

수용성 절삭유(Water-Soluble Metalworking Fluids)에서 분석한 MEA, DEA, TEA의 농도 분포 특성 및 물질안전보건자료(MSDS)에 대한 정확성 평가

이권섭 · 선옥남¹⁾ · 윤경섭¹⁾ · 박동욱^{1)‡}

한국산업안전공단 화학물질안전보건센터 · 한국방송통신대학교¹⁾

Assessment of the Accuracy on MSDS of Water-soluble Metalworking Fluids with Respect to Concentration of MEA, DEA and TEA

Kwon Seob Lee · Ok Nam Sun¹⁾ · Kyung Sup Yoon¹⁾ · Dong Uk Park^{1)‡}

Center for Occupational Toxicology, Korea Occupational Safety & Health Agency, Korea Department of Environmental Health
Korea National Open University, Seoul, Korea¹⁾

This study was carried to assess the accuracy of material safety data sheets (MSDS) for some water-soluble metalworking fluid (MWF) with respect to mono-ethanolamine(MEA), di-ethanolamine(DEA) and tri-ethanolamine (TEA). 39 fresh and 52 used MWFs for this study were taken from the workplace. The quantification and qualification of MEA, DEA and TEA were done using ion-chromatography. Three main findings of this study were 1) EA that was not addressed in material safety & data sheets (MSDS) was found to be enough higher than 1% , 2) 33.3% of 39 fresh MWF showed ingredient and concentration of MEA, DEA and TEA in MSDS and 3) the concentrations of MEA(20.5%),

DEA(41.3%) and TEA(15.4%) were much higher than those indicated in MSDS. Consequently, we concluded that the accuracy on ingredients and concentrations of MEA, DEA and TEA provided in MWF was very low. Our study recommends that the limit concentration of chemical except for carcinogen that employer has to indicate in MSDS should be lowered from 1% to 0.1% .

Key Words : Mono-ethanolamine(MEA), Di-ethanolamine(DEA), Tri-ethanolamine(TEA), Material Safety Data Sheets(MSDS), Metalworking Fluids(MWF)

I. 서 론

물질안전보건자료(Material Safety Data

Sheets, MSDS)의 핵심은 정보의 정확성이 다. MSDS에 제공된 정보가 정확하지 않아 신뢰성이 떨어진다면 MSDS에 의해

산업안전보건과 관련된 각종 영향들을 사전에 예방하려는 성과달성은 불가능하다. 정확한 MSDS정보의 확보는 사업주가 지켜야 할 가장 기본적인 의무로써 근로자의 안전과 건강상의 장해 예방 활동에 매우 유용하게 활용된다.

캐나다, 미국 등 선진국가에서 공통적

접수일 : 2005년 1월 31일, 채택일 : 2005년 3월 7일

‡ 교신저자 : 박동욱(서울시 종로구 동승동 169 한국방송통신대학교 환경보건학과

Tel : 02-3668-4707, E-mail : pdw545@knou.ac.kr)

으로 경험한 MSDS의 주요 문제점은 MSDS에 기재된 정보의 정확성과 신뢰성이 낮은 점이다(Karstadt와 Easton, 1988; Ignatowski와 Rosenthal, 1993; Kolp, 1993; Paul과 Kurz, 1994; Ignatowski와 Weider, 1995; Kolp, 1995; Henricks-Eckerman과 Kamerva, 1997; Anonymous, 1998; Welsh 등, 2000). 우리나라에서 보고된 MSDS와 관련된 연구도 화학물질의 종류, 사용량, 빈도 등과 상관없이 MSDS정보에 대한 신뢰성은 전반적으로 낮은 것으로 보고되었다(김형아 등, 1998; 정규혁 등, 2001; 한국산업안전공단, 2002; 한국산업안전공단, 2003).

이처럼 MSDS의 정보가 정확하지 않고 신뢰성이 낮은 이유는 화학물질에 대한 제조자의 영업비밀, 사업주의 유해위험에 대한 정보제공 기피, 제조자와 사업주의 정보에 대한 인식 부족 등이다. 즉, MSDS 정보를 정확하게 기록해야 할 화학물질의 제조자, 수입자, 사업주 등이 그 의무를 방기하거나 소홀히 하고 있는 것이다.

국내외에서 MWF를 대상으로 MSDS의 신뢰성이나 정확성을 평가한 연구는 없었다. 우리나라에서 연구한 MSDS의 신뢰성에 대한 연구는 모두 대체제정제(윤종국 등, 2000), 복합유기용제(정규혁 등, 2001), 도료희석제(한국산업안전공단, 2002), 분체도료(한국산업안전공단, 2003) 등 복합 혼합물질을 대상으로 실시하였다. 또한 연구방법도 MSDS에 기재해야 할 정보의 신뢰성에 대한 평가였으나 구체적으로 신뢰성을 확보할 수 있는 대책 제안은 없었다.

절삭유(Metalworking Fluids, MWF)는 기계 가공공정에서 다듬질 면의 개선, 가공정도의 향상, 공구수명의 연장, 가공물의 방청, 열과 칩의 제거 등을 목적으로 사용된다. MWF종류는 4가지로 비수용성(straight), 수용성(soluble), 준합성(semi-synthetic), 합성(synthetic)이다. 여기에서 수용성, 준합성 그리고 합성 MWF는 물이 혼합되어 사용되므로 종합하여 수용성 MWF라고도 한다. 수용성 MWF에는 녹을 방지하고 pH를 일정하게 유지할 목적으로 에탄올아민(ethanolamine, EA)류인 MEA, DEA, TEA가 함유되어 있다. 이러

한 EA의 노출은 천식, 비염 등 호흡기계 질환을 초래하는 것으로 알려져 있다(NIOSH, 1998; Sheehan, 1999; OSHA, 2001). 또한 DEA는 동물실험에서 암을 유발하는 것으로 확인되었다(NTP, 2001). 한편, MWF는 20여 가지 이상의 복합화학 물질이 혼합된 물질이고 발암성, 피부질환, 호흡기계질환을 초래하는 위해성이 매우 높은 물질이다. 이러한 물질에 대한 MSDS의 정확한 정보의 제공은 근로자의 건강상의 장해를 예방하는데 가장 중요한 활동의 시작이다.

본 연구의 목적은 첫째, MWF에서 분석한 MEA, DEA, TEA의 농도특성을 고찰하고 국제윤활기계유협회(International Lubricating Machine Association, ILMA)가 정한 함유기준과 비교하여 평가한다. 둘째, MWF에서 분석한 MEA, DEA, TEA 함유량을 MSDS정보와 비교하여 정확성을 평가한다. 셋째, MSDS에 기록해야 할 유해물질(발암물질 제외)의 함유기준인 1%에 대한 타당성을 검토하고자 한다.

II. 연구대상 및 방법

1. 대상

1) (MWF) MEA, DEA, TEA

본 연구에서 MSDS정보의 정확성을 평가하는 대상물질로 MWF를 선정한 이유는 다음과 같다. 첫째, MWF는 유해성이 매우 높은 물질이기 때문이다. MWF노출은 각종 암, 호흡기계 질환 그리고 피부질환의 발생과 유의한 상관성이 있는 것으로 알려져 있다(IARC, 1987; Silverstein 등, 1988; Jarvholm 등, 1990; Eisen 등, 1992; Tolbert 등, 1992; Rotimi 등, 1993; Eisen 등, 1994; Park 등, 1994; Bardin 등, 1997;

Calvert 등, 1998; NIOSH, 1998; Park 등, 1998; OSHA, 2001). 화학물질로서 MWF만큼 건강상의 유해성이 높은 물질도 드물다. 둘째, MWF는 20여 가지 이상의 화학물질이 혼합된 물질이기 때문이다. MWF에 들어있는 모든 화학물질에 대해서 노출모니터링을 하는 것은 불가능하다. 따라서 MWF처럼 유해성이 높은 화학물질을 많이 함유하고 있는 물질에 대한 노출을 예방하기 위한 방법은 MSDS정보를 활용하는 것이 효과적이다. 즉 MWF의 성분별로 주요 유해성을 근로자에게 알려서 노출을 최대한 억제하는 것이다. 셋째, MWF를 취급하는 사업장과 노출되는 근로자가 많을 것으로 추정되기 때문이다. 우리나라에서 MWF를 취급하는 사업장의 규모, 사용량, 노출근로자 수 등은 보고 되지 않았지만 자동차, 비행기, 농기계류, 산업기계류 등의 부품을 제조하거나 가공하는 사업장은 모두 MWF를 사용하기 때문에 MWF에 노출되는 근로자수는 많을 것으로 추정된다.

2. 시료채취 및 분석

1) (MWF) 채취

수용성 MWF를 사용하는 사업장을 직접 방문하여 원액(fresh) 총 39건(수용성 MWF:13개, 준합성 MWF:7개, 합성 MWF:19개) 그리고 사용액(used) 52건(수용성 MWF :20개, 준합성 MWF: 8개, 합성 MWF: 24개)을 채취하였다 (Table 1). 사용액 MWF는 동일한 원액 제품이 서로 다른 기계나 공정에서 사용되는 경우 이것을 추가로 채취하였다. 원액은 사업장에서 보관하고 있는 용기에서 직접 채취하였고, 사용액 MWF는 공정에서 MWF가 순환되어 모이는 탱크(sump)에서 채취하였다.

Table 1. The number of water-soluble MWF sampled by MWF type

MWF type	Fresh MWF	Used MWF
water-soluble MWF	13	20
semi-synthetic	7	8
synthetic MWF	19	24
Total	39	52

2) (MWF) MEA, DEA, TEA 함량 분석

원액과 사용액 MWF에서 MEA, DEA, TEA를 분석하였다. MEA, DEA, TEA 분석을 위해 채취한 MWF에서 일정량의 시료(MWF)를 micro syringe filter(0.45µm pore size, 13mm diameter, Whatman, USA)로 여과하여 분석용 시료로 사용하였다. 희석이 필요한 경우에는 3차 증류수(18MΩ)를 사용하여 적정한 범위로 희석하였다.

MEA, DEA, TEA 정량은 이온크로마토그래피(626 pump, 717 plus auto sampler, Waters, USA)를 사용하였다. 사용한 컬럼은 C M/D guard column(Alltech, Lexington, KY)과 IC PAK Cation M/D column (3.9 x 150mm WAT 036570, Alltech)이다. 검출기는 전도도 검출기(Waters Corporation)를 사용하였다. 이동상은 nitric acid 와 EDTA를 3차 증류수(18MΩ)로 용해하여 2mM nitric acid-0.1mM EDTA로 제조하여 사용하였다.

제조한 이동상은 부유물질 등을 여과하기 위하여 가지달린 삼각플라스틱위에 membrane filter(0.45µm pore size, 47mm diameter, MFS, Japan)가 장착된 여과키트를 끼우고 진공펌프와 연결하여 감압 하에서 여과하였다. 여과된 액은 다시 초음파세척기(model 3210, Branson, USA)로 탈기시켜 사용하였다. 표준용액은 특급의 MEA, DEA, TEA를 3차 증류수(18MΩ)로 희석하여 적정한 범위의 농도를 단계별로 제조하였다.

3. 자료처리방법

자료는 SPSS(version 12.0, Datasolution, USA)을 이용하여 분석하였다.

분석한 MEA, DEA, TEA농도가 MWF의 종류(수용성, 준합성, 합성)간에 차이가 있는지를 검정하기 위하여 일원분산분석(one-way ANOVA)을 실시하였다. 또한 MWF의 원액과 사용액간의 MEA, DEA, TEA의 상관정도를 분석하기 위하여 paired T-test를 실시하였다.

III. 결 과

1. 절삭유(MWF)에서 분석한 MEA, DEA, TEA 농도

MWF 중 MEA, DEA, TEA의 농도별 분포는 Table 3(원액), Table 4(사용액)에 나타냈다. 농도별 분포표는 국제윤활기계유협회(International Lubricating Machine Association, ILMA)에서 EA으로 인한 건강상의 장애를 예방할 목적으로 권고한 수용성 MWF 중 MEA, DEA, TEA의 함유기준과 비교하기 위한 것이다. ILMA가 권고하는 기준을 살펴보면 수용성 MWF의 원액에서 MEA와 DEA는 5% 그리고 TEA는 25%이다 (NIOSH, 1998). 사용액은 원액을 10배 희석한 것으로 가정하여 정한 기준으로 MEA와 DEA는 0.5% 그리고 TEA는 2.5%이다.

본 연구에서 수용성 MWF를 분석한 결과, MEA와 DEA는 원액에서 ILMA기준인 5%를 초과한 경우는 각각 18건(46%), 8건(21%)이었다. TEA도 25%를 초과한 경우가 3건(7.7%)이나 되었다. 한편 우리나라 MSDS규정에 성분과 함량을 기록해야 할 화학물질 함유량 기준 1%(노동부, 2003)에 근거하여 농도분포를 검토하여 보면 1%이상인 경우는 원액에서 MEA는

69.2%, DEA는 43.6%, TEA는 74.4%이다. 미국과 캐나다에서는 EA처럼 호흡기계 질환을 초래하는 물질들에 대한 MSDS에 기록해야 할 기준농도는 0.1%이다 (Ignatowski 등, 1995). 이 기준은 우리나라의 기준(1%)과 비교하면 10배 낮은 농도이다. 0.1% - 1% 농도 분포는 원액인 경우 MEA : 5.2%, DEA : 33.3%, TEA : 20.5% 이었다. 사용액에서 0.1% - 1% 농도 분포를 보이는 시료는 MEA의 경우 51.9%, DEA와 TEA의 경우 38.5%였다.

2. 절삭유(MWF) 종류 및 사용특성에 따른 MEA, DEA, TEA 농도 비교

1) 절삭유(MWF) MEA, DEA, TEA 농도 비교

수용성 MWF를 종류별(합성, 준합성, 수용성)로 구분하여 MEA, DEA, TEA의 농도를 비교하였다 (Table 5 및 Table 6). 원액의 경우에 TEA는 종류별로 유의하게 농도차이를 나타냈다. 합성 MWF에서 TEA 농도(92,270ppm)는 다른 MWF 종류의 MEA와 DEA의 농도에 비해서 유의하게 높았다(p=0.038). 반면에 수용성과 준합성 MWF에서는 유의한 농도차이를 보이지 않았다. 그러나 준합성 MWF에서 평균 DEA 농도(60,628ppm)는 MEA 농도(38,500ppm)보다 훨씬 높게 나타났다. 결론적으로 수용성 MWF에서는 MEA, 준합성 MWF에서는 DEA 그리고 합성 MWF에서는 TEA가 다른 EA농도보다 높게 함유되어 있었다. 사용액 MWF에서는 원액에서 나타났던 경향과 차이를 보였다 (Table 6). 사용액 MWF에서는 모든 MWF 종류별로 MEA, DEA, TEA 농도가 유의한 차이를 나타냈다. TEA는 수용성과 합성 MWF에서 다른 EA보다 유의하게 높은 농도를 나타냈고(p=0.000), DEA는 원액 MWF와 마찬가지로 준합성 MWF에서 다른 EA의 농도보다 유의하게 높은 농도를 나타냈다(p=0.01). MEA, DEA, TEA에서 원액과 사용액간의 관계는 모두 통계적으로 유의하게 나타났다.(Figure 1)

Table 2. Analytical condition for MEA, DEA, TEA using ion chromatography

Detector	Waters 432 conductivity detector
Column	Waters cation M/D column
Guard column	Waters cation M/D guard column
Eluent	2mM Nitric acid/0.1mM EDTA
Flow rate	1.0 ml/min
Retention time	10 - 15min

Table 3. Distribution of the concentration of MEA, DEA, TEA analyzed in 39 fresh water-soluble MMFs

Concentration(%) 1% = 10,000ppm	MEA	DEA	TEA
below 0.1%	10(25.6%)	9(23.1%)	2(5.1%)
0.1 ~ 1%	2(5.2%)	13(33.3%)	8(20.5%)
1.1 ~ 2.5%	4(10.2%)	3(7.7%)	7(18.0%)
2.6 ~ 5.0%	5(12.8%)	6(15.4%)	3(7.7%)
5.1 ~ 10%	13(33.4%)	4(10.2%)	12(30.8%)
10.1 ~ 25%	5(12.8%)	4(10.3%)	4(10.2%)
over 25.1%	0	0	3(7.7%)
Total	39(100%)	39(100%)	39(100%)

Table 4. Distribution by concentration of MEA, DEA, TEA analyzed in 52 used water-soluble MMFs

Concentration(%) 1% = 10,000ppm	MEA	DEA	TEA
below 0.1%	22(42.3%)	27(51.9%)	17(32.7%)
0.1 ~ 1.0%	27(51.9%)	20(38.5%)	20(38.5%)
1.1 ~ 2.5%	3(5.8%)	5(9.6%)	15(28.8%)
Total	52(100%)	52(100%)	52(100%)

Table 5. The concentration of MEA, DEA, TEA analyzed in fresh water-soluble MWF by MWFtype

	No. of sample	MEA	DEA	TEA
Soluble MWF	14	42,683±38,717	10,358±16,648	27,460±30,685
Semi-synthetic MWF	5	38,500±29,201	60,628±61,058	53,058±42,781
Synthetic MWF	20	47,820±44,515	42,326±55,256	92,270±91,051
ANOVA p-value		0.695	0.063	0.038

Table 6. The concentration of MEA, DEA, TEA analyzed in used water-soluble MWF by MWF type

	No. of sample	MEA	DEA	TEA
Soluble MWF	20	1,395±2,318	1,922±3,342	3,621±6,769
Semi-synthetic MWF	8	1,606±1,596	8,898±7,768	3,341±3,735
Synthetic MWF	24	5,245±4,828	2,738±3,480	11,301±7,046
ANOVA p-value		0.002	0.01	0.000

3. 분석한 MEA, DEA, TEA 농도와 MSDS농도와의 비교

MWF의 원액에서 분석한 MEA, DEA, TEA의 농도를 MSDS에 기록되어있는 농도와 비교하였다(Table 7). 여기에서 수용

성 MWF의 MSDS에서 정확성에 대한 몇 가지 문제점을 발견할 수 있었다. 첫째, MSDS에 제공(기록)되어 있지 않은 EA가 분석에서 검출되었다. MEA와 DEA가 모두 포함되지 않았다고 한 시료(MEA 4건, DEA 14건)에서 이들이 모두 검출되었다.

또한 TEA는 4건이 검출되었다. 분석한 농도가 1% 이상으로 함유량이 높은 경우는 MEA가 2건(Hocut 767 : 163,057ppm, San-pol A-cut 285 : 55,551ppm)이었고, DEA는 7건(Cimstar 40 : 47,425ppm, Ecocool 2000D : 136,197ppm, Super grind

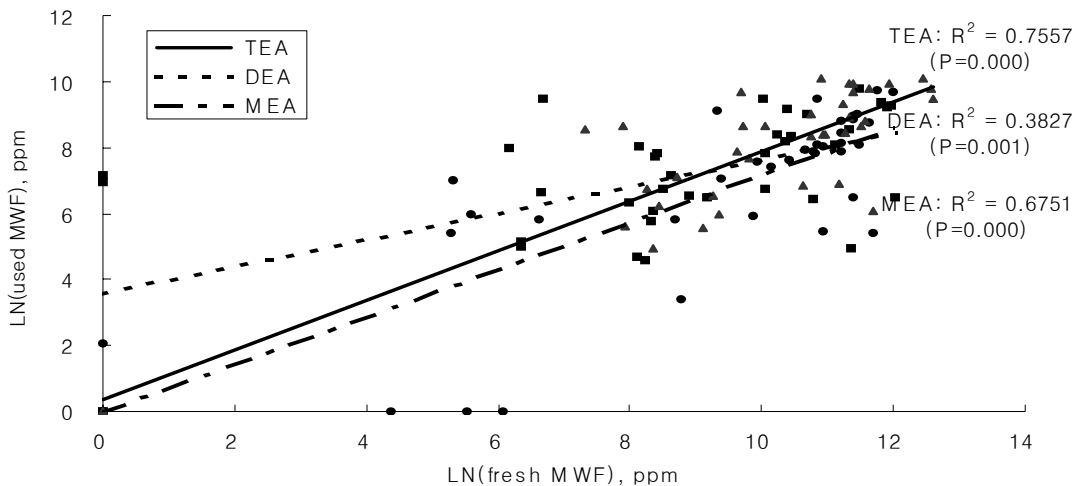


Fig 1. The relationship between MEA, DEA, TEA of fresh MWF and used MWF

: 157,680ppm, Sanpol A-cut 285 : 31,326 ppm, CIMTECH 100 : 23,081ppm, Houghto Grind 60G : 86,436ppm, Hocut 763 : 68,083 ppm), 그리고 TEA가 2건(Shell Dromus Oil B : 11,660ppm, Hocut 763NEW : 107,208 ppm)이었다. 이러한 결과는 기능기(EA, Alkanolamine, Amine 등)만 기록되어 있어도 MSDS에 성분이 기록되어 있다고 판단한 경우이다. 기능기가 아닌 각각의 성분이 기록된 경우만 고려할 경우 정보를 기록하지(제공하지) 않은 비율은 더욱 높아진다. 둘째, EA를 유해성이 다른 성분(MEA, DEA, TEA)별로 구분하지 않고 기능기인 Amine, Alkanolamine, Ethanolamine 등으로 정보를 제공한 경우는 25건으로 64%나 되었으며, 성분(MEA, DEA, TEA)별로 각각 구분하여 농도(함유량)를 제시한 경우는 원액 39건 중에서 13건(33.3%)에 불과하였다. 성분을 구분하여 농도를 제시한 경우도 13건이었지만 대부분 1-10%, 5-15% 등과 같이 대략적인 범위만을 나타냈다. 이외에도 Amine < 35%, Alkanolamine < 10% 등과 같이 상위 한계치만 나타낸 경우도 많았다(12건, 30.8%). 셋째, 분석한 EA의 농도가 MSDS에 기록된 농도보다 높은 경우가 MEA는 5건(12.8%), DEA가 14건(35.9%) 그리고 TEA가 7건(17.9%)이었다.

IV. 고 찰

국내외에서 MWF의 MSDS정보에 대한 신뢰성을 평가하거나 성분에 대한 정확성을 평가한 연구는 아직 없었다. 본 연구에서는 수용성 MWF내에 들어있는 MEA, DEA, TEA를 정량하여 그 농도분포를 고찰하는 한편 MSDS에 기재되어있는 내용과 비교하여 정확성을 평가하였다. MWF에 들어있는 MEA, DEA, TEA 농도를 ILMA의 기준(MEA와 DEA : 5%, TEA : 25%)(NIOSH, 1998)과 비교 하였을 때 기준을 초과한 경우는 MEA가 18건(46%), DEA가 8건(21%) 그리고 TEA는 3건(7.7%)이었다(Table 3). MWF 종류별로 EA의 농도를 비교해보면 원액에서는 합성 MWF 중 TEA가 MEA, DEA보다 유의하게 높았다($p=0.038$). 반면에 사용액 MWF에서는 모든 MWF 종류별로 MEA, DEA, TEA 농도가 유의한 차이를 나타냈다(Table 6). 원액에 비해 사용 MWF의 수용성 MWF에서 MEA가 낮아진 이유는 원액에 첨가된 MEA가 사용과정에서 공기 증으로 증발되었을 가능성이 있다. 왜냐하면 MEA는 다른 EA인 DEA와 TEA에 비해서 증기압이 높아 공기 증으로 증발할 가능성이 높기 때문이다. Figure 1에서 보는 바와 같이 사용액과 원액의 TEA에 비해서 MEA와 DEA의 변화가 심하다. 이

것은 분자량이 큰 TEA가 DEA, MEA에 비해서 상대적으로 안정되어 있기 때문인 것으로 판단된다. 향 후 수용성 MWF에 들어있는 MEA, DEA, TEA의 공정에 따른 변화과정에 대해서 연구가 필요하다 생각된다.

한편, 수용성 MWF내에 들어있는 MEA, DEA, TEA의 농도와 성분을 MSDS에 기재되어있는 내용과 비교하여 정확성도 평가하였다. 원액의 MWF제품에서 MEA, DEA, TEA에 대한 성분의 농도를 정확하게 기록하는 경우는 매우 낮았다(Table 7). 이러한 연구결과는 대상물질은 동일하지 않았지만 국외에서 수행한 화학물질의 성분과 함량에 대한 MSDS의 정확성이 낮았다는 연구결과들과 비슷하였다. Kenyon 등(1993)은 MWF를 취급하는 공정에 근무하는 근로자의 MEA, DEA, TEA에 대한 노출을 평가하는 연구에서 분석한 농도와 MSDS에 기록된 농도를 비교하였다. 그들은 합성과 수용성 MWF 각각 3건 그리고 준합성 MWF 1건의 별크에서 EA을 분석하였다. 총 3건이 EA에 대한 성분과 농도를 MSDS에 기록하지 않았고 3건은 기능기(alkanoamine, alkanolamine esters, alkanolamine carboxylates, aliphatic alkanolamine)만 기록하여 구체적인 성분을 알 수 없게 정보를 제시하였다. 뿐만 아니라 성분과 농도를 기록

Table 7. The concentrations of MEA, DEA, TEA those written both in MSDS and analyzed

Name of product	Written in MSDS (%)			Analyzed(ug/ml)			
	MEA	DEA	TEA	MEA	DEA	TEA	Total
YUSHIRO KEN EC-50M	< 3~8	-	< 2~5	87,951	576	2,765	91,293
Ecocool 2000D	< 2.5~4.5	-	< 2.5~4.5	33,820	136,197	23,210	193,227
Samsol 60	-	-	-	-	5,641	3,851	9,492
Castrol 39-154N		Amine <20		252	34,068	153,626	187,945
Castrol 930N		Amine<35		197	23,280	285,335	308,812
Syntilo 9954N		Amine<20		100,505	1,856	50,067	152,428
Cimperial 1060CF	5~10	-	5~10	55,288	4,319	10,602	70,209
Houghto sol 9700H		Alkanolamine 10~15		74,403	576	46,658	121,637
Samsol CD 120		Amide 10		50,384	32,834	82,913	166,130
Houghto Grind 50S	15~20	-	5~10	88,050	4,110	252,190	343,349
Houghto Grind 70S		Ehtanolamine 20~25		114,087	4,953	99,008	218,047
Cimetech 200K	5~15	-	5~15	74,185	9,564	82,708	166,457
Houghto sol 2700		Alkanolamine 10~18		121,160	788	54,318	176,266
Yushiro Ken EC-50T		Alkanolamine < 10		87,251	477	57,545	145,273
Hysol G		Amine < 15		74,187	2,910	41,941	119,038
Yushiro Ken HDE 50	-	-	1~8	6,564	3,279	4,232	14,075
Shell Dromus Oil B	-	-	-	80	-	11,660	11,740
Permasol 60	1~10	-	-	51,143	3,740	-	54,883
Cimstar 40	5~15	-	5~15	20,019	47,425	75,523	143,467
Yushiron ken S-50N		Alkanolamine <30		43,072	150,156	18,346	211,574
Hocut 733		Alkanolamine 3~5		-	777	46,881	47,658
Hocut 767	-	-	1~10	163,057	-	4,665	167,721
Yushiro Ken MEC-50		Alkanolamine <9		5,934	4,270	9,154	19,358
Yushiro Ken MIC-3500		Alkanolamine <25		432	44,423	89,385	134,240
Super Grind	-	-	-	-	157,680	78,110	235,790
Syntilo 25 HMC		*		92,710	4,460	87,784	184,954
Sanpol A- cut 285	-	-	-	55,551	31,326	118,121	204,997
Hysol XGP		Fatty acid amide		19,424	22,605	15,385	57,414
Yushiro Ken MIC-100K		Amine <5		268	96,141	71,496	167,904
Cooledge 39		Alkanolamine <20		203	167,156	2,711	170,070
Superedge 44		Amine <40		11,767	7,388	16,481	35,635
Houghto Grind 70N		*		128,419	-	113,154	241,573
Syntilo 25D		Alknolamine 20~25		11,353	3,380	16,232	30,965
Hocut 797E		Amine 30~33		25,273	27,653	6,024	58,950
Cooledge 39		Alkanolamine 5~7		742	82,863	1,489	85,093
CIMTECH 100	5~15	-	10~20	48,428	23,081	56,205	127,714
Houghto Grind 60G	15~20	-	5~10	95,936	86,436	298,060	480,432
Permasol 60	1~10	-	-	49,794	-	-	49,794
Hocut 763NEW	10~15	-	5~10	72,537	68,083	107,208	247,828

*: No information

한 MSDS에서도 농도의 차이가 커서 정확한 정보가 제공되지 않은 것으로 보고하였다. 이러한 연구결과는 본 연구와 같이 정확성이 떨어지는 요인, 즉 성분대신에 기능기 기록, 농도범위 기록 등과 일치하였다(Table 7). MSDS에 화학물질의 정보를 제공할 때 기능기로 성분을 기록해서는 안 된다. 기능기는 다양한 성분의 화학물질을 총칭하는 그룹에 불과하고 기능기에 따라 유해성을 구분할 수는 없기 때문이다. 또한 상위한계농도나 범위만으로 함유량을 나타낸 것도 역시 정확한 정보가 아니다. 성분과 유해성을 판단할 수 있는 함유량에 대한 정보를 정확하게 제공해야 한다.

한편, MWF가 아닌 다른 복합 화학물질의 MSDS에 기록된 성분의 정확성을 평가한 연구에서도 MSDS에 기록된 유해물질에 대한 정보와 농도가 정확하지 않다고 보고하였다. Welsh 등(2000)은 합성윤활유(synthetic lubricant), 액상세제(liquid detergent), 에폭시환원제(epoxy reducer) 등 24건의 시료를 질량분석기, X-ray 형광분석기, 적외선분광분석기 등으로 화학물질의 성분과 함유량을 분석하여 제조자가 작성한 MSDS와 비교한 결과, 성분과 함유량이 모두 크게 차이가 있었고 “유해위험성을 가진 성분이 없다”는 시료에서도 유해성이 큰 성분이 확인되었다고 보고하였다. Finnish Institute of Occupational Health는 아크릴레이트를 함유하는 화학제품(페인트와 접착제 등)에 대한 MSDS의 법적 위반율을 보고하였다. 총 10 건의 시료를 고성능액체크로마토그래피(high performance liquid chromatography, HPLC)와 가스크로마토그래피(gas chromatography, GC)로 분석한 결과 유해성분을 정확하게 기록한 MSDS는 없었고, 한 제품은 MSDS에 제시되지 않은 diethyleneglycol dimethacrylate가 37%, 그리고 MSDS에 명시되지 않았던 다른 methacrylate도 1% 이상 검출된 것으로 보고하였다. 접착제 제품에서도 MSDS에 명시되지 않았던 2-hydroxyethyl methacrylate가 26% 그리고 isobornyl acrylate가 24% 검출되었다(Henricks-Eckerman 등, 1997).

유해물질의 성분에 대한 신뢰성이 낮은 이유는 거의 대부분이 영업비밀이라는 이유로 성분과 함량에 대한 정보를 제공하지 않는 것이 일반적인 이유이다. Canadian Hazardous Materials Information Review Commission(HMIRC)은 영업비밀을 이유로 유해성분에 대한 정보를 제공하지 않은 위반사례가 매우 높은 것으로 보고했다(Anonymous, 1998). 1991년 미국 General Accounting Office(GAO)에서는 MSDS가 성능기준(performance standard)이기 때문에 그 내용이 부정확하며 부적절하고, 불일치하기 쉬운 기준이라고 하였다. GAO는 MSDS가 생산되는 단계에서 OSHA는 유해물질 제조자와 수입자에게 유해성평가과정을 보다 효과적으로 감시하는 전략을 개발해야 한다고 권고했다(US GAO, 1991). Kolp 등(1993)은 MSDS 정보의 정확성을 달성할 수 있도록 제도 및 시스템이 개선되어야 한다고 하였다. 특별히 강조한 것은 MSDS에서 근로자의 알권리로서 가장 중요한 정보의 하나인 “건강상의 영향”에 대한 정확성을 확보하는 대책이 가장 절실하다고 주장하였다. 서론에서도 언급한 바와 같이 우리나라에서 화학물질의 MSDS의 신뢰성과 관련된 여러 연구에서 MSDS에 제공된 자료와 정보의 신뢰성은 낮은 것으로 확인되었다(김형아 등, 1998; 정규혁 등, 2001; 한국산업안전공단, 2002; 한국산업안전공단, 2003). 본 연구에서도 MWF의 일부 물질인 MEA, DEA, TEA에 대한 MSDS에 기록된 함량과 성분에 대한 정확성은 매우 낮았다. 어쨌든 MWF를 포함한 각종 화학물질에 대한 정확한 정보를 MSDS에 제공(기록)하기 위한 제도적인 방안을 마련해야 한다. 수용성 MWF에 들어있는 EA류(MEA, DEA, TEA)는 천식, 비염 등 호흡기계질환을 초래할 뿐만 아니라 과민성 물질로 알려져 있다. 또한 EA이 사용되는 수용성 MWF공정은 호흡기계 질환을 초래하는 미생물오염이 필연적이다(NIOSH, 1998). 따라서 EA과 미생물오염은 서로 호흡기계에 상가작용을 일으킬 수 있기 때문에 근로자에게 다양한 방법을 통해서 EA의 노출에 대한 경고를 줄 조치가 필요

하다. 본 연구의 결과 노동부(2003) 산업안전보건법 MSDS 관리규정인 MSDS에서 생식독성물질, 호흡기계 자극성물질 그리고 과민성물질에 대한 함량규정을 1% (10,000ppm)에서 0.1% 로 개정할 필요가 있다. 이렇게 주장하는 근거는 생식독성물질, 호흡기계자극성 물질, 과민성 물질로 인한 건강상의 장해를 예방하기 위한 농도이기 때문이다. 이러한 기준은 이미 미국과 캐나다에서 실행하고 있다. 0.1% - 1%의 범위에 해당되는 MEA, DEA, TEA농도는 호흡기계 질환 등의 건강상의 장해를 일으킬 수 있는 농도임에도 불구하고 우리나라 기준(1%)을 적용하면 MSDS에 EA의 성분과 함량을 기록하지 않아도 법적인 위반을 하지 않게 되는 문제점이 있다.

V. 결 론

사업장에서 채취한 원액 39건과 이들이 포함된 52건의 사용액 MWF에서 EA인 MEA, DEA, TEA를 분석하여 MSDS에 기록된 내용과 비교함으로써 MSDS의 정확성을 평가하고 문제점을 고찰하였다. MWF에 들어있는 MEA, DEA, TEA농도를 ILMA의 기준(MEA와 DEA : 5%, TEA : 25%)(NIOSH, 1998)과 비교해 보았을 때 기준을 초과한 경우는 MEA가 18건(46%), DEA가 8건(21%) 그리고 TEA는 3건(7.7%)이었다. MSDS에 기록된 MEA, DEA, TEA정보에 대한 정확성은 낮았다. 주요 내용은 첫째, 기록되어 있지 않은 EA이 분석과정에서 대부분 1% 이상의 농도로 분석되었다. 둘째, EA의 성분별로 구분하여 농도를 기록한 경우는 원액에서 13건(33.3%)에 불과하였다. 이외에도 분석한 농도가 MSDS에 기록된 농도보다 훨씬 높은 경우가 MEA(12.8%), DEA(35.9%), TEA(17.9%)였다. 따라서 MWF의 MEA, DEA, TEA의 함량과 성분에 대한 MSDS의 정확성과 신뢰성은 낮은 것으로 나타났다. 수용성 MWF에 들어있는 EA류(MEA, DEA, TEA)는 천식, 비염 등 호흡기계질환을 초래하는 것은 물론 과민성

물질이기도 하다. 발암물질과 같이 낮은 농도에서도 건강상의 장애를 초래하는 생식독성, 호흡기계자극성, 과민성물질에 대한 MSDS에 기재해야 하는 함량기준을 현행 1% (10,000ppm)에서 0.1% 로 개정할 것을 제안한다.

REFERENCES

- 김형아, 이경주, 김용우, 김현욱. 우리나라에서 제조/사용되는 일부 무기안료 중 ICP-AES를 이용한 주요 중금속 농도와 MSDS비치율 및 일치율 비교. 한국산업위생학회지 1998;8(2):196-207
- 노동부. 산업안전보건법. 물질안전보건자료의 작성비치 등에 관한 기준. 노동부 고시 제97-27호, 1997
- 박동욱, 윤충식, 이송권. 절삭유(Metalworking Fluids)의 발암성에 대한 고찰. 한국정밀공학회지 2003;20(1):50-62
- 윤종국, 전태원, 정진갑, 이명희, 이상일, 차상은, 유일재. 일부 대체 세정제 제조업체의 물질안전보건자료의 실태와 그 화학물질의 유해성 평가에 관한 연구. 한국산업위생학회지 2000;10(2):18-26
- 정규혁, 김경래, 김대현, 오기석, 유일재. 일부 유기용제의 물질안전보건자료의 실태와 신뢰성 조사. 한국환경위생학회지 2001;27(4):85-91
- 한국산업안전공단. 2002년 연구보고서. 도료희석제의 MSDS 신뢰성 조사 연구. 보건분야보고서 연구원 2003-6-17, 2002
- 한국산업안전공단. 2003년 연구보고서. 분체 도료의 MSDS 신뢰성 조사 연구. 보건분야연구자료 2004-6-19, 2003
- Anonymous. Hazardous materials information review commission. Annual Report for the Fiscal Year Ended, March 31, 1998
- Bardin JA, Eisen EA, Tolbert PE, Hallock MF, Hammond SK, Woskie SR. Mortality studies of machining fluid exposure in the automobile industry V: A case-control study of pancreatic cancer. Am J Ind Med 1997;32(3):240-247
- 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, Monson RR, Smith TJ. Mortality studies of machining fluid exposure in the automobile industry I: A standardized mortality ratio analysis. Am J Ind Med 1992;22:809-824
- Eisen EA, Tolbert PE, Hallock MF, Hammond SK, 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
- Henricks-Eckerman M, Kanerva L. Product analysis of acrylic resins compared to information given in material safety data sheets. Contact Dermatitis 1997;36:164-165
- Ignatowski AJ, Rosenthal I. The operational material safety data sheet-key to the effectiveness of a generic approach to the control of health and safety risks II: The operational material safety data sheet. Applied Occupational and Environmental Hygiene 1993; 8:714-720
- Ignatowski AJ, Weider ED. Managing material safety data sheets world-wide. American Industrial Hygiene Association Journal 1995;56:698-705
- International Agency Research Center (IARC). Mineral Oils: Untreated and mildly-treated oils(Group 1), highly-refined oils(Group 3). In: IARC monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemical to humans, overall evaluation of carcinogenicity: An updating of IARC monographs. 1987;33(7):252-259
- Jarvholm B, Easton D. Models for skin tumour risks in workers exposed to mineral Oils. Br J Cancer 1990;62:1039-1041
- Karstadt M. Report on how well material safety data sheets are prepared. Harvard School of Public Health. Final report prepared for OSHA. 1988.
- Kenyon EM, Hammond SK, Shatkin J, Woskie SR, Hallock MF, Smith TJ. Ethanolamine exposure of workers using machining fluids in the automotive parts manufacturing industry. Appl. Occup. Environ. Hyg. 1993;8(7):655-661
- Kolp P, Sattler B, Blayney M, Sherwood T. Comprehensibility of material safety data sheets. American Journal of Industrial Medicine 1993;23:135-141
- Kolp PW. Assessment of the accuracy of material safety data sheets. American Industrial Hygiene Association Journal 1995;56:178-183
- Mallin K, Berkeley L, Young Q. A proportional mortality ratio study of workers in a construction equipment and diesel engine manufacturing plant. Am J Ind Med 1986;10:127-141
- National Institute for Occupational Safety and Health(NIOSH). Criteria for a Recommended Standard Occupational Exposures to Metalworking Fluids, US. Dep. of Health and Human Services, CDC. NIOSH. February, 1998.
- National Toxicology Program(NTP). Ninth Report on Formaldehyde. US Department of Health and Human Services. 2001. Available from: URL:<http://ehis.niehs.nih.gov/roc/toc9.htm>
- Park R, Krebs J, Mirer F. Mortality at an automobile stamping and assembly complex. Am J Ind Med 1994;26:449-463
- Park RM, Wegman DH, Silverstein MA,

- Maizlish NA, Mirer FE. Causes of death among workers in a bearing manufacturing plant. *Am J Ind Med* 1988;13:569-580
- Paul M, Kurz S. Analysis of reproductive health hazard information on material safety data sheets for lead and ethylene glycol ethers. *American Journal of Industrial Medicine* 1994;25:403-415
- Rotimi C, Austin H, Delzell E, Day C, Macaluso M, Honda Y. Retrospective follow-up study of foundry and engine plant workers. *Am J Ind Med* 1993;24:485-498
- Sheehan MJ. Summary: Final Report of the OSHA Metalworking Fluids Standards Advisory Committee, Summary of the Recommendations of the OSHA Metalworking Fluids. Standards Advisory Committee. 1999. Available from: URL:<http://www.osha-slc.gov>
- Silverstein M, Park R, Marmor M, Maizlish N, Mirer F. Mortality among bearing plant workers exposed to metalworking fluids and abrasives. *J Occup Med* 1988;30(9):706-714
- Tolbert PE, Eisen EA, Polthier IJ, Monson RR, Hallock MF, Smith TJ. Mortality studies of machining-fluid exposure in the automobile industry. II: Risks associated with specific fluid types. *Scand J Work Environ Health* 1992;18(6):351-360
- United States General Accounting Office. Occupational Safety and Health: OSHA Action needed to improve compliance with Hazard communication standard. GAO/HRD-92-8, 1991
- Welsh MS, Lamess M, Karpinski E. The verification of hazardous ingredients disclosures in selected material safety data sheets. *Applied Occupational and Environmental Hygiene* 2000;15(5):409-420