.2%로 모두 12.5% 미만으로 나타난 것

으로 보아 평가당시 각 챔버로 유입되는 공기질은 일정했다고 판단된다.

편차의 경우 기준측정 방법과 평가대상 방법 간의 차이를 나타내는 것으로 이번 현장평가의 기준방법인 NIOSH 5524번(DTM 방법)과 평가대상 방법 간의 편차는 -7.0% ~ 5.1%로 나타났다.

이번 현장평가 결과 세 지점에서의 평균농도는 각각 0.242 mg/m³, 0.303 mg/m³, 0.619 mg/m³였으며, 분산들 간의 차이에 대한 유의성 검정결과, 카이제곱 값은 1.3598, 그리고 p 값이 0.507로 유의한 차이가 없는 것으로 평가되었다. 현장평가의 통합변이계수 값은 8.0%, 그리고 평가대상 측정방법의 정밀도와 기준측정 방법과의 편차가 반영된 전체불확실도 값은 21.6%로 평가되었다. NIOSH의 평가기준에 따르면 전체불확실도 값이 25% 미만이어야 측정방법으로 인정하고 있으며(NIOSH, 1995), 이 기준에 따른다면 ETM 용매추출증량법도 금속가공유의 측정방법으로 타당한 것으로 나타났다. 그림 3은 현장의 세 지점에서 측정된 총 42개의 현장시료를 ETM 용매와 DTM 용매로 각각 분석한 측정치의 분포를 나타낸 것이다.

NIOSH 5524번(DTM 방법)이 발표되기 전까지 금속가공유의 측정방법으로 알려진 방법들은 모두 비수용성 금속가공유만을 분석하는 방법이었다. NIOSH 0500번 역시 단순히 금속가공유 취급과정에서의 공기 중 총 분진 또는 흉곽성 분진을 채취하여 분진의 무게로서 평가하는 방법으로, 공기중에 금속가공 도중 발생하는 금속파편이 부유하거나 금속가공



Figure 2. Solubility test for MWF used in test field.

Table 2. Summary of field evaluation by ETM solvent extraction method for the determination of airborne MWF

Location	No of samples	Mean (mg/m ³)	CV (%)	Bias [†] (%)	OU [‡]
Area A (chamber I)	7	0.242	9.2	5.1	23.4
Area B (chamber II)	7	0.303	8.4	-7.0	23.9
Area C (chamber III)	7	0.619	6.1	4.5	16.7
Pooled OU					21.6

†: $Bias = \frac{Amount\ known\ in\ test\ method - Amount\ known\ in\ reference\ method}{Amount\ known\ in\ reference\ method}$

‡: Overall uncertainty.

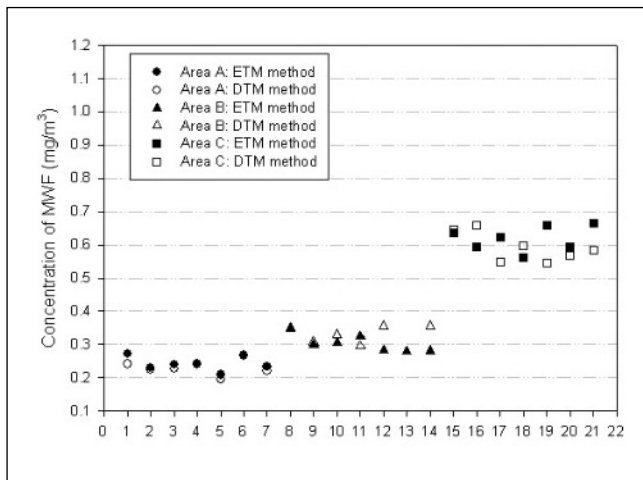


Figure 3. Distribution of airborne MWF concentration in field test.

유 이외의 기타 입자가 존재하는 경우 농도가 과대평가되는 문제가 발생하였다. 수용성 금속가공유를 분석하는 방법인 영국 HSE의 MDHS 95/2 방법도 2003년에 발표된 방법이다. 그러나 현장에서 사용되어지는 금속가공유 경우 비수용성에서부터 수용성까지 여러 가지 종류의 금속가공유를 함께 사용하는 경우가 많고 이럴 경우 HSE의 MDHS 95/2 경우 사용하기가 매우 곤란한 측정방법이다.

용매추출법을 이용한 금속가공유 측정방법은 기존 비수용성 금속가공유의 측정방법에서의 문제점, 즉 시료채취과정 중에 일어나는 시료손실 문제는 동일한 문제점으로 남기 때문에 이 부분에 대한 연구는 앞으로 계속되어야 하지만, 사업장에서 사용 중인 금속가공유가 추출용매에 용해되는 한 금속가공유 종류에 상관없이 모두 적용시킬 수 있다는 장점이 있는 방법이다. 그러나 NIOSH 5524번(DTM 방법)의 경우 현장에서 채취된 금속가공유를 실험실에서 분석시 시료한 개를 분석하는데 최소한 22 mL의 용매를 사용하게 되는

데 실제 현장시료를 분석하는 경우 채취되는 시료수가 수십 개가 되는 경우가 흔하고, 또한 기본적으로 현장시료와 함께 공시료를 분석하기 때문에 실제적으로 사용되어지는 용매는 수백 mL에 이르게 된다. 분석과정에 있어서도 용매추출 시스템에 진공을 가하는 등의 조작이 필요하기 때문에 비록 흡 후드 안에서 분석이 행해진다고 할지라도 실험자가 분석에 사용되는 용매에 호흡기나 피부흡수를 통해 노출될 가능성은 충분히 존재하며, 따라서 사용되어지는 용매가 발암성이 있는 경우 분석시 매우 많은 주의를 필요로 하게 된다.

그러나 본 연구에서 제안한 ETM 용매 경우 발암성이 알려진 것이 없고, 또한 독성이 NIOSH 5524번(DTM 방법)에서 사용되는 물질에 비해 낮은 물질이다. 실험실 평가결과 검출한계, 정밀도, 정확도, 그리고 시료저장성 평가결과 분석방법으로서 OSHA의 평가기준을 모두 만족시키는 것으로 나타났고(정지연 등, 2006), 현장평가결과에 있어서도 NIOSH의 측정방법 평가기준에 적합하였다(NIOSH, 1995; OSHA, 1990). 따라서 NIOSH 5524번(DTM 방법)에 비해 ETM 용매를 이용한 금속가공유 용매추출중량법은 보다 안전한 금속가공유의 측정방법이라고 판단된다.

IV. 결론

본 연구는 NIOSH에서 제시하고 있는 DTM 추출용매 대신 대체용매인 ETM 추출용매가 금속가공유의 추출용매로서 타당한지 여부를 현장평가결과를 통해 입증한 결과로서 주요 연구결과는 다음과 같다.

1. 본 연구에서 제시한 ETM 용매(ethyl ether: toluene: methanol을 동일 부피비로 혼합한 용매) 경우 평가대상 현장에서 사용중인 금속가공유에 대해 완전 용해성을 갖는 것으로 평가되었다.
2. 노출챔버를 이용하여 본 연구대상인 ETM 추출용매를

이용한 금속가공유 측정방법은 기준측정방법(NIOSH method 5524)과 편차(bias)가 -7.0% ~ 5.1%로 우수하였다.

3. ETM용매를 이용한 금속가공유 측정방법의 전체불확실도(측정방법의 정확도)는 21.6%로 NIOSH에서 제시하고 있는 측정방법으로서의 인정기준인 25%미만에 적합하였다.

따라서 기존의 실험실적 연구결과와 이번 현장평가결과를 종합적으로 판단시 본 연구에서 제시한 발암성이 없고 그리고 독성이 약한 물질로 구성된 ETM 용매를 이용한 금속가공유 측정방법은 NIOSH나 OSHA등의 측정방법 인정기준에 부합된 모든 종류의 금속가공유에 적용 가능한 방법으로 판단된다.

REFERENCES

정지연, 백남원. 대체용매를 이용한 금소가공유 측정방법 타당성평가. 한국산업위생학회지 2006;16(2):91-100
한국산업안전공단. 작업환경측정·분석방법지침(KOSHA CODE A-01-2006). 한국산업안전공단; 2006.

American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH). Documentation of the threshold limit values and biological exposure indices, 7th ed. Cincinnati, OH: ACGIH; 2001.

Bartlett MS. Some example of statistical methods of research in agriculture and applied biology. J Roy Stat Soc 4(Suppl) 1937;158-159

Charron KA, Puskar MA, and Levine SP. Field validation of passive monitors for the determination of employee exposure to methylene chloride in pharmaceutical production facility. Am Ind Hyg Assoc J 1998;59:353-359

Health and Safety Executive (HSE). Method 95/2, In methods for the determination of hazardous substance (MDHS). HSE; 2003.

International Agency for Research on Cancer (IARC). Dichloromethane. In monograph(vol 71) on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to human, some halogenated hydrocarbons and pesticide exposures. Lyon, France: IARC; 1999.

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). Method 0500 and 5026, 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]. 2009. Available from: http://www.osha.gov/dts/chemicalsampling/toc/toc_chemsamp.html