한국산업위생학회지 제13권 제2호(2003년 8월)
J Korean Soc Occup Environ Hyg 2003;13(2):144-151

전처리방법에 따른 산화에틸렌 분석법의 평가

이신영 · 김치년[1] · 조영봉[2] · 오상용 · 노재훈[1]‡

한림대학교 한강성심병원 산업의학센터 · 연세대학교 산업보건연구소[1], 연세대학교 보건과학대학 산업환경학과[2]

An Evaluation of the Analytic Methods of Ethylene Oxide by Pre-treatments.

Hin-Young Lee · Chi-Nyon Kim[1] · Young-Bong Cho[2] · Sang-Yong Oh · Jaehoon Roh[1]‡

Center of Occupational Medicine, Hangang Sacred Heart Hospital, Hallym university
Institute for Occupational Health, Yonsei university College of Medicine[1]
Department of Environmental Engineering, College of Health Science, Yonsei University[2]

The limit of detection(LOD), pooled coefficient of variation(pooled CV), desorption efficiency(DE), and stability after desorption by pre-treatments was compared and evaluated for analyzing the Ethylene oxide(EO) sampling on HBr-coated Charcoal tube, The results were as follows:

1. The EO's LOD was 2.483ug/sample when using the desorption solvent, benzene:CS_2(99:1), and 1.919ug/sample after using DMF. The result of the sample that passed DMF desorption and was derivativized was 1.301ug/sample.

2. EO's pooled CV was 0.00503 when using the solvent benzene:CS_2(99:1), after desorption with DMF, the result was 0.00329, and the result of those derivativized by DMF desorption was 0.00514.

3. EO's DE using the solvent benzene:CS_2(99:1) was 92.13%, after desorption with DMF, it was 102.75%, and the result of those studied after being derivativized by DMF desorption was 96.47%.

4. EO's stability for the sample with the solvent benzene:CS_2(99:1), comparing result of next-day analysis to same-day was 96.81%, after desorption with DMF, it was 97.13%, and the result of those studied after being derivativized by DMF desorption was 95.69%. These results were in accordance with the less than 5% given by OSHA method 50.

In conclusion, when pre-treatment of the EO in the HBr-coated charcoal, analyzing immediately after desorption by DMF is more simple, precise, and efficient than other analyzing methods, and the stability of the sample 24 hours after desorption was also established.

Key Words : Ethylene oxide, OSHA, HBr-coated charcoal tube, derivative, pooled coefficient of variation, desorption efficiency, stability

Ⅰ. 서 론

병원의 중앙공급실에서 멸균소독제로 사용되고 있는 산화에틸렌(ethylene oxide, EO)은 원래 훈증제로서 유효성이 있다고 보고 되었고, 1933년에 가스멸균제로서 특허를 얻었다. EO 가스 멸균은 일반적인 액체상태의 살균제와 같이 신속한 살균작용은 하지 못하지만 광범위한 미생물에 대하여 수용액 상태나 가스 상태에서도 살균작용을 나타낸다. EO는 또한 살균제 이외에 유기합성 농약, 염료의 원료 등으로도 사용되고 있다.

접수일 : 2003년 7월 28일, 채택일 : 2003년 8월 8일
‡ 교신저자 : 노재훈(연세대학교 산업보건연구소
Tel : 02-361-5354, E-mail : jhroh@yumc.yonsei.ac.kr)

EO의 독성은 주로 눈, 호흡기 및 피부를 자극하고 고농도에서는 중추신경계가 억제되며 암컷 마우스에 대해서 발암성이 있다고 밝혀져 있다. 사람에서의 조기증상은 눈, 코 및 목이 자극되고 특유의 맛이 나타나고, 후기 증상으로는 두통, 구역, 구토, 졸음, 무력증, 협동운동실조, 심전도의 이상소견 등이 나타난다(정규철, 1995). 특별히 EO를 유전 독성물질로 분류하는 이유는 guanosine이 N-7 position DNA에 공유결합됨으로 N-7-hydroxyethylguanine을 형성하여 돌연변이를 일으키며, hemoglobin의 histidine에 결합하여 N-3-(2- hydroxyethyl)-histidine을 형성하기 때문이다. 또한 생체 내 대사과정 중 ethene에 의해 형성되거나 환경을 통한 폭로에 의해 인체에 흡수되는데, 폐포 내 공기로부터 즉시 흡수되어 빠르게 전신으로 퍼지고 생체 내에 축적된다(Filser와 Bolt, 1983). EO에 노출된 근로자에서는 백혈병의 발생률이 높다고 한 조사에서 밝혔고 임신 중에 EO에 노출된 병원직원에서는 자연유산율(16.7%)이 대조군(5.6%)에 비해 높다고 밝혀졌다(정규철, 1995). 또한 EO에 노출된 근로자 집단과 노출되지 않은 일반 집단의 외부독성물질에 대한 감수성을 결정하는 요인 중 하나인 GST의 활성도와 염색체 이상 빈도를 비교한 결과, EO 노출군이 대조군보다 GST 활성수준 및 염색체 이상 빈도가 유의하게 높았다고 보고 되었다(김진숙 등, 1993).

EO는 병원 근로자들 중에 특히 중앙공급실, 치과수술실, EO가스를 사용하는 수술실 등에 근무하는 근로자들에게 노출될 위험이 크며, 주로 소독기구를 작동하면서 노출된다. 하지만 EO에 의해 멸균된 제품을 사용한 근로자나 환자에게 피부손상, 점막자극작용 및 용혈작용이 보고 되었으므로 EO가스의 멸균 후 잔류독성 검사법과 그 대책의 필요성이 대두되고 있다.

이러한 EO의 인체 독성에 따라서 미국산업위생전문가협의회(American Conference of Governmental Industrial Hygienists, ACGIH)는 허용기준을 1ppm으로 정하고 있으며, 특히 잠재적인 발암물질인 A2 (suspected carcinogen)로 규정하고 있다(ACGIH, 2002). 또한 미국국립산업안전보건연구원(National Institute for Occupational Safety and Health, NIOSH)에서는 권고노출한계로 10분에 최고 5 ppm, 8시간 가중평균은 0.1 ppm 미만으로 정하고 있으며, 「병원내 유해위험 부서 참고기준」에서 중앙공급실에서의 위험요인으로서 EO를 제시하고 있다(NIOSH, 1988). 미국의 산업안전보건국(Occupational Safety and Health Admini- stration, OSHA)에서도 8시간 TWA를 1 ppm으로 정하고, 또한 15분 excursion limit를 5 ppm으로 규정하고 있다. 우리나라 노동부에서도 8시간 TWA를 1ppm으로 정하고, 잠재적인 발암물질인 A2로 규정하고 있다(노동부, 2002).

우리나라 노동부에서는 2002년부터 병원의 작업환경측정을 실시하도록 규제하기 시작했다(노동부, 2002). 작업환경 중 EO의 측정을 위한 시료포집 및 분석에 관한 방법에는 주로 OSHA 분석방법 30(1981)이나 OHSA 분석방법 50(1985) 및 NIOSH 분석방법 1614 (1994)을 주로 사용하고 있다.

OSHA 분석방법 30은 coconut shell charcoal tube(활성탄관)를 이용하여 시료공기를 포집하는데, 활성탄관은 EO에 대한 용적이 낮고, EO의 불안정한 특성으로 인해 파과가 잘 일어난다. 이러한 문제점들을 보완하고자 개발된 OHSA 분석방법 50에서는 HBr-coated charcoal tube를 사용하므로 공기중 EO를 포집하면서 순간적이고 완전하게 브롬화를 시켜 2-bromoethanol로 변화시킨다. 또한 기기분석 시 acid matrix에 의해 과대평가가 되는 점을 보완하기 위해 탈착된 시료를 HFBI용액에 의해 2-bromoethylheptafluorobutyrate로 유도체화 시킨다. 그런데 이 유도체화 과정에서 적어도 3 단계 이상의 분석절차를 거치며, 시료를 두 번 이상 새로운 병에 옮기게 되므로 분석상의 오차가 발생할 가능성이 높다. 또한 유도체화 과정이 EO 분석시 정확도와 정밀도에 영향을 미치는지에 대한 평가가 이루어지지 않았다.

따라서 본 연구는 HBr-coated charcoal tube에 포집된 EO를 전처리 할 때, 용매 및 유도체화에 따른 검출한계, 정밀도(통합변이계수), 탈착효율 및 탈착시료의 안정성을 비교평가 함으로써, 정확도와 정밀도가 높으면서도 분석절차가 간편한 방법을 제시하고자 하였다.

Ⅱ. 실험 재료 및 방법

1. 실험 재료

EO의 탈착효율 및 탈착 후의 안정성 실험을 위하여 OSHA 분석방법 50에서 제시하고 있는 HBr-coated petroleum charcoal tube(SKC 226-38-03, 100㎎/50㎎)를 사용하였다.

표준용액을 만들기 위하여, 2-bromoethanol(Fluka, 95%이상)을 사용하였고, 탈착용매는 N,N-dimethylformamide(DMF, Sigma, 99.9%이상, HPLC grade)와 benzene (Sigma, HPLC grade, 99.9%이상), carbon disulfide(CS_2, Crown)를 사용하였다. 유도체화 시약은 isooctane(Fisher, HPLC grade, 99.6%)과 N-heptafluorobut- yrylimidazole(HF BI, Sigma)를 사용하였다.

2. GC-ECD 조건

EO를 분석하기 위하여 전자포획검출기(Electron Capture Detector, ECD)가 부착된 가스 크로마토그래프(Gas Chromatograph, GC, HP 5890 series)를 사용하였고, 고정상은 HP-FFAP Capillary column(50m×0.32㎜×0.5㎛)을 사용하였다. 분석방법에 따른 기기조건은 Table 1과 같다.

3. 실험방법

1) Benzene :CS_2(99:1) 탈착용매를 이용하는 방법(방법 1)

시료(HBr-coated petroleum charcoal tube)를 앞, 뒤층으로 분리하여 각각 병에 담은 후, 탈착용매(benzene:CS_2 (99:1)) 1ml

Table 1. Gas chromatograph-electron capture detector operating condition

Descriptions	Conditions	
	condition for 2-bromoethanol in benzene and DMF	condition for 2-bromoethylheptafluorobutyrate
Instrument	HP 5890 series	HP 5890 series
Detector	Electron capture detector	Electron capture detector
Column	HP-FFAP Capillary column	HP-FFAP Capillary column
Temperature	Injection port 250℃	Injection port 250℃
	Detector 290℃	Detector 290℃
	Column oven 150℃	Column oven 120℃
Carrier gas flow rate	N2, 1ml/min	N2, 1ml/min
Make-up gas flow rate	25ml/min	25ml/min
Injection volume	1ul	1ul
Split ratio	80:1	80:1

를 가하고 마개로 막아 탈착시킨 후 이 용액을 분석시료로 한다. 검량선 작성을 위한 표준용액은 1ml의 탈착용매를 담은 병에 1.84, 3.69, 7.40, 18.45, 36.90, 73.80㎍의 농도 수준으로 가한 후 이 용액을 표준용액으로 한다.

2) DMF에 의해 시료를 탈착하는 방법(방법 2)

시료(HBr-coated petroleum charcoal tube)를 앞, 뒤층으로 분리하여 각각 병에 담은 후, 탈착용매(DMF)를 1ml씩 가하여 마개로 막고 10초 이상 흔든 후, 실온에서 10분 이상 방치한다. 이 용액을 분석시료로 하여 GC-ECD로 분석한다. 표준용액은 1ml DMF용액이 담긴 병에 1.84, 3.69, 7.40, 18.45, 36.90, 73.80㎍의 농도수준으로 만든다.

3) DMF로 탈착한 후 유도체화 하는 방법(방법 3)

DMF에 의해 탈착된 시료와 표준용액을 10ul씩 취하여 2% HFBI가 함유된 isooctane용액 1ml씩 담겨진 4ml vial에 각각 담은 후 마개로 막고 5초 이상 흔들어 5분 이상 방치한다.

각각의 병에 증류수 1ml씩 가하여 흔든 후, 이 용액의 isooctane층(상층)을 새로운 1ml 병에 옮겨 담은 용액을 분석시료로 하여 GC-ECD에 주입하여 분석한다.

4) 시료의 검출한계

각 방법에 따른 검출한계(limit of detection, LOD)는 NIOSH(1995)에서 제시한 방법에 따라 산출하였다. 시료량과 반응면적(area)간의 선형회귀식(Y = mX + b)을 작성하여 각 시료량(ug)에 따른 반응기댓값(y)과 표준오차(stan- dard error of regression, sy)를 구하여 아래와 같은 식으로 검출한계를 구하였다.

$$DL = 3\ sy / m \quad \cdots\cdots(1)$$

$$sy = [\ \Sigma(yi - Yi)^2 / (N-2)\ ]^{1/2}$$

m = 기울기

N = 표준용액 시료수

이와 같이 구한 검출한계와 가장 낮은 표준용액의 시료량, X절편(Y절편이 음수인 경우)을 서로 비교하여 가장 높은 값을 최종적인 검출한계로 구하였다.

5) 시료의 정밀성

OSHA에서 제시하는 정밀성의 평가기준인 통합변이계수(pooled coefficient of variation, pooled CV)를 산출하기 위하여 공기포집량 24L를 기준으로 EO의 노출기준 1 ppm의 대략 0.5배, 1배, 2배의 수준인 18.45㎍/㎖(level 1), 36.90㎍/㎖(level 2), 73.80㎍/㎖(level 3)로 조제한 시료를 각각 6회 이상 반복주입하여 각각의 농도별 면적에 의한 CV를 계산하고 이를 이용하여 pooled CV를 계산하였다. pooled CV의 계산식은 다음과 같다(OSHA, 1990).

$$CV = \left[\frac{\sum_{i=1}^{n} fi(CVi)2}{\sum_{i=1}^{n} fi} \right]^{1/2} \quad \cdots\cdots(2)$$

CV = pooled coefficient of variation

CV_i = i농도에 대한 변이계수

i = n가지에 대한 농도지표

f_i = 자유도 (분석수 -1)

6) 시료의 탈착효율(DE) 및 탈착된 시료의 안정성(stability)

OSHA에서 제시하는 대로 공기포집량 24L를 기준으로 EO의 노출기준 1 ppm의 대략 0.5배, 1배, 2배의 수준의 탈착시료를 제조하였다. 95%이상의 2-bro- moethanol을 acetonitrile로 10배 희석한 용액을 A용액이라고 하고, A용액을 다시 acetonitrile로 8배 희석한 용액을 B용액이라 하였다. HBr-coated petroleum charcoal tube의 앞층 활성탄을 담은 후 마개로 막은 1㎖ 병에 B 용액을 2.5㎕, 5㎕, 10㎕를 주입하여 18.45㎍, 36.90㎍, 73.80㎍ 농도의 탈착시료를 제조하였다.

각 농도별로 6개 이상의 시료를 만들어 하룻밤을 방치한 뒤, 각각의 방법에 따라서 탈착 및 유도체화 시켜 즉시 분석하였다. 시료량과 반응면적(area)간의 선형회귀식(Y = mX + b)을 이용하여 탈착시료의 반응면적에 따른 시료량을 구한 다음, 주입한 시료량을 분석하여 계산된 시료량

의 비로서 탈착효율을 구한다. 이 시료들을 다시 마개로 막아서 24시간 동안 방치한 뒤 다시 분석하여 이 분석값으로서 탈착후 안정성을 평가한다(OSHA 1990).

$$DE(\%) = \frac{\text{analyzed amount}(\mu g)}{\text{spiked amount}(\mu g)} \times 100 \cdots(3)$$

$$\text{stability}(\%) = \frac{\text{amount analyzed to next day after desorption}((\mu g)}{\text{amount analyzed to same-day after desorption}(\mu g)} \times 100 \cdots(4)$$

Ⅲ. 분석결과

1. 전처리 방법에 따른 EO의 검출한계

시료량과 반응면적(area)간의 선형회귀식(Y = mX + b)을 작성하여 각 시료량(ug)에 따른 반응 기댓값(y)과 표준오차(standard error of regression, sy)를 구하여 식(1)에 따라 검출한계를 구한 결과, 방법1에 의한 검출한계는 2.483㎍/㎖ 이었고, 방법2의 검출한계는 1.919㎍/㎖ 이었으며, 방법3의 검출한계는 1.301㎍/㎖ 이었지만, 이 실험의 선형 회귀식 작성시의 최저사용량이 1.845㎍/㎖이었으므로, 큰 값인 1.845㎍/㎖을 채택하였다(표 2).

3. 전처리 방법에 따른 EO의 정밀성

농도별 시료를 8회씩 주입한 결과, 방법 1에 의한 pooled CV는 level 1에서는 반응면적이 3740.8±244.7이었으며, CV는 0.00725이었다. level 2에서는 반응면적이 65134.7 ±224.0이었으며, CV는 0.00344이었다. level 3의 농도에서는 123203.8±417.4의 반응면적과 0.00339의 CV결과가 나타났다. 방법1에 따른 pooled CV는 0.00503이었다.

방법2에 의한 pooled CV는 level 1에 대한 반응면적은 42021.1±93.1였으며, CV는 0.00222이었다. level 2에서는 반응면적이 80723.7±308.2이었으며, CV는 0.00382이었다. level 3에서는 153833.4±552.5의 반응면적과 0.00359의 CV결과가 나타났다. 방법2에 의한 pooled CV는 0.00329 이었다.

방법3에 의하여 level 1에 대한 반응면적은 32848.8±196.8이었으며, CV는 0.00599이었다. level 2에서는 반응면적이 61426.8 ±365.7이었으며, CV는 0.00595이었다. level 3에서는 117857.3±328.4의 반응면적과 0.00279의 CV결과가 나타났다. 방법3에 의한 pooled CV는 0.00513이었다

Table 2. Limit of detection of each analytical method by pre-treatment

Standard conc.(ug/㎖)	Area(y)		
	Method 1	Method 2	Method 3
1.845	3412.3	4892.1	5791.2
3.690	6922.7	9525.5	7908.2
7.380	13830.2	18431.8	12780.6
18.445	32995.6	41884.4	26817.8
36.895	64650.5	80423.4	49583.2
73.795	123852.0	154561.0	98411.0
Y	m X + b	m X + b	m X + b
m	1673.231	2073.128	1285.094
b	1328.644	2536.536	3122.909
r	0.9997	0.9998	0.9999
sy	1163.950	1325.771	557.322
LOD	2.483	1.919	1.845

method 1:method desorbing to benzene:CS_2(99:1); method 2:method desorbing to DMF; method 3: method derivating after desorbing to DMF; Y=mX+b:simple equation; m:slope; b:y intercept; r:coefficient of correlation; sy:standard error of regression; LOD:limit of detection

Table 3. Pooled coefficient of variation of each analytical method by pre-treatment

	Pooled CV		
	Method 1	Method 2	Method 3
Level 1	0.00725	0.00221	0.00599
Level 2	0.00344	0.00382	0.00595
Level 3	0.00339	0.00359	0.00279
pooled CV	0.00503	0.00329	0.00513

method 1:method desorbing to benzene:CS_2(99:1); method 2:method desorbing to DMF; method 3: method derivating after desorbing to DMF; level 1: 18.45㎍; level 2: 36.90㎍; level 3:73.80㎍

(표 3).

4. 전처리 방법에 따른 EO의 탈착효율과 탈착 후 안정성

1) 방법1에 의한 탈착효율과 탈착 후 안정성

level 1의 탈착시료는 분석결과, 18.199±0.299㎍이 검출되어 98.65±1.62%의 탈착효율이 나타났다. level 2의 탈착시료는 34.094±0.930㎍이 검출되었고, 탈착효율은 92.40±2.52%이었다. level 3의 탈착시료에서 분석결과 62.989±1.920㎍이었고, 탈착효율은 85.36±2.60%이었다.

방법1에 의한 탈착효율은 92.13±5.99%이었고, 탈착 후 하루 뒤의 안정성은 96.81±1.27%였다.

2) 방법2에 의한 탈착효율과 탈착 후 안정성

level 1의 탈착시료는 분석결과, 20.787±0.837㎍이 검출되어 112.67±4.54%의 탈착효율이 나타났다. level 2의 탈착시료는 35.152±1.164㎍이 검출되었고, 탈착효율은 100.69±3.15%이었다. level 3에서는 분석결과 70.019±0.988㎍이었고, 탈착효율은 94.88 ±1.34%이었다.

방법2에 의한 탈착효율은 102.75±8.22%이었고, 탈착 후 하루 뒤의 안정성은 97.13±3.38%였다.

3) 방법3에 의한 탈착효율과 탈착 후 안정성

level 1의 탈착시료는 분석결과, 17.865±0.335㎍이 검출되어 96.84±1.82%의 탈착효율이 나타났다. level 2의 탈착시료는 37.00± 0.519㎍이 검출되었고, 탈착효율은 100.28±1.41%이었다. level 3에서는 분석결과 68.112±0.295㎍이었고, 탈착효율은 92.30±0.40%이었다.

방법3에 의한 시료의 탈착효율은 96.47±3.59%이었고, 탈착 후 하루 뒤의 안정성은 95.69±0.65%였다(표 4, 표 5).

Ⅳ. 고 찰

주로 의료 장비와 물질의 소독 살균제로서 병원에서 널리 사용되는 EO는(Hori 등, 2002) 일반적으로 흡입, 눈 또는 피부 접촉을 통해 체내에 흡수되고 신속하게 가수분해되어 1,2-ethanol이 되거나 glutainone과 결합되어 소변으로 배설된다(정규철, 1995). EO의 가장 사회적 문제점은 잠재적인 발암성 물질(suspected carcinogen)이라는 것이다. EO가 포함된 alkylene oxide에 노출된 근로자에서 염색체 이상을 관찰한 연구와(Thiess와 Schwegler, 1981), EO농도와 염색체 이상과의 사이에서 양-반응의 관계를 보고하고 있는 연구결과도 있다(Garry와 Hozier, 1979). 이런 염색체 이상의 중요성은 잘 알려져 있지 않지만 염색체 이상과 생식기 계통의 문제와 암을 유발할 가능성은 있다고 알려져 있고(Hogstedt와 Rohlen, 1979) 증가된 자연유산과 EO가스에 대한 노출이 관련이 있다는 보고도 있다(Hemminki와 Mutanen, 1982).

1981년에 NIOSH는 EO가스가 중대한 직업성 발암물질이라고 주장하였다. OSHA의 8시간 TWA인 50ppm의 EO 가스에 노출된 근로자들에서 백혈병이 증가하였다고 하였지만 이런 결과는 다른 연구에서 확인되지 않았다(Hogstedt와 Malmquist, 1979).

4명의 근로자에서 발생한 EO가스의 신경독성에 관한 보고가 있었는데, 급성 뇌병증 및 말초 신경병증의 소견이 관찰되었다(Gross 등, 1979). 또한 모든 사람에서 신경전도속도가 비정상적이었으며, 노출량을 감소시켰을 때 증상이 호전되었고, 노출을 완전히 제거하였을 경우에는 신경

Table 4. Desorption efficiency of each analytical method by pre-treatment

	Method 1	Method 2	Method 3
Level 1	98.65±1.62	112.67±4.54	96.84±1.82
Level 2	92.40±2.52	100.69±3.15	100.28±1.41
Level 3	85.36±2.60	94.88±1.34	92.30±0.40
Desorption efficiency(%)	92.13±5.99	102.75±8.22	96.47±3.59

mean±S.D; method 1:method desorbing to benzene:CS_2(99:1); method 2:method desorbing to DMF; method 3: method derivating after desorbing to DMF; level 1: 18.45㎍, level 2: 36.90㎍, level 3:73.80㎍

Table 5. Stability after desorption of each analytical method by pre-treatment

	Method 1	Method 2	Method 3
Level 1	96.53±1.14	94.73±2.53	96.15±0.78
Level 2	97.09±0.71	99.17±2.76	95.45±0.58
Level 3	96.80±1.86	97.48±3.56	95.47±0.32
Stability(%)	96.81±1.27	97.13±3.38	95.69±0.65

mean±S.D; method 1:method desorbing to benzene:CS_2(99:1); method 2:method desorbing to DMF; method 3: method derivating after desorbing to DMF; Level 1: 18.45㎍, Level 2: 36.90㎍, Level 3:73.80㎍

전도속도가 정상으로 돌아왔다(Jay 등, 1982).

우리나라에서는 병원의 작업환경측정 결과로서 멸균 작업시 EO농도가 불검출에서 0.577ppm으로 노동부와 ACGIH에서 규정한 노출기준 1 ppm을 초과하지 않으나, 단시간 노출기준으로 평가했을 경우, 1건이 OSHA의 노출기준인 5ppm을 초과한다고 보고 되었고(원종식, 2002), 또 다른 연구에서는 멸균을 담당하는 근로자들의 8시간 TWA가 0.005ppm이하에서 3.036 ppm까지였으며, 대상병원 5개소 중 2개 병원이 노동부와 ACGIH의 허용기준 1 ppm을 초과하였다고 보고 되었다(서상옥과 백남원, 1995).

활성탄관을 이용한 작업환경 내의 EO 측정시 나타나는 문제점은 EO가 활성탄에 대한 낮은 용적과 EO 자체의 불안정한 특성으로 인하여 파과가 잘 일어난다는 것이다. 이러한 문제점을 해결하기 위한 방법으로서 OSHA 분석방법 50에서는 HBr-coated charcoal tube를 사용하여 포집하는 것을 제시하고 있다. HBr-coated charcoal tube를 이용하여 EO를 포집할 때, tube 안에서 일어나는 반응기전은 다음과 같다.

(EO) (2-bromoethanol)

$H_2C\text{-}CH_2 + HBr \rightarrow Br\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OH$

OSHA method 50에서 2-bromoethanol이 EO의 유도물질인 2-bromoethylheptafluorobutyrate로 변화하는 반응기전은 다음과 같다.

(2-bromoethanol) (HFBI)

$Br\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OH + C_7H_3F_7N_2O$

$\rightarrow BrC_2H_4\text{-}C_3HF_7O_2$

$\uparrow$

H_2O(2-bromoethylheptafluobutyrate)

공기중 EO를 포집하면서 순간적이고 완전하게 브롬화를 시킨 2-bromoethanol은 활성탄관에서 안정적이어서 16ppm정도의 공기중 0.15ml/min의 유속으로 39L의 공기를 포집했을 때, 5%정도의 파과가 일어날 뿐이라고 보고하고 있다. 또한 적어도 2주를 저장해도 EO의 양이 현저한 변화가 나타나지 않는다고 제시하고 있다. 그런데 2-bromoethanol로 변환시키기 위해 사용되었던 acid matrix가 GC-ECD의 반응을 이끌어 내므로 과대평가되는 문제점을 보완하기 위해서 탈착된 시료를 2-bromoethylheptafluorobutyrate로 유도체화 시키는 과정을 거친다.

그렇지만 탈착 후 유도체화 시키는 과정이 적어도 3 단계 이상의 복잡한 분석절차를 거치며, 이를 위해 시료를 두 번 이상 새로운 병에 옮기게 되므로, 이렇게 복잡한 분석 절차에서 오차가 발생할 가능성이 높다. 또한 유도체화 시키는 분석방법이 유도체화 시키지 않는 것에 비해 정확도와 정밀도가 더 우수한 지의 여부가 평가되지 않았다.

따라서 본 연구의 목적은 HBr-coated charcoal tube을 사용하여 EO를 측정할 때, 유도체화 시키기 전과 후의 시료를 분석한 결과를 통해 유도체화가 분석의 정확도와 정밀성을 향상시키는지의 여부를 평가함으로써, 불필요한 유도체화 과정을 생략하여 분석절차를 간소화하면서도 정확도와 정밀도가 높은 분석방법을 제시하고자 함이었다.

검출한계를 위한 선형회귀식과, 통합변이계수, 탈착효율 및 탈착후 안정성 실험을 위한 시료의 제조시 우리나라의 노동부(2002)와 ACGIH(2002) 및 OSHA의 노출기준(1ppm)을 근거로 설정하였고, OSHA에서 제시하는 대로 노출기준의 0.5배, 1배, 2배의 농도로 제조하였다.

OSHA 분석방법 30에서는 일반 charcoal tube를 이용하여 EO를 포집한 후, benzene:CS_2(99:1)용매로 탈착시키고 HBr 1방울을 가하여 브롬화를 시켜서 분석하는 것으로 HBr-coated charcoal tube로 포집한 시료의 benzene:CS_2(99:1)용매의 탈착효율 및 정밀도와 정확도는 제시되지 않았다. 따라서 이 논문에서 HBr-coated charcoal tube로 포집한 시료의 benzene:CS_2(99:1)용매의 탈착효율 및 정밀도와 정확도를 확인하고자 함이 benzene:CS_2(99:1)용매를 사용한 이유이다.

연구결과, 선형회귀식에 의해 산출한 EO의 검출한계는 방법1에 의해서 2.483ug/㎖이었고, 방법2에서는 1.919ug/㎖이었으며, 방법3에 의해 분석한 결과는 1.301ug/㎖으로 나타났다. 이 결과는 OSHA 분석방법 50에서 제시한 0.29pg/injection이나 NIOSH 분석방법 1614에서 제시한 1ug/sample보다 높지만, 저자의 견해로 보아 LOD를 구하기 위한 표준용액의 농도수준을 더 낮게 잡는다면 본 실험의 LOD는 훨씬 더 낮아지리라 생각된다. OSHA에서 검출한계의 단위로 제시되는 pg/injection과 NIOSH에서 제시하는 ug/ sample에 대하여 이 연구는 sample을 1㎖로 제조하였고, injection volume은 1㎕이었으므로, 단위를 환산할 필요 없이 그대로 비교평가할 수 있다. 하지만 OSHA에서 제시하고 있는 검출한계 산출법과 NIOSH에서 제시하고 있는 방법이 다르며, 이 연구에서는 NIOSH에서 제시하는 방법대로 검출한계를 산출하였으므로 OSHA에서 제시하는 검출한계를 적용하기 어렵다.

EO의 분석결과, 통합변이계수는 방법1에 의해서 0.00503이었고, 방법2에서는 0.00329이었으며, 방법3에 의해 분석한 결과는 0.00514이었다. 이 값들은 모두 OSHA 분석방법 50에서 제시하고 있는 통합변이계수 값인 0.028보다 낮았다.

EO의 분석결과, 탈착효율은 방법1에 의해서 92.13%이었고, 방법2에서는 102.75%이었으며, 방법3에 의해 분석한 결과는 96.47%이었다. 이 값들을 OSHA 분석방법 50에서 제시하고 있는 97.4~101.3%이나 NIOSH 분석방법 1614에서의 88~100%와 비교했을 때, 방법1의 탈착효율은 OSHA보다는 낮고 NIOSH에는 포함되었다. 방법2와 방법3의 결과는 OSHA나 NIOSH의 기준에 포함되었다. 하지만 방법1, 방법2, 방법3 모두 OSHA의 탈착효율 최소기준인 75%보다는 높았다(OSHA, 1985).

EO의 탈착 후 안정성은 방법1에서 하루 지난 뒤의 분석결과는 당일 결과의 96.81%이었고, 방법2로 분석한 결과는

97.13%이었으며, 방법3에 따른 분석한 결과는 95.69%이었다. 이 값들을 OSHA에서 제시하고 있는 5%미만의 감소기준에 모두 적합하였다(OSHA, 1985).

연구결과를 종합해 볼 때, HBr-coated charcoal tube를 이용하여 포집한 EO시료를 전처리시 탈착용매로는 DMF를 사용하는 것이 Benzene: CS_2(99:1)의 용매를 사용하는 것보다 탈착효율을 높일 수 있다. 또한 DMF로 탈착 후 유도체화를 시켜서 분석하는 방법과 유도체화 시키지 않고 탈착 후 즉시 분석하는 방법 중 pooled CV와 검출한계, 탈착효율 및 탈착 후 안정성에 있어서 오히려 유도체화 시키지 않는 것이 더 높게 나타났다.

본 연구의 제한점으로는 pooled CV와 탈착 후 안정성 실험에 있어서 현장시료에 대한 결과가 없다는 점이다. 또한 정확한 EO의 측정을 위한 연구 중 HBr-coated charcoal tube로 포집한 시료의 분석 오차만을 대상으로 하였으므로 포집시 나타날 수 있는 오차를 간과했다는 점이다. 따라서 HBr-coated charcoal tube을 이용하여 EO를 포집할 때 발생할 수 있는 오차와 포집시 파과현상에 영향을 미칠 수 있는 온도와 습도 및 유량에 대한 연구가 필요할 것으로 생각된다.

V. 결 론

본 연구는 HBr-coated charcoal tube에 포집된 EO를 전처리 할 때, 용매 및 유도체화에 따른 검출한계, 정밀도, 탈착효율 및 탈착시료의 안정성을 비교 평가함으로써, 정확도와 정밀도가 높으면서도 분석절차가 간편한 방법을 제시하고자 하였으며, 이에 대한 결과는 다음과 같다.

1. 선형회귀식에 의해 산출한 EO분석의 검출한계는 방법1에 의해서 2.483ug/ml이었고, 방법2에서는 1.919ug/ml이었으며, 방법3에 의해 분석한 결과는 1.301ug/ml으로 나타났다.

2. EO의 통합변이계수는 방법1에 의해서 0.00503이었고, 방법2에서는 0.00329이었으며, 방법3에 의해 분석한 결과는 0.00514이었다.

3. EO의 탈착효율은 방법1에 의해서 92.13%이었고, 방법2에서는 102.75%이었으며, 방법3에 의해 분석한 결과는 96.47%이었다.

4. EO의 탈착시료의 안정성은 방법1에서 하루 지난 뒤의 분석결과는 당일 결과의 96.81%이었고, 방법2로 분석한 결과는 97.13%이었으며, 방법3에 따른 분석한 결과는 95.69%이었다. 이 값들을 OSHA 분석방법 50에서 제시하고 있는 5%미만의 감소기준에 모두 적합하였다.

결론적으로 HBr-coated charcoal tube에 포집된 EO 분석시에, DMF로 탈착한 후 바로 분석하는 것이 다른 방법에 비해 분석절차가 간편하면서도 정확도와 정밀도가 높은 분석방법인 것으로 나타났으며, 탈착 후 24시간동안 시료의 안정성이 확보 되었다.

REFERENCES

김진숙, 이성은, 정해원. Ethylene oxide Gas에 폭로된 근로자들의 염색체 이상 빈도와 백혈구 중 Glutathion-S-Transferase 활성도 수준. 한국역학회지 1993;15(2):212 -221

노동부. 화학물질 및 물리적 인자의 노출기준. 노동부 고시 제 2002-8호, 2002

서상옥, 백남원. 일부종합병원 중앙공급실에서의 Ethylene Oxide 노출에 관한 연구. 한국산업위생학회지 1995; 5(1): 68-69

원종식. 일부 종합병원의 작업환경 유해요인 평가, [석사학위논문] 고려대학교 보건대학원, 2002.

정규철, 산업중독편람, 신광출판사 1995: 419-422

American Conference of Governmental Industrial Hygienists(ACGIH). Threshold limit values for chemical substances and physical agents and biological exposure indices. 2002:32

Filser JG, Bolt HM. Exhalation of EO by rats on exposure to ethylene. Mutation Res 1983;120:57-60

Garry VF, Hozier J. Evidence of human chromosomal effects. Environmental Mutagenesis 1979;1(4):375-382

Gross JA, Haas ML. Report of four cases and review of the literature. Neurology 1979;29(7):978-983

Hemminki K, Mutanen P. Spontaneous abortions in hospital staff engaged in sterilizing instruments with chemical agents. BMJ 1982;285(6353):1461-1463

Hogstedt C, Malmquist N. Leukemia in workers exposed to ethylene oxide. JAMA 1979; 241(11): 1132-1133

Hogstedt C, Rohlen O. A cohort study of mortality and cancer incidence in ethylene oxide production workers. BJIM 1979; 36(4): 276-280

Jay WM, Swift TR. Possible relationship of ethylene oxide exposure to cataract formation. Am J Ophthal 1982; 93(6): 727-732

National Institute for Occupational Safety & Health(NIOSH). Guidelines forProtection the Safety and Health of Health Care Workers. DHHS:NIOSH Publication No. 88-119. NIOSH: Cincinnati, OH. 1988

National Institute for Occupational Safety & Health(NIOSH). NIOSH Manual of analytical methods. 4th ed, Method No, 1614, 1994

Occupational Safety and Health Administration(OSHA). OSHA Analytical Methods manual. 2th ed, Method No, 30. Utah. 1981

Occupational Safety and Health Administration(OSHA). OSHA Analytical Methods Manual 2th ed, Method No. 50. Utah. 1985.

Occupational Safety and Health Administration(OSHA). OSHA Analytical

Methods Manual 2th ed, Evaluation scheme for methods that use

Thiess AM, Schwegler H. Mutagenicity study of workers exposed to alkylene oxides (ethylene oxide/propylene oxide) and derivatives. JOM 1981;23(5): 343-347