

고체상 추출과 GC/MSD를 이용한 금속가공유중 다핵 방향족 탄화수소류 및 그 유도체의 분석

최호춘 · 김강윤[‡] · 안선희 · 문형중

대한산업보건협회

Analysis of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons(PAHs) and their derivatives in Metalworking Fluids Using Solid Phase Extraction and GC/MSD

Ho-Chun Choi · Kang-Yoon Kim[‡] · Sun-Hee An · Hyung-Jung Moon

Korean Industrial Health Association, Seoul, Korea

This study was performed to confirm an analytical method for polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs) in metalworking fluids(MWFs) which were used in metalworking factories. To ensure the analysis with accuracy and precision for the results of PAHs in MWFs, this study was tried to use solid phase extraction(SPE) and gas chromatography/mass selective detector(GC/MSD). Also, this study was examined the concentrations of PAHs in MWF bulks and the qualitative analysis polycyclic aromatic compounds(PACs) excluding PAHs.

21 bulk samples were sampled in 7 metalworking factories. 21 bulk samples were 18 cutting oil(13 straight oils and 5 soluble oils) and 3 others(lubricating oil, discharge oil, compressed oil). 6 SPE cartridges were used to analyze PAHs in MWFs and GC/MSD(Saturn 2000, Varian, U.S.A.). Among the the 6 SPE cartridges, this study was selected strong cation exchanger(SCX, aromatic benzene sulfonic acid functional group) cartridge for PAHs extraction in MWFs. Also the recovery test was performed.

1. The appropriated cartridge of SPE for analysis of PAHs in MWFs was found to be SCX.

2. The detected PAHs in MWFs were naphthalene(n=2),

acenaphthylene(n=1), phenanthrene(n=1), anthracene(n=2), fluoranthene(n=7), pyrene(n=11), benz[a]anthracene(n=1), chrysene(n=1), benzo[b]fluoranthene(n=1), benzo[k]fluoranthene(n=1), benzo[a]pyrene(n=1), dibenz[a,h]anthracene(n=2) and benzo[ghi]perylene(n=8). Total PAHs(n=12) concentrations range were lower than LOD-270.03 μ g/mL.

3. The component of the PACs excluding PAHs were naphthalenes, acenaphthenes, chrysenes, anthracenes, indenes, fluoranthenes, fluorenes, pyrenes, benzopyrenes, phenanthrenes and others. volatile organic compounds(VOCs) were amines, phenols, aldehydes and others.

For the results, SCX cartridge was better than other 5 SPE cartridges. 13 of 16 PAHs components were detected in MWFs. However recovery rate in this study should be improved analytical techniques on PAHs in MWFs. Also this study was need for further investigation for more MWFs samples and environmental monitoring and evaluation of MWFs exposed workers.

Key Words: Polynuclear aromatic hydrocarbons(PAHs), Polycyclic aromatic compounds(PACs), Metalworking fluids(MWFs), Solid phase extraction(SPE)

접수일 : 2003년 1월 29일, 채택일 : 2003년 3월 10일

‡ 교신저자 : 김강윤 (서울 금천구 가산동 60-4 코오롱테크노밸리 대한산업보건협회 산업보건연구소

Tel : 02-863-9322, Fax : 02-863-9320, E-mail : kykim91@freechal.com)

I. 서론

다핵방향족탄화수소(polynuclear aromatic hydrocarbons, 이하 PAHs)는 두개 이상의 방향족 고리가 접합된 여러 개의 고리 형태로 이루어진 탄화수소를 말하며, 탄소와 수소이외의 원소가 포함되어 있을 때는 다환방향족화합물(polycyclic aromatic compounds, PACs)이라 한다. PAHs의 일반적인 특성은 비점과 융점이 높고, 증기압이 낮으며 특히, 분자량 증가에 따라 물에 대한 낮은 용해도를 나타내나 여러 종류의 유기용매에는 잘 용해된다. PAHs는 분자의 크기 및 분자량으로 보아 높은 끓는점을 갖는데, naphthalene은 218 °C, phenanthrene은 340 °C이다.

PAHs는 탄소대 수소의 비율이 커질수록 화학적으로 안정하며, 이러한 안정성은 벤젠고리가 밀집된 형태에서 나타난다. 그러나 벤젠고리가 직선형태로 배열된 경우에는 분자량이 증가할수록 화학적으로 불안정하다. 또한 탄소 중 비틀어진 위치의 탄소가 화학적으로 약한 이중결합을 하고 있어 반응성이 크다. PAHs의 열역학적인 안정성은 불완전한 연소를 야기시키는데 PAHs의 종류에 따라 열역학적 안정성이 다르며 불완전 연소시 화학 중간체로 생성되기도 한다(김태승과 신선경, 2001).

100 종류 이상의 PAHs가 대기 입자성 물질 및 석탄 연소 부산물에서 확인되었으며, 수백여 종의 개별물질이 불완전연소 혹은 유기물의 열분해로 발생되어, 인체에 대한 중요한 노출원이 되고 있다. 석탄연소 배출물, 자동차 연료 및 배출가스, 자동차 폐오일, 담배연기와 같은 여러 환경매체의 혼합물에 함유된 PAHs가 발암 잠재성이 있음이 밝혀져 있다. 금속가공유(metalworking fluids, 이하 MWFs) 중 PAHs는 주로 기유의 정제기술이 발달된 것과 PAHs 노출농도의 감소와 관련이 있다고 하였다(Calvert 등, 1998). 특히 1970년대 중반 이전에 사용된 비수용성 MWFs는 후두암, 췌장암, 피부암, 음낭암, 방광암에서 위험도가 증가되고 있다고 하였다(Calvert 등, 1998). 그러나 비수용성

MWFs뿐만 아니라 유화성 MWFs에도 기유가 사용되는 것과 관련하여 아직도 PAHs와 nitrosamines에 의한 발암가능성에 관한 연구에 관심을 기울이고 있다(Järholm 등, 1991; Sullivan 등, 1998; Kazerouni 등, 2000).

MWFs 성분 중 암을 일으킬 가능성이 있는 성분은 PAHs, 수용성 MWFs 사용시 발생가능성이 있는 nitrosamine, 염화과라핀, 포름알데히드 등이 대표적이다. 그중 PAHs는 MWFs를 제조할 때 사용되는 기유에 포함되어 있으나, 최근에는 정제기술의 발달로 상당량이 제거되고 있다. 그러나 MWFs가 잘 정제되어 공급된다고 하더라도 사용과정에서 발생하는 열로 인해 합성되거나 오염되어 MWFs 중 PAHs 농도가 높아진다고 알려져 있다(Evans 등, 1989; Grannela 등, 1991; Apostoli 등, 1993; Eisen 등, 1994; Wong & Wang, 2001).

일반적으로 PAHs 분석에 대해 미국 산업안전보건연구소(National Institute for Occupational Safety and Health, 이하 NIOSH, 1994)는 미국 공정시험법(NIOSH Manual of Analytical Methods, 이하 NMAM) #5515 방법에서 가스크로마토그래프 / 불꽃이온화검출기(gas chromatograph/flame ionization detector, 이하 GC/FID), #5506 방법에서 액체크로마토그래프/형광검출기(high performance liquid chromatograph/fluorescence detector, 이하 HPLC/FD), 미국 산업안전보건청(Occupational Safety and Health Administration, 이하 OSHA) #58방법에서 HPLC/FD를 이용하는 방법이 알려져 있다.

MWFs 벌크시료에 대한 전처리 방법으로는 액체-액체 추출법(liquid-liquid extraction, 이하 LLE)(Grimmer 등, 1981a, b; Pruell & Quinn, 1988; Östman & Colmajó, 1989; Paschke 등, 1992), 컬럼 크로마토그래프를 거치게 한 후 HPLC와 이온교환수지를 다시 거치는 방법(Pullen & Scammells, 1988), 초임계 유체 추출법(supercritical fluid extraction, 이하 SFE)(Wong & Wang, 2001) 및 고체상 추출법(solid phase extraction, 이하 SPE)(Wang 등, 2001) 등이 있다.

본 연구에서는 보고된 MWFs 벌크시료 중 PAHs 농도 분석방법을 보완한 분석방법을 이용하여 국내 금속가공관련 사업장에서 사용되고 있는 일부 MWFs 벌크시료에 대한 PAHs 농도실태를 조사하였다. 이러한 연구는 MWFs에 노출되고 있는 근로자에게 잠재적으로 노출될 가능성이 있는 물질에 대한 산업위생학적 기초 자료로 활용될 수 있을 것이다.

II. 연구방법

1. 벌크시료 포집

금속가공관련 7개 사업장에서 사용하고 있는 21개 벌크시료를 채취하였다. 21개 벌크시료는 절삭유 18개와 기타(유압작동유, 윤활유, 방전유) 3개였다. 18개의 절삭유중에는 비수용성 절삭유 13개, 수용성 절삭유 5개가 포함되어 있었다.

2. 벌크시료 전처리 및 회수율 측정

MWFs 중 PAHs 분석방법을 선정하기 위하여 고체상 추출에 사용된 카트리지는 CN/SI(Simpson & Van Horne, 1993), SI(Wang 등, 2001), C18, FL(florisil), PCB(Varian method #2210P), SCX(Varian method # M1921) 6가지였다. 6가지 카트리지는(500 mg, Varian, U.S.A.)를 이용하여 전처리한 뒤 GC/MSD에 주입하여 PAHs 분석에 적합한 가장 낮은 베이스라인을 갖는 카트리지를 먼저 선정하였다.

그중 가장 좋은 결과를 보인 strong cation exchanger(aromatic benzene sulfonic acid functional group, 이하 SCX) 카트리는 이온교환수지가 포함되어 있다. SCX 카트리지를 이용하여 우선 SCX 카트리가 이온교환기능을 수행할 수 있도록 카트리에 AgNO₃ 및 acetonitrile(이하 ACN), acetone, methylene chloride, octane을 통과시켜 전처리한 후, MWFs를 2배 희석하여 SCX 카트리에 주입한 후, hexane으로 카트리지에서 분석하고자 하는 물질이외의 것을 최대한 제거하였다.

PAHs 추출에는 ACN을 이용하였다 (Varian #M1921).

또 본 연구에 사용된 비수용성 MWFs 시료중 두 가지를 선택하여 알고 있는 농도의 PAHs를 MWF에 주입하여 회수율을 측정하였다. 회수율 측정을 위해 주입된 농도는 표 1과 같다.

3. 시료분석

금속가공유증 PAHs의 시료분석은 GC/MSD(Saturn 2000, Varian, U.S.A.)를 이용하였고, 별크시료에 대한 정성분석은 NIST 98 MS library를 이용하였다. 분석조건은 표 2와 같다.

Table 1. Spiked concentration into MWF bulks for recovery test

	Recovery 1	Recovery 2	Recovery 3
Naphthalene	10.00	20.00	30.00
Acenaphthylene	20.00	40.00	60.00
Acenaphthene	10.00	20.00	30.00
Fluorene	2.00	4.00	6.00
Phenanthrene	1.00	2.00	3.00
Anthracene	1.00	2.00	3.01
Fluoranthene	2.00	4.00	6.00
Pyrene	1.00	2.00	3.00
Benz[a]anthracene	1.00	2.00	3.00
Chrysene	1.00	2.00	3.00
Benzo[a]fluoranthene	2.00	4.00	6.01
Benzo[k]fluoranthene	1.00	2.00	3.00
Benzo[a]pyrene	1.00	2.00	3.01
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	1.00	2.00	3.00
Dibenz[a,h]anthracene	2.00	4.00	6.00
Benzo[ghi]perylene	2.00	4.00	6.01

III. 결 과

1. 금속가공유 증 PAHs 분석방법 선정

본 연구에서 PAHs 분석방법 선정을 위해 사용된 고체상 추출용 카트리지는 cyano(이하 CN)/silicagel(이하 SI), SI, C18, fluorisil(FL), polychlorinated biphenyl(이하 PCB), SCX 모두 6가지였다. 6가지 고체상 추출용 카트리지를 이용한 GC/MSD에서의 크로마토그램은 그림 1과 같다. 이중 가장 안정된 결과를 보여준 카트리는 양이온교환수지가 들어 있는 SCX였다.

그림 2와 3은 SCX 카트리지를 이용했을 때의 두개의 MWFs 시료의 크로마토그램이다. 시료 1의 경우 매우 안정된 베이스

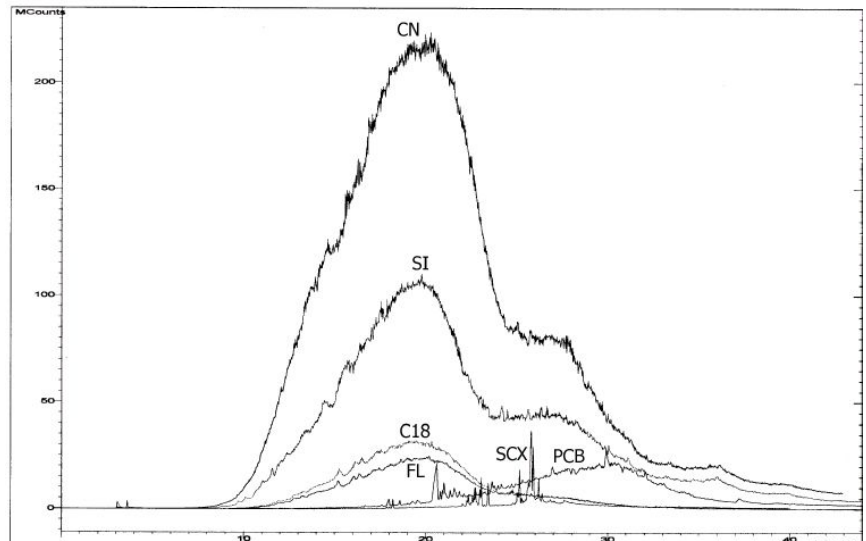


Figure 1. Chromatograms of MWFs sample for PAHs analysis by 6 types of solid phase extraction cartridges.

Table 2. Analytical conditions for PAHs in MWFs analysis

Parameter		Analytical condition
GC/MSD		Saturn 2000(Varian, U.S.A.)
GC	Column	VA-5MS(60 m×0.25 mm×0.25 μm)
	Temperature	Injector: 320 °C Column: 80 °C(1 min)→8 °C/min→310 °C(30.25 min)
	Column flow	He 1 mL/min
	Split ratio	Initial 30:1→0.00 min.(splitless)→1.00 min. 30:1
	Injection volume	1 μl
	MSD	Temperature
	EI	70 eV
	Qualitative analysis	NIST 98 MS library

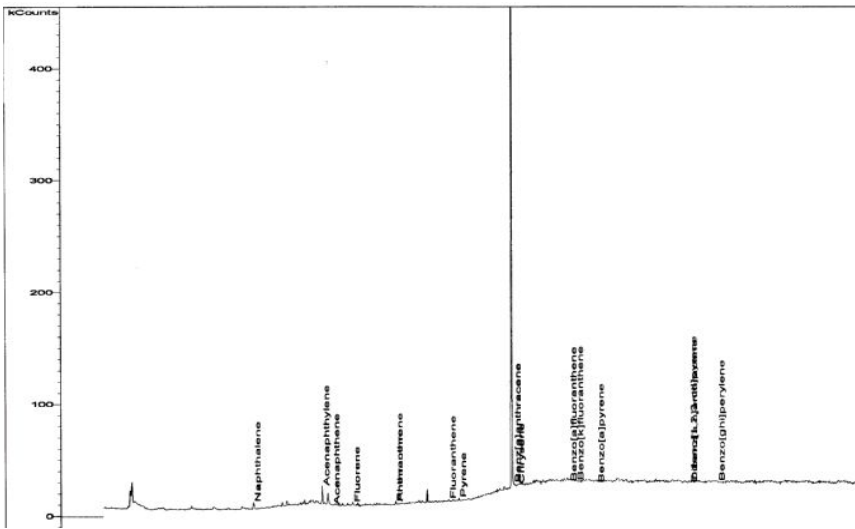


Figure 2. Chromatogram of MWF sample I.

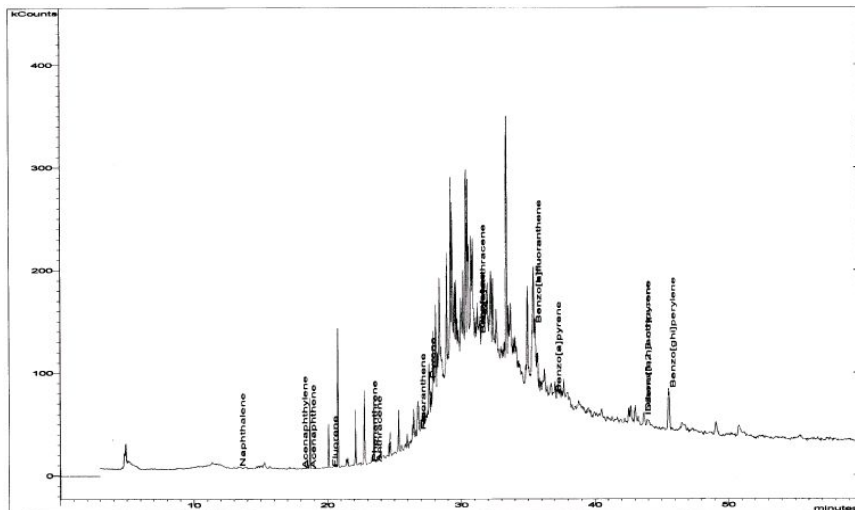


Figure 3. Chromatogram of MWF sample II.

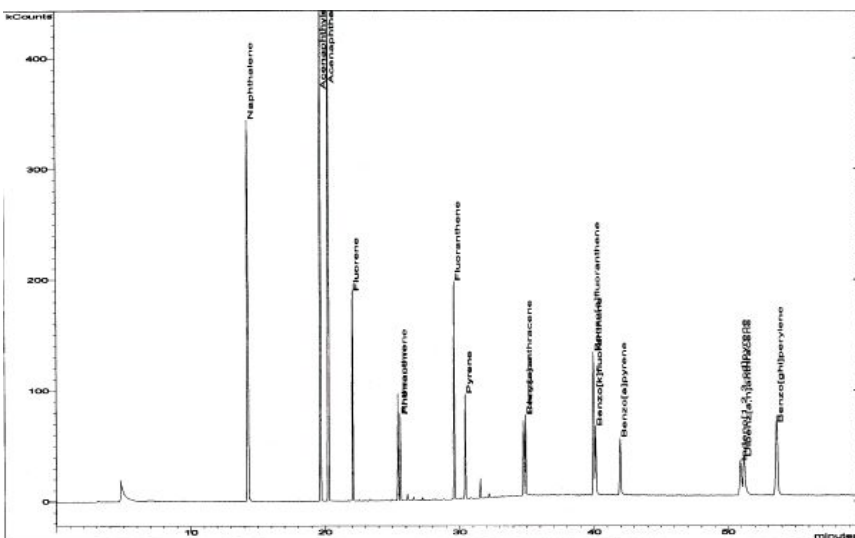


Figure 4. Chromatogram of PAHs standard solution.

라인에서 분석되었으나, 시료 2의 경우처럼 베이스라인이 높은 경우도 있었다.

PAHs 표준용액에 대한 크로마토그램은 그림 4와 같고, PAHs 표준용액의 표준검량곡선과 검출한계(limit of detection, 이하 LOD)는 표 3과 같다. 각 PAH별 LOD는 PAH 종류에 따라 달랐으며, 대부분은 1.0 $\mu\text{g}/\text{sample}$ 이하의 LOD값을 보였으나, acenaphthene, dibenz[a,h]anthracene, benzo[ghi]perylene은 각각 4.52 $\mu\text{g}/\text{sample}$, 1.28 $\mu\text{g}/\text{sample}$, 1.50 $\mu\text{g}/\text{sample}$ 을 보였다. LOD 범위는 phenanthrene 0.18 $\mu\text{g}/\text{sample}$ 에서 acenaphthene 4.52 $\mu\text{g}/\text{sample}$ 까지였다.

PAHs 표준용액을 비수용성 MWF 중 두가지에 주입하여 회수율을 측정하였다(표 3). 회수율은 PAH 물질에 따라 차이가 많아서 naphthalene 56.47%와 acenaphthene 77.53%는 낮은 편이었고, benz[a]anthracene 221.46%, chrysene 235.41%, benzo[b]fluoranthene 157.52%, benzo[k]fluoranthene 158.71%, benzo[a]pyrene 168.47%는 높은 회수율을 보였다. 회수율 산정은 알고 있는 농도가 주입된 벌크에서 측정된 농도와 공시료에서 측정된 값의 차를 이용하였다.

2. 금속가공유 중 PAHs 정성 및 정량 분석결과

포집된 21개 시료 중 수용성 절삭유는 5개였다(표 4). 그중 1개의 벌크시료에서만 PAHs 성분이 검출되었다. 검출된 물질은 fluoranthene, pyrene, benzo[ghi]perylene 이었고, fluoranthene은 검출은 되었지만 LOD 이하로 평가되었다. 총 PAHs(이하 TPAHs) 농도는 10.58 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 였다.

비수용성 절삭유 13개중 총 9개 시료에서 PAHs가 검출되었으며, 검출된 물질은 pyrene(n=9), fluoranthene(n=6), benzo[ghi]perylene(n=6), naphthalene(n=2), acenaphthylene(n=1), anthracene(n=1), benz[a]anthracene(n=1), chrysene(n=1), benzo[b]fluoranthene(n=1), benzo[k]fluoranthene(n=1), benzo[a]pyrene(n=1), dibenz[a,h]anthracene(n=1)였다. 16가지 PAHs 중 12개 성분이 검출되었고, pyrene과 benzo

Table 3. Standard curves, limit of detection and recovery of PAHs in this study

PAH	Standard calibration curve	LOD*($\mu\text{g}/\text{sample}$)	Recovery(%)
Naphthalene	$Y=11516.11X+ 8150.60$ ($r=0.999$)	0.81	56.47 \pm 2.56
Acenaphthylene	$Y=14345.14X- 1721.33$ ($r=0.999$)	0.22	96.20 \pm 5.79
Acenaphthene	$Y=12013.36X-64380.20$ ($r=0.993$)	4.52	77.53 \pm 6.77
Fluorene	$Y=13413.52X- 5233.40$ ($r=0.999$)	0.36	101.76 \pm 4.89
Phenanthrene	$Y=11477.85X- 2424.80$ ($r=0.999$)	0.18	114.70 \pm 6.67
Anthracene	$Y=10419.99X- 2784.40$ ($r=0.998$)	0.24	93.46 \pm 11.20
Fluoranthene	$Y=17133.57X-11259.20$ ($r=0.997$)	0.57	124.40 \pm 8.99
Pyrene	$Y=17296.21X- 4908.40$ ($r=0.998$)	0.24	130.00 \pm 26.64
Benz[a]anthracene	$Y= 6576.35X- 5182.80$ ($r=0.984$)	0.70	221.46 \pm 18.21
Chrysene	$Y=11454.74X- 5384.60$ ($r=0.995$)	0.40	235.41 \pm 10.39
Benzo[b]fluoranthene	$Y=15441.40X-13810.40$ ($r=0.995$)	0.81	157.52 \pm 14.75
Benzo[k]fluoranthene	$Y=12705.35X+ 3671.00$ ($r=0.993$)	0.45	158.71 \pm 17.18
Benzo[a]pyrene	$Y= 1073.85X- 207.00$ ($r=0.991$)	0.36	168.47 \pm 19.94
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	$Y= 974.77X+ 420.40$ ($r=0.979$)	0.81	93.51 \pm 18.47
Dibenz[a,h]anthracene	$Y= 702.16X- 655.40$ ($r=0.987$)	1.28	118.47 \pm 21.36
Benzo[ghi]perylene	$Y= 714.26X+ 828.00$ ($r=0.982$)	1.50	116.27 \pm 22.42

* LOD(Limit of Detection)=3*SE(standard error)/b(slope)(AIHA, 1988)

Table 4. 16 PAHs concentrations by soluble and straight cutting oil and other MWFs

PAH	Soluble		Straight		Others	
	n*	Conc.($\mu\text{g}/\text{mL}$)	n	Conc.($\mu\text{g}/\text{mL}$)	n	Conc.($\mu\text{g}/\text{mL}$)
Naphthalene	0/5	< LOD	2/13	< LOD	0/3	< LOD
Acenaphthylene	0/5	< LOD	1/13	< LOD	0/3	< LOD
Acenaphthene	0/5	< LOD	0/13	< LOD	0/3	< LOD
Fluorene	0/5	< LOD	0/13	< LOD	0/3	< LOD
Phenanthrene	0/5	< LOD	0/13	< LOD	1/3	0.886
Anthracene	0/5	< LOD	1/13	7.317	1/3	1.273
Fluoranthene	1/5	< LOD	6/13	0.316-3.528	0/3	< LOD
Pyrene	1/5	8.244	9/13	7.041-135.456	1/3	1.887
Benz[a]anthracene	0/5	< LOD	1/13	1.885	0/3	< LOD
Chrysene	0/5	< LOD	1/13	4.271	0/3	< LOD
Benzo[b]fluoranthene	0/5	< LOD	1/13	13.319	0/3	< LOD
Benzo[k]fluoranthene	0/5	< LOD	1/13	0.774	0/3	< LOD
Benzo[a]pyrene	0/5	< LOD	1/13	10.770	0/3	< LOD
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	0/5	< LOD	0/13	< LOD	0/3	< LOD
Dibenz[a,h]anthracene	0/5	< LOD	1/13	5.072	1/3	6.283
Benzo[ghi]perylene	1/5	2.335	6/13	1.933-129.182	1/3	191.321
Total PAHs	1/5	10.58	9/13	<LOD-270.03	2/3	< LOD-199.49

* n : No. of detected samples/No. of total samples

[ghi]perylene은 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 이상의 농도였으며, IARC와 ACGIH에서 각각 Group 2A(probably carcinogenic to human)와 A2(suspected human carcinogen)로 분류된 benz[a]anthracene, benzo[a]pyrene도 검출되었다. TPAHs 농도는 < LOD-270.33 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 범위였다.

기타 유압작동유, 윤활유, 방전유에서는 2개 시료에서 PAHs 물질이 검출되었다. phenanthrene, anthracene, pyrene, dibenz

[a,h]anthracene, benzo[ghi]perylene이 각각 1개씩 검출되었으며, benzo[ghi]perylene은 191.321 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 였다. TPAHs 농도는 <LOD-199.49 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 였다.

3. 금속가공유 중 PAHs를 제외한 PACs 및 탄화 수소계 유기화합물의 정성분석 결과

금속가공유중 PAHs 외 많은 물질들이

있는 것으로 나타났는데, 측정된 물질을 두개이상의 방향족 고리를 가진 PACs와 방향족 고리가 한개 이하인 휘발성 유기화합물(volatile organic compounds, 이하 VOCs)로 나누어 살펴보았다.

수용성 절삭유에서는 naphthalene류 (1,2,3,4,5,6-hexahydro-1,1,5,5-tetramethyl-7H-2,4a-methano naphthalene-7-one, 1- (1,3,4,4a,5,6,7-hexahydro-2,5,5-trimethyl-2H-2,4a-ethanonaphthalene ethanon), anth- racene류

(7H-benz[de]anthracen-7-one, 7,12-dihydro-benz[a]anthracene), chrysene류(1-methyl chrysene), 기타(dibenzo [b,f] thiepin, dibenzo [b,e] oxepin-11-(6H)-one, benzo[a]phenazine, thianthrene, 5-aminoindole, proflavin, benz[c]acridine) 등의 PACs와 amine류(4,4'-thiobisbenzeneamine, N-(3-[(2-cyanoethyl)ethylamino]-4-ethoxyphenyl)-acetamide, alpha-2-diamino-3-hydroxy-gamma-oxo-(s)-butanoic acid), phenol류(4-(1-phenylethyl)phenol, 1-methoxy-3-(2-phenylethenyl)-(E)-benzene, pentafluoro phenol, 2,6-dinitrophenol, 2,4-bis(1,1-dimethylethyl)phenol, 1,3-dihydro-3, 3-dimethyl-1-phenyl-1-isobenzofuranol), aldehyde류(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzaldehyde), 기타(butylated hydroxytoluene, D-n-octylphthalate, 3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxy-benzoic acid, dimethyl-2,4-furandicarboxylacetate, 1,2,3-trichlorobenzene, 2,6-bis(1,1-dimethylethyl)-2,5-cyclohexadiene, monobutyl ester-1,2-benzene dicarboxylic acid, 1,1',1''-(bromo methylidyne)tris benzene, oxymetazoline) 등의 VOCs가 검출되었다(표 5).

비수용성 절삭유에서는 naphthalene류(1,2,3,4,5,6-hexahydro-1,1,5,5-tetramethyl-7H-2,4a-methano naphthalene-7-one, 1-(1-cyclohexene-1-yl)-naphthalene, 1,2,3,4-tetra-

hydro-2,6-dimethyl naphthalene, 3,3',4,4'-tetrahydro-1,1'-binaphthalene), acenaphthene류(5-acetylnaphthene), anthracene류(9,10-dihydro- 9,10[1'2']-benzenoanthracene, 1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro anthracene, benz(a)anthracene-7,12-dione), Indene류(1-(phenylmethylene)-1H-indene, 2,3-dihydro1,1,2, 3,3-pentamethyl-1H-indene), fluoranthene류(2,3-dihydrofluoranthene), fluorene류(7H-benzo[c]fluorene, 2-methoxy-9H-fluorene), chrysene류(1-methyl chrysene), pyrene류(1,2,3,3a,4,5-hexahydropyrene, 4-methyl pyrene, 3,4-dihydrocyclopenta(cd) pyrene (acepyrene), 1,2,3,3a,4,5-hexahydropyrene), benzopyrene류(3-hydroxy-7-methoxy-2-phenyl-4H-benzopyran- 4-one), phenanthrene류(9-methoxy phenanthrene, 2-methoxy phenanthrene), 기타(11H-benzo[a]carbazole, 2-chloro-7-methoxy-10H-phenothiazine, nordazepam, imipramine, 4,11-dimethoxy-1,3-dioxolo[4,5-b] acridine-10 (5H)-one, lumiflavine, agroclavine) 등의 PACs가 검출되었다. VOCs는 phenol류(2,2'-dimethylbiphenyl, 2-(1-methylethyl)methylcarbamate phenol, 2,4-bis(1,1-dimethylethyl)phenol, 3-(1-methylethyl)-1,1'-biphenyl, bis(1-methylethyl) 1,1'-biphenyl), amine류(1,2-dihydro-4,6-dimethyl-2-oxo3-pyridinecarbonitrile,

N-(5-chloro-2,4-dimethoxyphenyl)-3-hydroxy-2-naphthalenecarboxamide, 1-(4-nitro phenyl)piperazine, 2,4-diphenyl-1H-pyrrole, 1,5-dimethyl-3,3-diphenyl-2-pyrrolidinone), aldehyde류(2,3-dihydro-2-methyl-5-benzofurancarboxaldehyde, 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzaldehyde), 기타(butylated hydroxytoluene, bis(2-ethylhexyl)phthalate, butylated hydroxyanisole, 3,4-didehydromethyl ester, (2-alpha, 5-beta, 6)Ibogamine-18-carboxylic acid, 5-tert-butyl-4,6-dinitro-1,2,3-trimethylbenzene) 등이 검출되었다(표 6). 기타 MWFs에서는 naphthalene류(1,2,3,4-tetrahydro-1,1,6-trimethyl naphthalene, 1,7-dimethoxy naphthalene, 6-(1-ethylpropyl)-1,2,3,4-tetrahydro naphthalene), pyrene류(4-methyl pyrene), Indene류(1-(phenylmethylene)-1H-indene, 2,3-dihydro-1,1,2,3,3-pentamethyl 1H indene), chrysene류(1-methyl chrysene, 5-ethyl chrysene), 기타(benzo [2,1-b:3,4-b']bis[1]benzothiophene, 9-hydroxy-4-methoxyacridine, 13H-dibenzo [a,l]carbazole, dinaphtho[2,1-b:1'2'-d]thiophene) 등의 PACs가 검출되었다. VOCs는 phenol류(4-chloro-3-methylphenol), 유기 금속류(chlorotrimethyl stannane, choromethyl mercury), 기타(butylated hydroxytoluene, bis (2-ethylhexyl)phthalate, ethylmethylthiambu-

Table 5. Qualitative analysis of PACs and other hydrocarbons excluding 16 PAHs in soluble cutting oils

Group		Compounds*
PACs	Naphthalenes	1,2,3,4,5,6-hexahydro-1,1,5,5-tetramethyl-7H-2,4a-methanonaphthalene-7-one, 1-(1,3,4,4a,5,6,7-hexahydro-2,5,5-trimethyl-2H-2,4a-ethanonaphthalene ethanon
	Anthracenes	7H-benz[de]anthracen-7-one, 7,12-dihydrobenz[a]anthracene
	Chrysenes	1-methyl chrysene
	Others	dibenzo[b,f]thiepin, dibenzo[b,e]oxepin-11-(6H)-one, benzo[a]phenazine, thianthrene, 5-aminoindole, proflavin, benz[c]acridine
VOCs	Amines	4,4'-thiobisbenzeneamine, N-(3-[(2-cyanoethyl)ethylamino]-4-ethoxyphenyl)-acetamide, alpha-2-diamino-3-hydroxy-gamma-oxo-(s)-butanoic acid
	Phenols	4-(1-phenylethyl)phenol, 1-methoxy-3-(2-phenylethenyl)-(E)-benzene, pentafluorophenol, 2,6-dinitrophenol, 2,4-bis(1,1-dimethylethyl) phenol, 1,3-dihydro-3,3-dimethyl-1-phenyl-1-isobenzofuranol
	Aldehydes	3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzaldehyde
	Others	butylated hydroxytoluene, D-n-octyl phthalate, 3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxy-benzoic acid, dimethyl-2,4-furandicarboxyl acetate, 1,2,3-trichlorobenzene, 2,6-bis(1,1-dimethylethyl)-2,5-cyclohexadiene, monobutyl ester-1,2-benzenedicarboxylic acid, 1,1',1''-(bromomethylidyne)tris benzene, oxymetazoline

* These compounds were identified to choose the higher probability using NIST 98 MS library.

tene, (2,4-dihydro-4-methyl-3H-1,2,4-triazole-3-thionen, probenecid, morazone, 5,6-diphenyl-s-triazolo[4,3-a]pyrazine, o-terphenyl, 4-styryl-quinoline, 4-amino-4'-hydroxystilbe)등이 검출되었다(표 7).

Table 6. Qualitative analysis of PACs and other hydrocarbons excluding 16 PAHs in straight cutting oils

Group	Compounds*	
PACs	Naphthalenes	1,2,3,4,5,6-hexahydro-1,1,5,5-tetramethyl-7H-2,4a-methanonaphthalene-7-one, 1-(1-cyclohexene-1-yl)-naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-2,6-dimethyl naphthalene, 3,3',4,4'-tetrahydro-1,1'-binaphthalene
	Acenaphthenes	5-acetyl acenaphthene
	Anthracenes	9,10-dihydro-9,10[1'2']-benzoanthracene, 1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro anthracene, benz(a)anthracene-7,12-dione
	Indenes	1-(phenylmethylene)-1H-indene, 2,3-dihydro-1,1,2,3,3-pentamethyl-1H-indene
	Fluoranthenes	2,3-dihydrofluoranthene
	Fluorenes	7H-benzo[c]fluorene, 2-methoxy-9H-fluorene
	Chrysenes	1-methyl chrysene
	Pyrenes	1,2,3,3a,4,5-hexahdropyrene, 4-methyl pyrene, 3,4-dihydrocyclopenta(cd)pyrene (acepyrene), 1,2,3,3a,4,5-hexahdropyrene
	Benzopyrenes	3-hydroxy-7-methoxy-2-phenyl -4H-benzopyran-4-one
	Phenanthrenes	9-methoxy phenanthrene, 2-methoxy phenanthrene
	Others	11H-benzo[a]carbazole, 2-chloro-7-methoxy-10H-phenothiazine, Nordazepam, imipramine, 4,11-dimethoxy-1,3-dioxolo[4,5-b]acridine-10(5H)-one, lumiflavine, agroclavine
VOCs	Phenols	2,2'-dimethylbiphenyl, 2-(1-methylethyl)methyl carbamate phenol, 2,4-bis(1,1-dimethylethyl) phenol, 3-(1-methylethyl)-1,1'-biphenyl, bis(1-methylethyl)1,1'- biphenyl
	Amines	1,2-dihydro-4,6-dimethyl-2-oxo-3-pyridinecarbonitrile, N-(5-chloro-2,4-dimethoxyphenyl)-3-hydroxy-2-naphthalenecarboxamide, 1-(4-nitrophenyl)piperazine, 2,4-diphenyl-1H-pyrrole, 1,5-dimethyl-3,3-diphenyl-2- pyrrolidinone
	Aldehydes	2,3-dihydro-2-methyl-5-benzofurancarboxaldehyde, 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzaldehyde
	Others	butylated hydroxytoluene, bis(2-ethylhexyl)phthalate, butylated hydroxyanisole, 3,4-didehydro-methylester, (2-alpha, 5-beta, 6) Ibogamine-18-carboxylic acid, 5-tert-butyl-4,6-dinitro-1,2,3-trimethylbenzene

* These compounds were identified to choose the higher probability using NIST 98 MS library.

Table 7. Qualitative analysis of PACs and other hydrocarbons excluding 16 PAHs in other MWFs

Group	Compounds*	
PACs	Naphthalenes	1,2,3,4-tetrahydro-1,1,6-trimethyl naphthalene, 1,7-dimethoxy naphthalene, 6-(1-ethylpropyl)-1,2,3,4-tetrahydro naphthalene
	Pyrenes	4-methyl pyrene
	Indenes	1-(phenyl methylene)-1H-indene, 2,3-dihydro-1,1,2,3,3-pentamethyl 1H indene
	Chrysenes	1-methyl-chrysene, 5-ethyl-chrysene
	Others	benzo[2,1-b:3,4-b']bis[1]benzothiophene, 9-hydroxy-4-methoxyacridine, 13H-dibenzo[a,I]carbazole, dinaphtho[2,1-b:1'2'-d]thiophene
VOCs	Phenols	4-chloro-3-methyl-phenol
	Organic metals	chlorotrimethyl stannane, choromethyl mercury
	Others	2,4-dihydro-4-methyl-3H-1,2,4-triazole-3-thionen, probenecid, Morazone, 5,6-diphenyl-s-triazolo[4,3-a]pyrazine, o-terphenyl, 4-styryl-quinoline, 4-amino-4'-hydroxystilbe, butylated hydroxytoluene, bis(2-ethylhexyl)phthalate, ethylmethylthiambutene

* These compounds were identified to choose the higher probability using NIST 98 MS library.

IV. 고 찰

PAHs를 함유하는 혼합물 중 미국 환경청(Environment Protection Agency, 이하 EPA)은 16종, 세계보건기구(World Health Organization, 이하 WHO)는 31종 PAHs 및 2개 알킬유도체를 우선 대상물질로 선정하여 관리하고 있다. 16종의 PAHs에 대한 발암성은 표 8과 같다(IARC, 1983; ACGIH, 2002; 노동부, 2002).

1950년대 이후 발전된 기유의 정제기술로 인해 MWFs에 존재하는 PAHs의 양은 줄었지만(Calvert 등, 1998), MWFs를 사용하면서 발생하는 고열에 의해 합성되거나 오염으로 인해 PAHs 농도가 높아질 수 있다고 하였다(Evans 등, 1989; Grannela & Clonfero, 1991; Apostoli 등, 1993; Eisen 등, 1994). 그러므로 주로 기유만을 원료로 하는 비수용성 MWFs 뿐 아니라, 수용성 MWFs에서도 PAHs는 발생될 가능성

이 있다.

MWFs 중에 포함되어 있는 PAHs를 분석하는 방법은 전처리와 분석기기 부분으로 나누어 고찰할 수 있다.

전처리는 MWFs의 기름 성분중 존재하는 많은 탄화수소계 화합물중 PAHs를 비롯한 PACs만을 따로 추출하고, 다른 방해물질에 의한 간섭영향을 최소화하여 분석기기에 시료가 주입되도록 하기 위한 전 단계 작업이다. 가장 전통적인 전처리 방법은 LLE이다(Grimmer 등, 1981a, b; Pruell & Quinn, 1988; Östman & Colmajó, 1989; Paschke 등, 1992). 이 방법은 많은 양의 유기용매가 필요해 유기용매의 소모로 인한 경제적인 문제와 환경오염과 관련된 문제가 발생될 수 있으며, 실험자가 유기용매에 노출될 가능성이 클 뿐만 아니라 시간소모가 큰 단점을 갖고 있다. Pullen & Scammells(1988)는 오일을 컬럼 크로마토그래프를 거치게 한 후 HPLC와

이온교환수지를 다시 거치는 과정으로 PAHs 분석을 위한 전처리를 시도하였다. 이 방법은 여러 단계에 걸친 처리가 번거로운 점과 여러 가지 장비가 필요한 단점이 있다. Wong과 Wang(2001)은 사용한 윤활유(used lubricating oil)에서 LLE와 SFE를 비교하여 SFE를 이용했을 때 만족할 만한 회수율을 얻었다고 하였다. 그러나 이 방법은 고가의 초임계 유체 추출장치를 따로 구입해야 하며, 고도의 기술이 필요한 단점이 있다. Wang 등(2001)은 hexane에 희석된 오일을 활성화된 실리카겔 컬럼에서 전처리한 후 hexane: benzene (1:1, v/v) 혼합액으로 추출하는 방법으로 "mystery" 오일 중 PAHs를 분석하였다. 간단히 고체상 추출용 컬럼을 이용할 수 있는 방법이지만, 어떤 고체상 추출용 컬럼을 사용하는 것이 가장 효율적으로 오일 중 PAHs를 분석할 수 있는지는 좀더 연구가 필요하다.

Table 8. Carcinogenicity of PAHs

PAH	Carcinogenic potential		
	IARC*	ACGIH-TLV [†]	MOL-KPEL [‡]
Naphthalene	-	A4	-
Acenaphthylene	-	-	-
Acenaphthene	-	-	-
Fluorene	Group 3	-	-
Phenanthrene	Group 3	-	-
Anthracene	Group 3	-	-
Fluoranthene	Group 3	-	-
Pyrene	Group 3	-	-
Benz[a]anthracene	Group 2A	A2	-
Chrysene	Group 3	A3	A2
Benzo[b]fluoranthene	Group 2B	A2	-
Benzo[k]fluoranthene	Group 2B	-	-
Benzo[a]pyrene	Group 2A	A2	A2
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	Group 2B	-	-
Dibenz[a,h]anthracene	Group 2A	-	-
Benzo[ghi]perylene	Group 3	-	-

* IARC : International Agency for Research on Cancer.

Group 2A : The agent (mixture) is probably carcinogenic to humans. The exposure circumstance entails exposures that are probably carcinogenic to humans.

Group 2B : The agent (mixture) is possibly carcinogenic to humans. The exposure circumstance entails exposures that are possibly carcinogenic to humans.

Group 3 : The agent (mixture or exposure circumstance) is not classifiable as to its carcinogenicity to humans.

†ACGIH : American Conference of Governmental Industrial Hygienists.

A2 : Suspected human carcinogen

A3 : Confirmed animal carcinogen with unknown relevance to human

A4 : Not classifiable as a human carcinogen

‡KPE : Korean Permissible Exposure Limit by Ministry of Labor

A2 : Suspected human carcinogen

본 연구에서 시도된 6가지 카트리지 중 C18 카트리지는 고체상 추출에 가장 일반적으로 사용되는 종류이므로 제일 먼저 시도되었다. 그러나 그림 1에서와 같이 베이스라인이 많이 올라가는 것을 볼 수 있다. 다음은 FL 카트리지였으나 C18과 거의 비슷한 결과를 보였다. CN/SI 카트리지(Simpson & Van Horne, 1993)는 crude oil중 존재하는 탄화수소류를 4그룹(asphaltenes, saturates, aromatics, resins)으로 나누고 추출용액의 종류를 달리하여 원하는 물질만을 분리하여 얻을 수 있는 방법으로 알려져 있으나, 실험결과는 오히려 C18보다도 좋지 않았다. SI 카트리지(Wang 등, 2001)는 CN/SI와 비슷한 결과를 보였다. PCB 카트리지는 polychlorinated biphenyls(이하 PCBs)를 분석하기 위한 카트리지이다. PCB 카트리지는 SCX/SI의 두가지 상으로 이루어져 있어 복잡한 유기물질의 분석에 적합한 것으로 알려져 있다. SCX 카트리지는 benzenesulfonic acid기가 붙어 있어 양이온 교환 역할을 수행할 수 있도록 되어 있다. 본 연구의 실험 결과에서는 SCX 카트리지에 AgNO₃를 전처리한 후 AgSCX를 만들어 여기에 분석하고자 하는 MWFs를 가하여 원하는 PAHs를 비롯한 VOCs를 추출하였다. 그 결과 가장 안정된 베이스라인에서 실험이 가능하였다. 그러나 6가지 카트리지 모두 PAHs를 제외한 모든 물질이 완벽히 제거되지는 않았다. MWFs 종류에 따라 잘 제거되어 안정된 베이스라인을 보인 경우도 있었고, MWFs 종류에 따라 베이스라인이 좀 높은 경우도 있었다(그림 2, 3).

PAHs를 분석하는데 주로 사용되는 기기는 GC/FID, HPLC/FD와 GC/MSD이다(김태승과 신선경, 2001). GC/FID는 가장 손쉽게 사용할 수 있는 장점이 있는 반면, FID는 비선택적인 검출기이므로 금속가공유에 존재하는 많은 탄화수소류의 피크를 단지 머무름 시간만으로 정성해야 하는 문제점이 있다. 이때 다른 피크에 의한 간섭현상으로 인해 분석하고자 하는 PAHs 성분이 과대평가되거나 오(誤)분석될 수 있는 단점이 있다. HPLC/FD는 오

일이 가지고 있는 많은 성분중 형광성질이 있는 물질만 검출되므로 검출기가 간섭현상을 제거하는 역할을 할 수 있는 장점이 있지만, 이 방법 역시 많은 물질 중 머무름 시간만으로 물질을 확인해야 하는 단점이 있고, 분리능이 GC보다 낮기 때문에 복잡한 혼합물 시료를 분리하는데 적당하지 않다. GC/MSD는 GC/FID나 HPLC/FD가 갖는 정성분석의 문제점을 일정부분 해결할 수 있는 장점을 가지고 있는데, 질량분석에 의한 물질 확인이 가능하기 때문이다. 그러나 이성질체의 정성은 어려운 부분이 있으므로 최종 판단은 머무름 시간으로 결정해야 한다.

회수율을 측정하기 위하여 본 연구에서 사용된 비수용성 MWFs 시료 중 두 가지를 선택하여 알고 있는 농도의 PAHs를 MWF에 주입하여 회수율을 측정하였다. 원래 함유된 PAHs 농도를 고려하기 위하여 bulk blank에서 검출된 값을 주입된 PAHs 농도에서 뺀 후 회수율을 구했다. 비수용성 MWFs 2가지에 대한 회수율 결과는 비슷했으므로 결과의 평균을 사용하였다. 그러므로 비수용성 MWFs의 회수율에는 적용 가능하리라 생각된다. 그러나 수용성 MWFs에 대하여는 아직 실험이 완료된 상태가 아니므로 같은 회수율을 적용하는 데는 문제가 발생할 수 있다. 또 MWFs 종류에 따른 회수율 차이는 MWFs에 존재하는 물질종류가 복잡 할수록 PAHs를 detection하는데 문제가 있을 것이다. 그러나 모든 MWFs에 대해 회수율 검정을 수행하기는 현실적으로 어려움이 있으므로 종류별로 몇 가지에 대해 수행된 회수율을 적용하는 것이 적절할 것으로 생각된다. 그러나 본 연구에서는 MWFs 중 PAHs 농도가 가장 높을 것으로 예상되는 비수용성에 대한 회수율 검정결과만 수록하였다. 이것은 본 연구의 제한점이라 생각된다.

본 연구에서 절삭유 중 PAHs를 일정량 주입하여 측정된 회수율은 PAHs 종류에 따라 차이가 많아 naphthalene 56.47%에서 chrysene 235.41%의 범위를 보였다. Wong과 Wang(2001)는 LLE법과 SFE법을 비교 연구하였다. 그 결과 LLE법은 acena-

phthene 38.6%에서 phenanthrene 94.9%였고, SFE법은 naphthalene 59.1%에서 benzo[a]pyrene 120.7%로 만족할 만한 회수율을 얻었다. 본 연구결과와 비교해 볼 때 benz[a]anthracene과 chrysene은 회수율이 200%를 넘었고, naphthalene은 56.47%로 문제가 있다. 이는 naphthalene의 경우 그 속성상 휘발성이 강해서 전처리 및 분석 전에 휘발된 것으로 보인다. benz[a]anthracene과 chrysene의 회수율이 200%를 넘은 것은 크로마토그램의 베이스라인이 올라가면서 과대평가된 것으로 보인다. 그러나 정확한 원인은 좀더 연구가 필요할 것이다. 또한 회수율 문제의 해결을 위해서는 절삭유에서 PAHs 분석과 관련하여 간섭현상을 일으킬 가능성이 있는 물질을 최대한 제거할 수 있는 방법 즉, 카트리지 선정이나 카트리지 전처리 방법의 개선 등이 좀 더 필요할 것으로 생각된다(표 9).

16가지 PAHs 중 본 연구에서 검출된 PAHs는 naphthalene(n=2), acenaphthylene(n=1), phenanthrene(n=1), anthracene(n=2), fluoranthene(n=7), pyrene(n=11), benz[a]anthracene(n=1), chrysene(n=1), benzo[b]fluoranthene(n=1), benzo[k]fluoranthene(n=1), benzo[a]pyrene(n=1), dibenz[a,h]anthracene(n=2), benzo[ghi]perylene(n=8)였으며, TPAHs(n=12)는 <LOD-270.03 µg/mL였다. 농도는 대부분 낮았으나 pyrene과 benzo[ghi]perylene은 100 µg/mL가 넘는 시료도 있었다. Apostoli 등(1993)은 절삭유에서 phenanthrene, anthracene, fluoranthene, pyrene, benzo[a]anthracene, chrysene +triphenylene, benzo[e]pyrene, benzo[a]pyrene, perylene이 검출되었다고 하였다. 본 연구결과와 비교해 볼 때 본 연구에서 검출되지 않은 acenaphthene, fluorene 및 indeno[1,2,3-cd]pyrene은 물론이고, 그 외 본 연구에서는 검출된 naphthalene, acenaphthylene, benzo[b]fluoranthene, benzo[k]fluoranthene, dibenz[a,h]anthracene 및 benzo[ghi]perylene도 검출되지 않았다.

16가지 PAHs 이외의 검출된 화합물은 크게 PACs와 VOCs로 나누어 볼 수 있는데, 수용성 MWFs에서는 다른 비수용성

Table 9. Comparison of LOD values of PAHs by preparation methods

PAH	Recovery(%)		
	Wong & Wang(2001)		This study
	LLE*	SFE [†]	SPE [‡]
Naphthalene	55.2±6.9	59.1±3.9	56.47± 2.56
Acenaphthylene	59.3±1.6	59.4±1.4	96.20± 5.79
Acenaphthene	38.6±6.6	72.8±0.9	77.53± 6.77
Fluorene	64.5±4.6	99.9±5.1	101.76± 4.89
Phenanthrene	94.9±3.3	115.7±6.0	114.70± 6.67
Anthracene	92.4±4.1	99.8±2.6	93.46±11.20
Fluoranthene	84.8±8.7	103.6±1.8	124.40± 8.99
Pyrene	88.3±8.7	111.3±3.0	130.00±26.64
Benz[a]anthracene	80.7±9.9	96.6±4.1	221.46±18.21
Chrysene	82.2±9.0	96.0±6.8	235.41±10.39
Benzo[b]fluoranthene	67.4±7.4	111.8±9.7	157.52±14.75
Benzo[k]fluoranthene	78.2±6.0	112.7±6.7	158.71±17.18
Benzo[a]pyrene	78.3±6.1	120.5±7.7	168.47±19.94
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	64.2±5.4	94.6±4.2	93.51±18.47
Dibenz[a,h]anthracene	76.4±9.2	108.5±7.9	118.47±21.36
Benzo[ghi]perylene	66.1±2.8	108.3±2.6	116.27±22.42

* LLE : liquid-liquid extraction

†SFE : supercritical fluid extraction

‡SPE : solid phase extraction

MWFs나 기타와 달리 검출된 물질이 적었으며, 검출된 대부분 물질은 alkyl기 hydroxy기, 또는 헤테로 고리가 포함된 PAH류였으며, VOCs류는 phenol류, amine류, aldehyde류, 기타 물질이 검출되었으며, 기타 유압작동유와 윤활유에서 유기금속류인 chlorotrimethyl stannane과 chloromethyl mercury가 검출되었다.

본 연구에서 분석된 21개의 금속가공유는 사업장에서 작업에 사용하고 있는 것(used MWFs)을 채취하였다. 실제 금속가공유 중에 존재하는 PAHs 농도는 사용하기 전(new MWF)과는 차이가 있을 것으로 생각된다. 과거 연구자들에 의하면, 컷재, 공정에 따라 금속가공 중 보조윤활유를 사용하는데 이 경우 금속가공유와 같은 정제과정을 거치지 않고, 들쪼, 선반, 드릴링, 밀링 등의 고온 가공공정에서 PAHs가 생성될 것으로 추정되며, 셋째, 상대적으로 휘발성보다 휘발속도가 늦어 농축될 가능성이 있어(백남원 등, 1998) 사용되지 않은 금속가공유에서 PAHs가 검출되지 않았다고 하더라도 사용과정에서 PAHs 농도가 증가된다고 하였다(Pruell & Quinn, 1988; Evans 등, 1989;

Grannela 등, 1991; Apostoli 등, 1993; Eisen 등, 1994; Wong & Wang, 2001). 본 연구에서도 검출된 PAHs가 사용되지 않은 금속가공유에서도 존재한다고 단정하기는 어렵다. 그러나 근로자들이 현재 사용하고 있는 금속가공유에서 PAHs가 검출되는 것으로 보아 근로자들이 잠재적으로 노출될 위험을 갖고 있다고 볼 수 있다. 그 근거로 Apostoli 등(1993)은 6개월 정도 사용한 절삭유에서 PAHs 농도가 약 10배 정도 증가된다고 하였으며, Wong & Wang(2001)은 자동차에 사용되는 윤활유에서 사용하기 전에는 chrysene, benzo[b]fluoranthene, benzo[k]fluoranthene이 저농도가 검출되었으나, 자동차 주행거리가 증가할수록 PAHs 종류 및 농도가 증가하였다.

본 연구에서는 금속가공을 주로 하고 있는 사업장에서 채취된 21개 벌크시료에 대한 PAHs를 비롯한 PACs 등의 성분에 대해 조사한 결과 총 21개 시료 중 15개에서 PAHs가 검출되었으며, TPAHs 농도는 <LOD-270.03 µg/mL였다. 그러나 본 연구는 시료를 전처리함에 있어 회수율단계에서 개선해야 할 과제가 남아 있으며, 제한

적인 시료에 대한 조사만이 이루어진 것으로서, 앞으로 좀 더 폭 넓은 금속가공유에 대한 조사와 작업장에서 금속가공유를 취급하고 있는 근로자에 대한 노출실태조사 및 평가가 이루어져야 할 것으로 생각된다.

V. 결 론

본 연구는 금속가공관련 사업장에서 사용되고 있는 MWFs 중에 함유되어 있는 PAHs에 대한 분석방법을 선정하기 위하여 SFE 방법보다 비용이 저렴한 고체상 추출법으로 시료를 전처리하고, 정확한 정성이 가능한 GC/MSD를 이용하였다. 국내 금속가공관련 사업장에서 사용되고 있는 일부 MWFs 벌크시료에 대한 PAHs 농도실태를 조사하고, PAHs 외 다환 방향족 화합물을 비롯한 탄화수소계 화합물을 정성 분석하였다. 이 연구 자료는 MWFs에 노출되고 있는 근로자에게 잠재적으로 노출될 가능성이 있는 물질에 대한 산업 위생학적 기초 자료로 활용될 수 있을 것이다.

금속가공작업을 하는 7개 사업장에서 사용하고 있는 21개 벌크시료를 채취하였다. 21개 벌크시료는 절삭유 18개(비수용성 13개, 수용성 5개)와 기타(유압작동유, 윤활유, 방전유) 3개였다. 18개의 절삭유 중에는 비수용성 절삭유 13개, 수용성 절삭유 5개가 포함되어 있었다. 벌크시료 중 PAHs를 비롯한 유기화합물을 분석하기 위하여 고체상 추출용 SCX 카트리지를 이용하였으며, GC/MSD(Saturn 2000, Varian, U.S.A.)을 이용하여 정성 및 정량 분석하였다. MWFs 벌크시료 중 PAHs의 회수를 검정을 위하여 표준용액을 주입한 후 MWFs 시료와 동일한 방법으로 전처리하여 회수율을 산정하였다.

그 결과는 다음과 같다.

1. MWFs 중 PAHs 분석에 가장 적합한 고체상 추출용 카트리는 SCX였다.

2. MWFs 중 검출된 PAHs는 naphthalene(n=2), acenaphthylene(n=1), phenanthrene(n=1), anthracene(n=2), fluoranthene(n=7), pyrene(n=11), benz[a]anthracene(n=1), chrysene(n=1), benzo[b]fluoranthene(n=1), benzo[k]fluoranthene(n=1), benzo[a]pyrene(n=1), dibenz[a,h]anthracene(n=2), benzo[ghi]perylene(n=8)였으며, TPAHs(n=12)는 <LOD-270.03 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 였다.

3. PAHs 외 PACs는 naphthalene류, acenaphthene류, chrysene류, anthracene류, indene류, fluoranthene류, fluorene류, pyrene류, benzopyrene류, phenanthrene류, 기타 등이었고, VOCs는 amine류, phenol류, aldehyde류 및 기타 등이 검출되었다.

본 연구결과 MWF중 PAHs 분석을 위한 전처리에 가장 적합한 고체상 추출용 카트리는 SCX였으며, 사업장에서 사용되고 있는 MWFs에서 13종류의 PAHs가 검출되었다. 그러나 본 연구에서 나타난 회수율과 MWF 종류에 따른 베이스라인 상승문제를 개선하고 좀 더 많은 종류의 MWFs에 대한 조사와 작업장 근로자를 위한 노출실태조사 및 평가가 이루어져야 할 것으로 생각된다.

REFERENCES

- 김태승, 신선경. 환경 중의 다핵방향족탄화수소류의 배출 및 분석현황. *Analytical Science & Technology*. 2001;14(4):47A-74A
- 노동부. 화학물질 및 물리적 인자의 노출 기준. 고시 제 2002-8호. 노동부; 2002.
- 백남원, 윤충식, 김승원, 박지영, 김신범, 최상준, 곽현석, 강태선. 금속가공유(절삭유) 중 유해성분 분석에 관한 연구. 작업환경측정기관협의회 연구보고서; 1998.
- AIHA. Quality Assurance Manual Industrial Hygiene Chemistry. AIHA; 1988. p. 31-38.
- American Conference of Governmental Industrial Hygienists(ACGIH). 2002 Threshold Limit Values for Chemical Substances and Physical Agents and Biological Exposure Indices. ACGIH, Cincinnati.
- Apostoli P, Crippa M, Fracasso E, Cottica D, Alessio L. Increase in polycyclic aromatic hydrocarbons content and mutagenicity in a cutting fluid as a consequence of its use. *Int Arch Occup Environ Health* 1993;64:473-477
- Calvert GM, Ward E, Schnorr TM, Fine LJ. Cancer risks among workers exposed to metalworking fluids: A systematic review. *Am J Ind Med* 1998;33: 282-292
- Eisen EA, Tolbert PE, Hallock MF, Monson RR, Smith TJ, Woskie SR. Mortality studies of machining fluid exposure in the automobile industry III: A case-control study of larynx cancer. *Am J Ind Med* 1994;26:185-202
- Evans MJ, Hooper WB, Ingram AJ, Pullen DL, Aston RHR. The chemical physical and biological properties of a neat cutting oil during prolonged use in a large manufacturing facility. *Ann Occup Hyg* 1989;33(4):537-553
- Granella M, Clonfero E. The mutagenic activity and polycyclic aromatic hydrocarbon content of mineral oils. *Int Arch Environ Health* 1991;63(2):149-153
- Grimmer G, Jacob J, Naujack KW. Profile of the polycyclic aromatic hydrocarbons from lubricating oils. Inventory by GC GC/MS - PAH in environmental materials, Part 1. *Fresenius Z. Analytical Chemistry* 1981a;306:347-355
- Grimmer G, Jacob J, Naujack KW, Dettbarn G. Profile of the polycyclic aromatic hydrocarbons from used engine oils. Inventory by GC GC/MS-PAH in environmental materials, Part 2. *Fresenius Z. Analytical Chemistry* 1981b; 309:13-19
- International Agency for Research on Cancer(IARC). IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans and their Supplements: Vol. 32 Polynuclear Aromatic Compounds, Part 1, Chemical, Environmental and Experimental Data. IARC; 1983. p. 95-477.
- Järholm B, Zingmara PA, Osterdahl BG. High concentrations of N-nitrosodiethanolamine in a diluted commercial cutting fluid. *Am J Ind Med* 1991; 33:237-239
- Kazerouni N, Thomas TL, Petralia SA, Hayes RB. Mortality among workers exposed to cutting oil mist: Update of previous reports. *Am J Ind Med* 2000; 38:410-416
- NIOSH. NIOSH Manual of Analytical Methods(NMAM). 4th ed. Method No. 5506, 5515 NIOSH; Cincinnati, OH, 1994.
- NIOSH. Criteria for a Recommended Standard-Occupational Exposure to Metalworking Fluids. Cincinnati: NIOSH draft; 1998.
- OSHA. OSHA Analytical Method 58,

- OSHA; 1989
- Östman CE, Colmajó AL. Separation of polycyclic aromatic compounds from complex oil samples using bonded phase backflush HPLC and GC-MS techniques. *Fuel* 1989;68:1248-1250
- Paschke A, Herbel W, Steinhart H, Franke S, Franke W. Determination of mono- to tetracyclic aromatic hydrocarbons in lubricating oil. *J High Resolut Chromatogr* 1992;15:827-833
- Pruell RJ, Quinn JG. Accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons in crankcase oil. *Environ Pollut* 1988;49: 89-97
- Pullen DL, Scammells DV. A chromatographic procedure for the comprehensive separation and estimation of polycyclic aromatic hydrocarbons in petroleum products. *Fuel* 1988;67(2): 251-256
- Simpson N, Van Home CC. Solvent extraction technology handbook. 2nd Ed. Varian; 1993. p. 74
- Sullivan PA, Eisen EA, Woskie SR, Kriebel D, Wegman DH, Hallock MF, Hammond SK, Tolbert PE, Smith TJ, Monson RR. Mortality studies of metal-working fluid exposure in the automobile industry: VI. A case-control study of esophageal cancer. *Am J Ind Med* 1998;34(1):36-48
- Varian. Silver ion complexation chromatography of organic contaminants. Varian method #M1921. Varian
- Wong PK, Wang J. The accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons in lubricating oil over time - a comparison of supercritical fluid and liquid-liquid extraction methods. *Environ Pollut* 2001;112:407-415
- Wang Z, Fingas M, Sigouin L. Characterization and identification of a "mystery" oil spill from Quebec (1999). *J Chromatogr A* 2001;909:155-169