

KOSHA GUIDE

H - 167 - 2021

퍼클로로에틸렌의 생물학적 노출지표 물질
분석에 관한 기술지침

2021. 10.

한국산업안전보건공단

안전보건기술지침의 개요

○ 제정자: 한국산업안전보건공단 산업안전보건연구원 이미영

○ 제정 경과

- 2015년 9월 산업의학분야 제정위원회 심의(제정)
- 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 II: 디메틸포름아미드 등 유기용제 13종. 보건분야-연구자료 연구원 2010-65-881. 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)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

제정자: 한국산업안전보건공단 이사장

퍼클로로에틸렌의 생물학적 노출지표 물질 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 실시방법 등) 별표 24, 고용노동부고시 제2020-61호(특수건강진단기관의 정도관리에 관한 고시) 및 고용노동부고시 제2020-60호(근로자 건강진단 실시기준)에 따라 퍼클로로에틸렌에 노출된 근로자의 생물학적 노출평가와 관련된 생물학적 노출지표 물질의 분석 방법을 제시함을 목적으로 한다.

2. 적용범위

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

3. 정 의

(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 체내 흡수정도를 반영하는 물질로서 유해물질 자체나 그 대사산물, 생화학적 변화물 등을 말한다.
- (다) “정밀도(Precision)”란 일정한 물질에 대하여 반복측정·분석을 했을 때 나타나는 자료분석치의 변동크기가 얼마나 되는가를 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. 이 경우 가장 널리 사용하는 공시료 신호값과의 차이가 공시료 신호값 표준편차의 3배인 경우로 한다.

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

4. 분석장비

분석장비는 가스크로마토그래프-전자포획검출기(Gas chromatograph-electron capture detector, GC-ECD)를 사용한다.

5. 분석방법

(1) 분석 원리

퍼클로로에틸렌은 주로 호흡기를 통해 흡수되며, 체내에 흡수된 퍼클로로에틸렌의 대부분은 호기를 통해 배출된다. 흡수된 퍼클로로에틸렌 양의 1~2%가 삼염화초산으로 대사되어 소변으로 배설된다. 소변 시료 중 비휘발성인 삼염화초산을 휘발성 유도체로 만들어 유기용제로 추출한 후 가스크로마토그래프 전자포획검출기로 분석한다.

(2) 시료의 채취

(가) 시료 채취 시기

소변 시료는 주말 또는 4~5일간 연속 작업 종료 직후 채취한다.

(나) 시료 채취 요령

- ① 채취 용기는 밀봉이 가능한 용기를 사용하고, 시료는 10 mL 이상 채취한다.
- ② 채취한 시료는 시료 채취 용기에 밀봉하여 채취 후 5일 이전에 분석하며 4 °C(2~8 °C)에서 보관한다. 단, 분석까지 보관 기간이 5일 이상 걸리는 경우에는 시료를 냉동보관용 저온바이알에 옮겨 -20 °C 이하에서 보관한다.

(3) 기구 및 시약

(가) 기구

- ① 용량플라스크 50 mL
- ② 용량플라스크 20 mL
- ③ 용량플라스크 10 mL
- ④ 마이크로피펫 100-1,000 μ L
- ⑤ 마이크로피펫 10-200 μ L
- ⑥ 테플론막 마개 유리시험관 5 mL
- ⑦ 가스크로마토그래피(GC)용 바이알 2 mL
- ⑧ 항온수조(Water bath)

(나) 시약

- ① 삼염화초산
- ② 오쏘-디클로로벤젠(o-Dichlorobenzene)
- ③ 황산
- ④ 노말헥산
- ⑤ 메탄올
- ⑥ 탈이온수(18 M Ω /cm 이상)

(4) 시약 조제

(가) 회석용 소변

퍼클로로에틸렌에 노출되지 않은 정상인 소변을 채취하여 냉동고에 보관한다. 냉

동한 소변을 상온에서 녹이고, 여과지를 사용하여 여과한 후 여액을 표준용액 조제를 위한 희석용 소변으로 사용한다. 사용 이전에 미리 소변을 분석하여 소변 중 삼염화초산과 삼염화에탄올이 없는 것을 확인한다.

(나) 표준용액

- ① 삼염화초산 10 mg을 20 mL 용량플라스크에 옮기고 탈이온수로 표선을 채워 500 mg/L의 표준용액을 만든다. 이를 표준용액 원액으로 한다.
- ② 표준용액 원액을 1 mL 취하여 50 mL 용량플라스크에 옮기고 희석용 소변으로 표선을 채워 10 mg/L 용액을 만들고 이를 2, 4, 6, 8 mL 취하여 10 mL 용량플라스크에 옮기고 희석용 소변으로 표선을 채워 2, 4, 6, 8 mg/L의 검량선용 표준용액을 제조한다. 희석용 소변을 공시료로 한다.

(다) 내부표준용액

- ① 오쏘-디클로로벤젠 10 mg을 10 mL 용량플라스크에 옮긴 후 메탄올을 1 mL를 가하여 혼합하고 탈이온수로 표선을 채워 1000 mg/L의 용액을 만들고 이를 내부표준용액 원액으로 한다.
- ② 내부표준용액 원액을 150 μ L 취하여 50 mL 용량플라스크에 옮기고 탈이온수로 표선을 채워 오쏘-디클로로벤젠 3 mg/L 용액을 조제하고 이를 내부표준용액으로 사용한다.

(5) 시료 전처리

- (가) 표준용액 및 시료 500 μ L를 취하여 마개 달린 시험관에 옮기고 내부표준용액 500 μ L, 황산 500 μ L, 메탄올 250 μ L를 첨가한다.
- (나) 시험관 마개를 닫고 끓는 물(100 $^{\circ}$ C)에 시료가 담긴 부분이 잠기도록 담가 15 분 반응시킨 후 상온에서 식힌다.
- (다) 식힌 시료에 n-헥산 2 mL를 넣고 마개를 닫은 후 2분간 잘 흔들어 준 후 3,000 rpm에서 4분간 원심분리한다.
- (라) 위쪽의 헥산층을 피펫으로 취하여 GC용 바이알에 옮겨 검액으로 한다.

(6) 가스크로마토그래프 분석 조건

- (가) 컬럼: DB-WAX 30 m × 0.25 mm, 0.25 μm 막 두께의 컬럼,
또는 이와 동등한 수준으로 분리가 가능한 컬럼
- (나) 온도조건: 오븐 70 °C(2min) → 10 °C/min → 130 °C(1min)
주입구 250 °C
검출기(FID) 250 °C
- (다) 컬럼 유속: 2 mL/min
- (라) 분할주입비율: 1/100
- (마) 검출기: 전자포획검출기

(7) 분석 결과 크로마토그램

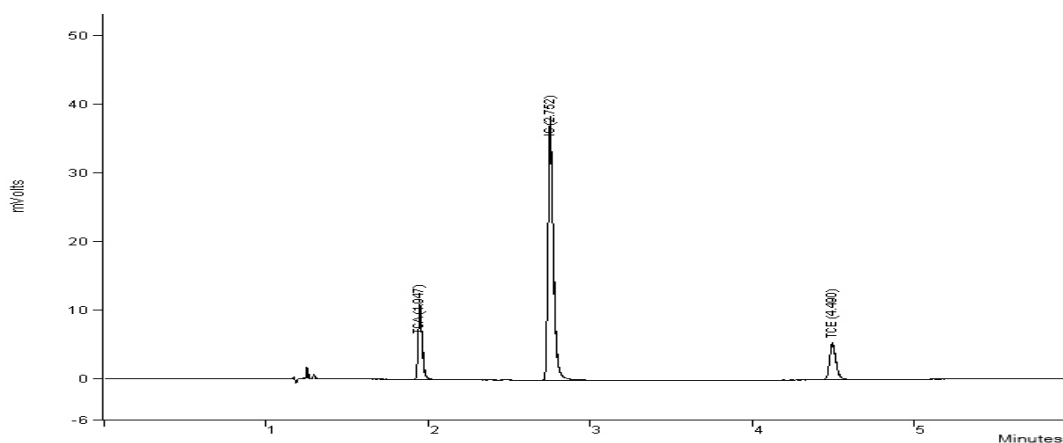


그림 1. 삼염화초산(TCA)과 삼염화에탄올(TCE)의 GC-ECD 크로마토그램
(5 mg/L의 표준시약을 첨가한 소변시료)

(8) 농도 계산

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

(9) 생물학적 노출평가 기준

소변 중 삼염화초산 5 mg/L

(10) 정밀도(예)

	농도(mg/L)	변이계수(%)*
1	2.5	3.7
2	5.0	1.0
3	10.0	1.4
4	20.0	1.4

* 같은 농도의 시료를 5개 분석한 결과로부터 구함

(11) 정확도(예)

	농도(mg/L)	회수율(%)*
1	2.5	98
2	5.0	105
3	10.0	102
4	20.0	95

* 같은 농도의 시료를 5개 분석한 결과로부터 구함

(12) 검출한계

(가) 검출한계

예) 소변 중 삼염화초산 0.6 mg/L

(나) 산출방법

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

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

Y_{ei} : 회귀식에 의해 구한 각 시료량에 대한 반응값

Y_i : 각 시료량에 대한 반응값

N : 표준용액 시료 수

b : 회귀방정식의 x계수