

KOSHA GUIDE

H - 154 - 2021

메틸알코올의 생물학적 노출지표물질 분석에  
관한 기술지침

2021. 10.

한국산업안전보건공단

## 안전보건기술지침의 개요

- 작성자 : 한국산업안전보건공단 산업안전보건연구원 직업건강연구실 이새롬
- 개정자 : 한국산업안전보건공단 산업안전보건연구원 직업건강연구실 이미영
- 제·개정 경과
  - 2014년 11월 KOSHA Guide 산업의학분야 제정위원회 심의(제정)
  - 2016년 6월 KOSHA Guide 산업의학분야 제정위원회 심의(개정)
  - 2021년 8월 산업의학분야 표준제정위원회 심의(법령 및 규격 최신화)
- 관련규격 및 자료
  - 한국산업안전보건공단 산업안전보건연구원. 근로자 건강진단 실무지침: 제1권 특수건강진단 개요. 2020-산업안전보건연구원-349
  - 한국산업안전보건공단 산업안전보건연구원. 생물학적 노출평가 기준 및 분석방법 연구 I : 크실렌 등 유기용제 16종. 보건분야-연구자료 연구원 2010-64-880. 2010
- 관련법규·규칙·고시 등
  - 산업안전보건법 시행규칙 [별표 24] 특수건강진단·배치전건강진단·수시건강진단의 검사항목(제206조 관련)
  - 고용노동부고시 제2020-61호(특수건강진단기관의 정도관리에 관한 고시)
  - 고용노동부고시 제2020-60호(근로자 건강진단 실시기준)
  - 한국산업안전보건공단 산업안전보건연구원. 「근로자건강진단 실무지침」 제1권 특수건강진단 개요. 2020-산업안전보건연구원-349
- 기술지침의 적용 및 문의
  - 이 기술지침에 대한 의견 또는 문의는 한국산업안전보건공단 홈페이지([www.kosha.or.kr](http://www.kosha.or.kr))의 안전보건기술지침 소관분야별 문의처 안내를 참고하시기 바랍니다.
  - 동 지침 내에서 인용된 관련규격 및 자료, 법규 등에 관하여 최근 개정본이 있을 경우에는 해당 개정본의 내용을 참고하시기 바랍니다.

공표일자 : 2021년 10월

제 정 자 : 한국산업안전보건공단 이사장

## 메틸알코올의 생물학적 노출지표물질 분석에 관한 기술지침

### 1. 목 적

이 지침은 산업안전보건법(이하 “법”이라고 한다) 제130조(특수건강진단) 및 같은 법 시행규칙(이하 “시행규칙”이라고 한다) 제206조(특수건강진단 등의 검사항목 및 실시 방법 등) 별표 24, 고용노동부고시 제2020-61호(특수건강진단기관의 정도관리에 관한 고시) 및 고용노동부고시 제2020-60호(근로자 건강진단 실시기준)에 따라 메틸알코올에 노출된 근로자의 생물학적 노출평가와 관련된 생물학적 노출지표 물질의 분석 방법을 제안함을 목적으로 한다.

### 2. 적용범위

이 지침은 법, 시행규칙 및 고용노동부고시에 따라 실시하는 근로자 건강진단 중 메틸알코올에 노출되는 근로자의 생물학적 노출평가에 적용한다.

### 3. 용어의 정의

(1) 이 지침에서 사용하는 용어의 뜻은 다음과 같다.

- (가) “생물학적 노출평가”란 혈액, 소변 등 생체시료로부터 유해물질 자체 또는 유해물질의 대사산물이나 생화학적 변화산물 등을 분석하여 유해물질 노출에 의한 체내 흡수정도나 건강영향 가능성 등을 평가하는 것을 말한다.
- (나) “생물학적 노출지표 물질”이란 생물학적 노출평가를 실시함에 있어 생체 흡수정도를 반영하는 물질로서 유해물질 자체나 그 대사산물, 생화학적 변화물 등을 말한다.
- (다) “정밀도(Precision)”란 일정한 물질에 대하여 반복측정·분석을 했을 때 나타나는 자료분석치의 변동크기를 나타낸다. 이 경우 같은 조건에서 측정했을 때 일어나는 우연오차(Random error)에 의한 분산(Dispersion)의 정도를 측정값의 변이계수(Coefficient of variation)로 표시한다.

- (라) “정확도(Accuracy)”란 분석치가 참값에 얼마나 접근하였는지를 수치로 표현한 것이다. 다만, 인증표준물질이 있는 경우는 상대오차로 표시하고, 인증표준물질이 없는 경우는 시료에 첨가한 값으로부터 구한 평균회수율로 표시한다.
- (마) “검출한계(Limit of detection: LOD)”란 공시료 신호값(Blank signal, background signal)과 통계적으로 유의하게 다른 신호값(Signal)을 나타낼 수 있는 최소의 농도를 말한다.
- (2) 그밖에 용어의 뜻은 이 지침에서 특별히 규정하는 경우를 제외하고는 법, 같은 법 시행령과 시행규칙 및 「산업안전보건기준에 관한 규칙」에서 정하는 바에 따른다.

#### 4. 분석장비

분석장비는 헤드스페이스 가스크로마토그래프 불꽃이온화검출기(Headspace gas chromatograph-flame ionization detector, HS GC-FID) 또는 헤드스페이스 가스크로마토그래프 질량분석검출기(Headspace gas chromatograph-mass spectrometric detector, HS GC-MSD)를 사용한다.

#### 5. 분석방법

##### 5.1 분석 원리 및 시료채취

###### (1) 분석 원리

메틸알코올은 사업장에서 호흡기를 통해 주로 흡수되며, 흡수된 메탄올 중 10%가 변화되지 않고 소변으로 빠르게 배출되므로(반감기 1.5~2시간) 소변 중에 존재하는 메틸알코올을 헤드스페이스 GC-FID나 헤드스페이스 GC-MSD로 분석한다.

###### (2) 시료의 채취

###### (가) 시료 채취 시기

소변 시료는 당일 작업종료 2시간 전부터 작업종료 사이에 채취한다.

(나) 시료 채취 요령

- ① 채취 용기는 밀봉이 가능한 용기를 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 가스크로마토그래피 불꽃이온화검출법

(1) 기구 및 시약

(가) 기구

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

(나) 시약

- ① 메틸알코올( $d_4^{20} = 0.792$ )
- ② 염화나트륨
- ③ 탈이온수(18 MΩ·cm 이상)

(2) 시약 조제

(가) 표준용액

- ① 메틸알코올 0.1 g(0.126 mL)을 100 mL 용량플라스크에 옮기고 탈이온수로 표선을 채워 1,000 mg/L의 표준용액을 만든다. 이것을 표준용액 원액으로 한다.
- ② 표준용액 원액을 10 mL 취하여 100 mL 용량플라스크에 옮기고 탈이온수로 표선을 채워 100 mg/L의 표준용액을 만든다. 100 mg/L의 표준용액을 각각 1, 2, 3 mL 취하여 이를 10 mL 용량플라스크에서 희석하여 10, 20, 30 mg/L의 검량선용 표준용액으로 한다. 이 3가지 농도의 표준용액을 검량선용 표준용액으로 한다. 증류수를 공시료로 한다.

### (3) 시료 전처리

(가) 시료(소변)를 교반기로 3분간 잘 섞어준다.

(나) 염화나트륨 약 1 g을 헤드스페이스 바이알에 옮기고 여기에 표준용액 및 시료 2 mL를 취하여 넣는다.

(다) 바이알을 밀봉한 후 헤드스페이스 GC용 검액으로 한다.

### (4) 가스크로마토그래프 분석 조건

(가) 컬럼 : Rtx-624 60 m × 0.25 mm, 1.4 μm 막 두께의 컬럼,  
또는 이와 동등한 수준으로 분리가 가능한 컬럼

(나) 온도조건 : 오븐	40 °C(1분) → 15 °C/분 → 240 °C(1분)
주입구	230 °C
검출기	260 °C

(다) 컬럼 유속 : 2 mL/분

(라) 분할주입비율 : 1/10

(마) 헤드스페이스 조건

#### ① 온도

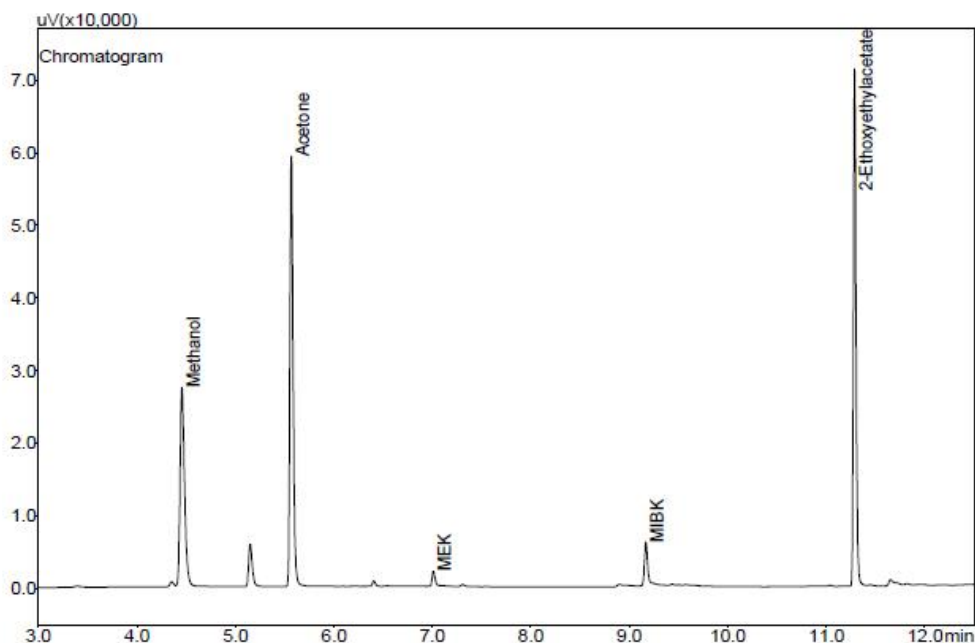
- 시료 : 70 °C
- 주입관 : 150 °C
- 밸브 : 150 °C

#### ② 가열시간 : 10분

#### ③ 시료주입량 : 1 mL

(바) 검출기 : 불꽃이온화검출기

(5) 분석 결과 크로마토그램



[그림 1] 소변 중 메틸알코올의 GC-FID 크로마토그램

(6) 농도 계산

검량선용 표준용액의 농도를 가로(x)축으로 하고 표준용액의 피크 면적을 세로(y)축으로 하여 검량선을 작성하고,  $y=ax+b$ 의 회귀방정식에 시료의 피크 면적을 대입하여 시료 중 포함된 메틸알코올의 농도(mg/L)를 구한다.

(7) 생물학적 노출 평가 기준

기준값 : 15 mg/L

(8) 정밀도(예)

	농도(mg/L)	변이계수(%)*
메틸알코올	5	5.6
	25	4.5

\* 같은 농도의 시료를 7개 분석한 결과로부터 구함.

(9) 정확도(예)

	농도(mg/L)	회수율(%)*
메틸알코올	5	98.8
	25	96.8

\* 같은 농도의 시료를 7개 분석한 결과로부터 구함.

(10) 검출한계(예)

(가) 검출한계

0.3 mg/L(S/N 비 3)<sup>1)</sup>

(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

1) 배경 반응값(noise, N)의 3배인 시료 반응값(signal, S)을 나타내는 농도를 검출한계로 함.



### 5.3 헤드스페이스 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  $\mu$ L
- ⑤ 헤드스페이스 바이알 20 mL

##### (나) 시약

- ① 메틸알코올( $d_4^{20} = 0.792$ )
- ② 염화나트륨
- ③ 탈이온수(18 M $\Omega$ ·cm 이상)

#### (2) 시약 조제

##### (가) 표준용액

- ① 메틸알코올 0.1 g(0.126 mL)을 100 mL 용량플라스크에 옮기고 탈이온수로 표선을 채워 1,000 mg/L의 표준용액을 만든다. 이것을 표준용액 원액으로 한다.
- ② 표준용액 원액을 10 mL 취하여 100 mL 용량플라스크에 옮기고 탈이온수로 표선을 채워 100 mg/L의 표준용액을 만든다. 100 mg/L의 표준용액을 각각 1, 2, 3 mL 취하여 이를 10 mL 용량플라스크에서 희석하여 10, 20, 30 mg/L의 검량선용 표준용액으로 한다. 이 3가지 농도의 표준용액을 검량선용 표준용액으로 한다. 증류수를 공시료로 한다.

#### (3) 시료 전처리

(가) 시료(소변)를 교반기로 3분간 잘 섞어준다.

(나) 염화나트륨 약 1 g을 헤드스페이스 바이알에 옮기고 여기에 표준용액 및 시료 2 mL를 취하여 넣는다.

(다) 바이알을 밀봉한 후 헤드스페이스 GC용 검액으로 한다.

## (4) 가스크로마토그래프 분석 조건

(가) 컬럼 : Rtx-624 60 m × 0.25 mm, 1.4 μm 막 두께의 컬럼,  
또는 이와 동등한 수준으로 분리가 가능한 컬럼

(나) 온도조건 : 오븐                      40 °C(1분) → 15 °C/분 → 240 °C(1분)  
                  주입구                      230 °C  
                  검출기                      260 °C

(다) 컬럼 유속 : 2 mL/분

(라) 분할주입비율 : 1/10

(마) 헤드스페이스 조건

## ① 온도

- 시료 : 70 °C
- 주입관 : 150 °C
- 밸브 : 150 °C

## ② 가열시간 : 10분

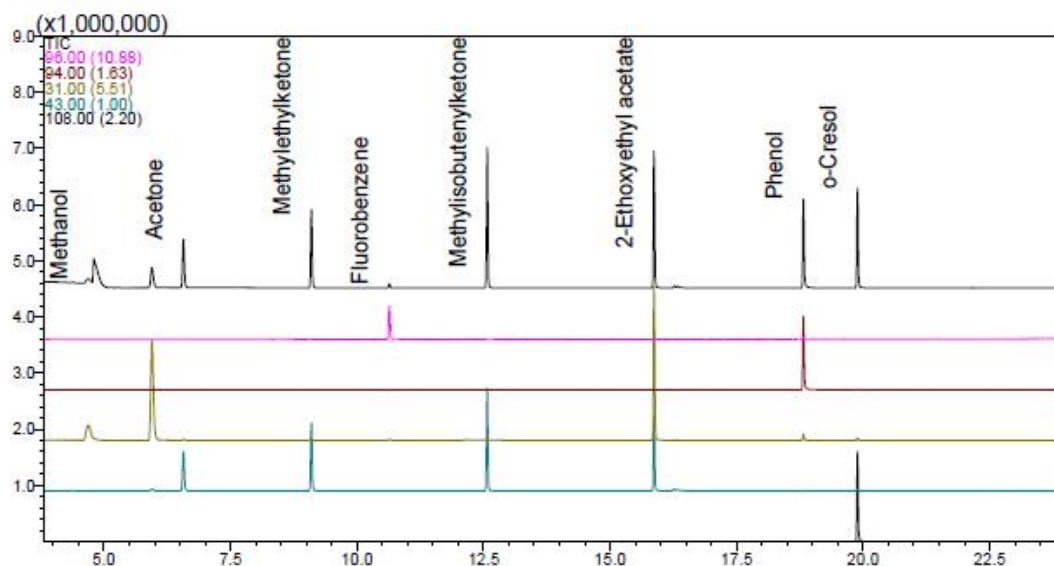
## ③ 시료주입량 : 1 mL

(바) 검출기 : 질량분석검출기

## ① 검출방식 : 이온선택방식(Selective ion mode, SIM)

## ② 검출이온 : m/z 31

(5) 분석 결과 크로마토그램



[그림 2] 소변 중 메틸알코올의 GC-MSD 크로마토그램

(6) 농도 계산

검량선용 표준용액의 농도를 가로(x)축으로 하고 표준용액의 피크 면적을 세로(y) 축으로 하여 검량선을 작성하고,  $y=ax+b$ 의 회귀방정식에 시료의 피크 면적을 대입하여 시료 중 포함된 메틸알코올의 농도(mg/L)를 구한다.

(7) 생물학적 노출 평가 기준

기준값 : 15 mg/L

(8) 정밀도(예)

	농도(mg/L)	변이계수(%)*
메틸알코올	1	20.7
	10	8.5

\* 같은 농도의 시료를 7개 분석한 결과로부터 구함.

(9) 정확도(예)

	농도(mg/L)	회수율(%) <sup>*</sup>
메틸알코올	1	73.4
	10	112.1

\* 같은 농도의 시료를 7개 분석한 결과로부터 구함.

(10) 검출한계(예)

(가) 검출한계

0.16 mg/L(S/N 비 3)<sup>2)</sup>

(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

2) 배경 반응값(noise, N)의 3배인 시료 반응값(signal, S)을 나타내는 농도를 검출한계로 함.