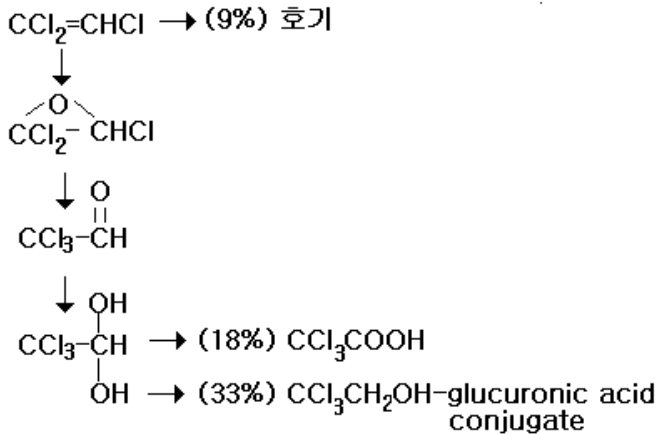


소변중 삼염화초산 및 총삼염화물 분석

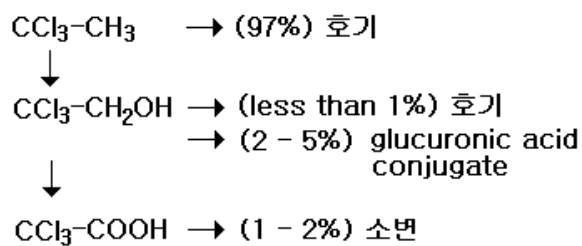
산업안전보건연구원 직업병연구센터 이미영

표 1. 염화탄화수소 화합물의 물리화학적 성질과 그 건강장해

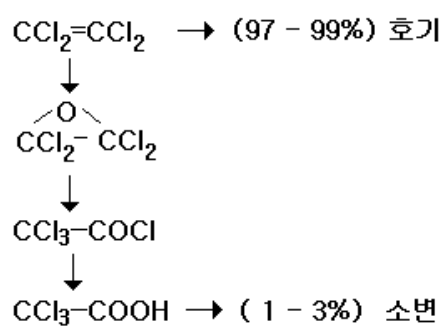
화학적 분류	분류 번호	유기용제명	증기압 (20°C)	주요건강장해						적정배치시 고려할 질병/소인	비고
				피부 점막 자극	중추 신경	간 독성	신 독성	조혈기 독성	기타독성		
염 화 탄 화 수 소	포 화 지 방 족	유기 화합물 -19	Dichloromethane	348.9	○	◎	△			심장독성(체 내에서 Co 로 대사)	빈혈, 심혈관 질환, 흡연력 에 유의 마취작용 강하다. 염소수가 많을수록 간 및 신장독성이 강해진다. (1,1,1-Trichloroeth ane은 예외) *BEI: 삼염화초산, 총삼염화에탄올
		유기 화합물 -21	1,2-Dichloroethane	62	◎	◎	△	△			
		유기 화합물 -91	Chloroform	159.6	△	◎	◎	◎			
		유기 화합물 -46	Carbon tetrachloride	89.6	△	◎	◎	◎			
		유기 화합물 -	1,1,1-Trichloroethane*	101	△	○	△	△			
		유기 화합물 -94	1,1,2-Trichloroethane	25	△	○	◎	△			
		유기 화합물 -86	1,1,2,2-Tetrachloroethane	4.9	○	◎	◎	○			
		유기 화합물 -94	1,2,3-Trichloropropane	3.0	○	○	○	○			
		유기 화합물 -22	Dichlorofluoromethane	1,360	○	◎		△		호흡기자극 및 폐부종	
		유기 화합물 -34	Methyl chloride	<1		◎	○	○	△	심근손상	
	불 포 화 지 방 족	유기 화합물 -21	1,2-Dichloroethylene	180	△	○	△	△			알콜중독 TCE:부정맥, 말초신경이상
		유기 화합물 -93	Trichloroethylene	57.8	△	◎	△	△		말초신경염	
		유기 화합물 -95	Tetrachloroethylene	4.9	○	◎	△	△			
	방 향 족	유기 화합물 -84	Chlorobenzene	9	△	○	△	△			
		유기 화합물 -20	o-Dichlorobenzene	1	◎	○	△	△			



Metabolic pathway of trichloroethylene



Metabolic pathway of 1,1,1-trichloroethane (methyl chloroform)



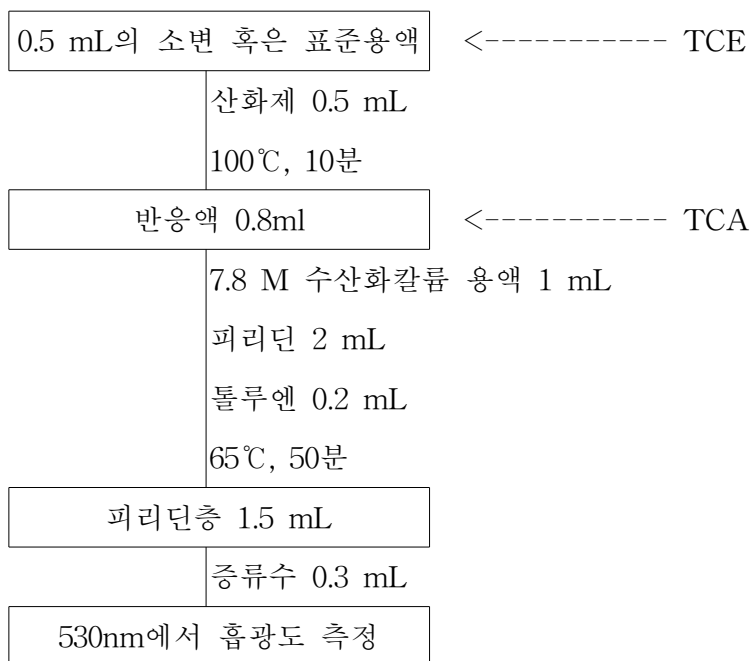
Metabolic pathway of tetrachloroethylene

표 2. 유기화합물 필수 검사항목의 생물학적 노출지표

구 분	번호*	유해 물질명	시료채취		지표물질명	권장 분석법	검사값 노출기준	표시단위	비고
			종류	시기					
필 수	81	크실렌	소변	당일	메틸마노산	HPLC,GC	1.5	g/g crea.	
	12	NN-디메틸아세트아미드	소변	당일	N-메틸아세트아미드	GC	30	mg/g crea	피부
	95	퍼클로로에틸렌	소변	주말	삼염화초산	GC	5	mg/L	
	88	톨루엔	소변	당일	마노산	HPLC,GC	25	g/g crea.	피부
	48	스티렌	소변	당일	만델릭산	HPLC,GC	800	mg/g crea.	피부
			소변	당일	페닐글리옥실산	HPLC,GC	240	mg/g crea.	피부
	35	1,1,1-트리클로로에탄	소변	주말	삼염화초산	GC	10	mg/L	
			소변	주말	총삼염화에탄올	GC	30	mg/L	
	93	트리클로로에틸렌	소변	주말	총삼염화물	GC, UV	300	mg/g crea.	
			소변	주말	삼염화초산	GC	100	mg/g crea.	
	13	디메틸포름아미드	소변	당일	N-메틸포름아미드	GC	15	mg/L	피부
		일산화탄소	혈액	당일	카복시헤모글로빈	UV	5	%	
			호기	당일	일산화탄소	UV	40	ppm	

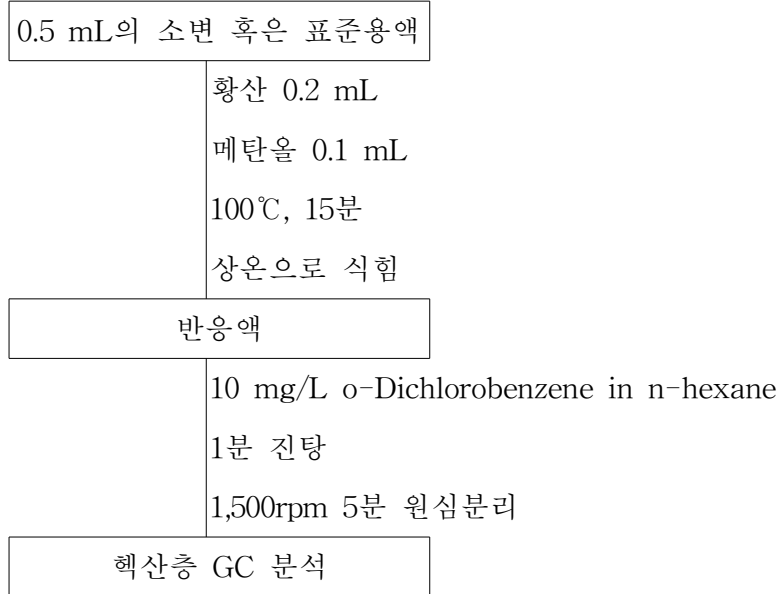
유기용제 대사산물의 규명과 분석에 관한 연구(I) - TCE(삼염화에틸렌) 대사
 산물의 분석을 위한 GC(가스크로마토그래피)와 UV(자외가시부분광광도계)법
 응용 -
 (2001년 산업안전보건연구원 연구보고서. 이미영)

* UV법



* GC/ECD법

검출 시간 : 삼염화초산 4.8분, 내부표준물질 6.8분, 삼염화에탄올 9.6분
(정확도 : 독일국제정도관리 시료 분석 결과의 기준값과 비교)



분석 조건

- 1) 장비 : GC-ECD(전자포획검출기, Ni^{63} ion source)
- 2) 칼럼 : HP-INNOWAX (30 m x 320 μm x 0.15 μm film thickness)
- 3) 온도 : 주입부 250℃
검출기 250℃
오븐 100℃(5분) - (20℃/분) - 180℃(6분)
- 4) Split ratio 50:1
- 5) 전체 유속 100mL/min
- 6) 이동상 : 초고순도 질소

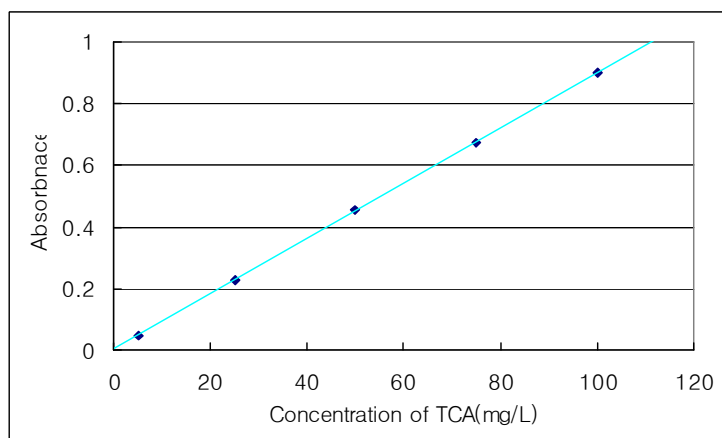


Fig. 2. Calibration curve of TCA by UV method ($R : 0.99998$, slope : 8.9×10^{-3} , intercept : 4.8×10^{-3})

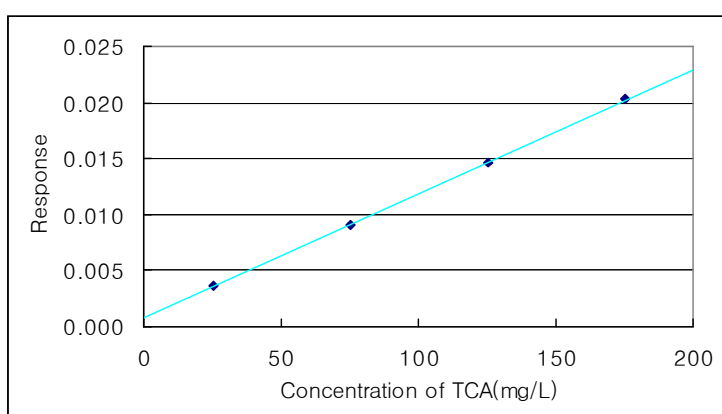


Fig. 3. Calibration curve of TCA by GC-ECD method ($R : 0.99995$, slope : 1.1×10^{-4} , intercept : 8.1×10^{-4})

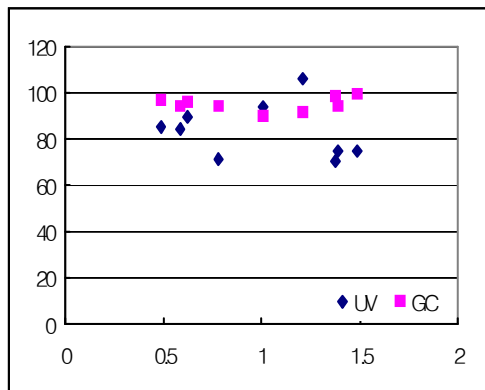


Fig. 4. Recovery of 10 mg/L of TCA in urine with different creatinine value

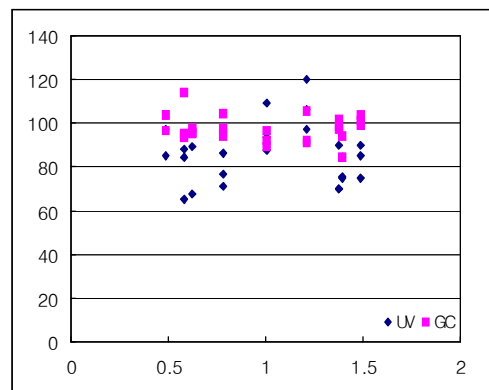


Fig. 5. Recovery of 5 - 100 mg/L of TCA in urine with different creatinine value

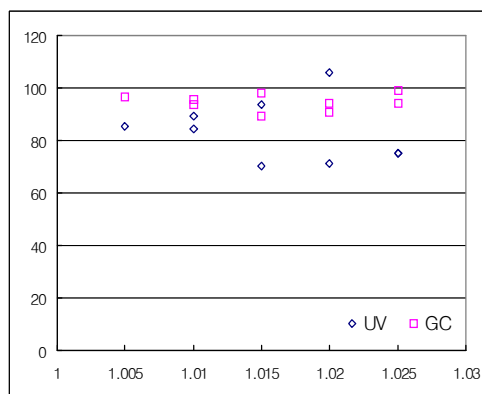


Fig. 6. Recovery of 10 mg/L of TCA in urine with different density value

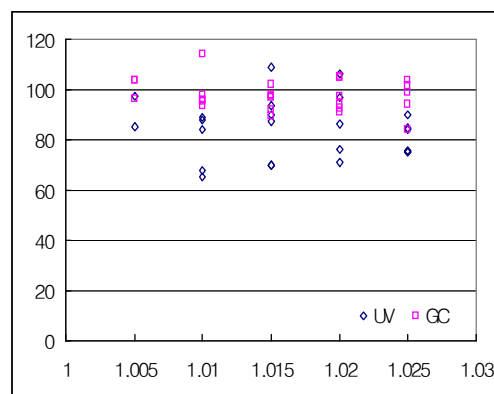


Fig. 7. Recovery of 5 - 100 mg/L of TCA in urine with different density value

메틸 클로로 포름(1,1,1-트리클로로에탄)

1. 동의어 : 알파-트리클로로에탄(α -trichloroethane),
TCA, 1,1,1-트리클로로에탄(1,1,1-Trichloroethane)

2. 물리·화학적 성질

• C A S No	71-55-6	• 분자식	CH ₃ CCl ₃
• 모양 및 냄새 : 연한 클로로포름 비슷한 냄새가 나는 무색의 불연성 액체(냄새 역치 : 120 ppm)			
• 분자량	133.42 (1 ppm = 5.46 mg/m ³)	• 비 중	1.3376 (20℃)
• 녹는점	-32.5℃	• 끓는점	74.1℃
• 증기밀도	4.55	• 증기압	127 mmHg (25℃)
• 인화점		• 폭발한계	공기 중 7%~16% (vol %)
• 용해도	물에 약간 녹는다(0.07 g/100 ml, 20℃). 이세톤, 에테르 벤젠에는 잘 녹는다.		
• 기 타	강산, 강염기류, 그리고 화학적 활성 금속과 접촉하면 불이 나고 폭발한다.		

3. 발생원 및 용도

대부분이 접착제, 금속 탈지제 등의 용제로 사용되고 일부만이 vinylidene chloride 제조 화학공정의 중간물질로 사용된다. 현재 전 세계적으로 1년에 10억 파운드 가량이 소비되고 있으나 성층권의 오존층을 파괴시킬 위험이 있기 때문에 앞으로 사용이 감소할 것으로 예상된다.

4. 주로 노출되는 공정

접착제 사용 공정; 금속 탈지 공정; vinylidene chloride 제조 공정

5. 흡수 및 대사

주로 호흡기를 통하여 흡수되는데, 피부를 통해서도 중등도로 흡수가 일어난다. 흡수된 1,1,1-트리클로로에탄은 체내에서 거의 대사가 이루어지지 않고 대

부분이 호기를 통해서 배출되며 소변으로 배설되는 것은 1% 미만인 것으로 알려져 있다.

6. 전반적인 독성

시험관 실험에서 약양성의 변이원성을 나타내나 변이원성이나 생식독성의 위험은 매우 적은 것으로 평가되고 있다. 동물실험을 통해 고농도에 노출되는 경우에 간손상을 초래할 수 있다는 것은 확인되었으나 신장 손상은 확인되지 않았다. 발암성에 대하여는 IARC는 Group 3(발암성 여부가 확인되지 않은 물질)으로 분류하고 있다.

7. 건강장해

염소로 치환된 할로젠화 용제(chlorinated solvent) 중에서는 가장 독성이 적은 물질에 속하지만, 휘발성이 높기 때문에 산업장에서 폐쇄된 작업공간에서의 노출에 따른 사고가 많이 보고된 바 있다. 이러한 사례를 통하여 다음과 같은 건강장해가 알려져 있다.

- (1) 중추신경계 : 일차적인 독성은 중추신경계 억제작용이다.
- (2) 심혈관계 : 고농도로 노출되는 경우에는 심근을 감각시켜 epinephrine에 대한 감수성을 증가시킨다.
- (3) 기타 : 말초신경염, 신경전달속도의 감소 등 말초신경 병변을 일으킬 수 있다는 보고도 있다.
- (4) 발암성 : IARC에서는 3(Unclassifiable as to Carcinogenicity in Humans), EPA에서는 D(Not Classifiable as to Human Carcinogenicity), ACGIH에서는 A4(Not Classifiable as a Human Carcinogen)으로 분류하고 있다.

8. 노출기준

(1) 기중 노출기준

한국(노동부, 2002) TWA : 350 ppm(1,900 mg/m³), STEL : 450 ppm(2,450 mg/m³)

미국(TLV; ACGIH, 1999) : TWA : 350 ppm(1,910 mg/m³)

STEL : 450 ppm(2,450 mg/m³)

기준 설정의 근거: 마취작용, 중추신경계 억제 작용, 간독성, 신 독성,
심혈관계 독성, 피부염이 나타나지 않는 수준에서 설정

미국(PEL; OSHA, 1999) TWA : 350 ppm
 미국(REL; NIOSH, 1999) Ceiling(15분) : 350 ppm, IDLH : 700 ppm
 독일(DFG, 1999) MAK : 200 ppm STEL(30분, 2회/교대) : 1,000 ppm
 PLC : II 2
 일본(1999) 관리농도 : 200 ppm
 스웨덴(1999) TWA : 50 ppm, STEL : 90 ppm
 호주(1999) TWA : 125 ppm
 프랑스(1999) TWA : 300 ppm, STEL : 450 ppm
 러시아(1999) TWA : 200 ppm, STEL : 20 mg/m³

(2) 생물학적 모니터링

미국(BEI; ACGIH, 1999)

근무주(workweek) 작업종료후 채취한 소변의 총 trichloroethanol : 30mg/ℓ
 근무주(workweek) 작업종료후 채취한 혈중 총 trichloroethanol : 1mg/ℓ
 근무주(workweek) 마지막 날 채취한 소변의 trichloroacetic acid : 10mg/ℓ
 근무주 마지막 교대 직전에 채취한 호기 중 methyl chloroform : 40 ppm

독일(BAT; 1999)

근무교대 직전에 채취한 호기에서의 methyl chloroform : 20 ppm
 주간작업종료 후 혈중 1,1,1- 트리클로로에탄 : 550ug/l
 다음 작업시작시 종말 호기중의 메틸클로로포름 : 20ml/m³

9. 참고문헌

노동부. 특수건강진단방법 및 건강관리기준, 노동부고시 제94-38호, 1994

정규철. *Methyl chloroform*(메틸클로로포름), 산업중독편람. 서울 : 신광출판사, 1995, pp591-593

American Conference of Governmental Industrial Hygienists(ACGIH). *Methyl chloroform*, Documentation of the Threshold Limit Values and Biological Exposure Indices, 6th ed. Cincinnati : 1996 pp958-963

Clayton GD, Clayton FE. Patty's Industrial Hygiene and Toxicology, 4th ed. New York : John Wiley & Sons, Inc., 1994

NIOSH. Pocket Guide to Chemical Hazards. *Methyl chloroform*, June 1997, pp202-203

트리클로로에틸렌 (Trichloroethylene)

1. 동의어 : TCE, 삼염화아세틸렌(acetylene trichloride),
삼염화에틸렌(ethylene trichloride), trichloroethene,
1,1,2-trichloroethylene, trichloran, trichloren,
1,1-dichloro-2-chloroethylene

2. 물리·화학적 성질

• C A S No	79-01-6	• 분자식	CCl ₂ =CHCl
• 모양 및 냄새	무색의 불연성 액체로서 클로로포름과 비슷한 달콤한 냄새가 난다.		
• 분자량	131.4 (1 ppm = 5.37 mg/m ³)	• 비 중	1.46 (25℃)
• 녹는 점	-84.8℃	• 끓는 점	87.0℃
• 증기 밀 도	4.53	• 증기압	58 mmHg (20℃)
• 인화점	32℃(밀폐상태)	• 폭발한 계	공기 중 12.5%~90%(vol %)
• 용해도	물에는 안 녹는다. 지방에는 잘 녹는다.		
• 기 타	산소, 열, 자외선에 의해 분해되어 염화수소, 포스젠이 발생된다.		

3. 발생원 및 용도

금속의 탈지 용제; 페인트의 신나 등 다양한 용도의 용제; 식품가공업의 추출제; 화학생산품의 중간산물

4. 주로 노출되는 공정

드라이크리닝; 윤활유, 금속 탈지 및 세척작업(degreasing); 추출 공정; 살충제, 접착제, 왁스, 수지, 타르, 페인트, 고무, 니스, 클로르아세트산 제조의 화학적 중간 공정; 도장 작업; 섬유공업

5. 흡수 및 대사

호흡기를 통한 흡수가 주된 경로이며 피부 흡수는 일반적인 작업조건에서는

무시할 정도이다. 경구노출은 사고를 제외하고는 매우 드물게 일어난다. 흡수된 트리클로로에틸렌(TCE)은 삼염화초산(trichloroacetate)과 삼염화에탄올(trichloroethanol)로 대사되어 소변으로 배설되며 이 과정은 저 농도 노출에서는 대사율이 농도에 비례하는 first order를 따르고 고농도 노출에서는 대사율이 농도와 무관한 zero order를 따른다. 대사과정에는 cytochrome P450이 관여하는데, TCE가 삼염화초산으로 대사되기 위해서는 ADH가 필요하기 때문에 TCE에 노출되면 알코올에 대한 내성(intolerance)이 생기며 이러한 기전이 탈지작업자의 홍조(degreaser's flush)와 관련이 있는 것으로 생각하고 있다.

6. 전반적인 독성

공업용 TCE가 생쥐(mouse)에서 간암을 일으킨다는 보고가 있으나 쥐(rat)에서는 확인되지 않았다. 동물실험에서는 TCE 노출이 사구체 및 세뇨관의 기능 장애를 초래한다는 결과가 보고된 바 있으며, 동물실험에 의하면 심근의 감각 효과는 대사산물의 효과가 아니라 TCE 자체의 영향이라고 알려져 있다.

7. 건강장해

TCE의 가장 두드러진 독성은 중추신경계 억제 작용이며 이외에도 시력장애, 정신적 혼미(mental confusion), 피로, 오심, 구토 등의 증상이 보고된 바 있다.

(1) 중추신경계 : 평균적으로 200~300 ppm에 노출된 근로자들에게서 시력장애, 명정(酩酊, feeling of inebriation)이 나타나고 장기간 노출된 경우에는 청력의 감소를 초래할 수도 있다. 100~200 ppm에 노출된 근로자에서는 피로, 현기증, 두통, 기억력 저하, 집중력 장애 등의 증상이 보고된 바 있다.

(2) 심혈관계 : 고농도로 노출되는 경우에 부정맥과 심장마비로 인해 사망할 수 있는데, 그 기전은 정확히 알려져 있지 않으나 심장 근육이 epinephrine에 대한 감수성이 증가하였기 때문인 것으로 생각하고 있다. 일부에서는 TCE에 노출된 근로자에서 고혈압, 심비대, 부정맥이 발생한다는 보고도 있다. 100 ppm 정도의 농도에 1년에서 5년 정도 노출된 근로자를 대상으로 심전도를 조사한 결과 특별한 이상 소견이 없었다는 보고도 있으나, TCE 취급 근로자 104명 중 77명에서 심전도 상에 이상소견을 나타냈다는 보고도 있다.

(3) 간 : 고농도의 TCE에 노출된 근로자에서 간조직의 괴사가 초래되었다는 보고들이 있으며 드라이클리닝 용액으로 사용하는 경우에는 급성 간 독성을 초래한다는 보고가 있다. TCE를 마취제로 사용하여 수술한 환자들을 조사한 연구

에서는 대상자의 5%만의 ALT 수치가 상승하였고 나머지는 정상이었다.

(4) 신 : TCE이 신장에 영향에 미칠 가능성이 제기되지만 역학적 증거는 아직 많지 않은 실정이다. 트라이클리닝 용액으로 사용하는 경우에 TCE을 흡입한 후에 급성신부전이 온다는 사례보고가 있다.

(5) 호흡기계 : TCE에 노출된 근로자 중에 호흡곤란과 폐부종이 발생한 예가 보고된 바 있는데, 이는 TCE의 분해 산물인 포스겐과 dichloroacetyl chloride에 의한 것으로 추정되고 있다.

(6) 생식독성 및 발암성 : 동물실험에서는 간암(hepatocellular carcinoma)과 신장암(renal cell carcinoma)의 발생을 증가시킨다는 보고가 있으나 TCE에 노출된 근로자를 대상으로 한 역학적 연구에서는 전체적인 사망률이나 암 사망률이 증가하지는 않는 것으로 나타났다. TCE에 노출된 여성 근로자에서 생식독성이 있는 증거는 없으나 여성에서 월경불순 그리고 남성에서는 성욕(libido)이 감소한다는 보고가 있다.

(7) 기타 : 100 ppm 정도의 농도에 장기간 노출될 때 근육통, 위장관 장애 등을 초래할 수도 있으며, 반복적으로 TCE에 노출되는 근로자가 TCE 노출 전후에 알코올을 섭취할 때는 얼굴과 목에 일시적으로 홍조를 띠게 되는 탈지작업자의 홍조(degreaser's flush)가 나타날 수 있다. 반복적으로 피부에 노출되는 경우에는 탈지 작용에 의해 피부가 트고, 홍반 등의 피부 자극 증상이 나타날 수 있으며 직접 눈에 닿는 경우에는 각막상피(corneal epithelium)에 손상을 초래하지만 수일 내로 회복이 된다.

(8) 발암성 : IARC에서는 2A(Probably Carcinogenic to Humans), ACGIH에서는 A5(Not Suspected as a Human Carcinogen), MAK에서는 1, NIOSH에서는 X(Carcinogen defined with no further categorization)으로 분류하고 있다.

8. 노출기준

(1) 기준 노출기준

한국(노동부, 2002) TWA : 50 ppm(270 mg/m³), STEL : 200 ppm(1,080 mg/m³)

미국(TLV; ACGIH, 1999) TWA : 50 ppm(269 mg/m³)

STEL : 100 ppm(537 mg/m³)

기준 설정의 근거: 중추신경계 억제 증상, 두통, 간 독성이 나타나지 않는 수준에서 설정

미국(PEL; OSHA, 1999)	TWA : 100 ppm	CEIL : 200 ppm
미국(REL; NIOSH, 1999)	TWA : 25 ppm,(10-hr TWA)	IDLH : 1,000 ppm
독일(DFG, 1999)	MAK : 50 ppm	STEL(30분, 2회/교대) : 250 ppm
일본(1999)	관리농도 : 50 ppm	
스웨덴(1999)	TWA : 10 ppm	STEL : 25 ppm
호주(1999)	TWA : 50 ppm	STEL : 200 ppm
프랑스(1999)	TWA : 75 ppm	STEL : 200 ppm
러시아(1999)	TWA : 50 ppm	STEL : 10 mg/m ³

(2) 생물학적 모니터링

미국(BEI; ACGIH, 1999)

- 근무주(workweek) 마지막 날 채취한 소변의 trichloroacetic acid : 100mg/g creatinine
- 근무주 마지막 날 작업교대 후 채취한 소변의 trichloroacetic acid와 trichloroethanol : 300mg/g creatinine
- 근무주 마지막 날 작업교대 후 채취한 혈중 free trichloroethanol : 4mg/ℓ
- 근무주 마지막 날 작업교대 후 채취한 혈중 TCE(1993) : 아직 기준치 설정되어 있지 않음.
- 근무주 마지막 날 작업교대 후 채취한 호기 중 TCE(1993) : 아직 기준치 설정되어 있지 않음.

독일(BAT; 1999)

- 장기간 또는 수회 교대근무 직후 채취한 소변의 trichloroacetic acid : 100mg/ℓ
- 장기간 또는 수회 교대근무 직후 채취한 혈중 free trichloroethanol : 5mg/ℓ

WHO : 공기 중 TCE농도 270 mg/m³ (50 ppm) 540 mg/m³ (100 ppm)

요중 삼염화에탄올 125-200mg/g 크레아티닌 250-400mg/g 크레아티닌

요중 삼염화초산 75-125mg/g 크레아티닌 150-250mg/g 크레아티닌

요중 총 TCE대사산물 200-300mg/g 크레아티닌 400-600mg/g 크레아티닌

9. 참고문헌

노동부. 특수건강진단방법 및 건강관리기준, 노동부고시 제94-38호, 1994

정규철. 산업중독편람. 서울 : 신광출판사, 1995, pp887-890

American Conference of Governmental Industrial Hygienists(ACGIH). Documentation of the Threshold Limit Values and Biological Exposure Indices, 6th ed. Cincinnati : 1996 Supplement TCE 1-6, pp Supplement TCE-BEI 1-14

ATSDR. Toxicological Profile for Trichloroethylene. 1997

NIOSH. Pocket Guide to Chemical Hazards. June 1997, pp316-317

퍼클로르에틸렌(테트라클로로에틸렌)

1. 동의어 : 사염화에틸렌(ethylene tetrachloride),
테트라클로로에텐(tetrachloroethene), 1,1,2,2-tetrachloroethylene,
ankilostin, didakene, perclene, perk, tetracap, tetropil, nema

2. 물리·화학적 성질

• C A S No	127-18-4	• 분자식	$\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2$
• 모양 및 냄새	: 맑은 무색의 불연성 액체, 클로로포름 또는 에테르와 비슷한 냄새 (냄새 역치 : 5-50 ppm)		
• 분자량	165.85 (1 ppm = 6.78 mg/m ³)	• 비 중	1.625 (20℃)
• 녹는 점	-22.4℃	• 끓는 점	121.2℃
• 증기 밀 도	5.83	• 증기압	19 mmHg (35℃)
• 인화점		• 폭발한 계	
• 용해도	물에 거의 안 녹는다(1.5g/100ml, 20℃). 대부분의 유기용제에는 잘 녹는다.		
• 기 타	: 강한 산화제, 바름 등 활성 경금속, 아연, 사산화질소 등과는 반응한다. 분해되면 염화수소, 포스겐, 일산화탄소 등이 발생된다.		

3. 발생원 및 용도

용제 및 세척제; 가축용 구충제; 열교환액; 곡물 훈증소독제; 불화탄소의 제조

4. 주로 노출되는 공정

드라이클리닝과 금속의 탈지 작업; 중간물질로 사용되는 화학공정

5. 흡수 및 대사

주로 호흡기를 통해 흡수되며, 피부를 통한 흡수도 부분적으로 일어날 수 있다. 흡입된 퍼클로르에틸렌의 대부분은 호기를 통해서 배출되고 이중 일부만이 간에서 대사되어 소변으로 배설된다. microsomal cytochrome P450 mixed function oxidase system에 의해 대사되고 동물실험에서는 낮은 농도에서는

first-order, 그리고 높은 농도에서는 zero-order로 대사가 이루어진다. 대부분의 대사산물은 삼염화초산(trichloroacetic acid)이고 oxalic acid, trichloroethanol, dichloroacetic acid로도 일부 대사가 이루어진다.

6. 전반적인 독성

쥐(rat)를 12,000 ppm 농도에 노출시키면 12~18분 내에 사망하고 470 ppm의 농도에 반복 노출시키면 간 및 신 장애를 초래한다. 쥐를 300 ppm 농도에 하루 7시간씩, 임신 6일에서 15일까지 노출시키면 체중이 약간 감소하고 태자의 흡수율이 약간 증가된다. 동물실험에서는 간암(hepatocellular carcinoma)과 백혈병(mononuclear cell leukemia), 신장암의 발생이 증가한다는 보고가 있으나 사람에서는 아직 발암성의 증거는 없다.

7. 건강장해

퍼클로르에틸렌은 중추신경계 억제 작용이 있고 간 손상을 일으키며 만성 노출시에는 말초신경계의 손상을 일으킨다.

(1) 중추신경계 : 고농도에서는 중추신경계 억제 작용이 있으나 마취제로 사용할 수 있을 정도는 아니다. 노출되면 오심, 구토, 두통, 현기증, 식욕감퇴 등의 증상이 나타날 수 있다.

(2) 심혈관계 : 고농도에서는 심근의 epinephrine에 대한 감작을 일으키는 것으로 보고되었다.

(3) 간 및 신장 : 중추신경계에 독성을 초래할 수 있는 농도에 노출된 후 수일 후에 간종대, 황달과 함께 AST, 소변의 urobilinogen 농도가 상승한다는 보고가 있으며, 세탁업에 종사하는 사람들을 대상으로 수행한 연구에서는 소변에 lysozyme과 β -glucuronidase가 증가하여 신 세뇨관의 손상을 시사하였다는 보고가 있다.

(4) 발암성 : 세탁업에 종사하는 사람들을 대상으로 한 역학 연구에서는 비뇨기계 암 발생의 증가가 관찰되기도 하였으나 또 다른 연구에서는 이를 확인할 수 없었다. 일부 연구에서는 lymphosarcoma, 백혈병(leukemia), 피부암의 발생이 증가하는 것이 보고되기도 하였다. 발암성에 대하여는 IARC(1995)에서는 Group 2A(probably carcinogenic to humans), ACGIH(1995)에서는 A3(animal carcinogen), NIOSH에서는 발암물질, 독일의 MAK에서는 Group B(justifiably suspected of having carcinogenic potential)로 구분하고 있다.

(5) 생식독성 : 몇몇 환자-대조군 연구에서 퍼클로르에틸렌 노출에 의해 자연 유산, 정자 이상, 임신 지연, 호르몬의 장애, 불임 등 생식 독성이 의심되는 소견이 보고되었으나 명확한 결론은 내지는 못하고 있다. 그러나 임신한 여성이 노출되는 것은 최소화할 필요가 있다.

(6) 기타 : 퍼클로르에틸렌 용액에 40분간 피부를 노출시킨 실험에서 5 내지 10분 후부터 심한 작열감(burning sensation)과 현저한 홍반(erythema)이 나타났으며 1~2시간 후에는 가라앉았다.

(7) 발암성 : IARC에서는 2A(Probably Carcinogenic to Humans), ACGIH에서는 A3(Animal Carcinogen), MAK에서는 3, NTP에서는 R, 그리고 NIOSH에서는 X(Carcinogen defined with no further categorization)로 분류하고 있다.

8. 노출기준

(1) 기중 노출기준

한국(노동부, 2002) TWA : 50 ppm(335 mg/m³) STEL : 200 ppm(1,340 mg/m³)

미국(TLV; ACGIH, 1999) TWA : 25 ppm(170 mg/m³)

STEL : 100 ppm(685 mg/m³)

기준 설정의 근거 : 자극증상 및 중추신경계 억제 증상이 나타나지 않는 수준에서 설정

미국(PEL; OSHA, 1999) TWA : 100 ppm Ceiling : 200 ppm

미국(REL; NIOSH, 1999) TWA : 발암물질이므로 노출은 가능한한 최소로

IDLH : 발암물질 [150 ppm]

독일(DFG, 1999) MAK : 50 ppm STEL(30분, 4회/교대) : 100 ppm

일본(1999) 관리농도 : 50 ppm

스웨덴(1999) TWA : 10 ppm STEL : 25 ppm

호주(1999) TWA : 50 ppm STEL : 150 ppm 발암성 : possible carcinogen

프랑스(1999) TWA : 50 ppm

러시아(1999) TWA : 50 ppm STEL : 100 ppm

영국(2003) TWA : 50 ppm STEL : 100 ppm

(2) 생물학적 모니터링

미국(BEI; ACGIH, 1999)

주간작업종료 후 채취한 소변의 삼염화초산(trichloroacetic acid) : 3.5mg/ℓ

주간작업종료 후 채취한 혈중 퍼클로르에틸렌 : 0.5 mg/ℓ

주간작업종료 후 채취한 종말 호기 중의 퍼클로르에틸렌 : 5 ppm

독일(BAT, 1999)

주간작업종료 후 채취한 혈중 퍼클로르에틸렌 : 1 mg/ℓ

주간작업종료 후 채취한 종말 호기 중의 퍼클로르에틸렌 : 9.5 ppm

9. 참고문헌

노동부. 특수건강진단방법 및 건강관리기준, 노동부고시 제94-38호, 1994

정규철. 산업중독편람. 서울 : 신광출판사, 1995, pp844-847

American Conference of Governmental Industrial Hygienists(ACGIH). *Perchloroethylene*, Documentation of the Threshold Limit Values and Biological Exposure Indices, 6th ed. Cincinnati : 1996 Supplement-perchloro-ethylene 1-6

ATSDR. Toxicological Profile for Tetrachloroethylene. 1997

NIOSH. Pocket Guide to Chemical Hazards. June 1997, pp300-301

트리클로로아세트산 (삼염화 초산)

1. 동의어 : TCAA, Trichloroethannoic acid

2. 물리·화학적 성질

• C A S No	76-03-9	• 분자식	C ₂ HCl ₃ O ₂
• 모양 및 냄새	: 조해성 결정체이며 비교적 강한 산이다. 특유한 냄새가 난다.		
• 분자량	163.40	• 비 중	1.6298
• 녹는점	57.5℃	• 끓는 점	196-197℃
• 증기 밀 도	5.6	• 증기압	1.3mmHg at 51℃
• 인화점	-	• 폭발한 계	-
• 용해도	물에는 거의 녹지 않으나 알코올과 에탄올에는 녹는다.		
• 기 타	: 가연성 물질과 접촉하면 발화되거나 폭발할 수 있음		

3. 발생원 및 용도

의약품으로 알부민 검출시약, 제초제 제조 시 및 부패물질이 함유된 물의 염소소독시의 부산물로 발생

4. 주로 노출되는 공정

발생원 및 용도 참조

5. 흡수 및 대사

트리클로로아세트산은 피부로는 잘 흡수되지 않으며, 동물실험에서 경구로 섭취시킨 경우 50% 이상이 소변으로 배출되는 결과를 보였다. 트리클로로아세트산은 간에서 cytochrome P-450 효소계에 의해 대사되는 것으로 알려져 있다.

6. 전반적인 독성

트리클로로아세트산은 피부 및 눈을 부식시키며 화상을 유발시킨다. 만성

노출시에 사람에서의 발암성은 확인되지 않았으나 일부 동물실험에서 발암성이 확인되기도 하였다.

7. 건강장해

트리클로로아세트산은 피부 및 눈을 부식시킨다. 트리클로로아세트산의 일반적 독작용은 잘 알려져 있지 않지만, 산성이 강하기 때문에 피부 및 눈에 경도 내지 중등도의 화상을 입힌다.

마우스에 500mg/kg을 복강 내로 투여하면 치명적인 것으로 보고되었다.

최근에는 염소소독을 한 음료를 마심으로써 저농도의 트리클로로아세트산에 만성 노출되는 것에 관심이 쏠리고 있다. 유기물질을 함유하는 음료를 염소소독할 때 트리클로로아세트산을 포함하여 염소화 산류가 형성된다. 상수에서 30-160 μ g/L정도의 저농도 트리클로로아세트산이 검출된다.

랫트에 임신 6일부터 15일 까지 트리클로로아세트산을 하루 330, 800, 1,200mg/kg 또는 1,800mg/kg씩 튜브를 통해 위내에 투여하여 태자의 기형 발생을 관찰한 연구에서 연부조직의 기형과 뼈의 기형이 관찰되었다. 330mg/kg 이상의 농도에 노출할 때에는 발생기 태자에게 독성이 있을 뿐 아니라 어미에게도 독작용이 나타난다. 어미의 비장과 신장의 무게가 투여량이 많을수록 증가하였다.

발암성에 대한 실험에서 마우스에게 트리클로로아세트산을 경구로 섭취시킨 후 간세포암의 발생율이 증가한 연구가 보고 되었다. ACGIH는 트리클로로아세트산을 group A3(동물에서는 발암성이 확인 되었으나 사람에서는 확인되지 않은 물질)로 분류하였고 IARC은 group 3(사람에서의 발암성 여부를 분류할 수 없음)으로 분류 하였다.

8. 노출기준

(1) 기중 노출기준

한국(노동부, 2002)

TWA : 1 ppm (7 mg/m³)

미국(TLV; ACGIH, 2001)

TWA : 1 ppm (6.7 mg/m³)

기준 설정의 근거 : 상기도, 눈의 자극증상을 막을 정도로 정하였으며, 신장독성의 가능성을 최소화할 정도로 정하였다.

미국(PEL; OSHA, 1988)

미국(REL; NIOSH, 1997) TWA(10시간): 1 ppm (7 mg/m³)

(2) 생물학적 모니터링 : 자료 없음

9. 참고문헌

정규철. 산업중독편람. 서울 : 신광출판사, 1995, pp 885

American Conference of Governmental Industrial Hygienists(ACGIH).
Documentation of the Threshold Limit Values and Biological Exposure
Indices, 7th ed. Cincinnati : 2001

NIOSH. Pocket Guide to Chemical Hazards. June, 1977

Toxicologic data network(TOXNET), U.S. National Library of Medicine,
National Institutes of Health, Available : <http://toxnet.nlm.nih.gov>

트리클로로에틸렌의 생체지표물질 분석지침

1. 목적

이 지침은 산업안전보건법(이하 “법”이라 한다) 제43조 및 동법시행규칙(이하 “시행규칙”이라 한다) 제100조, 노동부 고시 제97-63호 (근로자 건강진단 실시기준)에 의하여, 트리클로로에틸렌에 노출된 근로자의 생물학적 모니터링과 관련된 생체지표물질의 실험실적 분석방법을 제시함을 목적으로 한다.

2. 적용범위

이 기준은 법, 시행규칙, 관련 고시에 의하여 실시하는 근로자 건강진단중 트리클로로에틸렌에 노출된 근로자의 생물학적 모니터링 실시를 위한 실험실적 분석지침에 적용한다.

3. 분석법의 선정

이 기준에서 제시하는 분석법은 기존의 문헌등에서 제시하는 방법 중, 우리나라의 실험실에서 적용이 가능하고, 경제적이며, 신뢰성있는 데이터를 생산할 수 있는 방법을 말한다.

4. 용어의 정의

(1) 이 기준에서 사용하는 용어의 정의는 다음과 같다.

(가) “생물학적 모니터링”이라 함은 혈액, 소변등 생체시료로부터 유해물질 자체 또는 유해물질의 대사산물, 또는 생화학적 변화산물 등을 분석하여, 유해물질 노출에 의한 체내 흡수정도 또는 건강영향 가능성 등을 평가하는 것을 말한다.

(나) “생체지표물질”이라 함은 생물학적 모니터링을 실시함에 있어 생체

흡수정도를 반영하는 물질로서 유해물질 자체나 그 대사산물, 생화학적 변화물 등을 말한다.

(다) “정밀도(PRECISION)”라 함은 일정한 물질에 대해 반복측정·분석을 했을 때 나타나는 자료분석치의 변동크기가 얼마나 작은가를 말하는 것으로서 동일 조건에서 측정했을 때 일어나는 우연오차(RANDOM ERROR)에 의한 산재(DISPERSION)의 정도로서, 측정값의 상대표준편차로 표시된다.

(라) “정확도(ACCURACY)”라 함은 분석치가 참값에 얼마나 접근하였는가 하는 수치상의 표현으로서 인증표준물질(CERTIFIED REFERENCE MATERIAL)이 있는 경우는 기준값과의 상대오차로 표시되며, 인증표준물질이 없는 경우는 실험실적인 첨가에 의한 값으로부터의 평균회수율로 표시한다.

(마) “검출한계(LIMIT OF DETECTION : LOD)”라 함은 공시료 신호값(BLANK SIGNAL, BACKGROUND SIGNAL)과 통계적으로 유의하게 다른 신호값(SIGNAL)을 나타낼 수 있는 최소의 농도를 말하며 이 지침에서는 공시료 신호값과의 차이가 공시료 신호값 표준편차의 3배인 경우로 한다.

(2) 기타 이 지침에서 사용하는 용어의 정의는 이 지침에서 특별한 규정이 있는 것을 제외하고는 산업안전보건법, 동법 시행령, 동법 시행규칙, 산업보건기준에 관한 규칙 및 관련 고시에서 정하는 바에 따른다.

5. 분석장비 개요

5.1 가스크로마토그래피/전자포획검출기(GAS CHROMATOGRAPHY/ELECTRON CAPTURE DETECTOR, GC/ECD)

(1) 크로마토그래피란 시료성분중 존재하는 여러 물질들이 서로 다른 친화력으로 고정상과 상호작용하면서 칼럼에 머무르는 시간의 차이에 의하

여 순차적으로 분리시키는 장치이다.

- (2) 시료성분을 고정상이 충전된 칼럼으로 밀어 넣어주는 역할을 하는 이동상으로 기체를 사용하는 경우, 가스크로마토그래피라고 한다.
- (3) 분리되어 나오는 성분의 양은 검출기에서 표준시료에 대한 상대적인 값으로부터 산출한다.
- (4) 전자포획검출기는 가스크로마토그래피의 검출기의 일종으로 할로젠 화합물 등 전자친화력이 있는 화합물에 대하여 극히 예민한 감도로 검출할 수 있다.

5.2 헤드스페이스-가스크로마토그래피(HEADSPACE-GAS CHROMATOGRAPHY)

- (1) 혈액과 같이 조성이 복잡한 물질 중 존재하는 휘발성물질을 검출할 때 이용한다.
- (2) 밀폐된 공간에서 증기가 액체상과 상평형을 이루는 것을 이용하여 일정량의 헤드스페이스 공기를 분석하는데, 이 때 헤드스페이스 용기 및 시료주입 튜브를 일정 온도로 유지시켜, 주입전 시료중 분석성분이 액체상과 기체상에 상평형 상태로 존재하도록 한다.
- (3) 시료중 미량으로 존재하는 휘발성 성분을 정량할 때 기존의 GC법으로 적용이 어려운 경우 사용한다.
- (4) 일반적인 추출법에 비하여 전처리과정이 단순하고 시료의 손실이 적다.

5.3 자외-가시부 분광광도계(UV-VISIBLE SPECTROPHOTOMETER : UV)

시료성분이 자외-가시부 영역의 특정 파장의 빛을 흡수하는 정도의 차이를

표준시료에 대한 상대적인 값으로 산출한다.

6. 분석방법

6.1 혈중 삼염화에탄올 (헤드스페이스-가스크로마토그래피법)

6.1.1 분석 원리

- (1) 트리클로로에틸렌의 선택적인 노출지표인 혈중 삼염화에탄올은 헤드스페이스 가스크로마토그래피법을 이용해 분석한다.
- (2) 밀폐된 바이알에 시료를 넣고 적당 온도로 가온하여 액체상과 기체상(헤드스페이스)에 존재하는 트리클로로에틸렌의 상평형(PHASE EQUILIBRIUM)을 유지시킨 후 헤드스페이스 기체 일정량(보통 1ml)을 가스크로마토그래피에 주입한다.

6.1.2 시료의 채취

- (1) 원칙적으로 주말 작업 종료 직후 채취하여야 하나 현장의 여건이 어려운 경우 연속 3, 4일 작업 종료 직후의 시료를 채취한다.
- (2) 주말 또는 1~2일 휴식 후 주초 작업개시 전 시료를 채취하여 비교한다.

6.1.3 기구 및 시약

- (1) 용량플라스크 1ℓ 1개, 100ml 3개, 10ml 5개
- (2) 자동피펫 10-100 μ l, 250-1000 μ l
- (3) 헤드스페이스 GC 바이알
- (4) 삼염화에탄올($d_{20}^{20} = 1.55$)
- (5) 1,2-이브롬화메탄($d_{25}^{25} = 2.172$)
- (6) 구연산나트륨

- (7) 텍스트로즈
- (8) 구연산
- (9) 탈이온수

6.1.4 시약 조제

(1) 표준용액 조제는 다음 각호와 같이 한다.

- (가) 삼염화에탄을 20mg($13\mu\text{l}$)을 100ml 용량플라스크에 옮기고 탈이온수로 표선을 채워 200ppm 표준용액을 제조하여 이를 표준용액 원액으로 한다.
- (나) 표준용액 원액을 0.5ml 취하여 10ml 용량플라스크에서 탈이온수로 희석하여 10ppm 용액을 만든다. 이 용액을 1, 3, 5ml씩 취하여 10ml 용량플라스크에서 탈이온수로 희석하여 1, 3, 5ppm의 용액을 만들어 검량선용 표준용액으로 한다. 탈이온수를 공시료로 한다.

(2) 내부표준용액 및 시약 조제는 다음 각호와 같이 한다.

- (가) 1,2-이브롬화메탄(1,2-Dibromomethane) 100mg($46\mu\text{l}$)를 100ml 용량플라스크에 옮기고 탈이온수로 표선을 채워 1000ppm의 표준용액을 제조하여 이를 내부표준용액 원액으로 한다.
- (나) 내부표준용액 원액을 10ml 취하여 100ml 용량플라스크에 옮기고 탈이온수로 표선을 채워 100ppm 용액을 만든다. 100ppm 용액을 4ml 취하여 10ml 용량플라스크에서 탈이온수로 희석하여 40ppm의 내부표준용액을 제조한다.
- (다) 구연산 4.8g, 구연산나트륨 13.2g, 텍스트로즈 14.7g을 1ℓ 용량플라스크에 옮기고 탈이온수로 표선을 채워 구연산 텍스트로즈 용액을 만든다.

6.1.5 시료 전처리

- (1) 혈액 및 표준용액을 3분간 잘 섞어준 후 1ml를 취하여 헤드스페이스 GC 바이알에 옮긴다.
- (2) 내부표준용액 0.5ml, 구연산 텍스트로즈 용액 0.5ml를 가하고 마개를 닫고 5분간 잘 섞어준 후 헤드스페이스 GC 분석 시료로 한다.

6.1.6 기기조건

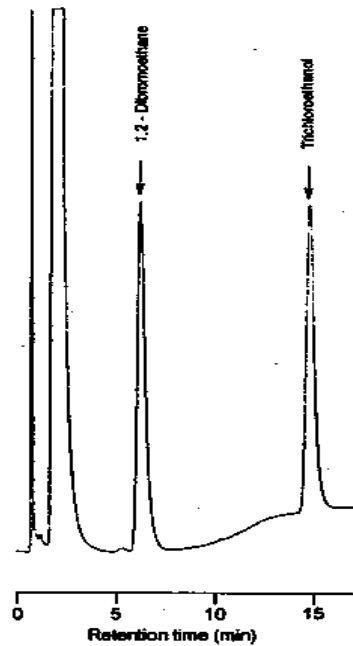
- (1) GC 조건은 다음 각호와 같이 한다.
 - (가) 컬럼 : Carbowax-20M (30m x 0.53mm ID x 1.33 μ m film thickness)
 - (나) 온도 : 주입부 200℃, 검출기 250℃, 컬럼 80℃(5분) - 10℃/분 - 150℃(5분)
 - (다) 검출기: 전자포획검출기(N⁶³ ion source)
- (2) 헤드스페이스 조건은 다음 각호와 같이 한다.
 - (가) 온도 : 시료 오븐 80℃, 주입관 85℃
 - (나) 시간 : 가열 120분, 가압 10초, 주입 30초
- (3) 일반 오븐을 사용하는 경우
 - (가) 헤드스페이스 자동 주입장치가 없는 경우 시료를 일반 오븐을 사용하여 가온한 후 가스크로마토그래피에 주입할 수 있다.
 - (나) 이때 먼저 주입되는 시료와 나중에 주입되는 시료간의 가온 시간의 차이가 있으면 안 되므로 주의를 요한다.
 - (다) 주입시 사용하는 주사기는 가스가 새지 않는 주사기(GAS TIGHT SYRINGE)를 사용하며, 주입전 시료와 함께 오븐에서 가온한 후 사용한다. 자동 주입장치를 사용하지 않고 수동으로 주입하는 경우는 반드시 내부표준물질을 사용하여, 내부표준물질의 면적으로 시료의

면적을 보정해 주어야 한다.

6.1.7 정도관리

- (1) 정밀도 : 0.050 - 8.0mg/ℓ 농도 수준에서 상대표준편차 6.9 - 10.1%임.
- (2) 정확도 : 회수율 87%(n=3)
- (3) 검출한계 : 0.8μg/ℓ

6.1.8 분석 결과 크로마토그램(예시)



6.2 소변중 삼염화초산 및 삼염화에탄올 (헤드스페이스-가스크로마토그래피법)

6.2.1 분석 원리

- (1) 체내에 흡수된 트리클로로에틸렌은 삼염화초산(18%), 삼염화에탄올

(33%)의 형태로 대사된다.

- (2) 삼염화에탄올은 유리형뿐 아니라 포합체로도 배설되므로 산으로 가수분해하여 유리형 삼염화에탄올의 형태로 분석한다.
- (3) 삼염화초산은 휘발성이 없으므로 메틸기를 부가시켜 메틸유도체화하여 휘발성기를 부여하여 분석한다.
- (4) 삼염화초산과 삼염화에탄올의 합을 요중총삼염화물로 하여 삼염화에틸렌의 생물학적 폭로 지표로 이용한다.

6.2.2 기구 및 시약

- (1) 용량플라스크 100ml 1개, 10ml 5개
- (2) 피펫 10-100 μ l, 200-1000 μ l
- (3) 헤드스페이스 GC용 바이알
- (4) 삼염화에탄올($d_{20}^{20} = 1.55$)
- (5) 삼염화초산
- (6) 1,2-이브롬화메탄($d_{25}^{25} = 2.172$)
- (7) 탈이온수
- (8) 황산
- (9) 메탄올

6.2.3 시료의 채취

- (1) 원칙적으로 주말 작업 종료 직후 채취하여야 하나 현장의 여건이 어려운 경우 연속 3, 4일 작업 종료 직후의 시료를 채취한다.
- (2) 주말 또는 1~2일 휴식 후 주초 작업개시전 시료를 채취하여 비교한다.

6.2.4 시약의 조제

(1) 표준용액 조제는 다음 각호와 같이 한다.

(가) 삼염화에탄올 100mg($65\mu\text{l}$), 삼염화초산 100mg을 100ml 용량플라스크에 옮기고 탈이온수로 표선을 채워 1000ppm의 표준용액을 만든다. 이를 표준용액 원액으로 한다.

(나) 표준용액 원액을 10ml 취하여 100ml 용량플라스크에 옮기고 탈이온수로 표선을 채워 100ppm 용액을 만든다.

(다) 100ppm 용액을 2, 4, 6, 8ml 취하여 10ml 용량플라스크에서 탈이온수로 희석하여 삼염화에탄올, 삼염화초산 20, 40, 60, 80ppm의 검량선용 표준용액을 제조한다.

(2) 내부표준용액 조제는 다음 각호와 같이 한다.

(가) 1,2-이브롬화메탄(1,2-Dibromomethane) 100mg($46\mu\text{l}$)를 100ml 용량플라스크에 옮기고 탈이온수로 표선을 채워 1000ppm의 표준용액을 만든다. 이를 내부표준용액 원액으로 한다.

(나) 내부표준용액 원액을 10ml 취하여 100ml 용량플라스크에 옮기고 탈이온수로 표선을 채워 100ppm 용액을 만든다.

(다) 100ppm 용액을 4ml 취하여 10ml 용량플라스크에서 탈이온수로 희석하여 40ppm의 내부 표준용액을 제조한다.

6.2.5 시료의 전처리

(1) 표준용액 및 시료를 미리 3분간 잘 섞은 후 $100\mu\text{l}$ 를 취하여 헤드스페이스 용 바이알에 옮기고 내부표준용액 $100\mu\text{l}$, 황산 $500\mu\text{l}$, 메탄올 $100\mu\text{l}$ 를 가한다.

(2) 마개를 하여 헤드스페이스 장치에 넣고 GC로 측정한다.

6.2.6 기기조건

(1) GC 조건은 다음 각호와 같이 한다.

(가) 컬럼 : Innowax (30m x 320 μ m x 15 μ m thickness)

(나) 온도 : 오븐 80℃(5분) - 10℃/분 - 150℃(5분), 주입부 200℃,
검출기(ECD) 250℃

(다) 검출기: 전자포획검출기(N^{63} ion source)

(2) 헤드스페이스 주입기 조건은 다음 각호와 같이 한다.

(가) 온도 : 시료 80℃, 주입관 85℃

(나) 시간 : 가열 60분, 가압 20초, 주입 10초

(3) 일반 오븐을 사용하는 경우

(가) 헤드스페이스 자동 주입장치가 없는 경우 시료를 일반 오븐을 사용하여 가온한 후 가스크로마토그래피에 주입할 수 있다.

(나) 이때 먼저 주입되는 시료와 나중에 주입되는 시료간의 가온 시간의 차이가 있으면 안되므로 주의를 요한다.

(다) 또한 주입시 사용하는 주사기는 가스가 새지 않는 주사기(GAS TIGHT SYRINGE)를 사용하며, 주입전 시료와 함께 오븐에서 가온한 후 사용한다. 자동 주입장치를 사용하지 않고 수동으로 주입하는 경우는 반드시 내부표준물질을 사용하여, 내부표준물질의 면적으로 시료의 면적을 보정해 주어야 한다.

6.2.7 정도관리

(1) 정밀도

(가) 삼염화초산 0.1 - 100mg/ℓ 농도 수준에서 상대표준편차 5.1 - 7.4%

(나) 삼염화에탄올 0.1 - 200mg/ℓ 농도 수준에서 상대표준편차 3.0 - 7.5%

(2) 정확도

(가) 삼염화초산 1.5 - 10mg/ℓ 에서 상대오차 1.8 - 11.6%

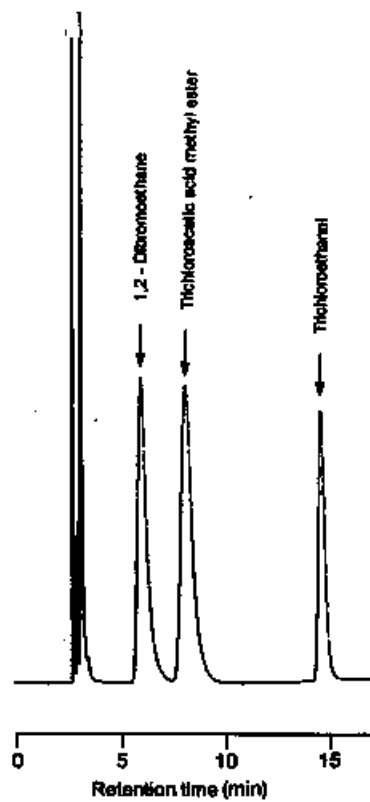
(나) 삼염화에탄올 19 - 77mg/ℓ 에서 상대오차 0.9 - 2.3%

(3) 검출한계

(가) 삼염화초산 0.8μg/ℓ

(나) 삼염화에탄올 1.1μg/ℓ

6.2.8 분석 결과 크로마토그램(예시)



6.3 소변중 삼염화초산 및 삼염화에탄올 분석(가스크로마토그래피법)

6.3.1 분석원리

- (1) 삼염화초산은 휘발성이 없으므로 메틸유도체화하여 휘발성기를 부여하여 분석한다.
- (2) 삼염화에탄올의 포합체는 산으로 가수분해하여 유리형 삼염화에탄올의 형태로 분석한다.

- (3) 헤드스페이스 시료자동주입기가 없는 경우 산성조건에서 삼염화초산에 대한 메틸유도체화와 삼염화에탄올의 가수분해를 시킨 후 유기용매로 추출하여 가스크로마토그래피에 직접 주입하는 방법을 사용할 수도 있다.

6.3.2 기구 및 시약

- (1) 용량플라스크 100ml 1개, 10ml 5개
- (2) 피펫 10-100 μ l, 200-1000 μ l
- (3) 삼염화에탄올($d_{20}^{20} = 1.55$)
- (4) 삼염화초산
- (5) 오르소-이염화벤젠(o-dichlorobenzene)
- (6) 노르말헥산
- (7) 탈이온수
- (8) 황산
- (9) 메탄올

6.3.3 시료처리

- (1) 검량선 작성용 표준시료 또는 소변 시료 0.2ml에 황산 0.2ml, 메탄올 0.1ml를 가하고 90℃에서 15분간 가온한다.
- (2) 반응이 끝난 뒤 상온에서 반응 바이알을 식힌다.
- (3) 내부표준물질(오르소-이염화벤젠)이 40ppm 농도로 첨가된 추출용매(노르말헥산) 1ml를 가하고 1분간 진탕기(VORTEX MIXER)에서 세게 흔들어 추출한다.
- (4) 헥산층을 취하여 가스크로마토그래피용 검액으로 한다.

6.3.4 기기조건

(1) GC조건은 다음 각호와 같이 한다.

(가) 컬럼 : Innowax (30m x 320 μ m x 15 μ m thickness)

(나) 온도 : 주입부 250℃, 검출기 250℃, 오븐 100℃(5분) - (20℃/분) - 180℃(6분)

(다) 시료주입비 : 50:1(직접주입법)

(라) 검출기 : 전자포획검출기(ECD, ELECTRON CAPTURE DETECTOR)

6.3.5 정도관리

(1) 정밀도

(가) 삼염화초산 0.1 - 50.0mg/ ℓ 농도 수준에서 상대표준편차 0.5 - 2.1%

(나) 삼염화에탄올 0.1 - 100.0mg/ ℓ 농도 수준에서 상대표준편차 0.5 - 2.0%

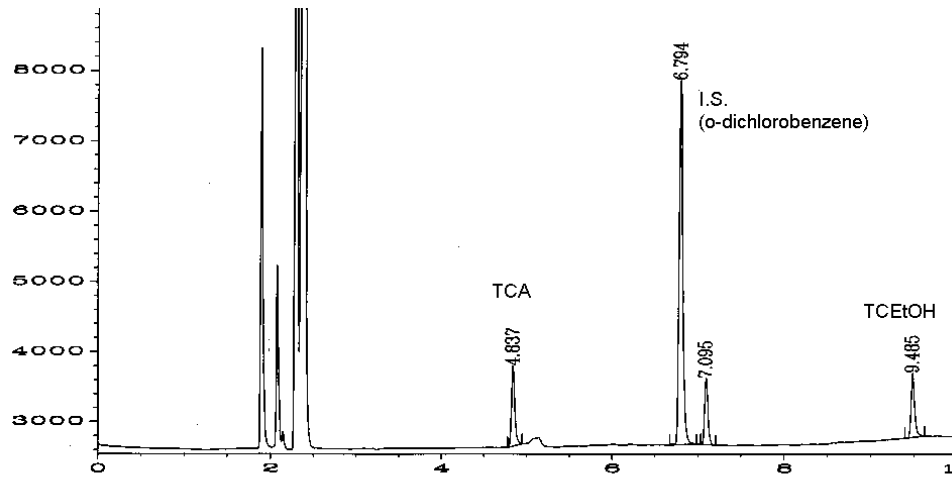
(2) 정확도

(가) 삼염화초산 1.5 - 10mg/ ℓ 에서 상대오차 2.5 - 13.6%

(나) 삼염화에탄올 19 - 77mg/ ℓ 에서 상대오차 1.9 - 8.9%

(3) 검출한계 : 삼염화초산 및 삼염화에탄올 0.5 μ g/ ℓ

6.3.6 분석 결과 크로마토그램(예시)



6.4 소변중 총삼염화물(UV법)

6.4.1. 분석원리

- (1) 트리클로로에틸렌은 대사되어 결합형(CONJUGATED) 삼염화에탄올과 삼염화초산으로 대사된다.
- (2) 요중 총 삼염화물은 결합형 삼염화에탄올과 삼염화초산의 총량으로 산출한다.
- (3) 결합형 삼염화에탄올을 유리상태로 만든 뒤 산화제를 사용하여 삼염화초산으로 만든 뒤, 삼염화초산이 강알칼리성에서 피리딘과 결합하여 적색을 띄는 성질을 이용하여 총 삼염화물을 정량한다.
- (4) 결합형 삼염화에탄올을 그냥 놔두고 알칼리성 피리딘 시약을 사용하면 삼염화초산만 반응하게 되므로 요중 삼염화초산의 양을 정량할 수 있다.

6.4.2 시료채취

- (1) 원칙적으로 주말 작업 종료 직후 채취하여야 하나 현장의 여건이 어려운 경우 연속 3, 4일 작업 종료 직후의 시료를 채취한다.
- (2) 주말 또는 1~2일 휴식 후 주초 작업개시전 시료를 채취하여 비교한다.

6.4.3 기구 및 기기

- (1) 수조
- (2) 자석교반기
- (3) 용량플라스크 100ml 1개, 50ml 5개
- (4) 자동피펫
- (5) 마개달린 시험관 10ml
- (6) 반응시험관 20ml
- (7) 가스크로마토그래피 - 질량분석검출기
- (8) 분광광도계

6.4.4 시약

- (1) 삼산화크롬
- (2) 수산화칼륨
- (3) 피리딘
- (4) 질산
- (5) 증류수
- (6) 톨루엔

6.4.5 시약 조제

- (1) 산화제

8g의 삼산화크롬을 5ml의 물과 15ml의 진한 질산에 녹인다.

(2) 7.8 M 수산화칼륨용액

수산화칼륨은 흡습성이 있으므로 가능한 신속하게 43.76g을 평량하여 100ml의 물에 녹인다.

(3) 피리딘

피리딘은 개봉 후 오래된 것은 맹검치를 높이므로 가능한 새것을 쓴다.

6.4.6 시료 및 표준용액 전처리

(1) 표준용액의 조제는 다음 각호와 같이 한다.

(가) 삼염화초산 약 50mg을 정밀하게 달아 100ml 용량 플라스크에 넣고 증류수로 표선을 채워 500mg/ℓ 용액을 만들어서 표준원용액으로 한다.

(나) 다음 <표 1>과 같이 표준원용액을 희석하여 검량선 작성용 표준시료를 조제한다.

<표> 표준용액 조제법

표준용액번호	표준용액 농도 mg/ℓ	조제법	
		원용액(ml)	증류수
1	5	0.5	표선 50ml 되도록
2	10	1.0	표선 50ml 되도록
3	20	2.0	표선 50ml 되도록
4	40	4.0	표선 50ml 되도록
5	50	5.0	표선 50ml 되도록

2) 시료의 처리

(가) 1ml의 소변을 취하여 산화제1ml를 가하고 10분간 끓는 물에 가열하여 결합형 삼염화에탄올을 유리시킨다.

(나) 시료를 20ml 반응플라스크에 옮겨 7.8M 수산화칼륨용액 2.5ml를 가하고 5ml의 피리딘과 0.5ml의 톨루엔을 가한 다음 내용물을 세게 혼합한다.

(다) 65℃의 수조에 반응 플라스크를 넣고 50분간 가온한다.

(라) 반응플라스크를 상온에서 식힌 후 3.0ml의 피리딘층을 취하고 0.6ml의 증류수를 가해 잘 섞는다.

(마) 반드시 소변 대신 증류수를 사용하여 반응 공검액을 만들어 비교한다.

6.4.7 기기조건

피리딘 층을 분리한 후 20분 이내에 프라스틱 성분이 함유되지 않은 10mm CUVETTES를 사용하여 530nm에서 표준물질과의 상대적인 피크 비로서 측정하며 반응 공검액에 의한 흡수치를 감하여 준다.

6.4.8 정도관리

- (1) 정밀도 : 25.0 - 30.4mg/ℓ 의 농도 범위에서 상대표준편차 1 - 4.1%
- (2) 정확도 : 3.0 - 58.1mg/ℓ 의 농도 범위에서 회수율 92 - 96%
- (3) 검출한계 : 3.0mg/ℓ

* 참고 문헌

근로자건강진단실무지침, 2006

유기용제 건강진단의 길잡이, 오가타 마사오 등, 전국노동위생단체연합회
편, 1990

유기용제 대사산물의 규명과 분석에 관한 연구(I) - 염화탄화수소류 대사산
물의 분석을 위한 GC와 UV법 응용 -, 이미영, 보건분야-연구자료 연구원
2002-1-1, 2002

트리클로로에틸렌의 생체지표물질 분석지침, KOSHA code
H-14-1999, 1999