

1,2-디클로로프로판의 생물학적
노출지표 물질분석 기술지침

2020. 10

한국산업안전보건공단

안전보건기술지침 개요

- 작성자: 산업안전보건연구원 이미영
- 제·개정경과
 - 2020년 8월 산업의학분야 제정위원회 심의(제정)
- 관련규격 및 자료
 - 정경숙 등, 1,2-디클로로프로판 (1,2-dichloropropane) 등 세척제 취급 실태조사 및 건강모니터링 체계 구축, 산업안전보건연구원, 2017-연구원-1058, 2017
 - 한국산업안전공단 산업안전보건연구원. 근로자 건강진단 실무지침. 2020
- 관련 법규·규칙·고시 등
 - 산업안전보건법 제130조(특수건강진단)
 - 산업안전보건법 시행규칙 제206조 별표 24(특수건강진단·배치전건강진단·수시건강진단의 검사항목)
 - 산업안전보건법 제135조(특수건강진단기관)
- 기술지침의 적용 및 문의
 - 이 기술지침에 대한 의견 또는 문의는 한국산업안전보건공단 홈페이지 (www.kosha.or.kr)의 안전보건기술지침 소관분야별 문의처 안내를 참고하시기 바랍니다.
 - 같은 지침 내에서 인용된 관련규격 및 자료, 법규 등에 관하여 최근 개정본이 있을 경우에는 해당 개정본의 내용을 참고하시기 바랍니다.

공표일자: 2020년 10월 8일

제 정 자: 한국산업안전보건공단 이사장

1,2-디클로로프로판의 생물학적 노출지표 물질분석 기술지침

1. 목 적

이 지침은 산업안전보건법(이하 “법”이라고 한다) 제130조(특수건강진단)와 같은 법 시행규칙(이하 “시행규칙”이라고 한다) 제206조 별표 24(특수건강진단·배치전건강진단·수시건강진단의 검사항목(제206조 관련)), 산업안전보건법 제135조(특수건강진단기관) 4항에 따라 1,2-디클로로프로판 노출 근로자의 생물학적 노출평가와 관련된 생물학적 노출지표물질 분석 방법 제시를 목적으로 한다.

2. 적용범위

이 지침은 법, 시행규칙, 그리고 고용노동부고시에 따라 실시하는 근로자 건강진단 중 1,2-디클로로프로판에 노출되는 근로자의 생물학적 노출평가에 적용한다.

3. 정 의

(1) 이 지침에서 사용하는 용어의 뜻은 다음과 같다.

(가) “생물학적 노출평가”란 혈액, 소변 등 생체시료 중 생물학적 노출지표물질 분석 값을 이용한 노출 유해물질 생체 흡수정도, 건강영향 가능성 등의 평가를 의미한다.

(나) “생물학적 노출지표물질”이란 생물학적 노출평가를 실시함에 있어 생체 흡수정도를 반영하는 물질로 유해물질 자체나 그 대사산물, 또는 생화학적 변화산물 등을 말한다.

(다) “생물학적 노출기준값”이란 일주일에 40시간 작업하는 근로자가 고용노동부고시에서 제시하는 작업환경 노출기준에 노출될 때 혈액 및 소변 중에서 검출되는 생물학적 노출지표물질의 값이다.

(라) “정밀도(Precision)”란 일정한 물질에 대하여 반복측정·분석을 했을 때 나타나는 자료분석치 변동의 크기를 나타낸다. 이 경우 같은 조건에서 측정했을 때 일어나는 우연오차(Random error)에 의한 분산(Dispersion)의 정도를 측정값의 변이계수(Coefficient of variation)로 표시한다.

(마) “정확도(Accuracy)”란 분석치가 참값에 접근한 정도를 의미한다. 다만, 인증표준

물질이 있는 경우는 상대오차로 표시하고, 인증표준물질이 없는 경우는 시료에 첨가한 값으로부터 구한 평균회수율로 표시한다.

(바) “검출한계(Limit of detection: LOD)”란 공시료 신호값(Blank signal, background signal)과 통계적으로 유의하게 다른 신호값(Signal)을 나타낼 수 있는 최소의 농도를 의미한다. 이 경우 가장 널리 사용하는 공시료 신호값과의 차이가 공시료 신호값 표준편차의 3배인 경우로 한다.

(2) 그밖에 용어의 정의는 이 지침에서 특별히 규정하는 경우를 제외하고는 법, 같은 법 시행령, 같은 법 시행규칙 및 「산업안전보건기준에 관한 규칙」에서 정하는 바에 따른다.

4. 분석개요

소변 중 1,2-디클로로프로판을 분석하며, 분석장비는 헤드스페이스 고상미량추출 가스크로마토그래프 질량분석검출기(Headspace solid phase microextraction gas chromatograph-mass spectrometric detector, HS SPME GC-MSD)를 사용한다.

5. 분석방법

5.1 분석원리 및 시료채취

(1) 분석원리

1,2-디클로로프로판은 흡입 및 경구 노출 시 몸에 빠르고 광범위하게 흡수되고, 소변 및 호기를 통해서 배출된다. 소변 중 1,2-디클로로프로판을 HS SPME GC-MSD로 분석한다.

(2) 시료채취

(가) 시료 채취 시기

소변 시료는 당일 작업종료 2시간 전부터 작업종료 사이에 채취한다.

(나) 시료 채취 요령

- ① 채취 용기는 밀봉이 가능한 것을 사용하고, 시료는 10 mL 이상 채취하며, 휘발성 성분의 손실을 최소화하기 위해 용기 상부까지 시료를 가득 채운다.
- ② 채취한 시료를 밀봉하여 4 °C(2~8 °C)를 유지한 상태로 이동하고 보관하며, 채취 후 5 일 이내에 분석한다.

5.2 헤드스페이스 고상미량추출 가스크로마토그래피 질량분석검출법

(1) 기구 및 시약

(가) 기구

- ① 용량플라스크 100 mL
- ② 용량플라스크 10 mL
- ③ 피펫 10 mL
- ④ 마이크로피펫 500~2,500 μ L
- ⑤ 헤드스페이스 바이알 20 mL

(나) 시약

- ① 1,2-디클로로프로판
- ② 플로오르벤젠(내부표준물질)
- ③ 염화나트륨
- ④ 탈이온수(18 M Ω ·cm 이상)

(2) 시약 조제

(가) 표준용액

- ① 1,2-디클로로프로판 0.1 g을 10 mL 용량플라스크에 옮기고 탈이온수로 표선을 채워 10 mg/L의 표준용액을 만든다. 이것을 표준용액 원액으로 한다.
- ② 표준용액 원액을 1 mL 취하여 10 mL 용량플라스크에 옮기고 탈이온수로 표선을 채워 1 mg/L의 표준용액을 만든다. 1 mg/L의 표준용액을 각각 0.5, 1.0, 1.5, 2 mL 취하고, 이를 10 mL 용량플라스크에서 희석하여 50, 100, 150, 200 μ g/L의 검량선용 표준용액을 만든다. 공시료는 탈이온수를 사용한다.

(나) 내부표준용액

- ① 플루오르벤젠 0.1 g을 10 mL 용량플라스크에 옮기고 탈이온수로 표선을 채워 10 mg/L의 표준용액을 만든다. 이것을 표준용액 원액으로 한다.

- ② 표준용액 원액을 1 mL 취하여 10 mL 용량플라스크에 옮기고 탈이온수로 표선을 채워 1 mg/L의 표준용액을 만든다.

(3) 시료 전처리

(가) 시료(소변)를 교반기로 3분간 잘 섞어준다.

(나) 염화나트륨 약 1 g을 헤드스페이스 바이알에 옮기고 여기에 내부표준용액 0.1 mL와 표준용액 또는 시료 2 mL를 취하여 넣은 후 바로 마개를 닫아 밀봉하여 분석에 사용한다.

(4) 가스크로마토그래프 분석 조건

(가) 컬럼 : HP-5MS (30 m, 내경 0.25 mm, 0.25 μ m 막 두께의 컬럼)

또는 이와 동등한 수준으로 분리가 가능한 컬럼

(나) 온도조건 : 오븐 40 $^{\circ}$ C (5 min) \rightarrow 10 $^{\circ}$ C/min \rightarrow 250 $^{\circ}$ C (5 min) 주입구 280 $^{\circ}$ C

(다) 컬럼 유속 : 헬륨 1 mL/분

(라) 분할주입비율 : 1/10

(마) 헤드스페이스 조건

① 온도

- 오븐 : 50 $^{\circ}$ C

- 탈착 : 280 $^{\circ}$ C

② 가열시간 : 10분

③ SPME fiber : 50/30 μ m DVB/Carboxen/PDMS

(바) 검출기 : 질량분석검출기, SIM(selected ion monitoring) 방식

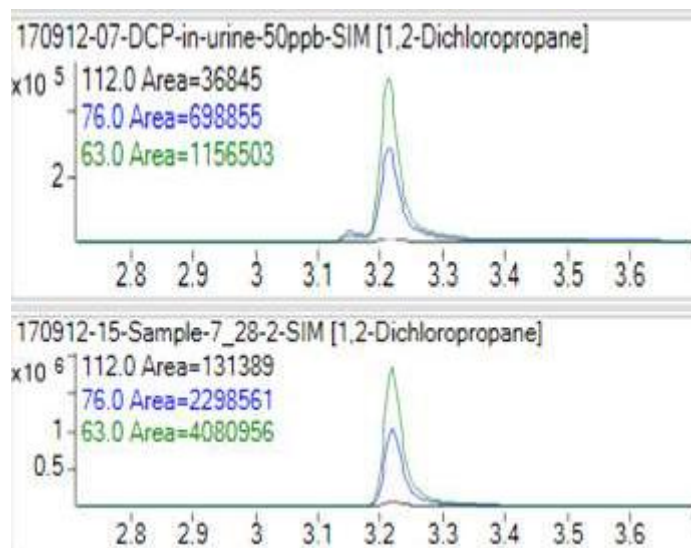
- 검출 이온: 63, 76, 112(1,2-디클로로프로판)

91, 106(플루오르벤젠, 내부표준물질)

(5) 농도 계산

검량선용 표준용액의 농도를 가로(x)축으로, 1,2-디클로로프로판과 내부표준물질의 피크 면적비를 세로(y)축으로 하여 검량선을 작성하고, $y=ax+b$ 의 회귀방정식에 분석 물질의 피크 면적비를 대입하여 시료 중 포함된 1,2-디클로로프로판의 농도(μ g/L)를 구한다.

(6) 크로마토그램 예시



[그림 1] 1,2-디클로로프로판의 질량분석 크로마토그램

(7) 생물학적 노출 평가 기준

기준값 : 180 µg/L

(8) 검출한계(예)

(가) 검출한계

0.3 µg/L(S/N 비 3)

(나) 산출방법

검량선에 의한 표준용액의 농도와 면적간의 회귀식을 구하고, 이 회귀식의 표준 오차와 기울기를 이용하여 검출한계를 산출한다.

$$LOD = 3 \times \frac{\sqrt{\frac{\sum(Y_{ei} - Y_i)^2}{N-2}}}{b}$$

Y_{ei} : 회귀식에 의해 구한 각 시료량에 대한 반응값

Y_i : 각 시료량에 대한 반응값

N : 표준용액 시료 수

b : 회귀방정식의 x계수