

매체변경에 따른 산화에틸렌 분석방법에 대한 비교



대한산업보건협회 산업보건환경연구원 / 이지은·이용필·최호준

서론

산화에틸렌(CAS NO.75-21-8)은 에테르 비슷한 특유의 냄새가 나는 무색의 인화성이 강한 기체이다. Epoxide group으로, 탄소수가 2개인 탄화수소 중간에 산소가 고리로 결합한 형태(C-O-C)를 이루고 있으며 이 탄소의 원자가 비틀어진 구조를 가지고 있기 때문에 화학반응성이 크다.

산화에틸렌은 의료기기의 멸균가스, 유기 화합물의 유도체 합성반응, 살균, 살충제 원료, 계면활성제, 세제 원료, 에틸렌글리콜(부동액), 에탄올아민, 알킬에테르의 유기 합성 등 다방면에 널리 쓰이며, 특히 살균능력이 좋으면서 금속부식성이 없기 때문에 의료기관에서 의료기구 소독(Landrigen, 1992) 및 열 민감성 기구(고무장갑, 주사기, 내시경 장비, 마취기구 등)의 가스멸균 공정에 자주 사용된다(김영교, 2010).

산화에틸렌에 급성노출이 되었을 경우 메

스꺼움, 두통, 구토, 사지쇄약, 졸음, 눈, 코, 기도, 폐 자극 등이 나타나며 피부접촉 시 심한 피부염, 물집, 화상, 동상, 부종을 일으킨다. 만성노출의 경우 피부감작 및 후각 신경 마비가 나타난다.

산화에틸렌에 대한 인체발암성 연구에 따르면, 우리나라와 ACGIH에서는 실험동물에서 발암성이 확인되었으나 역학적인 조사자료가 불충분하여 사람에게 대한 발암성이 의심되는 물질인 A2로 분류하고 있으며, IARC(International Agency for Research on Cancer)에서는 충분한 역학적인 근거에 의해서 사람에게 대한 발암성이 확인된 물질인 Group 1으로 분류하고 가장 빈번하게 보고되어지는 것은 림프관 및 조혈성 암인 것으로 보고하고 있다.

현재 산화에틸렌의 측정 및 분석방법은 포집백으로 포집하여 직접 주입하는 NIOSH 3702 방법과 3M #3551 확산 모니터를 이용하여 분석하는 OSHA ID 49방법

이 있으며, 활성탄관 2개를 연결하여 시료 채취 후 Benzene과 CS₂를 99:1로 혼합한 용액으로 탈착한 후 HBr로 유도체화 시켜 GC/ECD로 분석하는 방법인 OSHA ID30 방법이 있다. 그러나 OSHA ID30은 활성탄관이 산화에틸렌에 대한 용적이 낮고, 산화에틸렌의 불안정한 특성으로 파괴가 잘 난다는 단점이 있다.

이러한 문제점을 보완하기 위해 10% HBr(Hydrobromic acid)가 코팅된 Charcoal tubes를 이용하여 채취 후 DMF로 탈착하고 HFBI를 이용하여 유도체화시킨 후 분석하는 방법인 OSHA ID-50, NIOSH 1614 및 KOSHA Code A-1-121가 개발되었다. 그러나 2006년 10% HBr이 코팅된 Charcoal tubes가 더 이상 생산되지 않음에 따라 OSHA에서는 이를 대체할 매체를 찾기 위해 기존의 활성탄과 유사한 Carbon beads에 10% HBr를 코팅시켜 메탄올로 탈착하여 분석하는 새로운 방법을 제안했다.

한국산업안전보건공단의 연구보고서 「유해인자별 시료채취 및 분석방법 연구 V」(양승혁, 2010)에 따르면 국내 작업환경측정기관 157개 중 설문에 응답한 119개 기관 중에서 86개 기관이 산화에틸렌을 측정하고 있었으며 분석은 22개 기관이 시행하고, 그 중 19개 기관에서 GC/ECD를 이용하여 분

석을 시행하는 것으로 나타났으며, 대부분의 기관은 KOSHA나 NIOSH 방법을 이용하여 산화에틸렌을 분석하고 있다고 응답하였다.

하지만 대부분의 작업환경측정기관에서 OSHA에서 제시한 새로운 매체(OSHA ID 1010)로 기존의 분석 방법대로 적용하고 있으며, 새 매체와 예전 분석방법에 대한 검증없이 많은 작업환경측정기관에서 사용하고 있다. 이는 시료채취매체가 HBr이 코팅된 활성탄관과 동일한 것으로 알고 기존 방법을 아직 적용하고 있는 것으로 보인다고 보고하였다(양혁승, 2010).

이에 본 연구는 변경된 매체인 10% HBr가 코팅된 Carbon beads로 기존 분석방법인 DMF로 탈착하여 유도체화하여 분석하는 OSHA 50과 메탄올로 탈착하여 분석하는 방법인 OSHA 1010방법을 비교 및 검증하고, 본 연구 결과를 통해 작업환경 중 산화에틸렌의 노출평가를 위한 정확한 분석이 이루어 질 수 있도록 정보를 제공하고자 한다.

실험방법

1. 시약

- 2-Bromoethanol(95%, d=1.763)
- Methyl alcohol

- Dimethylformamide(DMF)
- Isooctane
- n-Heptafluorobutyrylimidazole (HFBI)

2. 실험방법 및 분석조건

1) 10% HBr가 코팅된 Carbon beads를 메탄올에 의해 탈착하는 방법(OSHA 1010)

(1) 표준용액 및 탈착률 검정용 시료 제조
95% 이상의 2-bromoethanol 표준원액을 메탄올에 희석하여 표준용액(stock solution)을 준비하고, 이를 각각 11.8, 23.6, 47.2, 59.0, 88.5 $\mu\text{g}/\mu\text{l}$ 로 총 5개의 농도 수준으로 제조하였다.

탈착률 검정실험을 위해서 OSHA에서 제시하는 대로 공기 포집량 12 L를 기준으로 산화에틸렌의 노출기준 1 ppm의 대략 0.5(11.8 $\mu\text{g}/\text{sample}$), 1(23.6 $\mu\text{g}/\text{sample}$), 2(47.23 $\mu\text{g}/\text{sample}$), 4(88.5 $\mu\text{g}/\text{sample}$)배 TLV 수준으로 10% HBr coated Carbon

beads tube의 앞층에 주입하여 제조하였다.

(2) 분석방법

시료 (HBr-coated Carbon beads, SKC 226-178)를 앞뒤 층으로 분리하여 각각을 2 mL 바이알에 넣고, 탈착 용매인 메탄올을 1 mL씩 가한 후 즉시 뚜껑을 닫고 30분간 shaker를 이용하여 탈착시킨 후 전자포획검출기(ECD)가 장착된 가스크로마토그래피를 이용하여 <표 1>과 같은 분석조건으로 분석하였다.

2) 10% HBr가 코팅된 Carbon beads와 10% HBr가 코팅된 Charcoal beads를 DMF로 탈착한 후 유도체화 하는 방법(OSHA 1010+50)

(1) 표준용액 및 탈착률 검정용 시료 제조
95% 이상의 2-bromoethanol 표준원액을 DMF로 희석하여 표준용액(stock solution)을 준비하고, 이를 각각 11.8, 23.6, 47.2, 59.0, 88.5 $\mu\text{g}/\mu\text{l}$ 로 총 5개의 농도 수준

<표 1> 가스크로마토그래피의 분석조건

Column	DB-wax(30 m× 0.25 mm ID × 0.25 μm , Varian)
Column oven Temp.	70 $^{\circ}\text{C}$ (2.5 min hold) - 125 $^{\circ}\text{C}$ (13 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 1 min hold)
Injector Temp.	200 $^{\circ}\text{C}$ (Split ratio: 100)
Detector Temp.	260 $^{\circ}\text{C}$
Carrier gas	N_2 , 1 mL/min
Injection volume	1 μl

으로 제조하였다.

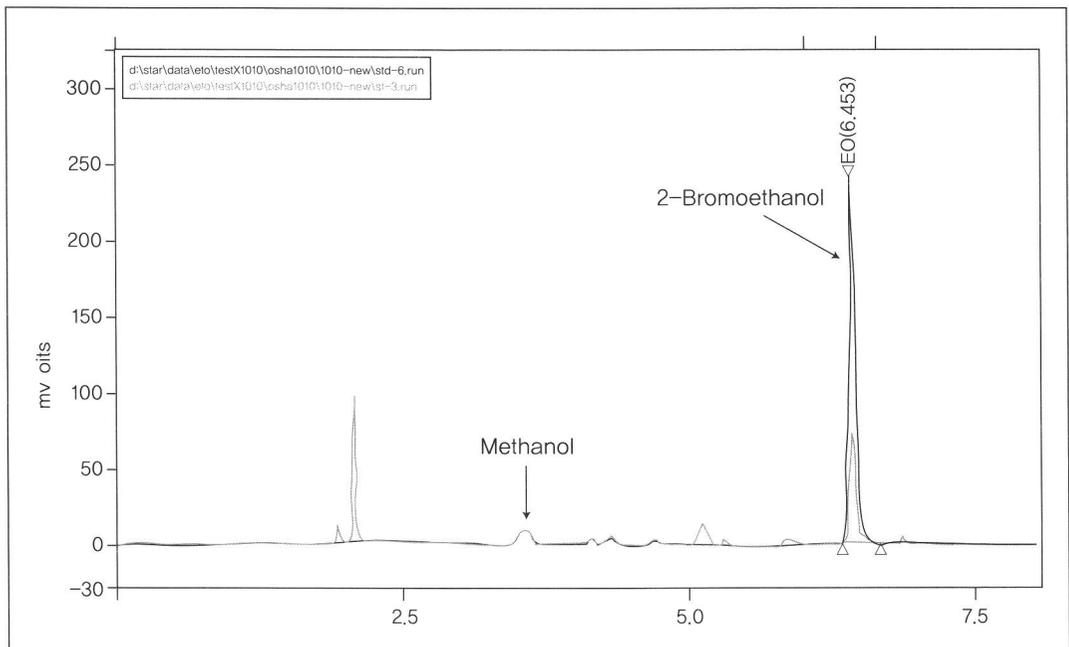
탈착률 검정실험을 위해서 Acetonitrile에 희석한 2-bromoethanol을 이용하여 OSHA에서 제시하는 대로 공기 포집량 24 L를 기준으로 산화에틸렌의 노출기준 1 ppm의 대략 0.25(11.8 ug/sample), 0.5(23.6 ug/sample), 1(47.23ug/sample), 2(88.5 ug/sample)배 TLV 수준으로 10% HBr coated Carbon beads tube에 주입하여 제조하였다.

(2) 분석방법

시료 (HBr-coated Carbon beads,

SKC 226-178)를 앞뒤 층으로 분리하여 각각을 2 mL 바이알에 넣고, 탈착용매인 DMF을 1 mL씩 가한 후 10초 이상 흔든 후, 상온에서 5분 이상 방치한다.

1% HFBI가 포함된 Isooctane를 1 mL를 취해 test tube에 넣고 그 안에 DMF로 탈착된 시료를 10 uL를 넣는다. 1분간 흔들어 준 후 상온에서 5분간 방치한다. 증류수 2 mL를 넣고 1분간 흔들어 준 후 3분간 원심분리 후 Isooctane층(상층액)을 바이알에 담아 전자포획검출기(ECD)가 장착된 가스크로마토그래피를 이용하여 <표 1>과 같은 분석조건으로 분석하였다.



<그림 1> 10% HBr가 코팅된 Carbon beads를 이용한 산화에틸렌의 크로마토그램

결과

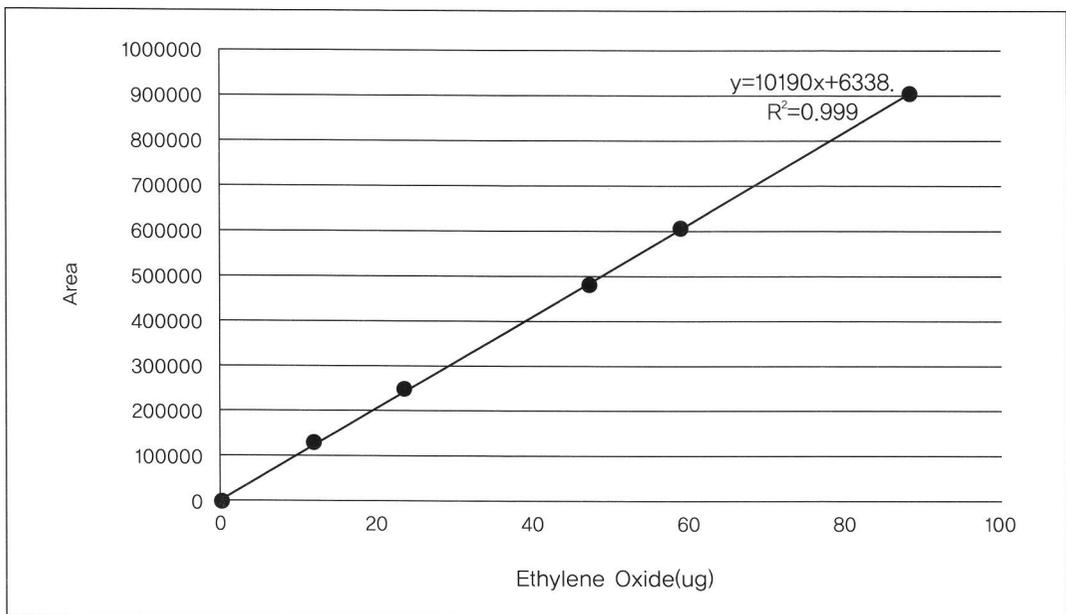
1. 10% HBr가 코팅된 Carbon beads를 메탄올에 의해 탈착하는 방법 (OSHA 1010)

1) 산화에틸렌의 표준 검량곡선, 검출한계 및 정량한계

〈그림 1〉은 10% HBr가 코팅된 Carbon beads를 메탄올에 탈착하여 분석한 크로마토그램을 나타낸 것이다. 6.45분에 검출된 피크는 산화에틸렌을 포집할 때 코팅된 HBr과 산화에틸렌이 순간적으로 반응하여 생성된 2-Bromoethanol의 피크이다.

6개의 표준용액의 농도를 가로(X)축으로, 피크면적을 세로(Y)축으로 하여 검량선을 작성하고〈그림2〉, $y=bX+a$ 의 회귀방정식을 구하였으며 이 회귀방정식의 표준편차와 기울기를 이용하여 검출한계(LOD, Limit of Detection)와 검량한계(LOQ, Limit of Quantitation)를 구하였다 (NIOSH 1995).

검출한계는 1.421 ug/sample이고 정량한계는 검출한계 값의 3.3배인 4.689 ug/sample로 계산되었다. 〈그림 2〉는 산화에틸렌의 검량곡선을 나타낸 것이다.



〈그림 2〉 10% HBr가 코팅된 Carbon beads를 메탄올에 의해 탈착하는 방법을 이용한 산화에틸렌의 검량곡선

〈표 2〉 10% HBr가 코팅된 Carbon beads를 메탄올에 의해 탈착하는 방법을 이용한 회수율 실험 결과

n.	Sample 1	Sample 2	Sample 3	Sample 4
	11,806 ug	29,516 ug	47,225 ug	88,548 ug
1	101.3%	94.7%	94.9%	96.1%
2	105.7%	93.4%	95.7%	92.5%
3	104.2%	98.9%	94.4%	96.7%
Mean	103.7%±0.022	95.7%±0.029	95.0%±0.007	95.1%±0.023
Total Mean	97.4%			

2) 정확도 및 정밀도 평가

정확도 평가를 위해 실시한 탈착효율 검정은 실험방법에 따라 각각 농도 수준별로 3개씩 조제된 매체를 하룻밤 정도 실온에서 방치한 후 분석을 실시하였으며, 회수율은 다음과 같다.

11,806 ug/sample의 농도 수준에서 평균 회수율은 103.7%(범위: 101.3-104.2%), 29,516 ug/sample 농도 수준에서 평균회수율은 95.7%(범위 : 93.4-98.9%), 47,225 ug/sample 농도 수준에서 평균회수율은 95.0%(범위 : 94.4-95.7), 88,548 ug/sam-

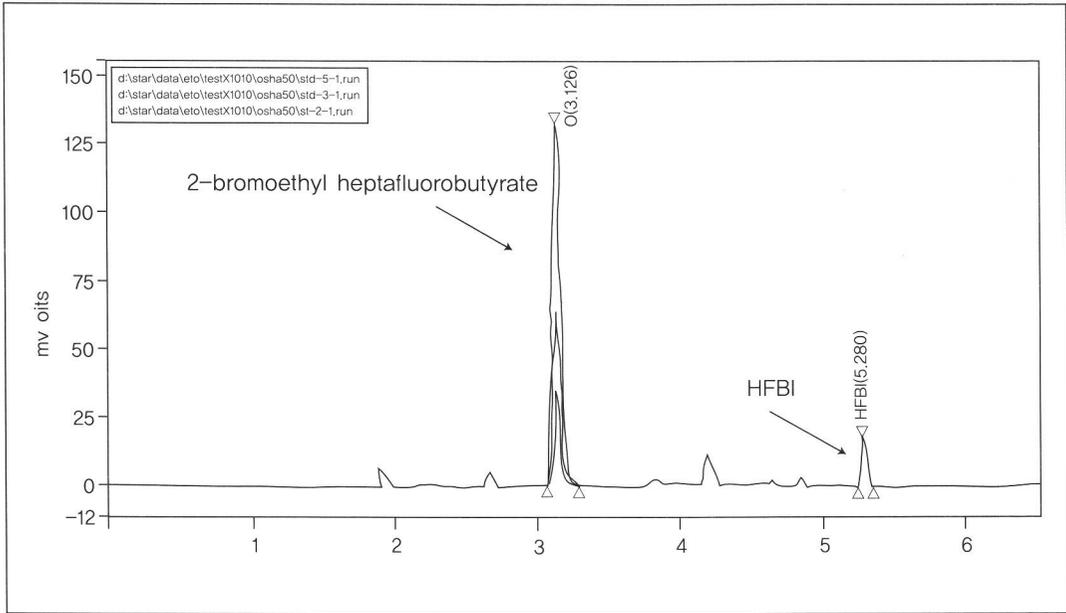
ple 농도 수준에서 평균회수율이 95.1%(범위 : 92.5-96.7%)이었으며, 전체 평균 회수율은 97.4%로 높은 효율을 나타냈다.

정밀도 평가에서는 정확도 평가와 같은 방법으로 서로 다른 4개의 농도에서 3회 반복분석을 통해 반복 분석 시 나타나는 분석값의 차이를 평가하여 정밀도를 평가하였다.

정밀도 평가결과 각 농도 수준에 대한 변이계수는 3.1, 3.0, 0.7, 2.4%로 나타났으며, 4개 농도 수준 전체의 변이계수는 2.3%로 평가되었다.

〈표 3〉 10% HBr가 코팅된 Carbon beads를 메탄올에 의해 탈착하는 방법을 이용한 정밀도 평가 결과

	Concentration (ug/μl)			
	11,806	29,516	47,225	88,548
1회	11,961	27,959	44,828	85,111
2회	12,476	27,573	45,205	81,923
3회	12,298	29,194	44,560	85,628
평균	12,245	28,242	44,864	84,220
표준편차	0,262	0,847	0,324	2,007
변이계수(%)	3.1	3.0	0.7	2.4



〈그림 3〉 10% HBr가 코팅된 Carbon beads를 DMF로 탈착 후 유도체화 하는 방법을 이용한 산화에틸렌의 크로마토그램

2. 10% HBr가 코팅된 Carbon beads를 DMF로 탈착 후 유도체화 하는 방법 (OSHA 1010+50)

1) 산화에틸렌의 표준 검량곡선, 검출한계 및 정량한계

〈그림 3〉은 10% HBr가 코팅된 Carbon beads를 DMF에 탈착하여 HFBI로 유도체화 후 분석한 크로마토그램을 나타낸 것이다.

3.1분에 검출된 피크는 유도체화 된 산화에틸렌(2-bromoethyl heptafluorobutyrate)이고, 5.3분에는 유도체화 반응 후

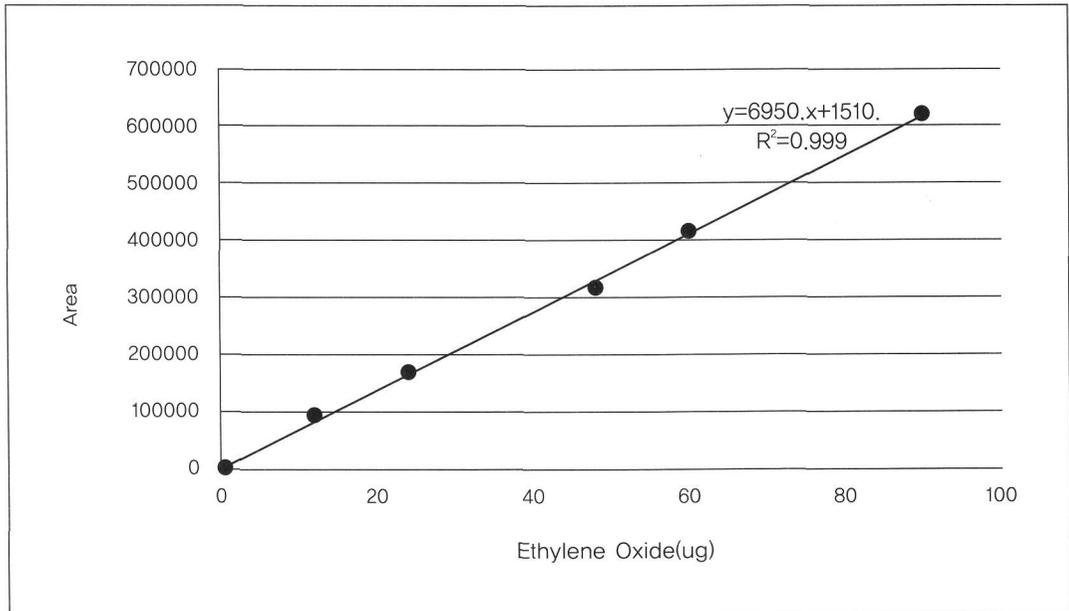
남은 HFBI의 피크이다.

6개의 표준용액의 농도를 가로(X)축으로, 피크면적을 세로(Y)축으로 하여 검량선을 작성하고〈그림2〉, $y=bX+a$ 의 회귀방정식을 구하였으며 이 회귀방정식의 표준편차와 기울기를 이용하여 검출한계와 검량한계를 구하였다(NIOSH 1995).

LOD 값은 2.917 ug/sample이고 정량한계는 검출한계 값의 3.3배인 9.626 ug/sample로 계산되었다. 〈그림 4〉는 산화에틸렌의 검량곡선을 나타낸 것이다.

2) 정확도 및 정밀도 평가

정확도 평가를 위해 실시한 탈착효율 검



〈그림 4〉 10% HBr가 코팅된 Carbon beads를 DMF로 탈착 후 유도체화 하는 방법을 이용한 산화에틸렌의 검량곡선

정은 실험방법에 따라 각각 농도 수준별로 3개씩 조제된 매체를 하룻밤 정도 실온에서 방치한 후 분석을 실시하였으며, 회수율은 다음과 같다.

11.806 $\mu\text{g}/\text{sample}$ 의 농도 수준에서 평균 회수율은 78.8%(범위: 77.1-81.6%), 29.516 $\mu\text{g}/\text{sample}$ 농도 수준에서 평균회수율은 80.6%(범위: 80.1-81.1%), 47.225 $\mu\text{g}/\text{sample}$ 농도 수준에서 평균회수율은 80.4%(범위: 77.5-82.7), 88.548 $\mu\text{g}/\text{sample}$ 농도 수준에서 평균회수율이 77.4%(범위: 76.4-78.7%)이었으며, 전체 평균 회수율은 78.9%로 나타났다.

정밀도 평가에서는 정확도 평가와 같은 방법으로 서로 다른 4개의 농도에서 3회 반복분석을 통해 반복 분석 시 나타나는 분석값의 차이를 평가하여 정밀도를 평가하였다.

정밀도 평가결과 각 농도 수준에 대한 변이계수는 3.1, 0.6, 3.3, 1.5%로 나타났으며, 4개 농도 수준 전체의 변이계수는 2.2%로 평가되었다.

고찰

실내 온도에서 매우 연소성이 큰 반응성 기체인 산화에틸렌은 일반적으로 EO gas 라고 불리는 가스상 물질로 눈, 호흡기 및

〈표 4〉 10% HBr가 코팅된 Carbon beads를 DMF로 탈착 후 유도체화 하는 방법을 이용한 회수율 실험 결과

n.	Sample 1	Sample 2	Sample 3	Sample 4
	11,806 mg	29,516 mg	47,225 mg	88,548 mg
1	77.6%	80.1%	82.7%	78.7%
2	81.6%	80.7%	77.5%	76.4%
3	77.1%	81.1%	81.1%	77.1%
Mean	78.8%±0.025	80.6%±0.005	80.4%±0.027	77.4%±0.012
Total Mean	78.9%			

피부를 자극하며 고농도에서는 중추신경계가 억제되며 발암성이라고 잘 알려져 있다.

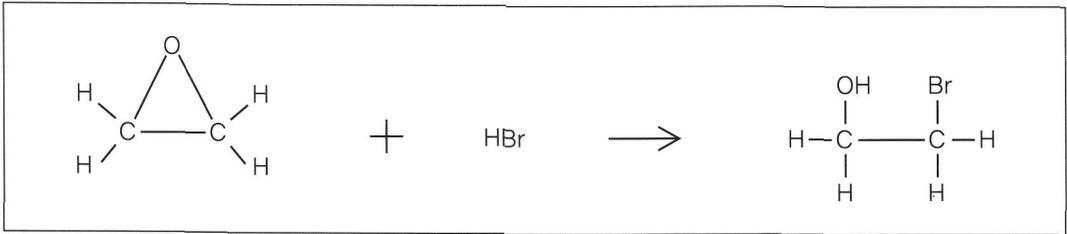
이러한 산화에틸렌을 취급하는 작업장에서 노출평가를 하기 위해 많은 분석방법들을 연구되었다. PID가 부착된 휴대용 GC를 이용하여 0.1 ppm의 수준의 산화에틸렌을 분석할 수 있는 방법은 검출기에 강한 자외선 빛이 통과할 때 산화에틸렌의 일부가 이온화시켜 정확한 평가가 이루어지기 어렵다는 단점이 있으며, 적외선 흡광도를 이용한 휴대용 검출기와 불꽃이온화검출기를 이용하는 분석방법은 검출한계가 높아 낮은

농도의 작업장을 평가하기는 어렵다. 이후 활성탄관을 직렬로 연결하여 이용한 분석방법인 OSHA ID30방법이 개발되었으나, 산화에틸렌의 휘발성과 반응성, 낮은 안정성, 낮은 용적으로 인해 적절한 평가를 하는데 한계가 있었다.

3M에서는 HBr이 코팅된 활성탄 패드를 이용한 확산모니터를 개발하여(OSHA ID-49), 이는 산화에틸렌이 활성탄에 흡착이 되면 즉시 2-bromoethanol로 전환되는 원리를 이용한 것으로, 변환된 2-bromoethanol을 GC/FID 및 GC/ECD로 정량하였다. 〈그림 5〉

〈표 5〉 10% HBr가 코팅된 Carbon beads를 DMF로 탈착후 유도체화 하는 방법을 이용한 정밀도 평가 결과

	Concentration (µg/µl)			
	11,806	29,516	47,225	88,548
1회	9.16	23.63	39.06	69.71
2회	9.64	23.83	36.58	67.69
3회	9.10	23.93	38.31	68.23
평균	9.30	23.80	37.99	68.56
표준편차	0.292	0.148	1.271	1.036
변이계수(%)	3.1	0.6	3.3	1.5



〈그림 5〉 산화에틸렌과 HBr의 반응과정

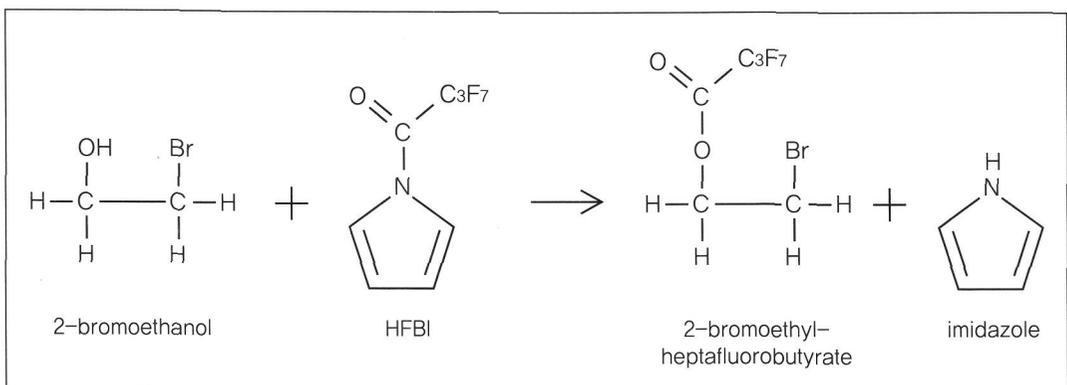
OSHA ID30방법의 한계를 극복하기 위해 OSHA ID-49방법에 착안하여 활성탄에 HBr이 코팅시켜 산화에틸렌을 포집한 결과 매체에 대한 안정성이 증대되었다.

그러나 낮은 수준의 농도에서 ECD를 이용하여 분석 시 과한 HBr에 때문에 분석이 어려웠다.

이를 해결하기 위해 HFBI를 이용하여 〈그림 6〉과 같은 화학 반응을 통해 2-bromoethylheptafluorobutyrate로 유도체화 시킨 후 분석하는 방법인 OSHA ID-50이 개발되었다.

이후 2006년 시료채취 매체인 HBr가 코팅된 petroleum charcoal이 단종 됨에 따라 이를 대체하기 위해 확산모니터를 이용한 분석방법을 토대로 charcoal과 유사하게 합성된 Carbon beads로 이루어진 Anasorb® 747 매체가 적합하다 판단하고 이 매체에 HBr를 코팅시켜 새로운 매체를 생산했다.

이에 맞춰 OSHA에서는 메탄올로 탈착하여 분석하는 OSHA 1010 방법을 제안했다. 그러나 한국산업안전보건공단의 연구보고서 「유해인자별 시료채취 및 분석방법 연



〈그림 6〉 2-bromoethanol과 HFBI의 유도체화 반응과정

구 V」(양승혁, 2010)에 따르면 국내작업환경측정기관에서는 시료채취매체가 아직 HBr이 코팅된 활성탄관과 동일한 것으로 알고 기존 방법을 아직 적용하고 있는 것으로 나타났다고 보고하였다.

본 연구에서는 OSHA 1010 방법과 활성탄관이 동일한 것으로 알고 기존 방법으로 분석한 방법을 비교하였다.

후자의 분석법의 경우 회수율이 78.9%로 나타났지만 보통 75% 이상의 회수율을 보이면 분석과정 중에 생길 수 있는 오차를 보정할 수 있기 때문에 두 방법 모두 사용가능한 방법이라고 판단된다.

그러나 이 분석 방법은 여러 번 거쳐야 하는 전처리 방법으로 인하여 분석과정이 길어 분석 시간이 많이 걸리고, 분석오차가 생길 수 있는 가능성이 높다.

이신영 등(2003)의 연구 결과에서는 HBr-coated charcoal tube를 이용하여 포집한 산화에틸렌 시료를 전처리 시 DMF로 탈착 후 유도체화를 시켜서 분석하는 방법과 유도체화 시키지 않고 탈착 후 즉시 분석하는 방법 중 안정성에 있어서 오히려 유도체화 시키지 않는 것이 더 높게 나타났다고 보고하였다.

따라서 OSHA 1010 방법이 전처리 방법 및 분석 과정이 간단하고, 간편하여 분석오

차를 줄일 수 있으며 분석 비용과 시간을 절감하고, 높은 탈착 효율과 정밀도를 나타내어 산화에틸렌 분석에 있어서 가장 적합한 것으로 판단된다. 또한 최근 분석기기, 매체 및 분석기술의 발달로 새로운 분석방법이 개발됨에 따라 이러한 변화를 인식하고, 정확한 분석방법을 통해 노출평가가 정확히 이루어지는 것이 요구된다.

결론

매체변경에 따른 산화에틸렌 분석방법에 대해 비교한 결과는 아래와 같다.

1. 10% HBr가 코팅된 Carbon beads를 매탄올에 의해 탈착하는 방법(OSHA 1010)으로 분석하였을 때 검출 한계는 1.421 ug/sample, 정량한계는 4.689 ug/sample로 나타났으며, 회수율은 92.5-105.7%로 높은 회수율을 나타냈다. 또한 정밀도 평가에서는 각 농도 수준에 대한 변이계수가 0.7-3.1%의 범위로 4개 농도 수준 전체 변이계수는 2.3%로 평가되었다.

2. 10% HBr가 코팅된 Carbon beads를 DMF로 탈착 후 유도체화 하는 방법(OSHA 1010+50)으로 분석하였을 때 검출 한계는 2.917 ug/sample, 정량한계는 9.626 ug/sample로 나타났다. 회수율은 77.1-

82.7%이었으며, 정밀도 평가에서는 각 농도 수준에 대한 변이계수가 0.6-3.3 %의 범위로 4개 농도 수준 전체 변이계수는 2.2%로 평가되었다.

과정이 간소화됨에 따라 분석 시간 및 비용을 절감하고 분석오차를 줄일 수 있으며, 높은 탈착율과 정밀도를 나타내어 산화에틸렌 분석에 있어서 가장 적합한 것으로 판단된다. 🌐

OSHA 1010방법이 전처리 방법 및 분석

🌐 참고 문헌

1. 한국산업안전보건공단: Korea Occupational Safety and Health Association(KOSHA) Code A-1-121, 2006.
2. 노동부. 작업환경측정 및 정도관리규정. 고용노동부 고시 제2011-25호, 2011.
3. 정규철. 산업중독편람. 신광출판사. 서울, 1995.
4. 한국산업안전보건공단. 화학물질 유통 사용 실태조사 결과보고서(산화에틸렌), 2009.
5. 한국산업안전보건공단. 유해인자별 시료채취 및 분석방법 연구V, 2010.
6. 이신영, 김치년, 조영봉, 오상용, 노재훈. 전처리방법에 따른 산화에틸렌 분석법의 평가. 한국산업위생학회지 2003;13(2):144-151.
7. Ethylene Oxide. Documentation of the Threshold Limit Values and Biological Exposure Indices, 7th ed.; American Conference of Governmental Industrial Hygienists, Inc.: Cincinnati, OH, 2001; Vol. 2.
8. Kevin Joseph Cummins. The development and evaluation of a HBr-coated sampling tube for measuring occupational exposures to EO, The University of Utah, 1986.
9. Occupational Safety and Health Administration(OSHA): sampling and analytical method 50, Ethylene Oxide, 1985.
10. Occupational Safety and Health Administration(OSHA): sampling and analytical method 1010, Ethylene Oxide, 2007.
11. National institute for Occupational safety & Health(NIOSH). NIOSH Manual of analytical methods, Method 1614, 1994.