

유통 수용성 금속가공유 중 니트로 화합물 함유 실태

양정선* · 최진희 · 최성봉 · 이종한

한국산업안전공단 산업안전보건연구원, 화학물질안전보건센터
(2007. 7. 23. 접수. 2007. 7. 31. 승인)

Survey of nitroso-compounds level derived from additives in metal-working fluids

Jeong Sun Yang*, Jin Hee Choi, Seong Bong Choi and Jong Han Lee

Center for Chemical Safety and Health Research, Korea Occupational Safety and Health Agency (KOSHA),
Munji-dong, Yuseong-ku, Daejeon 305-380, s-Korea

(Received July 23, 2007; Accepted July 31, 2007)

요 약: 값이 싸고 효과적인 항 부식제로서 수용성 금속가공유에 첨가되는 아질산염은 수용성 금속가공유에서 미생물 번식을 제어하기 위하여 첨가되는 아민류와 공존 시, 발암성 물질인 니트로소아민류를 생성한다. 본 연구에서는 금속가공, 자동차 부품 제조업 등을 중심으로 현장에서 수거한 금속가공유 원액 및 희석액 중 니트로소 화합물을 생성시키는 아질산염 및 질산염과 에탄올 아민류의 함량을 이온크로마토그래피를 이용하여 분석하고, GC/MS로 분석한 니트로소아민의 분석결과를 비교하여 우리나라 유통 수용성 금속가공유 중 니트로 화합물의 함유실태를 조사하였다. 21개의 금속가공유 희석액 시료 중 11개(52%)의 시료에서 아질산염이 검출되었으며 독일 기준치인 20 µg/mL를 초과하는 시료는 3개(14%)였다. 21개의 희석액 중 18개의 희석액에서 니트로소아민(NDELA, N-nitrosodiethanolamine)이 검출되었는데 독일의 권고치인 5 µg/mL를 초과하는 시료는 7개(33%)였다. 아질산염의 농도와 NDELA 농도는 $R^2 = 0.453$, $n=19$ 의 상관성이 관찰되었다.

Abstract: Nitrite which can be derived from water for dilution of metal working fluid can induce nitroso compounds which can be classified as carcinogen, if it co-exists with ethanolamines added for pH control in metal working fluid. The survey of nitrite, nitrate and nitroso-compounds level in 42 metal-working fluids collected from 17 factories was done by ion chromatography and gas chromatography with mass detector. Diluted metal working fluid showed higher level of nitrite and nitrate compared with raw fluid. Nitrite was detected in 11 (52%) samples among 21 diluted solution. Three (14%) samples showed over German recommendation level (20 µg/mL). N-nitrosodiethanolamine(NDELA) was detected in 18 samples among 21 diluted solution. Seven (33%) samples showed over German recommendation level (5 µg/mL). The concentration of NDELA was correlated with nitrite ion ($R^2 = 0.453$, $n=19$).

Key words: Metal-working fluid, nitrite, N-nitrosodiethanolamine(NDELA) ethanolamine, carcinogen

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)42-869-0301 Fax : +82-(0)42-863-8361

E-mail: yjs@kosha.net

1. 서 론

절삭유 또는 광물유 등으로도 불리는 금속가공유(Metal Working Fluid, MWF)는 금속을 가공할 때 절삭저항을 감소시키고 가공물을 냉각시키거나 잘라낸 부스러기를 제거하여 작업을 개선시키기 위한 목적으로 사용된다. 수용성 금속가공유는 물에 희석하면 유백색이 되는 W1종(emulsion)과 투명 내지는 반투명하게 용해되는 W2종(soluble)으로 분류한다.¹ 미국 국립산업보건연구소(NIOSH)에서는 오일함유량과 각종 첨가제의 비율에 따라 수용성(soluble 또는 emulsion), 합성유(synthetic), 준합성유(semi-synthetic)로 분류하고 있다.²

최근 합성유를 비롯한 수용성 금속가공유가 냉각성질의 우수성으로 인해 고속의 그라인딩 작업에 사용이 증가되면서 수용성 금속가공유 사용량은 비수용성에 비하여 계속 증가하는 추세이다. 실제로 수용성 금속가공유는 물에 20~100배 희석해서 사용하므로 단순히 사용액량으로 비교하면 비수용성 금속가공유를 훨씬 능가함을 알 수 있다. 하지만 우리나라 금속가공유 사용량과 노출근로자 수, 사용 사업장 실태에 관한 구체적인 자료는 없다. 정지연 등³은 미국 유탄유제조협회에서 발표한 자료를 바탕으로, 2002년도 산업재해보상법 적용사업장에 종사하는 근로자가 1000만 명이므로 이의 5%를 추정하면 우리나라에서 금속가공유에 노출되는 근로자 수는 약 50만 명 정도 될 것으로 추정하였다.

수용성 금속가공유 사용상의 문제점은 미생물에 기인한 열화, 생성된 미생물이 생산배관을 막히게 하거나 장기사용에 의한 저급산의 냄새 등이 주 문제점으로 지적되었고 초기에는 안전위생의 측면보다는 생산의 효율성 측면에서 어떻게 미생물의 발생을 저지할 수 있는가에 관한 연구가 진행되었다. 미생물에 의해 발생하는 여러 가지 문제점을 해결하기 위한 생산 효율 측면에서의 검토가 이루어져 미생물발생을 억제하고 생산효율을 높일 수 있는 첨가제의 보급과 수용성 금속가공유 방부대책 등이 공급되었다. 수용성 금속가공유는 미생물 발육을 억제하기위해 첨가된 방부제인 포름알데하이드나, pH보존제로 첨가되는 아민류 화합물이 니트로화합물과 반응하여 생성되는 니트로소아민류 화합물들이 발암성 물질로 알려져 있다. 수용성 금속가공유는 물을 첨가해서 희석하여 사용하고 있기 때문에 제대로 관리하지 않으면 미생물이 과다 번식되어 문제를 발생시키게 된다. 한편 미생물 성장

을 억제하기 위하여 pH를 높이기 위하여 아민류 등을 첨가하게 되는데 이러한 첨가제들이 다시 문제를 일으키게 된다.

수용성 금속가공유에 의한 건강장해는 고압으로 순환된 금속가공유의 증기에 미스트나 에어로졸 형태로 노출되면 호흡곤란, 기침, 피곤함이 동반되는 과민성 폐렴을 일으킬 수 있고 특히 곰팡이에 오염된 금속가공유 노출은 과민성 폐렴의 발생 위험도를 높인다.⁴ 또한 오염된 금속가공유에 노출되면 금성으로 폐기능 저하가 올 수 있고 만성적으로는 만성 기관지염, 천식 등의 호흡기 질환이 발생할 수 있다.⁵ 호흡기 질환뿐 아니라 금속가공유에 접촉하게 되면 모낭염, 여드름, 각화증, 알레르기에 의한 접촉성 피부염 등이 발생할 수 있다.⁶

금속가공유에 의한 호흡기 질환, 접촉성 피부염 외에도 금속가공유에 함유되어있는 일부 발암성 물질에 의한 발암성 위험도에 대한 보고가 있다. Tolbert 등⁷은 금속가공유 사용 작업자에게서 후두암, 직장암, 췌장암, 피부암, 음낭암, 방광암 등의 위험도가 높아진다고 보고하였다. 이것은 과거 정제기술이 발달하지 못해서 금속가공유 주원료인 기유에 불순물로 포함되어 있던 다핵방향족탄화수소(PAHs, polynuclear aromatic hydrocarbons)나 니트로소아민 때문일 것으로 추정한다. Silverstein 등,⁸ Bardin 등⁹은 합성금속가공유를 사용하는 작업자에게서 암발생 위험도가 일반근로자에 비하여 1.3~3배나 높다고 보고하였다. 그러나 정확히 어떤 성분에 의해서 이러한 암 발생율이 높아졌는지에 대하여는 정확하게 알려진 바가 없지만, 수용성 금속가공유의 경우, 첨가물에 의해 발생하는 니트로소아민류 등과 같이 알려진 발암성 물질에 의한 것으로 추정하고 있다.

니트로소아민류 중 가장 많이 검출되는 N-nitrosodietanolamine (NDELA)은 미국 산업위생가협회(ACGIH)에서는 발암성 의심물질로 분류되어 있으며 NTP에서는 인체에 대한 발암성예상물질, IARC에서는 동물실험결과 충분한 증거가 있는 물질인 2B group으로 분류되어 있는 물질이다. 특히 IARC에서는 정제되지 않은 금속가공유를 사람에게서 발암성이 확인된 group 1으로 분류하였고, 이에따라 ACGIH에서는 2004년 오일미스트의 노출기준을 0.2 mg/m³으로 낮추고 발암성 추정물질인 A2로 개정하였다.

금속가공유와 관련한 국내의 연구는 2001~2004년까지 산업안전보건연구원에서는 수용성 또는 비수용성 금속가공유의 측정, 분석방법에 관한 연구,³ 피부독

성,¹¹ 호흡기독성,¹² 만성부비동염 임상사례보고,¹³ 비수용성 금속가공유 취급근로자의 다핵방향족탄화수소에 대한 노출평가,¹⁴ 수용성 금속가공유의 에탄올아민 성분에 대한 MSDS 신뢰성조사¹⁵ 등의 연구를 수행하였다.

Ducos 등¹⁶은 아질산염을 함유하고 있는 금속가공유에 의한 건강유해를 방지하기 위하여 'nitrite-formulated' 금속가공유의 사용금지를 주장하였다. 미국 환경보호청(EPA)에서는 1984년 니트로소아민의 생성을 억제하기 위하여 에탄올아민류를 함유하는 금속가공유 제품에 아질산염의 첨가를 금지하였다.¹⁷ 이후 대부분의 국가에서는 니트로소아민류 생성 방지를 위하여 에탄올아민류와 아질산염의 혼합제품에 대한 사용규제를 하고 있고 우리나라에서도 한국공업규격에서 아질산염과 아민류의 혼합제품인 W3종을 사용하지 못하게 하고 있다. 그러나 이러한 규정에도 불구하고 거의 모든 수용성 금속가공유에 포함되어있는 아민류 화합물 또는 알카놀아민류 화합물이 일부 금속가공유 원액 또는 희석액에 불순물로 포함된 아질산염에 의해 니트로소아민류를 생성하는 것으로 알려져 있다.

2002년 독일에서는 "Technische Regeln für Gefahrstoffe" (TRGS 611 1933)¹⁸을 개정하여 수용성 금속가공유 사용자에게 관리 시 주의사항 등을 주지시켜 금속가공유 사용 중 니트로소아민 발생을 최소화 할 수 있는 가이드라인을 만들어 제공하고 있다. 이 권고안에 따르면 수용성 금속가공유 중 아질산염, 질산염, NDELA의 농도는 각각 20, 50, 5 µg/mL를 초과하지 않게 관리하도록 규정하고 있다. 수용성 금속가공유 중 방부제로 사용된 다른 니트로 화합물이나 2급아민이 공존하지 않는 경우는 수용성 금속가공유의 아질산염의 농도가 20 µg/mL 이하가 되도록 관리하였을 경우 NDELA의 농도는 5 µg/mL를 초과하지 않는 것으로 알려져 있다.

이와 같이 각국에서 아질산염과 아민류가 공존하는 금속가공유의 사용을 제한하고 관리해 왔음에도 불구하고 여러 연구자들의 연구결과에 의하면 NDELA의 농도가 1~10 µg/mL 이상되는 '유해한' 금속가공유가 여전히 일부 유통되고 있는 것으로 보고되고 있다. 1997년 Fadlallah등¹⁹은 캐나다에서 유통되는 금속가공유 중 질산염, 아질산염 및 니트로소아민의 함량에 대하여 분석하였는데 NDELA가 각 시료에서 0.02~7.53 ppm의 농도로 검출되었고 질산염은 1.6~67.0 ppm, 아질산염은 한개 시료에서 4.2 ppm의 농도로 검출되었

다고 보고하였다. 이것은 과거 1990년대 초반의 다른 그룹들에 의해 조사된 결과에 비교하면 현저히 낮아진 것이다.

우리나라에서도 한국공업규격에서 아질산염과 아민류의 혼합제품인 W3종의 사용을 금지하고 있지만 현장에서 이를 준수하는지에 대한 관리는 제대로 되지 않은 실정이며 우리나라 금속가공유 중 니트로소아민류 함유실태에 관한 연구보고는 전무한 실정이다. 다만, 백남원 등²⁰은 1998년 일부 수용성 금속가공유를 취급하는 공정에서 18.4~47.1 µg/m³ 농도의 니트로소아민류를 검출하였다고 보고하였으며 이에 대한 추가적인 실태조사와 연구가 필요함을 지적하였다.

따라서 이 연구에서는 우리나라에서 유통되고 있는 금속가공유 중 니트로소아민류의 함유 실태를 조사하기 위하여 니트로소 화합물을 생성시키는 아질산염 및 질산염과 에탄올 아민류의 함량을 분석하여 물질안전보건자료(MSDS)에 명기된 구성성분과 비교하고, 유통 금속가공유 중 NDELA의 농도를 분석하여 우리나라에서 유통되고 있는 금속가공유 중 니트로소아민의 함유실태를 파악하고자 한다.

2. 연구방법

2.1. 시료채취

금속가공 기계제조업 및 자동차 부품 제조업 등을 중심으로 수용성 금속가공유를 취급하는 사업장 17곳을 선정하였다. 조사대상 사업장의 규모는 종업원 수 10인 미만의 영세 사업장이 5개소, 10인~30인 이 8개소, 30인~100인 이 1개소, 100인 이상 400인 미만이 3개소로 대부분 300인 미만의 중소기업이었다 (Fig. 1).

사업장을 방문해서 현장에서 사용하고 있는 수용성 금속가공유를 확인하고 그 중 17개 사업장에서 수용성 금속가공유 원액 및 라인에서 사용중인 희석액 총 42종의 수용성 금속가공유를 채취하였다. 원액은 미리

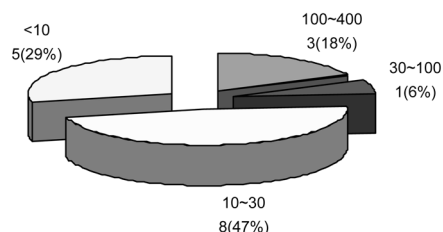


Fig. 1. Number of workers in factories collecting metal working fluid samples.

준비해간 채취용기를 사용하여 저장 용기에서 직접 채취하였고 라인에서 사용 중인 희석액은 현장에서 채취하였다.

2.2. 이온크로마토그래피를 이용한 수용성 절삭유 중 아질산염, 질산염의 분석

17개 사업장으로부터 채취한 42종의 수용성 금속가공유와 희석액에 대하여 NO₂⁻(아질산염), NO₃⁻(질산염) 이온분석을 하였다. 금속가공유 0.5 mL와 3차증류수(18MΩ) 2 mL, 특급의 Methylene chloride (MC) 2 mL를 10 mL 바이알에 넣어 진탕기(Vision scientific)에서 약 5~10분 이상 혼합하여 MC층과 수층이 분리 될 때까지 방치하여 분리된 수층을 안전주사기(MFS-13, Disposal syringe) 및 on Guard IIAg cartridge (USA)로 여과 후 이온크로마토그래피용 시료로 하였다. 이온크로마토그래피 분석조건은 Ion Pac AG4A-SC 4-mm+A5컬럼을 사용하였으며 이동상으로 40 mg sodium bicarbonate+144 mg sodium carbonate/1L를 사용하였다.

2.3. GC/MS를 이용한 수용성 절삭유 중 N-nitrosodiethanolamine의 분석

17개 사업장으로부터 채취한 42종의 수용성 금속가공유와 희석액에 대하여 N-nitrosodiethanolamine (NDELA) 분석을 하였다. 시료 0.5 mL와 0.1N NaOH 용액 2 mL, 내부표준물질로 10 mg/L N-nitrosodiisopropanolamine (NDIPLA)을 함유하는 Methylene chloride (MC) 용액 2 mL를 10 mL 바이알에 넣어 진탕기(Vision scientific)에서 약 5~10분 이상 혼합한 후 MC층과 수층이 분리 될 때까지 방치하였다. 분리된 MC층을 가스크로마토그래피용 시료로 하였다. 가스크로마토그래피/질량분석검출기의 분석조건은 HP-1MS (30 m×250 μm×0.25 μm)컬럼을 사용하였으며 컬럼 온도는 100°C~250°C ramp, Split ratio는 20:1, SIM (m/e 42, 72, 91) 모드에서 검출하였다. 수용성 금속가공유 원시료 및 희석액 중의 NDELA를 분석하기 위하여 N-nitrosodiisopropanolamine (NDIPLA)를 내부표준품으로 하여 질량분석기의 total ion chromatogram을 분석하였다. Wiley 138 Library를 통해 각각의 mass spectrum으로부터 표준 피이크 fragmentation 패턴을 동정하였으며 현장에서 채취한 수용성 금속가공유 시료는 NDELA에 대한 검출 감도 및 선택성을 높이기 위하여 selected ion monitoring mode(m/e 42, 72, 91)에서 검출하였다.

2.4. 이온크로마토그래피를 이용한 수용성 절삭유 중 에탄올아민의 분석

17개 사업장으로부터 채취한 42종의 수용성 금속가공유와 희석액에 대하여 monoethanolamine (MEA), diethanolamine (DEA), triethanolamine (TEA)을 분석하였다. 금속가공유 0.5 mL와 3차증류수(18MΩ) 2 mL, 특급의 Methylene chloride (MC) 2 mL를 10 mL 바이알에 넣어 진탕기(Vision scientific)에서 약 5~10분 이상 혼합하여 MC층과 수층이 분리 될 때까지 방치하여 분리된 수층을 안전주사기(MFS-13, Disposal syringe) 및 on Guard IIAg cartridge (USA)로 여과 후 이온크로마토그래피용 시료로 하였다. 이온크로마토그래피의 분석조건은 Ion Pac CS16 5×25 mm컬럼을 사용하였고 이동상은 18 mM MSA (Methane Sulfonic Acid), 유량은 1.0 mL/min, Electrochemical detector를 사용하여 검출하였다.

3. 결 과

3.1. 조사 대상 사업장의 특성

일부 금속가공 기계제조업, 자동차 부품 제조업 등을 중심으로 수용성 금속가공유를 사용하는 사업장 20곳을 방문하여 조사하였다. 일부 사업장은 일시적 작업 중단으로 수용성 금속가공유를 사용하지 않거나 비수용성 금속가공유를 사용하고 있어서 원시료의 채취를 하지 않았고 총 17개 사업장에 대하여 원시료 및 사용 중인 희석액을 채취하였다. 조사대상 사업장은 자동차 차체용 부품 제조업이 4개소, 각종 기계 또는 부속품 제조업 4개소, 금속가공 기계 제조업 4개소, 일반 산업용 기계장치 제조업 2개소, 기타 3개소 등이었다. 사업장 규모 및 근로자 수는 Fig. 1에 표시하였다. 제조사에 의해서 작성, 공급하도록 되어있는 수용성 절삭유의 구성성분과 함량이 표기된 물질안전보건자료(MSDS)를 현장에서 수집하였다. MSDS의 현장 비치율은 35%로 매우 낮았고 17개 사업장 중 6개 사업장만 현장에 MSDS가 비치되어 있었다. 현장에 MSDS가 비치되어있지 않은 경우는 제조사로부터 해당 MSDS를 송부받도록 하였으며 추후 수집된 MSDS를 검토자료로 사용하였다.

3.2. 이온크로마토그래피를 이용한 수용성 절삭유 중 아질산염, 질산염의 분석 결과

아질산염 및 질산염 표준품은 이온크로마토그래피의 Ion Pac AG4A 음이온 분석 컬럼을 사용하여 각각

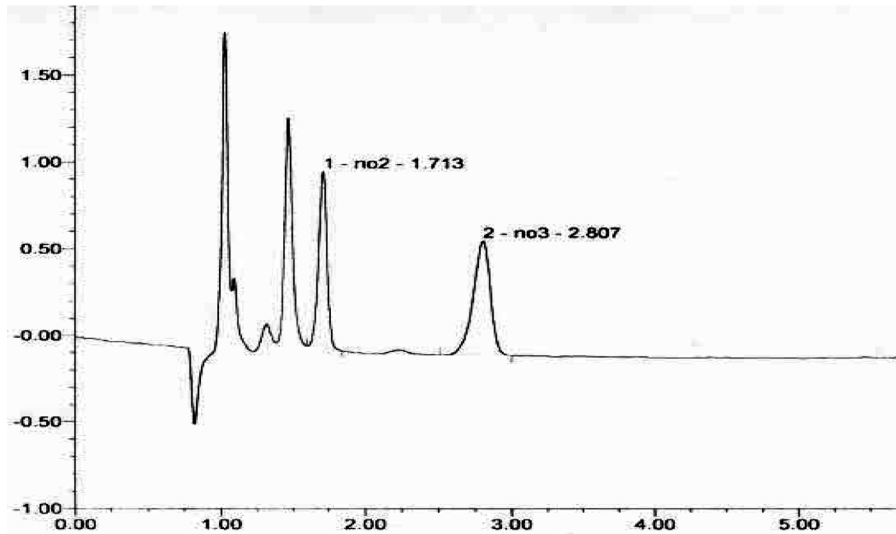


Fig. 2. Ion chromatogram of NO_2^- , NO_3^- in metal working fluid. (Column: Ion Pac AG4A-SC 4-mm+A5, mobile phase: 40 mg sodium bicarbonate + 144 mg sodium carbonate/1L, flow rate: 2 mL/min, Electrochemical detector).

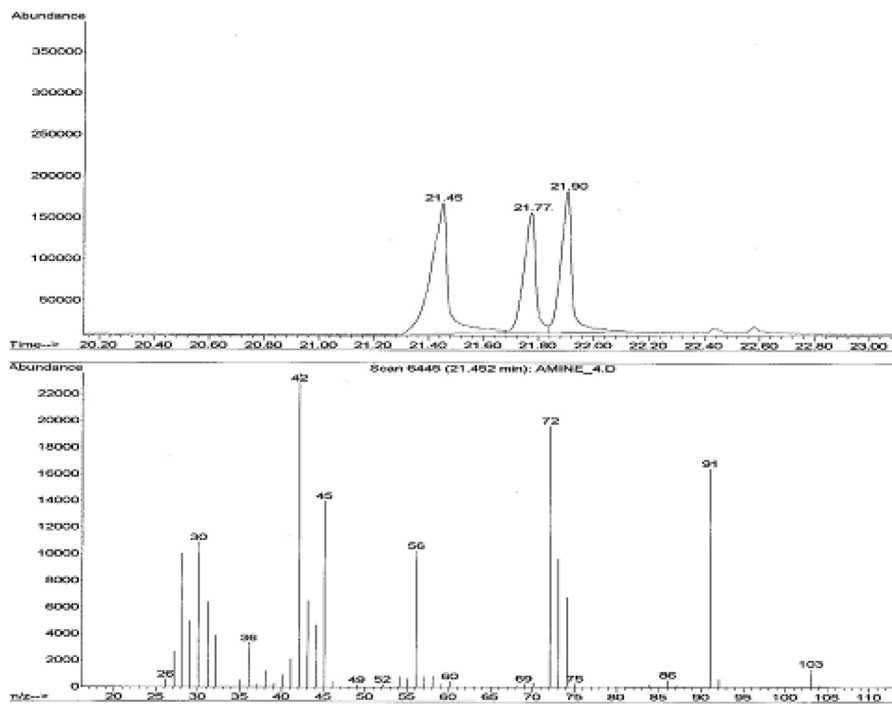


Fig. 3. Total ion chromatogram with mass spectrum of NDELA standard solution in 10 $\mu\text{g/mL}$ N-nitroso-diisopropanolamine (NDIPLA) dichloromethane solution. (Rt for NDELA = 21.45 min, Column: HP-1MS 30 m \times 250 μm \times 0.25 μm , Temp: 100°C to 250°C ramp, Split ratio 20:1).

머무름 시간 1.78 및 2.78 min에서 양호하게 분리되었다. 표준시료의 검량선으로부터 각각 $y=y_B+3S_B$ (LOD, S_B : standard deviation of the blank), $y=y_B+10S_B$ (LOQ)

으로 산출된 검출한계(LOD) 및 정량한계(LOQ)는 아질산염(NO_2^-)은 0.62 $\mu\text{g/mL}$ (LOD), 2.08 $\mu\text{g/mL}$ (LOQ), 질산염(NO_3^-)은 0.59 $\mu\text{g/mL}$ (LOD), 1.96 $\mu\text{g/mL}$ (LOQ)

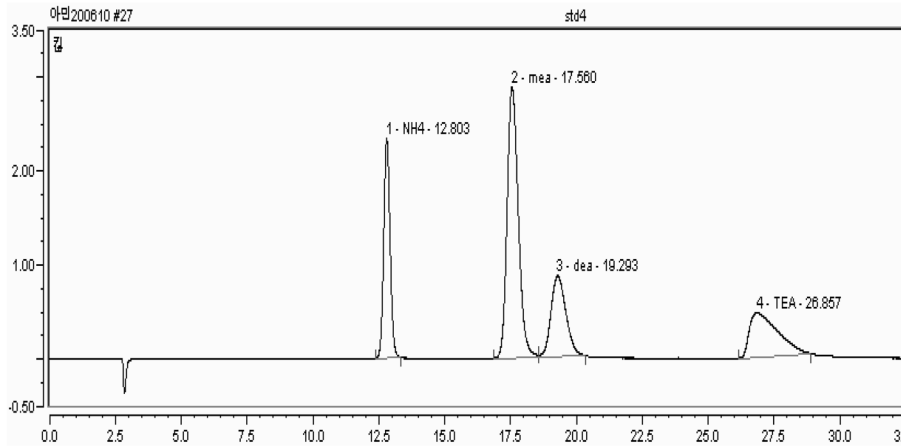


Fig. 4. Ion chromatogram of MEA, DEA, TEA solution for the analysis of metal working fluid. (MEA: $r=0.99995$, $R_t=17.56$ min, DEA: $r=0.99999$, $R_t=19.29$ min, TEA: $r=0.99999$, $R_t=26.85$ min, Column: Ion Pac CS16 5×25 mm, mobile phase: 18 mM methane sulfonic acid, flow rate: 1.0 mL/min, Electrochemical detector).

였다.²¹ 현장에서 채취한 수용성 금속가공유도 간단한 전처리 과정을 통해 유기층을 제거하면 방해 피크의 중첩이 없이 양호하게 아질산염 및 질산염이 분리 검출되었다(Fig. 2).

3.3. GC/MS를 이용한 수용성 금속가공유 중 N-nitrosodiethanolamine의 분석 결과

수용성 금속가공유 원시료 및 희석액 중의 NDELA를 분석하기 위하여 N-nitrosodiisopropanolamine (NDIPLA)를 내부표준품으로 하여 질량분석기의 total ion chromatogram을 분석하였다. 주어진 조건에서 scan했을 때 NDELA와 NDIPLA는 양호하게 분리되었고 Wiley 138 Library를 통해 각각의 mass spectrum으로부터 표준 피크 fragmentation 패턴을 동정하였다(Fig. 3). 17개 사업장으로부터 채취한 42종의 수용성 금속가공유와 희석액에 대하여 N-nitrosodiethanolamine (NDELA) 분석은 내부표준물질로 10 µg/mL N-nitrosodiisopropanolamine (NDIPLA)을 사용하여 HP-1MS (30 m×250 µm×0.25 µm)컬럼을 사용하여 분석하였다. 현장에서 채취한 수용성 금속가공유 시료는 NDELA에 대한 검출 감도 및 선택성을 높이기 위하여 selected ion monitoring mode (m/e 42, 72, 91)에서 검출하였으며 LOD는 0.05 µg/mL였다.

3.4. 이온크로마토그래피를 이용한 수용성 금속가공유 중 에탄올아민의 분석 결과

17개 사업장으로부터 채취한 42종의 수용성 금속가공유와 희석액에 대하여 monoethanolamine (MEA),

diethanolamine (DEA), triethanolamine (TEA)을 분석하였다. Ion Pac CS16 5×25 mm컬럼을 사용하였으며 MEA, DEA, TEA 3성분 동시분석이 가능하였다. 분석 조건에서 LOD는 각각 MEA 0.024 µg/mL, DEA 0.008 µg/mL, TEA 0.122 µg/mL 였으며 상관계수는 0.9999로 직선성이 매우 양호하였다(Fig. 4).

3.5. 현장에서 수거한 수용성 금속가공유 원시료 및 희석액 중 니트로 화합물의 분석 결과

17개 사업장에서 수거한 42개의 수용성 금속가공유 원시료 및 희석액 중 니트로 화합물의 분석결과를 Table 1에 나타냈다. 수거한 21종의 MSDS를 분석한 결과, 13종에서 triethanolamine (TEA) 또는 diethanolamine (DEA) 또는 총괄하여 ethanolamine(EA) 등으로 에탄올아민류의 함량을 5~30%로 표시하고 있었다. 8종의 MSDS에서는 에탄올아민류의 함량을 따로 표시하지 않았거나 영업비밀 등으로 기재했다. 원액에서는 21개의 시료 중 3개(14%)의 검체에서 아질산염이 검출되었다. 그 중 2개(10%) 시료는 독일의 관리기준 권고치인 20 µg/mL를 초과하였다. 질산염은 4개(19%)의 시료에서 검출되었으며 그 중 1개(5%) 시료에서 독일의 관리기준 권고치인 50 mg/L 를 초과한 값을 나타냈다. 사용 중인 희석액에서는 원액보다 더 많은 21개의 시료 중 11개(52%)의 시료에서 아질산염이 검출되었다. 20 µg/mL를 초과하는 시료는 3개(14%)였다. 질산염은 모두 10개(48%)의 시료에서 검출되었으며 50 µg/mL를 초과하는 시료 수는 3개(14%)였다. 희석액 중 NDELA는 18개 시료에서 검출되었는데 독일의 권

Table 1. Concentration of nitro-compounds in metal working fluid collected from factories

No	Ethanolamine (%) in MSDS	Bulk MWF (unit: $\mu\text{g/mL}$)		Diluted MWF (unit: $\mu\text{g/mL}$)		NDELA
		NO_2^-	NO_3^-	NO_2^-	NO_3^-	
1	confidentiality	-	-	-	-	3.0
2	TEA18~25	-	-	1.4	4.3	1.7
3	EA 10~12	-	-	-	-	0.9
4	EA 15~30	-	-	18.5	28.9	14.9
5	EA 5~10	-	-	-	-	3.7
6	confidentiality	-	-	3.6	-	-
7	EA 20~25	-	890.9	1,681.0	35.1	24.0
8	confidentiality	3.3	7.1	3.9	19.6	1.0
9	DEA 10~30	25.6	-	17.9	17.1	0.3
10	-	-	-	5.5	-	14.2
11	MEA 2~8	-	-	-	-	9.1
12	TEA 20%	-	-	5,728.2	139.9	22.4
13	EA 5~10	-	-	-	-	0.6
14	confidentiality	502.8	5.0	57.0	61.5	18.1
15	-	-	-	-	-	-
16	confidentiality	-	38.8	-	8.7	0.2
17	EA 1~5/EA 2~8	-	-	-	-	5.7
18	TEA 5~15	-	-	2.5	116.9	0.1
19	-	-	-	2.2	25.4	-
20	EA 1~5/EA 2~8	-	-	-	-	1.5
21	EA 1~5/EA 2~8	-	-	-	-	2.4
N		3(14%)	4(19%)	11(52%)	10(48%)	18(86%)

Table 2. Concentration of nitro-compounds in metal working fluid collected from factories according to the MWF type

Type of MWF	N	Bulk MWF		Dilute MWF		NDELA ($\mu\text{g/mL}$)
		NO_2^- ($\mu\text{g/mL}$)	NO_3^- ($\mu\text{g/mL}$)	NO_2^- ($\mu\text{g/mL}$)	NO_3^- ($\mu\text{g/mL}$)	
Biostatic	6	-	-	2.0 (ND-3.6)	38.9 (ND-116.9)	2.0 (ND-0.6)
Emulsion	12	83.8 (ND-502)	0.8 (ND-5.0)	13.4 (ND-18.5)	15.0 (ND-61.5)	10.0 (ND-18.1)
Semi-synthetic	16	0.41 (ND-3.3)	0.8 (ND-7.1)	716.6 (ND-5728)	20.4 (ND-139.9)	4.0 (ND-22.4)
Synthetic	8	6.3 (ND-25.6)	232.4 (ND-890)	425.2 (ND-1681)	21.6 (ND-1681)	6.0 (ND-24.0)

고치인 $5 \mu\text{g/mL}$ 를 초과하는 시료는 7개(33%)였다 (Table 1).

금속가공유 종류에 따른 니트로 화합물의 함량은 준합성유와 합성유의 희석액 중에서 각각 716.6, 425.2 $\mu\text{g/mL}$ 의 농도로 검출되었다. 원액에서의 함량은 0.41, 6.3 $\mu\text{g/mL}$ 로 낮은 농도로 검출되었지만 현장에서 수거한 사용 중인 희석액에서 매우 높은 농도의 아질산염이 검출된 것은 정제된 희석수의 사용과 관

리미흡, 희석수의 오염 등에 기인한 것으로 생각된다 (Table 2). 금속가공유 희석액 중에 함유된 니트로소아민인 NDELA은 금속가공유에 함유된 에탄올아민류와 니트로 화합물에 기인한다. 에탄올아민의 함량이 $5 \mu\text{g/mL}$ 이하이지만 아질산염의 농도가 높았던 경우, 에탄올아민의 농도는 5~10 $\mu\text{g/mL}$ 였지만 아질산염이 검출되지 않은 경우에 비하여 높은 NDELA의 농도를 나타냈다(Table 3).

Table 3. Concentration of nitro-compounds in metal working fluid collected from factories according to the level of ethanolamine (EA)

Level of EA (µg/mL)	N	Bulk MWF		Diluted MWF		
		NO ₂ ⁻ (µg/mL)	NO ₃ ⁻ (µg/mL)	NO ₂ ⁻ (µg/mL)	NO ₃ ⁻ (µg/mL)	NDELA (µg/mL)
<5	16	63.3 (ND-502)	6.4 (ND-38.8)	9.0 (ND-57.0)	14.4 (ND-61.5)	4.6 (ND-18.1)
5~10	12	-	-	-	-	3.8 (ND-9.1)
>10	14	4.3 (ND-25.6)	148.5 (ND-890)	1241 (ND-5728)	37.6 (ND-139.9)	10.7 (ND-24.0)

Table 4. Number of samples detected nitro-compounds over German recommendation level according to the type of MWF

Type of MWF	No	Bulk MWF		Diluted MWF		
		NO ₂ ⁻ >20 µg/mL	NO ₃ ⁻ >50 µg/mL	NO ₂ ⁻ >20 µg/mL	NO ₃ ⁻ >50 µg/mL	NDELA >5 µg/mL
Biostatic	3	-	-	-	1(33%)	-
Emulsion	6	1(16%)	-	1(16%)	1(16%)	4(64%)
Semi-synthetic	8	-	-	1(12%)	1(12%)	2(24%)
Synthetic	4	1(26%)	1(26%)	1(26%)	-	1(26%)
Total	21	2(10%)	1(5%)	3(14%)	3(14%)	7(33%)

Table 5. Number of samples detected nitro-compounds over German recommendation level according to the level of ethanolamine (EA)

Level of EA (µg/mL)	N	Bulk MWF		Diluted MWF		
		NO ₂ ⁻ >20 µg/mL	NO ₃ ⁻ >50 µg/mL	NO ₂ ⁻ >20 µg/mL	NO ₃ ⁻ >50 µg/mL	NDELA >5 µg/mL
<5	8	1(13%)	-	1(13%)	1(13%)	2(25%)
5~10	6	-	-	-	-	2(33%)
>10	7	1(14%)	1(14%)	2(28%)	2(28%)	3(42%)
Total	21	2(28%)	1(5%)	3(14%)	3(14%)	7(33%)

*Excluded NO₂⁻ >1,000 µg/mL

금속가공유 종류별로 분류하였을 때 현장에서 사용 중인 금속가공유 희석액 중에서 NDELA가 검출되었다. 6종의 에멀전 중 4종에서 5 µg/mL를 초과하는 농도의 NDELA가 검출되었고 준합성유는 8종 중 2종, 합성유는 4종 중 1종에서 5 µg/mL를 초과하는 농도의 NDELA가 검출되었다(Table 4). 에탄올아민의 함량이 5 µg/mL 이하인 경우에는 5 µg/mL를 초과하는 농도의 NDELA가 8종의 시료 중 2종(25%)에서 검출되었고, 5~10 µg/mL 농도범위의 시료 중에서는 6종의 시료 중 2종(33%), 10 µg/mL 이상인 경우 7종의 시료 중 3종(42%)에서 5 µg/mL를 초과하는 농도의 NDELA가 검출되었다(Table 5). 1,000 µg/mL 이상의 이상값을 제외하고 아질산염의 농도와 NDELA 농도는 R² = 0.453(n=19)의 상관성이 관찰되었으며 질산

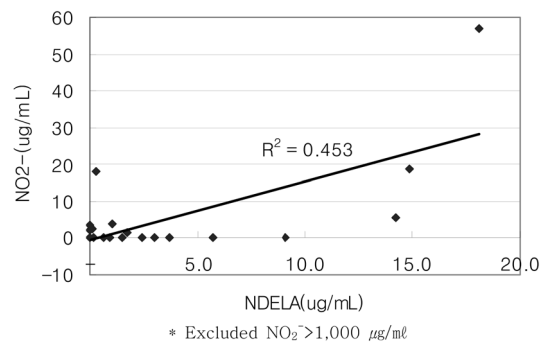


Fig. 5. Correlation between NDELA and NO₂⁻ concentration in metal working fluid collected in the factories.

염의 농도와 NDELA 농도는 R² = 0.215 (n=21)의 상관성이 관찰되었다(Fig. 5, 6).

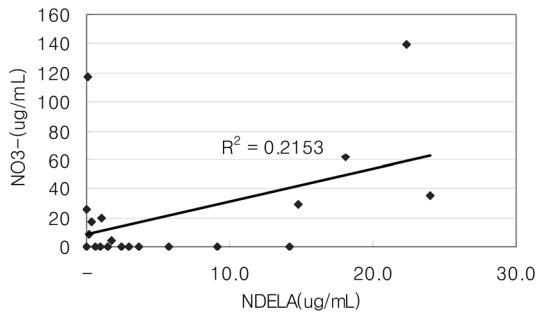


Fig. 6. Correlation between NDELA and NO_3^- concentration in metal working fluid collected in the factories.

4. 고 찰

값이 싸고 효과적인 항 부식제로서 수용성 금속가공유에 첨가되는 아질산염은 수용성 금속가공유에서 미생물 번식을 제어하기 위하여 첨가되는 아민류와 공존 시, 발암성 물질인 니트로소아민류를 생성한다. 대부분의 국가에서는 니트로소아민류 생성 방지를 위하여 에탄올아민류와 아질산염의 혼합제품에 대한 사용규제를 하고 있고 우리나라에서도 한국공업규격에서 아질산염과 아민류의 혼합제품인 W3종을 사용하지 못하게 하고 있다. 그러나 각 국에서 아질산염과 아민류가 공존하는 금속가공유의 사용을 제한하고 관리해 왔음에도 불구하고 여러 연구자들의 연구결과에 의하면 N-nitrosodiethanolamine(NDELA)의 농도가 1~10 $\mu\text{g/mL}$ 이상되는 ‘유해한’ 금속가공유가 여전히 일부 유통되고 있는 것으로 보고되고 있다. Ducos 등¹⁶에 의하면 외부에서 인위적으로 첨가되지 않은 “nitrite free” 금속가공유의 경우 NDELA의 농도는 0.1~ 9.4 $\mu\text{g/mL}$ (mean: 1.0, GM: 0.5, Median 0.5) 이며 인위적으로 첨가된 경우 “nitrite formulated” 시료의 경우 1.5~425 $\mu\text{g/mL}$ (mean: 109, GM: 44, Median 75) 정도라고 보고하였다.

이 조사에서 17개 사업장에서 수거한 42개의 수용성 금속가공유 원시료 및 희석액 중 니트로 화합물을 분석한 결과, 원액에서는 21개의 시료 중 3개(14%)의 검체에서 아질산염이 검출되었다. 그 중 2개(10%) 시료는 독일의 관리기준 권고치인 20 $\mu\text{g/mL}$ 를 초과하였다. 한 개의 원액 검체에서는 권고치의 20배가 넘는 500 $\mu\text{g/mL}$ 의 아질산염이 검출되었는데 사용 중인 희석액에서는 그보다 적은 57 $\mu\text{g/mL}$ 가 검출되었다. 이 회사의 MSDS에서는 에탄올아민 등의 함량에 대해서는 영업비밀로 특이한 성분을 표시하지 않았으나 희

석액에서 12 $\mu\text{g/mL}$ 의 NDELA가 검출되었다. 다른 한 개의 원액 시료에서는 25 $\mu\text{g/mL}$ 의 아질산염이 검출되었으며 희석액에서는 이보다 적은 약 18 $\mu\text{g/mL}$ 이 검출되었다. 그러나 사용 중인 희석액에서의 NDELA의 양은 3.4 $\mu\text{g/mL}$ 로 독일의 권고치 보다는 적은 농도를 나타냈다.

질산염은 4개(19%)의 시료에서 검출되었으며 그 중 1개(5%) 시료에서 독일의 관리기준 권고치인 50 $\mu\text{g/mL}$ 를 초과한 값을 나타냈다. 이 시료의 사용 중인 희석액에서는 매우 높은 농도의 아질산염이 검출되었으며 NDELA도 독일의 권고치를 초과하는 약 7 $\mu\text{g/mL}$ 의 농도를 나타냈다. 원액에서는 검출되지 않았더라도 사용 중인 희석액에서는 더 많은 시료에서 아질산염이 검출되었다. 21개의 희석액 시료 중 11개(52%)의 희석액 시료에서 아질산염이 검출되었다. 20 $\mu\text{g/mL}$ 를 초과하는 시료는 3개(14%)였다. 특히 원액에서는 검출되지 않았지만 희석액에서 아질산염이 검출된 시료는 관리미흡으로 인한 희석액의 오염에서 발생한 것으로 추정된다. 질산염은 모두 10개(48%)의 희석액 시료에서 검출되었으며 50 $\mu\text{g/mL}$ 를 초과하는 시료 수는 3개(14%)였다. 희석액 중 NDELA는 18개 시료에서 검출되었는데 독일의 권고치인 5 $\mu\text{g/mL}$ 를 초과하는 시료는 7개(33%)였다.

MSDS의 현장 비치율은 35%로 약 2/3의 사업장에서 금속가공유에 대한 MSDS를 현장에 비치하고 있지 않은 것으로 조사되었다. 또한 현장에서 수거하거나 추후 수거한 MSDS에서는 아질산염이나 질산염의 함유량이나 또는 니트로소아민류에 대한 유해성이나 취급 관리상의 주의점에 대해서 언급한 예가 전혀 없었고, 8곳에서는 에탄올아민류의 함량을 따로 표시하지 않았거나 영업비밀 등으로 기재했다. 또한 에탄올아민류의 함량을 기재한 경우라도 TEA, DEA, MEA의 성분별로 제시한 경우는 5개소에 불과했고 8개소는 에탄올아민의 총량으로 표시했다. 이는 박동욱 등이¹⁵ 밝힌 에탄올아민류의 함유량에 대한 신뢰성 조사 결과와 크게 다르지 않은 결과로, 함유하고 있는 물질의 유해위험성 정보가 알려져 있고 그 물질이 근로자에게 건강상의 위해를 줄 수 있는 유해화학물질의 경우 취급근로자의 건강과 안전을 위해서 영업비밀 표시를 제한하고 이에 대한 영업비밀 표시 심사기준 마련 등 보다 엄격한 관리가 필요할 것으로 생각된다.

에탄올아민의 함량이 5 $\mu\text{g/mL}$ 이하인 경우에는 5 $\mu\text{g/mL}$ 를 초과하는 농도의 NDELA가 8종의 시료 중 2종(25%)에서 검출되었고, 5~10 $\mu\text{g/mL}$ 농도범위의 시

료 중에서는 6종의 시료 중 2종(33%), 10 µg/mL 이상인 경우 7종의 시료 중 3종(42%)에서 5 µg/mL를 초과하는 농도의 NDELA가 검출되었다. 에탄올아민의 함량이 높고 아질산염을 함유하고 있는 시료에서는 높은 농도의 니트로소아민이 검출되었다. 따라서 에탄올아민을 함유하는 시료의 경우 특히 아질산염이 시료에 투입되지 않도록 희석수 등의 관리에 주의를 해야 한다. 수용성 금속가공유 희석액 중 아질산염의 농도와 NDELA 농도는 $R^2 = 0.453(n=19)$ 의 상관성이 관찰되었으며 질산염의 농도와 NDELA 농도는 $R^2 = 0.215(n=21)$ 의 상관성이 관찰되었다.

일반적으로 수용성 금속가공유의 관리 포인트는 적절한 농도관리와 미생물에 의한 부패방지대책, 칩이나 타 유제로부터 사용유를 청정하게 관리하는 기술 등이다. 적절한 농도관리를 위해서는 전임 관리자를 선임하여 정기적인 농도측정을 하고 원액과 희석수의 보급을 적절하게 조절해 줄 필요가 있다. 수용성 금속가공유의 희석수로는 증류수가 가장 좋으나 대부분의 사업장에서는 상수도를 이용하고 있다. 특히 니트로소아민류의 생성에는 희석수의 순도가 가장 큰 영향을 미치므로 희석수의 관리에 신경을 써야 하고, 정기적으로 사용 중인 금속가공유 희석액 중 아질산염의 농도를 모니터링 하여 독일 기준치인 20 µg/mL를 참고로 하여 일정 농도 이하로 유지되도록 관리하여야 한다. 또한 작업환경 측정시의 노출기준 설정뿐 아니라 희석액에서의 아질산염 농도에 관한 법적 관리 기준을 제시하여 아질산염의 유입을 가능한 최소화 함으로써 니트로소화합물의 발생을 근원적으로 예방하여야 한다.

MSDS의 비치와 유해성 정보제공은 아직 매우 미흡한 실정이다. 특히 아질산염과 혼합시 발암성물질인 니트로소아민류를 생성할 수 있는 에탄올아민류의 함량에 대한 정확한 기재와 아질산염의 혼입을 방지하기 위한 관리가 필요하다는 관리상의 주의사항에 대한 정보제공이 필요하다.

5. 결 론

값이 싸고 효과적인 항 부식제로서 수용성 금속가공유에 첨가되는 아질산염은 수용성 금속가공유에서 미생물 번식을 제어하기 위하여 첨가되는 아민류와 공존 시, 발암성 물질인 니트로소아민류를 생성한다. 아질산염과 아민류가 공존하는 금속가공유의 사용을 제한하고 관리해 왔음에도 불구하고 이를 준수하는지

에 대한 관리는 제대로 되고 있지 않은 실정이며 이에 관한 연구가 전무하여 우리나라 금속가공유 중 니트로소아민류 함유실태를 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

이온크로마토그래피와 GC/MS를 이용하여 니트로소 화합물을 생성시키는 아질산염 및 질산염과 니트로소아민을 분석한 결과 17개 사업장에서 수거한 42종의 수용성 금속가공유중 원액에서는 21개의 시료 중 3개(14%)의 검체에서 아질산염이 검출되었다. 그 중 2개(10%) 시료는 독일의 관리기준 권고치인 20 µg/mL를 초과하였다. 질산염은 4개(19%)의 시료에서 검출되었으며 그 중 1개(5%) 시료에서 독일의 관리기준 권고치인 50 µg/mL를 초과한 값을 나타냈다. 사용 중인 희석액에서는 원액보다 더 많은 21개의 시료 중 11개(52%)의 시료에서 아질산염이 검출되었다. 20 µg/mL를 초과하는 시료는 3개(14%)였다. 희석액 중 질산염은 모두 10개(48%)의 시료에서 검출되었으며 50 µg/mL를 초과하는 시료 수는 3개(14%)였다. 희석액 중 NDELA는 18개 시료에서 검출되었는데 독일의 권고치인 5 µg/mL를 초과하는 시료는 7개(33%)였다. 이는 외부에서 인위적으로 첨가하지 않더라도 사용 중인 희석액의 관리상의 문제로 발생하는 것으로 생각되며, 발암성물질인 니트로소아민류로부터 취급자의 건강을 보호하기 위하여 수용성 금속가공유 취급 시 아질산염에 의한 오염을 최소화하기 위한 사용, 관리상의 주의가 요망된다. 아질산염의 농도와 NDELA 농도는 $R^2 = 0.453 (n=19)$ 의 상관성이 관찰되었으며 특히 수용성 금속가공유 중 아질산염, 질산염이 함유되지 않도록 정기적으로 모니터링 하고 희석액 제조에 사용되는 희석수질 관리는 매우 중요하다.

참고문헌

1. 한국유화시험연구소, 절삭유제와 연삭유제, 1988.
2. National Institute for Occupational Safety and Health, Criteria for a recommended standard - Occupational exposure to metal working fluids, US department of health and human services, 1998.
3. 정지연, 박승현, 작업환경 측정, 분석방법 연구 - 금속가공유, 산업안전보건연구원 연구보고서, 2003.
4. D. I. Bernstein, Z. L. Lummus, G. Stantilli, J. Siskosky and I. L. Bernstein, *Chest* **108**(3), 636-641 (1995).
5. N. Massin, A. B. Bohadana, P. Wild, P. Goutet, H.

- Kirstetter and J. P. Toamain, *Occup. Environ. Med.* **53**(11), 748-752 (1996).
6. D. W. Pryce, D. Irvine, J. C. English and R. G. Rycroft, *Contact Dermatitis*, **21**(1), 28-35 (1989).
 7. P. E. Tolbert, E.A. Eisen, L. J. Pothier, R. R. Morson, M. F. Hallock and T. J. Smith, *Scan. J. Work Environ. Health*, **18**, 351-360 (1992).
 8. M. Silverstein, R. Park, M. Marmor, N. Maizlish and F. Mirer, *J. Occup. Med.*, **30**(9), 704-714 (1988).
 9. J. A. Bardin, E. A. Eisen, P. E. Tolbert, M. F. Hallock, S. K. Hammond, S. R. Woskie, *Am. J. Ind. Med.*, **32**(3), 240-247 (1997).
 10. American Conference of Governmental Industrial Hygienists, Documentation of the threshold limit values and biological exposure indices, ACGIH, 2004.
 11. 임철홍, 김현영, 장동혁, 절삭유 의 피부독성연구, 산업안전보건연구원 연구보고서, 2000.
 12. 임철홍, 유일재, 김현영, 이성배, 강민구, 절삭유에 의한 호흡기 독성 연구, 산업안전보건연구원 연구보고서, 2004.
 13. 최병순, 주귀돈, 정종득, 부패한 금속가공유 노출로 인한 만성부비동염 조사보고서, 역학조사보고서, 산업안전보건연구원, 2003.
 14. 김은아, 주귀돈, 정종득, 발암성물질 취급사업장의 노출평가에 관한 연구, 산업안전보건연구원 연구보고서, 2002.
 15. 박동욱, 이권섭, 조해원, 선옥남, 절삭유의 MSDS 신뢰성 조사 - 아민류를 중심으로, 산업안전보건연구원 연구보고서, 2004.
 16. P. Ducos and R. Gaudin, *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, **76**, 591-597(2003)
 17. Environmental Protection Agency (EPA), United States Code. Prohibition of nitrites in metalworking fluids: final rule, Federal Register 2762, part 747, 1984.
 18. German Technische Regeln für Gefahrstoffe (TRGS) 611 1933, 2002.
 19. S. Fadlallah, S. F. Cooper, G. Perrault, G. Truchon and J. Lesage, *The Science of the Total Environment*, **196**, 197-204 (1997).
 20. 백남원, 박동욱, 윤충식, 김승원, 김신범, 김귀숙, 한국산업위생학회, **8**(1), 67-75 (1998).
 21. J. C. Miller and J. N. Miller, *Statistics for analytical chemistry*, 2nd ed., 1995.