



2023년 연구보고서

# 디브로모메탄 작업환경측정분석방법 개발 연구

OSHRI

산업재해예방

안전보건공단

산업안전보건연구원





# 요약문

- 연구기간 2023년 02월 ~ 2023년 11월
- 핵심단어 디브로모메탄, 작업환경측정, 작업환경측정분석방법
- 연구과제명 디브로모메탄 작업환경측정분석방법 개발 연구

## 1. 연구배경

국내 세척 공정에서는 트리클로로에틸렌, 1,2-디클로로프로판, 디클로로메탄 등의 화학물질을 세척액으로 사용해왔다. 그러나 2021년도에 세척제로 사용되는 디클로로메탄이 환경부에서 관리하는 유독물질로 지정됨에 따라 일부 사업장에서 세척액을 트리클로로메탄으로 대체하였고, 그 과정에서 작업환경관리가 이루어지지 않은 사업장의 근로자들에게 독성간염이 다수 발생하였다.

화학물질을 사용하는 사업장에서는 법적 규제가 없고 유해·위험성이 드러나지 않은 대체 물질을 사용하는 경향이 있다. 따라서 앞으로는 직업병 사례가 발생한 트리클로로메탄의 대체 물질로써 법적 규제가 없는 디브로모메탄(CAS.74-95-3)을 선택하여 사용할 가능성이 클 것으로 예상되었다.

이 연구에서는 디브로모메탄의 시료채취 및 분석지침(안)을 개발하여 향후 해당물질을 사용하는 작업장이 발생할 경우 즉각적으로 모니터링하여 작업 환경관리에 활용하고자 하였다.

## 2. 주요 연구내용

### 1) 측정 매체 실험

#### ○ 매체 선정

디브로모메탄이 150~290 ppm 수준으로 발생하는 챔버에서 5개 종류의 흡착관을 이용하여 22회 포집하였다. 이를 분석하여 가장 높은 농도의 결과를 낸 활성탄관의 흡·탈착률이 높다고 판단하고, 이를 디브로모메탄의 최적 매체로 선정하였다.

#### ○ 매체 저장안정성 평가

노출기준을 10 ppm으로 가정하고 10 L 포집하였을 때 값의 0.1, 0.5, 1.0, 2.0배에 해당하는 농도를 활성탄관에 마이크로시린지로 주입하여 21℃와 4℃의 항온·항습기에 보관하면서 주입 이후 1, 3, 7, 14, 21, 30일 되는 일자마다 농도별 5개의 시료를 분석하였다. 두 세트 실험하였으며 주입 농도 대비 탈착률로 매체의 저장안정성을 평가하였다.

#### ○ 최대공기량 결정을 위한 파과실험

디브로모메탄이 140~150 ppm 수준으로 발생하는 챔버에서 활성탄과 펌프를 통과하여 배출된 공기에서 디브로모메탄의 검출 여부를 멀티가스 모니터로 확인하였다. 디브로모메탄이 검출이 시작되는 순간(0%)부터 디브로모메탄이 전량 검출될 때(100%)까지의 시간, 채취량, 포집 부피를 확인하였다. 약 5%의 디브로모메탄 농도가 검출될 때의 부피를 파과부피로 결정하고 최대공기량은 파과부피의 2/3로 제안하였다.

## 2) 분석방법 검증 실험

### ○ 검출 및 정량한계

예상 검출한계의 2, 5, 10배에 해당하는 3가지 농도를 매체에 주입하여 농도별 8개씩 시료를 제조하고 공시료 6개를 포함한 30개의 시료를 무작위 순서로 분석하였다. 분석을 위해 제조한 표준용액의 농도와 기기반응값을 이용하여 선형회귀식을 구하고 선형회귀식의 기울기( $m$ ), 시료 농도 추정치의 표준오차( $S_{yx}$ )를 이용하여 분석법의 검출한계(LOD) 및 정량한계(LOQ)를 계산하였다. 최소공기량은 정량한계 이상을 포집할 수 있는 수준으로 추정하였다.

### ○ 측정·분석방법의 정밀도

타겟 농도(10 ppm)의 0.1, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0배의 농도에 해당하는 디브로모메탄을 활성탄관의 앞쪽 유리에 주입하면서 활성탄관 뒷부분에서 펌프로 포집하여 농도별 8개의 시료를 제조하였다. 매체 저장안정성 실험에서 도출한 평균 탈착률을 대입하여 농도를 보정한 후, Dixon Q test로 이상값을 제거하고 농도별 7개의 분석 결과로 평균 탈착률과 변이를 계산하였다. ISO/DIS 22065:2018(Workplace Air - Procedures Or Measuring Gases And Vapours Using Pumped Samplers - Requirements And Test Methods)의 Section C.6.2.에 있는 식으로 분석방법 정밀도의 오차를 구하였다.

### ○ 측정·분석방법의 편향

분석방법의 정밀도에서 계산된 탈착률과 저장안정성 평가 실험 시 계산된 평균 탈착률, 탈착률의 변이계수, 시료채취 혹은 질량이 급증하게 되는 농도의 상대표준불확도(%)(증기상태일 경우 상수 3을 대입)를 이용하여 계산하였다.

### 3) 실험 결과

활성탄관을 이용한 저장안정성 실험 결과 탈착률은 95.5~110.1% 범위였으며  $100 \pm 25\%$  이내의 수준을 만족하였다.

최소 공기량은 검출한계 이상의 디브로모메탄을 포집할 수 있는 0.1 L(@1 ppm), 최대 공기량은 파과부피(50 L)의 2/3인 33 L(@140 ppm)를 제시하였다.

검출한계는  $0.18 \mu\text{g}/\text{sample}$ , 정량한계는  $0.54 \mu\text{g}/\text{sample}$ , 정밀도는 0.108, 편향은 0.303이었다. 모든 실험은 2023년도에 발행된 OSHA Salt Lake Technical Center Guideline에 따라 진행하였으며, 실험 결과를 바탕으로 [부록1]과 같이 디브로모메탄의 시료채취 및 분석지침(안)을 제시하였다.

### 3. 연구 활용방안

디브로모메탄의 시료채취 및 분석지침(안)을 개발하여 추후 해당 물질을 사용하는 공정에서의 작업환경측정분석 및 작업환경관리에 활용

### 4. 연락처

- 연구책임자 : 산업안전보건연구원 직업환경연구실 산업보건분석부 노지원
  - ☎ 052) 703. 0891

# 목 차

|                      |          |
|----------------------|----------|
| <b>I. 서 론</b>        | <b>1</b> |
| 1. 연구배경              | 3        |
| 2. 연구목적              | 7        |
| <b>II. 연구방법</b>      | <b>9</b> |
| 1. 관련 문헌자료 조사        | 11       |
| 1) 건강 유해성 및 독성       | 11       |
| 2) 유사물질의 측정분석방법 검토   | 11       |
| 2. 매체 및 분석방법 실험      | 12       |
| 1) 실험 챔버             | 12       |
| 2) 분석 조건             | 14       |
| 3) 매체 선정             | 15       |
| 4) 매체 저장안정성 평가       | 15       |
| 5) 최대공기량 결정을 위한 파과실험 | 16       |
| 6) 검출 및 정량한계         | 17       |
| 7) 측정분석방법의 정밀도       | 17       |

|                              |           |
|------------------------------|-----------|
| 8) 측정분석방법의 편향(Bias) .....    | 18        |
| <b>Ⅲ. 연구결과 .....</b>         | <b>19</b> |
| 1. 유사물질의 측정분석방법 검토 .....     | 21        |
| 2. 측정 및 분석 적용가능성 실험 .....    | 23        |
| 1) 매체 선정 .....               | 23        |
| 2) 매체 저장 안정성 평가 .....        | 26        |
| 3) 최대 공기량 결정을 위한 파과 실험 ..... | 30        |
| 4) 검출 및 정량한계 .....           | 31        |
| 5) 측정분석방법의 정밀도 .....         | 33        |
| 6) 측정분석방법의 편향(Bias) .....    | 34        |
| <b>Ⅳ. 결론 .....</b>           | <b>35</b> |
| <b>참고문헌 .....</b>            | <b>39</b> |
| <b>Abstract .....</b>        | <b>41</b> |
| <b>부록 .....</b>              | <b>43</b> |

# 표 목차

|                                            |    |
|--------------------------------------------|----|
| 〈표 Ⅰ-1〉 디브로모메탄의 물리·화학적 정보 .....            | 6  |
| 〈표 Ⅱ-1〉 가스크로마토그래프 분석 조건 .....              | 14 |
| 〈표 Ⅱ-2〉 최대공기량 결정을 위한 파과실험 조건 .....         | 16 |
| 〈표 Ⅲ-1〉 할로겐화 탄화수소류 작업환경측정분석방법 .....        | 22 |
| 〈표 Ⅲ-2〉 시험 매체 종류 .....                     | 23 |
| 〈표 Ⅲ-3〉 매체별 챔버 내 포집 결과 .....               | 24 |
| 〈표 Ⅲ-4〉 회차·매체별 디브로모메탄 포집 비(최소값으로 나눔) ..... | 25 |
| 〈표 Ⅲ-5〉 시료 보관일 수에 따른 탈착률 .....             | 29 |
| 〈표 Ⅲ-6〉 검출한계 계산을 위한 시료 분석 결과 .....         | 32 |
| 〈표 Ⅲ-7〉 정밀도 계산을 위한 시료 분석 결과 .....          | 33 |

## 그림 목차

|                                                  |    |
|--------------------------------------------------|----|
| [그림 I -1] KOSHA Alert 2022-1호 세척제 취급공정 급성중독 발생경보 | 4  |
| [그림 II -1] 챔버 모식도                                | 13 |
| [그림 II -2] 챔버 사진                                 | 13 |
| [그림 III -1] 21℃에서 농도별·보관기간별 탈착률 그래프              | 27 |
| [그림 III -2] 4℃에서 농도별·보관기간별 탈착률 그래프               | 28 |
| [그림 III -3] 디브로모메탄 파과곡선                          | 30 |



# I. 서론

.....



# I. 서론

## 1. 연구배경

안전보건공단 통계자료에 따르면 최근 5년간(2018~2022년) 건설업 이외에 발생한 중대재해조사는 1,912건이며 그 중 세척 공정에서 발생한 사고가 총 29건(0.03%)에 해당한다. 또한 고용노동부 공고 제2022-567호 산업재해 발생건수 등 공표 제3호에 따르면 2021년도 중대산업사고 발생 사업장은 총 8개소이고 그 중 1건<sup>1)</sup>이 세척 작업 중 발생하였다.

세척 공정은 과거에서부터 현재까지 다양한 산업 분야에서 필요로 하는 필수 공정이지만 다량의 화학물질을 취급하기에 직업병 및 사고 발생이 잦다. 세척제는 주로 할로젠화 용매가 사용되며 염소, 불소, 브롬, 요오드와 같은 할로젠을 포함하고 있는 비교적 간단한 분자 형태로 되어있다. 할로젠화 용매는 인간의 건강뿐 아니라 환경오염을 발생시키는 물질로 알려져 있다. 이에 노출될 경우 중추신경계 손상, 생식 문제, 발암성, 호흡기 독성을 일으킬 수 있으며 공기 중에서는 오존을 파괴하고 온실가스를 생성한다.

국내 사업장에서는 기존에 디클로로메탄을 주 세척제로 사용하였으나 2021년도에 환경부에서 유해인자에 추가하면서 일부 사업장에서 트리클로로메탄을 디클로로메탄의 대체제로 사용하기 시작하였다. 이 때 사업장에 납품된 일부 상품의 MSDS<sup>2)</sup>에 트리클로로메탄이 누락되었고 사업장에서는 작업환경관리가 제대로 이루어지지 않아 2022년 2월 다수의 근로자에게서 급성독성간염의 직업병이 발생하였다. 이는 중대재해처벌법 시행 이후 처음 발생한 직업병 사례로서 국내에서 큰 사회적 이슈가 되었다. 안전보건공단

1) (주)진O, 열처리 공정 배치로 8호기 세척설비 이상으로 세척액 공급 공압밸브 보수 작업 중 세척액 누출에 의해 화재 사고 발생

2) 물질안전보건자료(Material Safety Data Sheets)

에서는 KOSHA Alert를 발령하고(그림 I-1) 전국 사업장에서 사용하는 세척액을 수거하여 사업장에서 보유하고 있던 제품의 MSDS상의 함유량과 일치 여부를 조사하였다. 이 때 일부 사업장에서 세척제로 디브로모메탄을 사용하고 있거나 사용할 계획 중임을 발견하였다.



**KOSHA Alert**  
Feb 2022

**화학물질 급성중독 발생경보**  
제2022-1호

**세척제 취급공정 급성중독 발생경보**

'22.2월 창원 소재 전자제품 부속품 생산 사업장에서 근로자 16명이 세척제에 함유된 **트리클로로메탄 (클로로포름)**에 노출되어 **급성 독성간염 발생**

**【 재해원인 】**

■ 국소배기장치 미설치

- 세척공정에 국소배기장치 미설치로 인해 세척조에서 발생한 유해물질에 근로자 노출

■ 방독마스크 미착용

- 세척작업시 방독마스크 미착용으로 유해물질에 직접 노출



**【 건강영향 】**

■ 중추신경계 장애, 간 신장 손상 등

- 1) 중추신경계 : 중추신경계 억제, 고농도 노출시 무의식, 혼수 발생
- 2) 간담도계 : 간수치 상승, 황달, 간비대 등 간손상 발생하며, 심할 경우 사망유발 가능
- 3) 비뇨기계 : 신장 손상
- 4) 피부 : 피부건조, 충혈, 용반, 수포형성 등

**【 예방대책 】**

각종 급속제물 세척제는 기본적으로 유해성이 강하므로 충분한 안전보건조치 후 사용하여야 합니다.

- 1) 유해성이 낮은 제품을 선정
- 2) 국소배기장치 설치 가동 및 방독 마스크 착용
- 3) 세척공정 격리

 **현재 동일한 세척제를 사용하고 있는 사업장을 확인, 조사 중에 있습니다.**

물질안전보건자료(MSDS)를 확인하신 후 귀사에서 사용하고 있는 세척제가 **유성케미칼(경남 김해 소재)에서 제조한 UKLEEN 900DX2, UKLEEN T6인 경우 가급적 사용을 중단**하시고 취급 근로자들의 건강이상이 있는지 ★ 세척작업을 해야 하는 경우 반드시 국소배기장치 가동 및 방독마스크 착용 후 작업

**특수건강진단기관을 통해 반드시 건강진단(트리클로로메탄 관련 간기능 검사)을 받으시기 바랍니다.**

아울러, 귀 사업장에서 취급하는 세척제의 성분이 의심되는 경우, 안전보건공단(052-703-0387)으로 연락 주시면 성분 분석을 해 드립니다.

| 배포처 안전보건공단 산업보건실 | 주소 울산광역시 중구 중가로 400 | 전화 052-703-0387 | 홈페이지 www.kosha.or.kr |

[그림 I-1] KOSHA Alert 2022-1호 세척제 취급공정 급성중독 발생경보

디브로모메탄은 다른 물질 제조 시 중간체로 사용이 되거나 금속 또는 비금속 표면 처리, 화학물질, 기계 및 차량의 제조 시에 사용되는 물질이다(ECHA substance infocard).

상온에서 무색 액체이며 가열 시 분해되어 브롬화수소, 일산화탄소를 포함하는 독성·부식성 흡을 발생시킨다. 강한 산화제, 강염기, 알루미늄, 마그네슘, 칼륨 등 일부 금속과 격렬하게 반응하며 화재 및 폭발 위험성이 있는 물질이다<sup>3)</sup>. 물리·화학적 정보는 표 I-1과 같으며 상대밀도가 높은 특성이 있다. 흡입할 경우 기침, 현기증, 구역질 등의 증상이 있으며 눈 및 피부 감각반응이 있다. 장시간 혹은 반복적으로 노출될 경우 중추신경계, 간, 신장 그리고 폐에 유해할 수 있고 수생 생물에 장기적으로 유해한 영향을 미친다.

미국환경보호청에서는 화학물질의 독성을 고려하여 예비 오염물질 리스트(Preliminary Contaminant Candidate List, PCCL)를 발표하였으며, 디브로모메탄은 기준선량(Reference Dose, RfD)<sup>4)</sup> 0.01 mg/kg·day로 독성 레벨 3집단(Toxicity Category 3)으로 구분되었다(EPA, 2009).

독성물질 및 질병등록국(ATSDR)과 세계보건기구(WHO), 국제암연구소(IARC) 등에서 디브로모메탄은 주 평가대상은 아니다. 미국환경보호청에서는 현재 디브로모메탄의 발암성을 평가하기에는 발암물질 증거가 부족하다고 언급하였다. 그러나 디브로모메탄과 구조적으로 유사한 디클로로메탄은 발암성이 있으며 두 물질 사이에는 인체 내 대사적 유사성이 있다. 따라서 디브로모메탄을 장기간 흡입하거나 음용할 경우 발암성이 있을 수 있다고 말한다(EPA, 2009).

3) International Labour Organization(ILO)International Chemical Safety Cards(ICSCs) database(<https://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.listCards3>), 국제화학물질안전카드

4) 평생에 걸쳐 유해한 영향을 감지할 수 있는 위험이 없을 가능성이 있는 인간 집단(민감한 하위 집단 포함)에 대한 일일 구강 노출에 대한 불확실성을 포함한 추정치

디브로모메탄은 국외에서도 연구가 많이 이루어진 화학물질이 아니며 산업안전보건법(이하 “산안법”이라 한다) 및 화학물질관리법(이하 “화관법”이라 한다)에서 법적으로 규제하고 있는 물질이 아니고 KOSHA, NIOSH, OSHA, HSE 등에서 작업환경측정분석방법을 제공하고 있지 않다.

〈표 I -1〉 디브로모메탄의 물리·화학적 정보

| 구 분        | 값(Value)                               |
|------------|----------------------------------------|
| 화학식        | CH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>        |
| 동의어        | Methylene bromide, Methylene dibromide |
| CAS 번호     | 74-95-3                                |
| 분자량        | 173.8 g/mol                            |
| 상온에서 상태    | 투명한 액체                                 |
| 끓는점        | 97℃                                    |
| 녹는점        | -52.7℃                                 |
| 상대밀도       | 2.5(water=1), 6.0(air=1)               |
| 수용해도       | 1.2 g/100 mL (at 15℃)                  |
| 용해 특성      | 대부분의 유기용매에 용해                          |
| 증기압        | 4.7 kPa(at 20℃)                        |
| 옥탄올-물 분배계수 | 1.88 Log P (추정값-소수성)                   |
| 점도         | 0.39 mm <sup>2</sup> /s (at 25℃)       |
| 자연발화점      | 515℃                                   |

\* 출처 : International Chemical Safety Cards(ICSCs) database  
(<https://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.listCards3>)

세척제로 주로 사용되는 할로젠화 탄화수소에는 트리클로로에틸렌, 디클로로메탄, 트리클로로메탄, 1,2-디클로로메탄, 퍼클로로에틸렌, 1-브로모프로판 등이 있으며 이 물질들은 산안법의 관리대상물질 및 화관법의 유독물질에 해당한다.

사업장에서는 법적 규제를 받지 않는 물질로 대체하여 정부의 감독을 피하려는 경향이 있기에 트리클로로메탄의 대체 세척제로서 새로운 물질을 찾아 사용할 가능성이 크다고 판단되었다. 2022년 3월에는 법적으로 규제되어 있지 않은 디메틸카보네이트와 디브로모메탄을 60%이상 포함하고 있는 세척제가 특허<sup>5)</sup>로 출원되는 경우도 있었기에, 이미 일부 사업장에서는 디브로모메탄을 사용하고 있을 수 있다.

따라서 향후 국내 사업장에서 디브로모메탄을 세척제로 다량 사용할 수 있기에 해당 공정에서 작업환경을 관리하기 위한 측정분석방법의 개발이 필요하다.

## 2. 연구목적

디브로모메탄의 시료채취 및 분석지침(안)을 개발하여 추후 국내 사업장의 작업환경관리에 활용하고자 한다.

5) 등록특허 10-2370867. 친환경 세정제 조성물



## Ⅱ. 연구방법





## II. 연구방법

### 1. 관련 문헌자료 조사

#### 1) 건강 유해성 및 독성

국립환경과학원, 미국환경보호청(EPA, Environmental Protection Agency), 유럽화학물질관리청(ECHA, European Chemicals Agency), 국제암연구소(IARC, International Agency for Research on Cancer), 세계보건기구(WHO, World Health Organization), 국제독성프로그램(NTP, National Toxicology Program) 홈페이지 등에서 디브로모메탄에 관한 정보를 확인하였다.

#### 2) 유사물질의 측정분석방법 검토

디브로모메탄과 구조가 유사한 트리클로로에틸렌, 디클로로메탄, 트리클로로메탄, 1,2-디클로로메탄, 퍼클로로에틸렌, 1-브로모프로판 등의 할로젠화 탄화수소의 작업환경측정분석방법을 검색하였다. 이 방법들을 검토하여 디브로모메탄의 채취 매체 및 분석 장비 선택에 참고하였다.

## 2. 매체 및 분석방법 실험

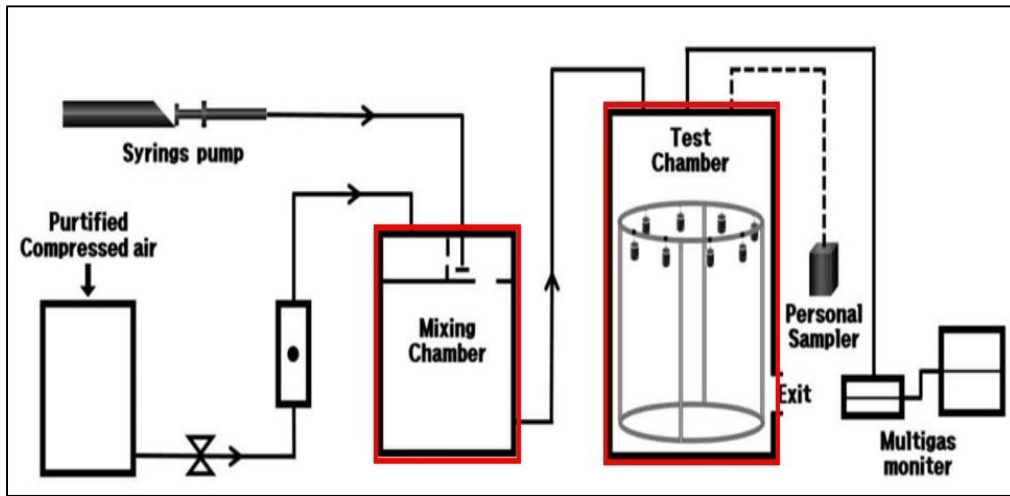
### 1) 실험 챔버

화학물질 증기를 일정하게 발생시키는 챔버를 제작하여 매체 선정 및 파과 실험에 사용하였다.

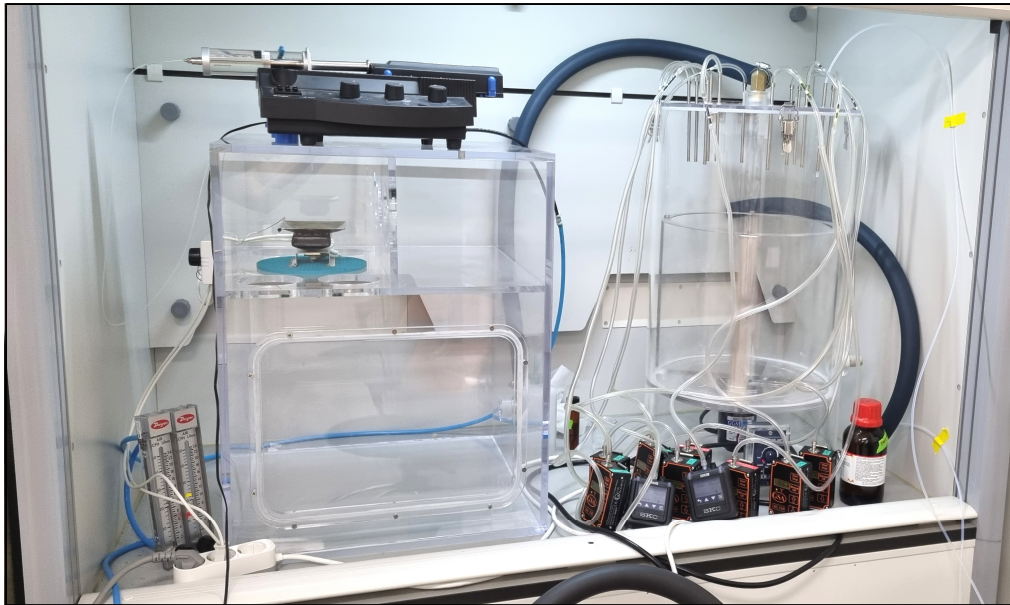
챔버는 크게 혼합증기 발생장치(Mixing Chamber)와 시험챔버장치(Tech Chamber)의 두 구역으로 나누어져 있으며(그림 II-1) 실험 시 부가 장치인 에어컴프레서(한국ILS, ACR220A), 시린지펌프(Thermo orion sage M362), 멀티가스모니터(INNOVA 1409 & INNOVA 1512, LUMASENSE TECHNOLOGIES) 등을 챔버에 연결하여 사용하였다(그림 II-2).

혼합증기 발생장치는 3개의 구역(공기 주입, 표준시약 주입, 혼합 및 시험 챔버로 증기 이동)으로 나누어져 있으며, 내부 청소 및 내부에 설치된 장비의 위치 수정이 가능하도록 혼합 구역에 여닫이문을 만들었다. 챔버 상단에 위치한 시린지펌프에는 디브로모메탄 표준시약을 채운 100 mL 시린지(Hamilton Co., Reno, Gastight #1100)를 장착하고 시약이 일정 속도로 챔버 내에 주입되게 하였다. 표준시약이 챔버 내에 떨어지는 위치에는 온도가 조절되는 접시를 장착하여, 시약이 떨어진 후 접시 위에서 증기화하도록 하였다.

시험챔버장치는 두께 10 mm의 아크릴을 이용하여 원통 모양으로 제작하였다. 상단으로 개방이 가능한 뚜껑을 만들었으며 뚜껑의 틈새로 내부 시험 물질이 누출되지 않도록 실리콘 처리하였다. 시험챔버장치의 상단에는 증기 유입구 및 활성탄을 장착하기 위한 포트를 만들었다. 하단에는 가운데를 축으로 하여 회전이 가능한 원형 장치를 설치하여 디브로모메탄 증기가 챔버장치 아랫부분에 적체되어 있지 않도록 회전시켰다.



[그림 II-1] 챔버 모식도



[그림 II-2] 챔버 사진

## 2) 분석 조건

매체 선정, 저장안정성, 검출한계 실험 등 연구과제 수행을 위해 만든 시료(매체)는 이황화탄소(Sigma-Aldrich, ACS reagent,  $\geq 99.9\%$ , 180173-1L) 1 mL로 탈착하고 이황화탄소와 흡착제가 들어있는 바이알을 30분~1시간 가량 가끔씩 흔들어 전처리 하였다.

디브로모메탄(Sigma-Aldrich, 99%, D41696)은 가스크로마토그래프의 불꽃이온화 검출기를 이용해 분석하였으며 기기의 분석 조건은 표 II-1과 같다.

챔버를 이용하여 포집하거나 매체에 표준시약을 주입하여 제조한 시료는 포집 혹은 제조 후 냉장( $4^{\circ}\text{C}$ )에서 보관하였고 그 다음날 전처리 하여 분석하였다.

〈표 II-1〉 가스크로마토그래프 분석 조건

| 구 분                | 값(Value)                                                                                          |
|--------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 분석 장비명             | Agilent 7890B GC/FID                                                                              |
| 컬럼                 | DB-1(30 m*250 $\mu\text{m}$ *0.25 $\mu\text{m}$ , $-60^{\circ}\text{C}$ ~ $325^{\circ}\text{C}$ ) |
| 주입구 온도             | $200^{\circ}\text{C}$                                                                             |
| 유속                 | 1 mL/min(Constance)                                                                               |
| 분할 비율(split ratio) | 30 : 1                                                                                            |
| 오븐 온도              | $35^{\circ}\text{C}$ (3 min)- $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ - $60^{\circ}\text{C}$              |
| 검출기 온도             | $230^{\circ}\text{C}$                                                                             |
| 디브로모메탄 머무름 시간      | 4.23분                                                                                             |

### 3) 매체 선정

국내에 많이 시판되어 사용되는 매체 중 디브로모메탄의 포집 효율이 가장 우수한 매체를 선정하고자 하였다.

Anasorb CSC(SK C 226-01), Anasorb CSC(SK C 226-73), Anasorb 747(SK C 226-80), Anasorb 747(SK C 226-81A), XAD-2(SK C 226-30), CSC(HK Lab NG-01)의 6개의 매체를 실험 대상으로 선정하여 시험 챔버 내에서 포집하여 분석하는 파일럿 테스트를 3회 실시하였다. 파일럿 테스트에서 XAD-2 매체의 파과현상이 확인(뒷 층에서 앞 층의 약 50% 농도 수준이 검출)되어 본 실험에서는 XAD-2를 제외시킨 5개의 매체로 22회 포집 실험을 하였다.

챔버 내 디브로모메탄은 150~290 ppm 수준으로 발생시켰으며 포집 후 다음날 시료를 전처리하여 분석하고 각 회차별·매체별 농도를 비교하였다.

### 4) 매체 저장안정성 평가

디브로모메탄의 노출기준을 10 ppm, 포집량을 10 L로 가정하였을 때 노출기준의 0.1, 0.5, 1.0, 2.0배에 해당하는 0.071, 0.355, 0.711, 1.422 mg의 양을 활성탄관에 마이크로시린지로 주입하여 한 세트당 360개의 시료를 제조하였다. 제조한 시료는 21℃와 4℃의 항온·항습기 내에 보관하였으며 제조 이후 1, 3, 7, 14, 21, 30일마다 온도별·농도별 5개의 시료씩 분석하였다. 실험은 2세트 반복 수행하였고 보관일 수 및 보관 온도에 따른 탈착률을 확인하였다.

## 5) 최대공기량 결정을 위한 파과실험

챔버 내 디브로모메탄을 140~150 ppm 수준으로 발생시키면서 약 0.2 L/min 유량의 펌프(SKC Pocket Pump)를 사용하여 활성탄관으로 2회 포집하였다.

활성탄관 앞부분은 챔버 내에 위치시키고 활성탄관 뒷부분은 타이곤 튜브를 이용해 펌프에 연결하였다. 멀티가스모니터는 디브로모메탄의 농도를 읽을 수 있는 두 개의 채널을 사용하였는데 한 개 채널은 챔버 내부의 디브로모메탄 농도가 일정하게 유지되는지 실시간으로 확인하기 위해 챔버 내 상단의 공기를 흡입시켰으며 다른 채널에서는 흡착관을 통과하여 나온 공기 내의 디브로모메탄의 농도를 검출하기 위해 펌프 뒤쪽에 연결하였다. 실험 중 챔버에 연결된 장비의 조건은 표Ⅱ-2와 같다.

흡착관을 통과하여 나온 공기에서 디브로모메탄이 나오는 순간(농도 0%)부터 디브로모메탄이 전량 흡착되지 않고 펌프에서 빠져나올 때(농도 100%)까지의 시간, 채취량, 포집 부피를 확인하였다. 5%의 디브로모메탄 농도가 검출될 때의 부피를 파과부피로 설정하고 최대공기량은 파과부피의 2/3으로 제안하였다.

〈표 Ⅱ-2〉 최대공기량 결정을 위한 파과실험 조건

| 구 분          | 값(Value)    |
|--------------|-------------|
| 시린지 사이즈      | 100 mL      |
| 시린지 펌프 유속    | 0.8 mL/hr   |
| 시약 접시 온도     | 70℃         |
| 디브로모메탄 농도 범위 | 140~150 ppm |
| 에어 컴프레서 유속   | 10 L/min    |

## 6) 검출 및 정량한계

공시료에서 나온 반응값을 확인하여 검출한계를 예측하고, 예상 검출한계의 2, 5, 10배 수준의 농도를 활성탄관에 주입하여 농도별 8개의 시료를 제조하였다. 제조한 24개의 샘플과 공시료 6개를 무작위 순서대로 분석하였다. 기기반응값 대 분석물질의 질량으로 최소제곱 선형회귀식 방정식을 구하고 기울기(m)를 확인하였다. 아래 식을 통해 선형회귀식에 대한 추정치의 오차를 계산하였다.

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum (y_i - \hat{y})^2}{n - k}}$$

$S_{y/x}$ 는 추정치의 표준오차(standard error of estimate)이며  $y$ 는 제조한 농도,  $\hat{y}$ 는 방정식을 통해 계산된 농도,  $n$ 은 계산에 사용된 총 시료의 수 (=30),  $k$ 는 선형회귀방정식의 경우 2이다.

$S_{y/x}$ 를 아래 식에 대입하여 검출한계(LOD)와 정량한계(LOQ)를 계산하였다.

$$\text{LOD} = \frac{3.3 \times S_{y/x}}{m}$$

$$\text{LOQ} = \frac{10 \times S_{y/x}}{m}$$

## 7) 측정분석방법의 정밀도

타겟 농도(10 ppm)의 0.1, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0배의 농도에 해당하는 디브로모메탄 시약을 활성탄관 앞쪽 유리 부분에 주입하면서 포집하여 시료를 제조하였다. 5개 농도에서 시료를 8개씩 포집하고 저장안정성 실험에서의 평균 탈착률을 적용하여 농도를 계산하였다. 주입 농도별로 Dixon Q test를 적용하여 이상값을 제거하고, 한 농도당 7개의 분석 결과로 평균 탈착률과

변이를 계산하였다.

그 후 ISO/DIS 22065:2018(Workplace Air - Procedures Or Measuring Gases And Vapours Using Pumped Samplers - Requirements And Test Methods)의 Section C.6.2.에 있는 방정식으로 분석방법 정밀도의 오차율을 구하였다. 분석방법 정밀도의 상대표준불확도(%)를 구하는 식은 다음과 같다.

$$u_{mp} = \sqrt{(CV_m)^2 + (1 - \frac{1}{n})(CV_{pl})^2}$$

$CV_m$ 은 앞서 구했던 시료의 평균에 대한 변이계수(%)이며,  $n$ 은 농도 당 테스트한 반복시료의 개수(=7)이다.  $CV_{pl}$ 은 각 농도의 변이계수를 이용하여 아래와 같이 계산하였다.

$$CV_{pl} = \sqrt{\frac{(CV_1)^2 + (CV_2)^2 + \dots + (CV_5)^2}{5}}$$

## 8) 측정분석방법의 편향(Bias)

$$u_{mb} = \sqrt{(\frac{B_{mb}}{\sqrt{3}})^2 + (\frac{CV_{mb}}{\sqrt{n}})^2 + (u_{rc})^2}$$

$B_{mb}$ 는 평균 탈착률과 (5)번 실험에서 계산된 탈착률 평균과의 차이를 말하며,  $CV_{mb}$ 는 (5)번 실험에서 분석한 시료 탈착률의 변이계수이다.  $u_{rc}$ 는 시료 채취 혹은 질량이 급증하게 되는 농도의 상대표준불확도(%)이고, 기체 혹은 동적인 증기 상태에서 실험이 실시되었으므로 ISO/DIS 22065:2018에서 제시한 수치(=3%)를 적용하였다.  $u_{mb}$ 는 측정분석방법 편향의 상대표준불확도이며 이 값을 편향으로 제시하였다.

### Ⅲ. 연구결과

.....



### Ⅲ. 연구결과

#### 1. 유사물질의 측정분석방법 검토

대표적인 할로젠화 탄화수소류의 작업환경측정분석방법은 NMAM 1003, NMAM 1025, OSHA 05, OSHA 1017이 있다.

NIOSH와 KOSHA의 측정분석방법은 주로 활성탄관으로 포집하여 가스 크로마토그래프의 불꽃이온화검출기로 분석하는 방법을 제시하고 있었다.

OSHA의 측정분석방법 역시 NMAM이나 KOSHA Guide와 동일한 방법을 사용하고 있었으나 일부 물질의 경우 o-자일렌 혹은 99/1(v/v)% 이황화탄소/디메틸포름아미드로 탈착하고 전자포획검출기로 검출하는 방법을 제시하였다(표 III-1).

일반적으로 유기용제 분석에는 가스크로마토그래프의 불꽃이온화검출기를 사용하지만 할로젠 원소의 경우 전자포획검출기에 특이성이 있으며 반응성이 높다는 특징이 있다. 따라서 낮은 농도의 할로젠화탄화수소 분석에는 전자포획검출기의 사용가능 여부를 알아보고 분석하는 방법을 추천한다. 다만 이 분석방법을 이용하기 위해 o-자일렌을 탈착용매로 사용할 경우, o-자일렌의 크로마토그래프 장비 내 머무름 시간(RT, Retention Time)이 길어 시료의 분석시간이 길어진다는 단점이 있다.

사업장에서는 유기용제를 한 매체에 동시 포집하여 분석하므로 물질이 헹갈리지 않도록 가스크로마토그래프 장비 내에서 물질별 머무름 시간을 파악해 두는 것이 좋다. 이 연구에서는 동일한 조건에서 세 종류의 컬럼을 이용한 세척제로 주요 사용되는 유기용제의 머무름 시간을 부록2에 제시하여 머무름 시간이 겹치는 물질들을 파악할 수 있게 하였다.

〈표 III-1〉 할로겐화 탄화수소류 작업환경측정분석방법

| 기관    | 측정매체                                               | 분석장비   | 탈착용매                                            | 분석물질                                |
|-------|----------------------------------------------------|--------|-------------------------------------------------|-------------------------------------|
| KOSHA | CSC tube(100/50 mg)                                | GC-FID | CS <sub>2</sub> 또는<br>1% DMF in CS <sub>2</sub> | TCE, TCM, CTC,<br>DCE, DFM,<br>1-BP |
|       | CSC tube(100/50 mg) 2개                             | GC-FID |                                                 | DCM                                 |
| NIOSH | CSC tube(100/50 mg)                                | GC-FID | CS <sub>2</sub>                                 | TCE, TCM, CTC,<br>DCE, DFM          |
|       | Anasorb CSC(100/50 mg),<br>Anasorb CMS*(100/50 mg) | GC-FID |                                                 | 1-BP                                |
|       | CSC tube(100/50 mg) 2개                             | GC-FID |                                                 | DCM                                 |
|       | CSC tube(100/50 mg)                                | GC-ECD | 1% MeOH in<br>BNZ                               | EDB                                 |
| OSHA  | CSC tube(100/50 mg)                                | GC-FID | CS <sub>2</sub> 또는<br>1% DMF in CS <sub>2</sub> | TCE, TCM                            |
|       | Carbosieve S-III                                   | GC-FID |                                                 | DCM                                 |
|       | CSC tube(100/50 mg)                                | GC-ECD | o-xylene 또는<br>1% DMF in CS <sub>2</sub>        | DCE, EDB,<br>1-BP                   |

\* Anasorb CMS(SKC, USA)는 단종됨

※ TCE : trichloroethylene, trichloroethene / TCM : Trichloromethane, Chloroform, freon-20, Methyl trichloride / CTC : Tetrachloromethane, freon-10, methyl tetrachloride / DCM : dichloromethane, methylene chloride / DCE : ethylene chloride, 1,2-Dichloroethane / DFM : difluoromethane, Methylene fluoride, freon-32 / EDB : Ethylene dibromide, 1,2-dibromoethane / 1-BP : 1-bromopropane

## 2. 측정 및 분석 적용가능성 실험

### 1) 매체 선정

챔버 내 디브로모메탄의 농도는 150~290 ppm 수준이었으며 표 III-2의 5종류의 매체로 22회 실험한 결과, 활성탄관(SK C 226-01)으로 포집하여 이황화탄소로 탈착하였을 때의 포집량이 가장 높은 경향을 보였다.

챔버 내 디브로모메탄의 농도를 매 회 정밀하게 일치시킬 수 없기 때문에 22회 농도의 절대값(평균)을 비교할 수 없었다. 매체별 포집효율을 비교하기 위하여 한 회차의 데이터 중 모든 값을 가장 낮은 농도로 나누어 포집 농도의 비를 계산하였다(표 III-4). 챔버에서 A~E의 매체를 사용하여 회차별 동시 포집했을 때 평균 농도는 A(1.192), B(1.159), D(1.140), E(1.117), C(1.072) 순으로 높았다.

따라서 A 매체(SK C 226-01)를 디브로모메탄 포집용 최적 매체로 선정하고 이후 실험을 진행하였다.

〈표 III-2〉 시험 매체 종류

| 구 분 | 모 델 명                     | 비 고                    |
|-----|---------------------------|------------------------|
| A   | Anasorb CSC(SK C 226-01)  |                        |
| B   | Anasorb CSC(SK C 226-73)  | t-butylcatechol 코팅     |
| C   | Anasorb 747(SK C 226-80)  | Potassium hydroxide 코팅 |
| D   | Anasorb 747(SK C 226-81A) |                        |
| E   | 활성탄(HK LAB NG-01)         |                        |

〈표 Ⅲ-3〉 매체별 챔버 내 포집 결과

(단위 : ppm)

| 구분 | A     | B     | C     | D     | E     | Max   | Min   |
|----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 갯수 | 22    | 22    | 22    | 22    | 22    |       |       |
| 평균 | 234.7 | 227.8 | 211.6 | 224.4 | 219.9 |       |       |
| 1  | 190.1 | 206.2 | 194.4 | 191.7 | 150.6 | 206.2 | 150.6 |
| 2  | 212.5 | 217.5 | 219.2 | 212.3 | 181.3 | 219.2 | 181.3 |
| 3  | 254.8 | 246.8 | 218.3 | 231.7 | 222.6 | 254.8 | 218.3 |
| 4  | 234.8 | 236.2 | 231.8 | 231.5 | 232.0 | 236.2 | 231.5 |
| 5  | 239.0 | 238.8 | 224.4 | 199.5 | 231.2 | 239.0 | 199.5 |
| 6  | 243.9 | 231.1 | 235.0 | 241.4 | 205.9 | 243.9 | 205.9 |
| 7  | 235.8 | 219.3 | 224.1 | 184.6 | 227.7 | 235.8 | 184.6 |
| 8  | 239.9 | 250.8 | 229.7 | 236.5 | 216.0 | 250.8 | 216.0 |
| 9  | 260.2 | 247.0 | 249.8 | 242.3 | 204.9 | 260.2 | 204.9 |
| 10 | 270.3 | 229.1 | 250.0 | 255.0 | 221.3 | 270.3 | 221.3 |
| 11 | 207.2 | 232.4 | 247.9 | 215.5 | 217.5 | 247.9 | 207.2 |
| 12 | 215.9 | 229.7 | 200.3 | 263.9 | 199.6 | 263.9 | 199.6 |
| 13 | 246.4 | 200.0 | 176.8 | 201.4 | 200.5 | 246.4 | 176.8 |
| 14 | 245.9 | 214.6 | 189.0 | 291.8 | 267.1 | 291.8 | 189.0 |
| 15 | 233.4 | 235.0 | 210.4 | 235.9 | 234.1 | 235.9 | 210.4 |
| 16 | 256.0 | 218.3 | 185.8 | 185.4 | 236.2 | 256.0 | 185.4 |
| 17 | 251.7 | 249.8 | 208.4 | 216.1 | 245.5 | 251.7 | 208.4 |
| 18 | 250.5 | 227.7 | 187.0 | 205.2 | 234.6 | 250.5 | 187.0 |
| 19 | 193.9 | 221.9 | 170.8 | 223.1 | 248.7 | 248.7 | 170.8 |
| 20 | 237.5 | 238.1 | 216.7 | 223.2 | 227.3 | 238.1 | 216.7 |
| 21 | 225.7 | 215.0 | 200.5 | 230.7 | 230.6 | 230.7 | 200.5 |
| 22 | 217.5 | 206.4 | 183.9 | 217.7 | 202.7 | 217.7 | 183.9 |

〈표 III-4〉 회차·매체별 디브로모메탄 포집 비(최소값으로 나눔)

| 구분    | A     | B     | C     | D     | E     |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| AM    | 1.192 | 1.159 | 1.072 | 1.140 | 1.117 |
| SD    | 0.107 | 0.079 | 0.098 | 0.132 | 0.137 |
| CV(%) | 8.97  | 6.80  | 9.14  | 11.55 | 12.24 |
| 1     | 1.26  | 1.37  | 1.29  | 1.27  | 1.00  |
| 2     | 1.17  | 1.20  | 1.21  | 1.17  | 1.00  |
| 3     | 1.17  | 1.13  | 1.00  | 1.06  | 1.02  |
| 4     | 1.01  | 1.02  | 1.00  | 1.00  | 1.00  |
| 5     | 1.20  | 1.20  | 1.12  | 1.00  | 1.16  |
| 6     | 1.18  | 1.12  | 1.14  | 1.17  | 1.00  |
| 7     | 1.28  | 1.19  | 1.21  | 1.00  | 1.23  |
| 8     | 1.11  | 1.16  | 1.06  | 1.10  | 1.00  |
| 9     | 1.27  | 1.21  | 1.22  | 1.18  | 1.00  |
| 10    | 1.22  | 1.04  | 1.13  | 1.15  | 1.00  |
| 11    | 1.00  | 1.12  | 1.20  | 1.04  | 1.05  |
| 12    | 1.08  | 1.15  | 1.00  | 1.32  | 1.00  |
| 13    | 1.39  | 1.13  | 1.00  | 1.14  | 1.13  |
| 14    | 1.30  | 1.14  | 1.00  | 1.54  | 1.41  |
| 15    | 1.11  | 1.12  | 1.00  | 1.12  | 1.11  |
| 16    | 1.38  | 1.18  | 1.00  | 1.00  | 1.27  |
| 17    | 1.21  | 1.20  | 1.00  | 1.04  | 1.18  |
| 18    | 1.34  | 1.22  | 1.00  | 1.10  | 1.25  |
| 19    | 1.14  | 1.30  | 1.00  | 1.31  | 1.46  |
| 20    | 1.10  | 1.10  | 1.00  | 1.03  | 1.05  |
| 21    | 1.13  | 1.07  | 1.00  | 1.15  | 1.15  |
| 22    | 1.18  | 1.12  | 1.00  | 1.18  | 1.10  |

※ AM:산술평균, SD:표준편차, CV(%):변이계수

## 2) 매체 저장 안정성 평가

### (1) 21℃ 보관 시료

활성탄관에 디브로모메탄 시약 희석액을 주입 후 21℃에 30일간 보관하면서 분석한 결과 탈착률의 범위는 95.5~106.8%였다. 가장 낮은 농도 시료(0.1 TWA 수준)의 탈착률이 가장 높았고 다른 농도의 시료들은 비슷한 분포를 보였다(그림Ⅲ-1, 표 Ⅲ-5).

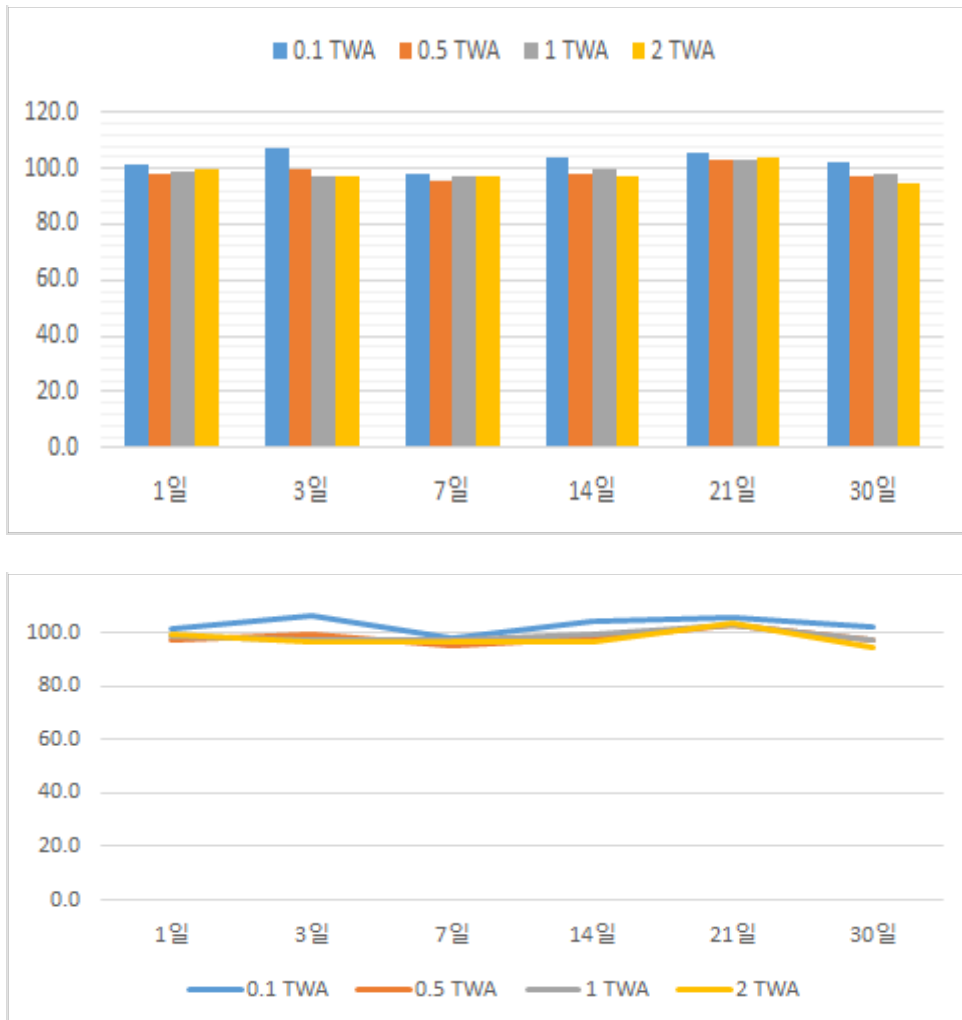
### (2) 4℃ 보관 시료

활성탄관에 디브로모메탄 시약 희석액을 주입 후 4℃에 30일간 보관하면서 분석한 결과 탈착률의 범위는 96.0~110.1%였다. 농도는 21℃에 보관하면서 분석한 시료보다 근소하게 높은 결과를 보였다(그림Ⅲ-2, 표 Ⅲ-5).

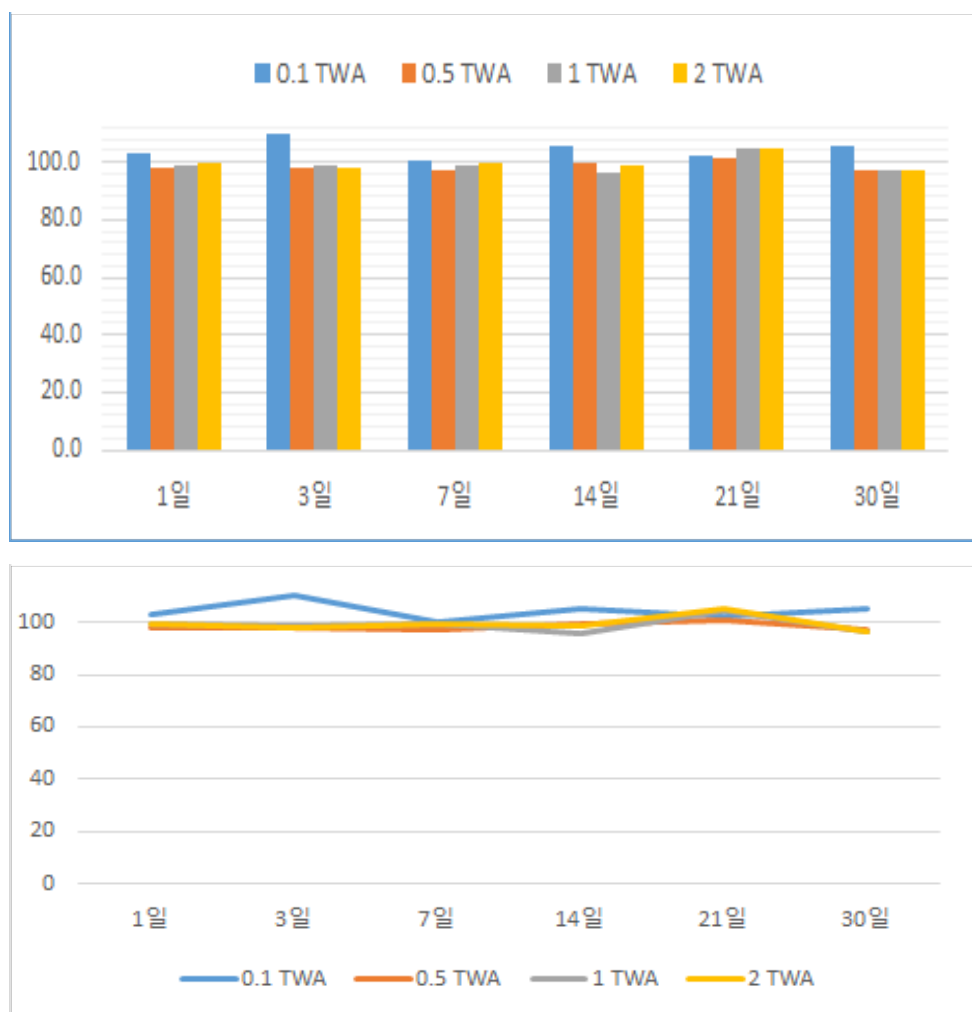
보관 일자에 따른 탈착률은 유의한 변화 없이 95%이상의 값을 유지하였다. NIOSH의 매뉴얼에 따르면 7일 내 탈착률이 10%이상 감소했다면 시료 저장안정성에 문제가 있으므로 중단해야 한다(Eugene R.2016). 이 실험에서는 90% 미만의 탈착률을 보이지 않아 그대로 진행하였다.

30일간 모든 농도에서 탈착률이  $100 \pm 25\%$  이내의 결과를 보였으므로 4~21℃ 내 시료 보관 시 활성탄관 내 디브로모메탄 저장안정성에 문제가 없다고 판단되었다.

저장안정성 실험 시 가장 낮은 농도(0.1 TWA 수준)에서 탈착률이 높은 이유는 분석에 사용된 검량선의 영향이라 판단된다. 검량선에 사용된 표준 용액이 저농도에서 다소 높게 그려졌을 경우 저농도 시료에 영향을 미쳐 100% 이상의 탈착률을 보이기도 한다. 또한 실험 일자별로 온습도가 달라 용매 부피에 차이가 있을 수 있다.



[그림 III-1] 21°C에서 농도별·보관기간별 탈착률 그래프



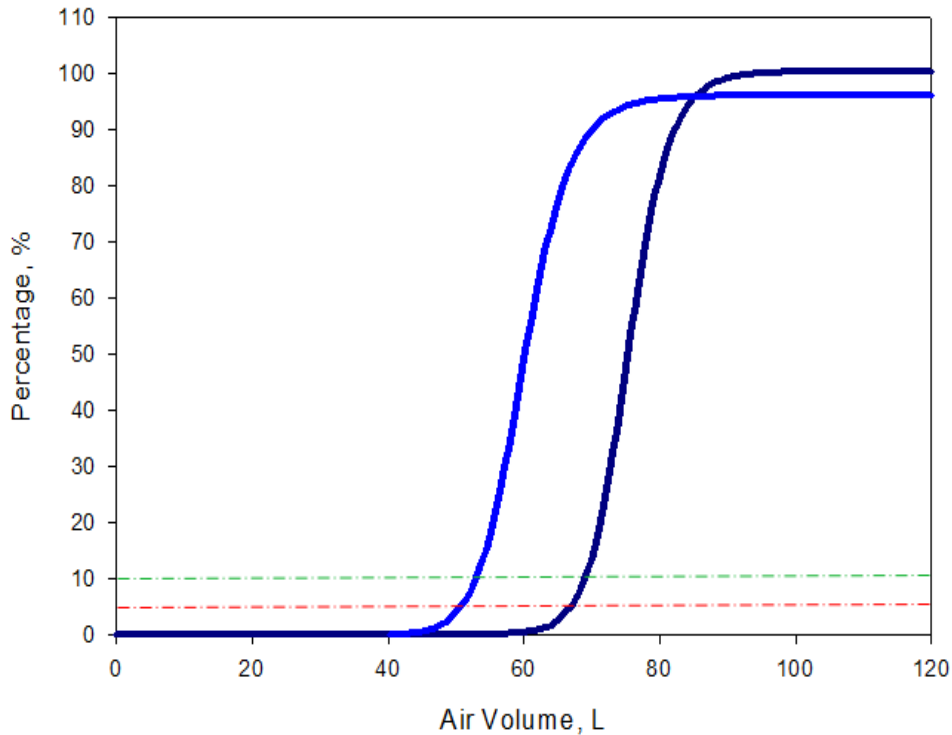
[그림 Ⅲ-2] 4°C에서 농도별·보관기간별 탈착률 그래프

〈표 III-5〉 시료 보관일 수에 따른 탈착률

| 저장 온도 | 농도수준    | N  | 1일<br>(AM±SD) | 3일<br>(AM±SD) | 7일<br>(AM±SD) | 14일<br>(AM±SD) | 21일<br>(AM±SD) | 30일<br>(AM±SD) |
|-------|---------|----|---------------|---------------|---------------|----------------|----------------|----------------|
| 21℃   | 0.1 TWA | 10 | 101.3±6.19    | 106.8±7.18    | 98.1±2.93     | 102.7±2.21     | 105.8±7.58     | 104.0±3.45     |
|       | 0.5 TWA | 10 | 97.7±1.85     | 99.3±5.39     | 95.5±1.75     | 98.0±3.10      | 102.8±2.59     | 99.5±3.19      |
|       | 1 TWA   | 10 | 98.8±1.48     | 97.1±3.40     | 97.2±2.25     | 99.4±1.38      | 103.3±2.91     | 98.5±1.67      |
|       | 2 TWA   | 10 | 99.6±1.45     | 96.8±4.31     | 97.1±2.75     | 96.8±1.27      | 103.7±3.08     | 97.3±3.39      |
| 4℃    | 0.1 TWA | 10 | 103.4±6.41    | 110.1±10.75   | 100.2±2.78    | 105.6±5.11     | 102.5±4.75     | 105.4±2.32     |
|       | 0.5 TWA | 10 | 98.1±1.50     | 97.7±2.49     | 97.6±1.32     | 99.6±2.52      | 101.3±2.72     | 97.4±1.75      |
|       | 1 TWA   | 10 | 99.1±1.50     | 98.8±2.56     | 99.1±0.84     | 96.0±6.75      | 104.5±5.05     | 99.5±3.18      |
|       | 2 TWA   | 10 | 99.4±2.71     | 97.7±3.83     | 99.3±0.74     | 98.7±1.84      | 105.1±3.58     | 99.3±2.80      |

※ N:시료 수, AM:산술평균, SD:표준편차, TWA:시간가중평균노출기준(이 실험에서는 10 ppm, 10 L 표집을 기준으로 함)

### 3) 최대 공기량 결정을 위한 파과 실험



[그림 Ⅲ-3] 디브로모메탄 파과곡선

첫 번째 실험(검은색 그래프)에서 5% 파과는 65 L에서 시작되어, 10% 파과에 도달할 시점에는 68 L였다. 두 번째 실험(파란색 그래프)에서 5% 파과는 50 L에서 시작하였으며 10% 파과에 도달하는 시점은 53 L 포집 지점이었다(그림Ⅲ-3).

작업환경측정 시 다른 물질과 함께 포집될 수 있기 때문에 보수적으로 적용하여 두 번째 실험 그래프의 5% 포집 지점인 50 L를 파과부피로 선정하였고, 최대 공기량은 주로 파과 부피의 2/3 수준으로 결정하기 때문에 50 L의 2/3인 33 L로 제안하였다.

#### 4) 검출 및 정량한계

디브로모메탄의 기기반응값을 고려하여 검출한계를 0.002 mg/sample로 추정하였다. 검출한계의 약 2, 5, 10배인 0.00396 mg, 0.00990 mg, 0.01782 mg의 디브로모메탄을 활성탄관에 주입하여 각 8개의 시료를 만들고 공시료 6개와 함께 분석하였다(표 III-6).

표준용액은 0.00197~0.01922 mg/mL 범위에서 제조하였으며 선형회귀식( $r^2=0.9996$ )의 기울기는 52.8037, y절편은 0.1854였다.

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum (y_i - \hat{y})^2}{n - k}}$$

$\sum (y_i - \hat{y})^2$ 의 합은 0.00023, n은 총 시료 수 30, k는 상수 2를 대입하여 추정치의 표준오차( $S_{y/x}$ )는 0.00287로 계산되었다.

$$LOD = \frac{3.3 \times S_{y/x}}{m}$$

$$LOQ = \frac{10 \times S_{y/x}}{m}$$

표준오차( $S_{y/x}$ ) 0.00287, m(기울기)에 52.8037을 대입하여, 검출한계는 0.18  $\mu\text{g/sample}$ , 정량한계는 0.54  $\mu\text{g/sample}$ 로 계산되었다.

최소 공기량은 정량한계인 0.54  $\mu\text{g/sample}$ 을 포집할 수 있는 부피를 계산하였다. 공기 중에 1 ppm의 디브로모메탄이 존재할 때 약 0.1 L를 포집하면 0.71  $\mu\text{g/sample}$ (정량한계의 약 1.3배)이 포집된다. 따라서 정량한계보다 다소 높은 양을 검출할 수 있는 0.1 L를 최소 공기량으로 제안하였다.

〈표 Ⅲ-6〉 검출한계 계산을 위한 시료 분석 결과

| 샘플명   | 제조농도<br>(mg/sample) | 계산농도<br>(mg/sample) | 편차       | (편차) <sup>2</sup> |
|-------|---------------------|---------------------|----------|-------------------|
| 공시료 1 | 0                   | -0.00351            | -0.00351 | 0.000012          |
| 공시료 2 |                     | -0.00351            | -0.00351 | 0.000012          |
| 공시료 3 |                     | -0.00351            | -0.00351 | 0.000012          |
| 공시료 4 |                     | -0.00351            | -0.00351 | 0.000012          |
| 공시료 5 |                     | -0.00351            | -0.00351 | 0.000012          |
| 공시료 6 |                     | -0.00351            | -0.00351 | 0.000012          |
| 저농도-1 | 0.00396             | 0.00334             | -0.00062 | 0.000000          |
| 저농도-2 |                     | 0.00133             | -0.00263 | 0.000007          |
| 저농도-3 |                     | 0.00614             | 0.00218  | 0.000005          |
| 저농도-4 |                     | 0.00087             | -0.00309 | 0.000010          |
| 저농도-5 |                     | 0.00098             | -0.00298 | 0.000009          |
| 저농도-6 |                     | 0.00363             | -0.00033 | 0.000000          |
| 저농도-7 |                     | 0.00402             | 0.00006  | 0.000000          |
| 저농도-8 |                     | 0.00182             | -0.00214 | 0.000005          |
| 중농도-1 | 0.00990             | 0.00954             | -0.00036 | 0.000000          |
| 중농도-2 |                     | 0.01032             | 0.00042  | 0.000000          |
| 중농도-3 |                     | 0.00636             | -0.00354 | 0.000013          |
| 중농도-4 |                     | 0.00836             | -0.00154 | 0.000002          |
| 중농도-5 |                     | 0.00594             | -0.00396 | 0.000016          |
| 중농도-6 |                     | 0.00757             | -0.00233 | 0.000005          |
| 중농도-7 |                     | 0.01039             | 0.00049  | 0.000000          |
| 중농도-8 |                     | 0.00723             | -0.00267 | 0.000007          |
| 고농도-1 | 0.01782             | 0.01391             | -0.00391 | 0.000015          |
| 고농도-2 |                     | 0.01471             | -0.00311 | 0.000010          |
| 고농도-3 |                     | 0.01752             | -0.00030 | 0.000000          |
| 고농도-4 |                     | 0.01469             | -0.00313 | 0.000010          |
| 고농도-5 |                     | 0.01441             | -0.00341 | 0.000012          |
| 고농도-6 |                     | 0.01579             | -0.00203 | 0.000004          |
| 고농도-7 |                     | 0.01282             | -0.00501 | 0.000025          |
| 고농도-8 |                     | 0.01659             | -0.00123 | 0.000002          |

### 5) 측정분석방법의 정밀도

타겟 농도의 0.1, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 배의 농도에서 매체로 각 7개씩 포집하여 분석한 탈착률의 결과는 아래 표와 같다.

〈표 III-7〉 정밀도 계산을 위한 시료 분석 결과

| 농도 수준   | 개수 | 평균(%) | 표준편차  | 분산   | 변이계수(%)                  |
|---------|----|-------|-------|------|--------------------------|
| 0.1 Tc* | 7  | 77.5  | 2.258 | 4.37 | 2.91 (=CV <sub>1</sub> ) |
| 0.5 Tc  | 7  | 97.9  | 1.007 | 0.87 | 1.03 (=CV <sub>2</sub> ) |
| 1.0 Tc  | 7  | 100.3 | 0.482 | 0.20 | 0.48 (=CV <sub>3</sub> ) |
| 1.5 Tc  | 7  | 100.2 | 0.451 | 0.17 | 0.45 (=CV <sub>4</sub> ) |
| 2.0 Tc  | 7  | 102.0 | 0.510 | 0.22 | 0.50 (=CV <sub>5</sub> ) |

\* Tc : 타겟 농도(Target Concentration)

$$u_{mp} = \sqrt{(CV_m)^2 + (1 - \frac{1}{n})(CV_{pl})^2}$$

CV<sub>m</sub>은 표 III-9에서 계산된 평균(%)에 대한 변이계수이다. 5개 농도에 대한 평균은 95.59, 표준편차는 10.22이며 변이계수는 10.69였다. n은 각 농도당 분석에 사용된 시료의 수, 즉 7을 대입하였다.

$$CV_{pl} = \sqrt{\frac{(CV_1)^2 + (CV_2)^2 + \dots + (CV_5)^2}{5}}$$

표 III-9의 각 변이계수(CV1~CV5)를 대입하여 CVpl을 계산하면 1.43이다. 이를 식에 대입하여 상대표준불확도를 구하면 0.108이었다.

## 6) 측정분석방법의 편향(Bias)

$$u_{mb} = \sqrt{\left(\frac{B_{mb}}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{CV_{mb}}{\sqrt{n}}\right)^2 + (u_{rc})^2}$$

$u_{mb}$ 는 측정분석방법 편향의 상대표준불확도,  $B_{mb}$ 는 매체의 평균 탈착률과 5)의 시료 분석 시 계산된 탈착률 평균과의 차이를 말하며,  $CV_{mb}$ 는 5)에서 분석한 시료 탈착률의 변이계수이다.  $u_{rc}$ 는 시료 채취 혹은 질량이 급증하게 되는 농도의 상대표준불확도(%)이고 기체 혹은 동적인 증기 상태에서 실험이 실시되어 ISO/DIS 22065:2018에서 제시한 수치(=3%)를 적용하였다.

$B_{mb}$ 은 평균 탈착률(99.9%)에서 계산된 탈착률 평균(95.59%)을 뺀 4.31%,  $CV_{mb}$ 은 10.69%,  $u_{rc}$ 에 3%를 대입하면 상대표준불확도, 즉 편향은 0.303으로 나타났다.

## IV. 결론

.....



## VI. 결론

디브로모메탄은 국외에서 세척제로 사용된 사례가 없으며 근로자에게 노출이 거의 되지 않는 공정에서 사용되기에 발암성 연구가 제대로 이루어지지 않았다. 사업장에서 유해·위험성이 제대로 알려지지 않은 화학물질을 세척제로서 사용하게 되었을 때 근로자의 건강에 어떤 영향이 있을지 알 수 없다. 그러나 일부 사업장에서는 이미 디브로모메탄을 사용하고 있어 작업환경관리를 위한 시료채취 및 분석지침(안)의 필요성이 제기되었다.

이 연구를 통해 디브로모메탄과 유사한 구조를 가진 할로젠화 탄화수소류의 작업환경측정분석방법을 검토하였고, OSHA Salt Lake Technical Center의 가이드라인(2023)에 따른 측정 매체 및 분석 방법 검증 실험 결과는 다음과 같다.

### 1) 측정 매체

국내에서 주로 사용되는 5개의 매체를 대상으로 챔버 포집 실험을 하여 포집률이 가장 높게 나온 활성탄관(SKC 226-01)을 디브로모메탄의 측정 매체로 선정하였다.

노출기준(10 ppm으로 가정)의 0.1, 0.5, 1.0, 2.0배에 해당하는 농도를 활성탄관에 주입하고 30일간 보관하며 일자별로 시료를 분석하였을 때 95.5~110.1% 범위의 탈착률을 보였다. 따라서 선정된 매체는 가이드라인의 저장안정성 기준( $100 \pm 25\%$  이내)을 충족하였으며 포집 시료는 냉장 보관에서 30일간 안정적임을 확인하였다.

활성탄관 챔버 포집 실험 결과 파과 부피는 50 L였으며(140 ppm일 때) 이 값의 2/3인 33 L를 최대 공기량으로 제안하였다.

## 2) 분석 방법 검증

예상되는 검출한계의 2, 5, 10배에 해당하는 농도를 활성탄관에 주입하여 시료를 만들고 공시로 포함하여 총 30개의 샘플을 분석하였다. 이 때 검량선의 기울기와 농도 추정치의 표준오차를 함께 구하고, 이를 이용하여 분석 방법의 검출한계와 정량한계는 각각  $0.18 \mu\text{g/sample}$ ,  $0.54 \mu\text{g/sample}$ 로 계산되었다.

최소 포집량은 활성탄관을 이용하여 정량한계 이상을 포집할 수 있는 양으로서 약  $0.7 \mu\text{g/sample}$ 을 포집할 수 있는 0.1 L(1 ppm일 때)를 제안하였다.

노출기준(10 ppm으로 가정)의 0.1, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0배의 농도의 디브로 모메탄을 활성탄관으로 포집·분석하여 정밀도 및 편향을 계산하였으며 정밀도는 0.108, 편향은 0.303으로 도출되었다.

## 3) 한계점

수증기 혹은 다른 물질이 혼합되어 있는 환경에서의 포집 실험을 미 실시하여 방해물질의 종류 및 농도 수준 파악이 불가하다. 매체 선정 포집 실험, 저장안정성 실험 및 파과 실험은 2회 이상 실시하였으나 분석방법 검증 실험은 1회씩 실험한 결과만 반영하여 이후 시료채취 및 분석지침 제정(안)을 위한 추가 실험이 필요하다.

실험 결과를 바탕으로 디브로모메탄의 시료채취 및 분석지침(안)을 만들었으며 추후 디브로모메탄을 사용하는 작업장의 시료채취 및 분석에 활용될 것으로 기대된다.

## 참고문헌

- 고용노동부. 산업재해 발생건수 등 공표 제3호(고용노동부 공고 제 2022-567호). 고용노동부. 2022.
- 신대섭. 사염화탄소와 디브로모메탄 혼합투여시 흰쥐의 간독성 변화에 관한 연구. 숙명여자대학교 대학원. 1990.
- 변성욱, 최상준. PVC 여과지를 이용한 금속 분석방법에 대한 정확도와 정밀도 평가. 한국산업보건학회지 제26권 제1호. 2016.
- 최영은, 김신범, 김원 등. 금속제품 세척제 관련 화학물질 규제변화의 영향 조사 및 개선방안 마련. 산업안전보건연구원 연구보고서. 2022.
- Eugene R. Kennedy, Ph D. et al. Development and Evaluation of methods 5th Edition. NIOSH. 2016.
- European Chemicals Agency(ECHA). available from <https://www.echa.europa.eu/>
- Guideline for developing sampling and analytical methods with validation requirements. Osha salt lake technical center. 2023.
- International Chemical Safety Card 0354. available from [https://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p\\_lang=en&p\\_card\\_id=0354&p\\_version=2](https://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p_lang=en&p_card_id=0354&p_version=2)
- Sampling and Analytical Methods. Occupational Safety and health Administration(OSHA). available from <https://www.osha.gov/chem>

icaldata/methods

Toxics use Reduction Institute(TURI). Guide to safer chemicals:Alternatives to Halogenated Solvents Used in surface Cleaning. 2021.

United States Environmental Protection Agency(EPA). The Code of Federal Regulations(CFR) Appendix B to Part136-Definition and Procedure for the Determination of the Method Detection Limit-Revision2. EPA. 2017.

United States Environmental Protection Agency(EPA). Final Contaminant Candidate List 3 Chemicals : Screening to a PCCL(EPA 815-R-09-007). EPA. 2009.

United States Environmental Protection Agency(EPA). Provisional Peer-Reviewed Toxicity Values for Methylene bromide. EPA. 2009.



# Abstract

## Title

A Study on the Development of Work Environment Measurement Analysis Method for Dibromomethane

## Objectives

The purpose of this study is to develop a work environment measurement and analysis method(draft) of dibromomethane and utilize it to measure the work environment and manage the work environment in the process of using the substance in the future.

## Methods

Through a literature data survey, the health hazards and toxicity of dibromomethane were investigated, and the work environment measurement and analysis methods of similar substances were reviewed.

The medium and the breakdown volume were selected using the dibromomethane generation chamber, and the detection limit, quantitative limit, precision, and bias were calculated by experimenting according to OSHA Salt Lake Technical Center Guidelines.

## Results

Six measurement media mainly used in Korea were collected in the

dibromomethane generation chamber, and the media with the best collection rate (Anasorb csc) was selected.

The selected medium assumed the exposure standard to be 10 ppm and injected with concentrations equivalent to 0.1, 0.5, 1, and 2 times the exposure standard, stored in a 21°C and 4°C constant temperature and humidity for 30 days, and conducted a storage stability experiment. As a result, the desorption efficiency was 95.5~110.1%, satisfying the level within  $100 \pm 25\%$ , and it was determined that there was no problem with sample storage stability.

The detection limit of the measurement analysis method was 0.18  $\mu\text{g}/\text{sample}$ , the quantitative limit was 0.54  $\mu\text{g}/\text{sample}$ , the precision was 0.108 and the bias was 0.303.

## Conclusions

We present a draft of the KOSHA GUIDE according to the experimental results. Subsequently, if it is established as KOSHA GUIDE, it can be used to manage the work environment in workplaces using dibromomethane.

**Key Words** : Dibromomethane, Work Environment Measurement

## 부록

### 1. 시료채취 및 분석지침(안)

#### 디브로모메탄(Dibromomethane)

|      |                          |      |                          |      |         |          |          |
|------|--------------------------|------|--------------------------|------|---------|----------|----------|
| 분자식: | $\text{CH}_2\text{Br}_2$ | 화학식: | $\text{CH}_2\text{Br}_2$ | 분자량: | 173.835 | CAS No.: | 74-95-3  |
| 녹는점: | -52.7℃                   | 끓는점: | 97℃                      | 비 중: | 2.477   | 용해도:     | 12.5 g/L |

- 특징, 발생원 및 용도:**
- 용매 및 유기합성 시 내부표준물질 혹은 유도체로 사용된다.
  - 무색 액체이며 증기는 공기보다 무겁고 가열하면 브롬화수소 및 일산화탄소를 포함한 독성 및 부식성 연기를 생성한다.
  - 강산화제, 강염기 및 알루미늄, 칼륨 등 일부 금속과 격렬하게 반응하며 화재 및 폭발 위험이 발생한다.

**동의어:** methyl dibromide, methylene bromide, methylene dibromide, refrigerant-30B2

**분석원리 및 적용성:** 작업환경 중 디브로모메탄을 CSC tube로 채취하여 이광화탄소로 탈착시킨 후 일정량을 가스크로마토그래프에 주입하여 정량한다.

| 시료채취 개요                                                                                                                                                                                                                                | 분석 개요                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ 시료채취매체 : Coconut shell charcoal, 100mg/50 mg</li> <li>▪ 공기량 : 0.1 L(@1 ppm)~33 L(@140 ppm)</li> <li>▪ 운반: 일반적인 방법</li> <li>▪ 시료의 안정성: 4℃에서 30일</li> <li>▪ 공시료: 시료 세트당 2~5개의 현장 공시료</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ 분석기술 : 가스크로마토그래피법 물꽃이온화 검출기(Flame ionization detector)</li> <li>▪ 분석대상물질 : 디브로모메탄</li> <li>▪ 탈착액 : 1 mL <math>\text{CS}_2</math></li> <li>▪ 컬럼 : Capillary, Fused silica, DB-1, 30 m x 0.25 mm ID; 0.25 <math>\mu\text{m}</math>, 7 inch cage 또는 동등이상의 컬럼</li> </ul> |
| 연구범위 및 검출한계                                                                                                                                                                                                                            | 정확도 및 정밀도                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
| <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ 범 위 : 0.019 ~22.22 mg/시료</li> <li>▪ 검출한계 : 0.18 <math>\mu\text{g}/\text{sample}</math></li> <li>▪ 정량한계 : 0.54 <math>\mu\text{g}/\text{sample}</math></li> </ul>                               | <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ 편향(bias) : 0.303</li> <li>▪ 정밀도(Precision) : 0.108</li> </ul>                                                                                                                                                                                                        |

| 시 약                                                                                                                                                                              | 기 구                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <ul style="list-style-type: none"> <li>이황화탄소, 디브로모메탄 : 크로마토그래피 분석 등급</li> <li>내부표준물질 : 분석하고자 하는 물질종류에 따라 적절한 것 사용</li> <li>질소 또는 헬륨 가스</li> <li>수소 가스</li> <li>여과된 공기</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>채취기 : 흡착관(Coconut shell charcoal, 100 mg/50 mg)</li> <li>개입시료 채취용 펌프 : 0.1 ~ 0.4 L/min의 저유량 펌프</li> <li>가스크로마토그래피, 검출기 : FID</li> <li>컬럼 : Capillary, Fused silica, DB-1, 30 m x 0.25 mm ID; 0.25 <math>\mu</math>m, 7 inch cage 또는 동등이상의 컬럼</li> <li>바이알 : 2 mL Glass, PTFE line Crimp Caps</li> <li>마이크로 실린지 : 10, 25 <math>\mu</math>L</li> <li>용량플라스크</li> <li>피펫</li> </ul> |
| <ul style="list-style-type: none"> <li>특별 안전보건 예방조치: 이황화탄소는 독성이 강하고 인화성이 강한 물질이므로(인화점 : -30℃) 특별한 주의를 기울여야 한다.</li> </ul>                                                        |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |

#### I. 시료채취

1. 시료채취 시와 동일한 연결 상태에서 각 시료채취펌프를 보정한다.
2. 시료채취 바로 전에 활성탄관 양끝을 절단한 후 유연성 튜브를 이용하여 펌프와 연결한다.
3. 0.1 ~ 33 L 정도 시료를 채취한다.
4. 시료채취가 끝나면 활성탄관을 플라스틱 마개로 막아 밀봉한 후 운반한다.

#### II. 시료 전처리

5. 흡착관의 앞 층과 뒤 층을 각각 다른 바이알에 넣는다. 이 때 유리섬유와 우레탄 마개는 버린다.
6. 각 바이알에 1.0 mL의 이황화탄소를 넣고 즉시 마개를 막아 밀봉한다.
7. 가끔 흔들면서 30분 정도 방치한다.

#### III. 시료 분석

##### 【검량선 작성 및 정도관리】

8. 시료농도가 포함될 수 있는 적절한 범위에서 최소한 5개의 표준물질로 검량선을 작성한다.
9. 시료 및 공시료를 함께 분석한다.
10. 탈착효율을 구한다.  
 각 시료군 배치당 최소한 한 번씩은 행하여야 한다. 3개 농도 수준에서 각각 3개씩과 공시료 3개를 준비한다.
  - a. 탈착효율 분석용 흡착관의 뒤 층을 제거한다.
  - b. 분석물질의 원액 또는 희석액을 마이크로실린지를 이용하여 정확히 흡착관 앞 층에 주입한다.
  - c. 흡착관을 마개로 막아 밀봉하고, 하룻밤 정도 상온에 놓아둔다.

d. 탈착시켜 검량선 표준용액과 같이 분석한다.

e. 다음 식에 의해 탈착효율을 구한다.

$$\text{탈착효율(DE)} = \text{검출량} / \text{주입량}$$

#### 【분석과정】

11. 가스크로마토그래피 제조회사가 권고하는 대로 기기를 작동시키고 조건을 설정한다.

※ 분석기기, 컬럼 등에 따라 적절한 분석조건을 설정하며, 아래의 조건은 참고사항임.

|      |                |                        |
|------|----------------|------------------------|
| 주입량  |                | 1 uL                   |
| 운반가스 |                | 질소 또는 헬륨, 1~2 mL/min   |
| 온도   | 도입부 (Injector) | 200℃                   |
|      | 컬럼 (Column)    | 35℃(3 min)-10℃/min-60℃ |
|      | 검출부 (Detector) | 230℃                   |

#### IV. 계산

12. 다음 식에 의하여 분석물질의 농도를 구한다.

$$C = \frac{(W_f + W_b - B_f - B_b)}{V \times DE} \times \frac{24.45}{MW}$$

C : 분석 물질의 농도(ppm)

$W_f$  : 시료 앞 층의 양(ug)

$W_b$  : 시료 뒤 층의 양(ug)

$B_f$  : 공시료 앞 층의 양(ug)

$B_b$  : 공시료 뒤 층의 양(ug)

V : 채취 공기량(L)

DE : 탈착효율

24.45 : 정상상태(25℃, 1기압)의 공기 1 mole이 차지하는 용적

MW : 분자량(173.8)

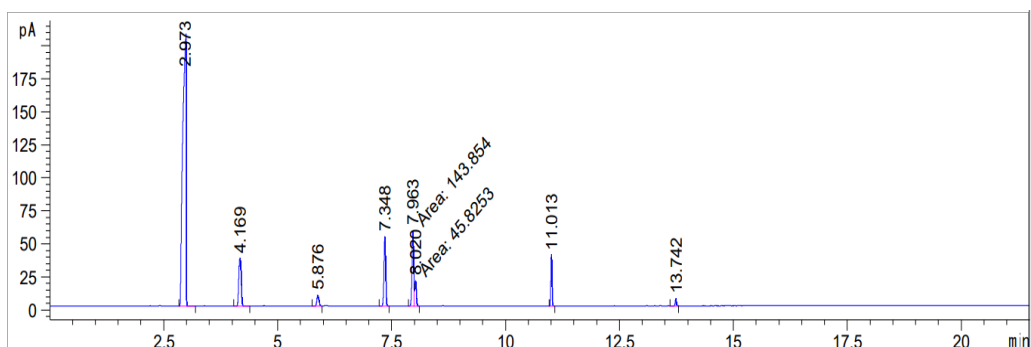
※ 주의 : 만일 뒤 층에서 검출된 양이 앞 층에서 검출된 양의 10%를 초과하면( $W_b > W_f/10$ ), 시료 파과가 일어난 것이므로 이 자료는 사용할 수 없다.

#### V. 비교

- 건강영향 및 예방조치: 시약류의 피부 접촉이나 흡입을 피해야 하며, 실험실에서는 실험복 및 보호 장비의 착용이 필요하다.

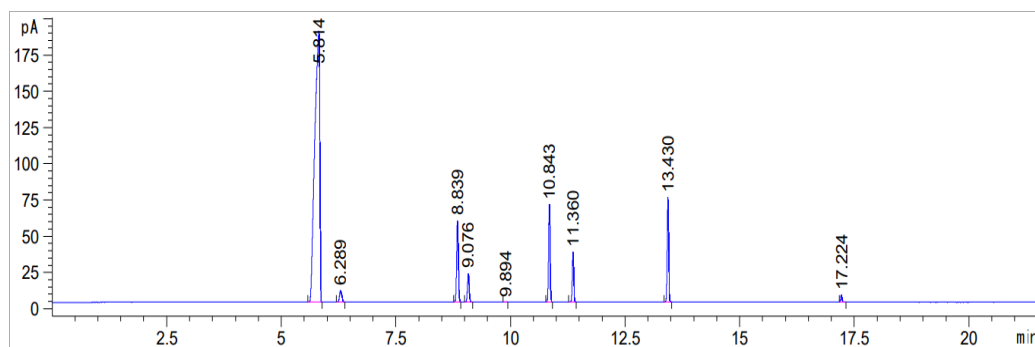
## 2. 세척제로 사용되는 유기용제의 머무름 시간

### 1) DB-WAX (30 m\*0.25 mm\*0.2 μm)

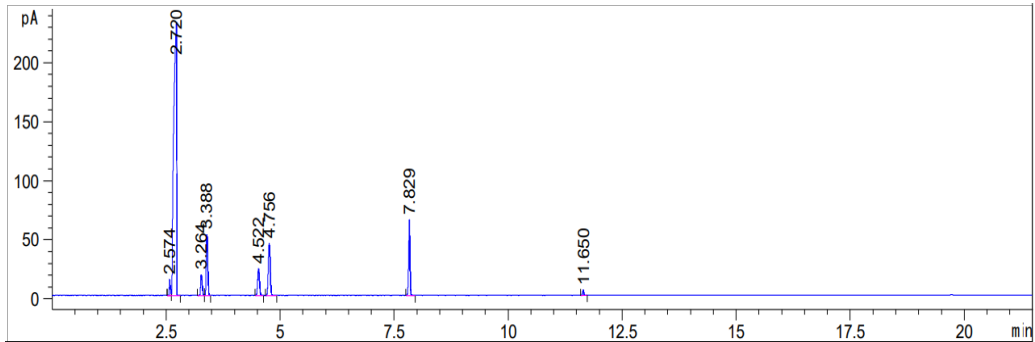


| 물 질 명    | CS <sub>2</sub> (용매) | 1-BP  | DCM   | TCE   | PCE   | CFM   | DBM    |
|----------|----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| 머무름시간(분) | 2.073                | 4.169 | 5.876 | 7.348 | 7.949 | 8.020 | 11.013 |

### 2) DB-624 (30 m\*0.25 mm\*1.4 μm)



| 물 질 명    | CS <sub>2</sub> (용매) | DCM   | 1-BP  | CFM   | TCE   | DBM   | PCE   |
|----------|----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 머무름시간(분) | 5.814                | 6.289 | 8.839 | 9.076 | 10.84 | 11.36 | 13.43 |

3) DB-1 (30 m\*0.25 mm\*0.25  $\mu$ m)

| 물 질 명    | DCM   | CS <sub>2</sub> (용매) | CFM   | 1-BP  | DBM   | TCE   | PCE   |
|----------|-------|----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 머무름시간(분) | 2.574 | 2.720                | 3.264 | 3.388 | 4.522 | 4.756 | 7.829 |

※ 가스크로마토그래프 오븐의 온도는 35℃(5분) - 10℃/분 승온 - 200℃로 모두 동일하였음

※ CS<sub>2</sub>:이황화탄소(탈착 용매로 사용), 1-BP:1-브로모프로판, DCM:디클로로메탄, TCE:트리클로로에틸렌, PCE:퍼클로로에틸렌, CFM:클로로포름, DBM:디브로모메탄

## 연구진

연구기관 : 산업안전보건연구원

연구책임자 : 노지원 (차장, 산업보건분석부)

연구원 : 조현민 (과장, 산업보건분석부)

연구원 : 정광재 (부장, 산업보건분석부)

## 연구기간

2023. 02. ~ 2023. 11.

본 연구보고서의 내용은 연구책임자의 개인적 견해이며,  
우리 연구원의 공식견해와 다를 수도 있음을 알려드립니다.

산업안전보건연구원장

**디브로모메탄 작업환경측정분석방법 개발 연구**  
(2023-산업안전보건연구원-761)

발 행 일 : 2023년 11월 30일

발 행 인 : 산업안전보건연구원 원장 김은아

연구책임자 : 산업보건분석부 노지원 차장

발 행 처 : 안전보건공단 산업안전보건연구원

주 소 : (44429) 울산광역시 중구 종가로 400

전 화 : 052-703-0891

팩 스 : 052-703-0337

Homepage : <http://oshri.kosha.or.kr>

I S B N : 979-11-92782-99-7

공공안심글꼴 : 무료글꼴, 한국출판인회의, Kopub바탕체/돋움체