

## 프레온 141b의 분석방법 및 공정별 노출실태조사



대한산업보건협회 산업보건환경연구원 / 김 창 현 · 최 호 춘

### 서론

HCFC(Hydrochlorofluorocarbons) 계열의 프레온 141b를 사용하기 이전의 CFC(chlorofluorocarbons)는 독성이 없고 화학적으로 안정하며 높은 용해성을 지니고 있어서 산업에서 냉매제, 발포, 세정, 스프레이로 많이 사용되어 왔다.

그러나 CFC는 오존파괴 및 대기 온실효과의 원인으로 문제가 되면서 대체물질로 HCFC를 개발하여 사용되고 있다.

프레온 141b(CAS No. 1717-00-6)의 분자식은  $C_2Cl_2FH_3$ , 분자량 116.95, 밀도 4.0, 비중(20°C) 1.25이며, 약한 에테르와 같은 냄새가 나고 무색의 휘발성이 강한 액체이다. 이명으로는 1,1-디클로로-1-플루오로에탄, 디클로로플루오로에탄, 1-플루오로-1,1-디클로로에탄, 플루오로디클로로에탄 등으로 명명되고 있다.

프레온 141b는 주로 금속의 세정효과와

전자부품의 표면백화방지의 효과가 크다는 장점을 지니고 있으며 냉매, 발포제, 세정제로 사용되어진다(변상훈 등, 2005).

프레온 141b에 대한 국내·외 재해사례 중 40세 남자 근로자가 그리스 세척 탱크에서 일을 하던 중 쓰러져 사망하였다(Astier 등, 1997).

그리스 제거 공정에 사용한 용매는 순수한 프레온141b였으며 공기보다 밀도가 더 크기 때문에 제한된 공간에서 축적되어 노출된 사람에게는 호흡과 심장정지를 이룰 수 있다. 또한 48세 근로자가 2년 전부터 발생한 기침, 객담 및 호흡곤란 때문에 연세대학교 세브란스병원 알레르기 클리닉에 내원하였다. 이 근로자의 직업력상 전자회사에서 근무하였으며 생산품 세척공정에서 프레온141b를 사용하였다(김철우 등, 2001).

직업성전식이 의심되는 증례에 대한 보고는 있지만 인체 발암성에 대한 연구나 보고

된 것은 없다.

동물실험을 통해 평가한 결과 급성흡입은 LC50은 62,000 ppm이었으며, 만성중독에 대한 증명은 없었다(변상훈, 2005). 비교적 고농도로 장기간 흡입하여도 호흡기도 또는 폐실질에 염증 반응을 유발하지 않는 비교적 안전한 물질로 판단된다(김철우 등, 2001).

프레온 141b의 노출기준은 미국의 노동청(Occupational Safety and Health Administration, OSHA)에서는 TWA 1000 ppm으로 설정하였으며(OSHA, 2002), 미국산업위생학회(American Industrial Hygiene Association, AIHA)와 우리나라는 화학물질 및 물리적인자의 노출기준(고용노동부 고시 제2012-31호)은 TWA 500 ppm으로 설정되어 있다.

프레온 141b의 측정 및 분석방법에는 가스크로마토그래피법(Gas chromatographic analysis)(OSHA ID-113, KOSHA CODE A-1-2009, A-1-127)으로 정량 분석하는 방법을 권고하고 있다.

환경에 미치는 영향으로 인해 CFC(chlorofluorocarbons)의 대체 물질로 개발되어 사용되어진 HCFC(Hydrochlorofluorocarbons)계열의 프레온 141b는 HCFC 계열의 물질들 중 프레온 22가 가장 소비가 많고, 두 번째로 많이 사용되는 물질

이다(박기원, 2004).

인체 발암성 물질로 분류되지 않았고, 비교적 독성이 낮지만 프레온141b를 취급하는 사업장 근로자의 노출을 막기 위해 정확한 측정 및 분석이 이뤄져야 한다.

따라서 본 연구는 고용노동부 작업환경측정 실시 규정 KOSHA Code A-1-127와 미국산업안전보건청(Occupational Safety and Health Administration, OSHA) Method 113을 이용하여 프레온 141b의 측정 및 분석방법과 공정별 노출실태를 알아보려고 하였다.

## 실험방법

### 1. 연구 대상

작업환경측정 대상사업장 중 프레온 141b를 사용하는 금속조립, 광학, 자동차부품, 전자부품, 합성수지, 반도체 제조업 사업장을 대상으로 하였으며, 조사기간은 2010년 1월부터 2011년 12월까지 측정된 시간가중 평균노출기준(TWA) 작업환경측정결과를 사용하였다.

### 2. 시료 채취

프레온 141b의 측정 및 분석방법은 고용노동부 작업환경측정 실시 규정 KOSHA Code A-1-127와 미국산업안전보건청

〈표 1〉 가스크로마토그래피의 분석조건

Column	DB-wax(30 m× 0.250 mm ID × 0.25 um, Agilent)
Column oven Temp.	50 °C(2 min hold) – 120 °C(20 °C/min, 0.5 min hold)
Injector Temp.	230 °C (Split ratio: 50)
Detector Temp.	250 °C
Carrier gas	N <sub>2</sub> , 1.5 mL/min
Injection volume	1 uL

(Occupational Safety and Health Admisnitration, OSHA) Method 113을 참고하였으며, 시료 채취 매체는 고체채취 흡착튜브(Anasorb CMS, SKC 226-121, 150 mg/75 mg)를 이용하여, 시료채취 유량 0.05 L/min(360 min)으로 총유량 18 L로 측정하였다.

### 3. 분석 방법

OSHA Method 113에 따라 표준용액을 제조하고 고체채취 흡착튜브(SK C 226-121, 150 mg/75 mg)를 앞·뒤층 분리해서 깬 후 2 mL 바이알 1에 담아 탈착 용매인 내부표준물질(1,2-dichloroethane)이 포함된 CS<sub>2</sub> 1 mL넣어 뚜껑을 닫고 30분간 탈착시킨 후 불꽃이온화검출기(FID)가 부착

된 가스크로마토그래피(Gas Chromatography, Agilent 7890 A)로 분석하였다.

분석용 컬럼은 Agilent사의 DB-WAX (30 m × 0.25 mm × 0.25 um)를 사용하였으며, 이동상 가스(carrier gas)로 질소(N<sub>2</sub>)를 사용하였다.

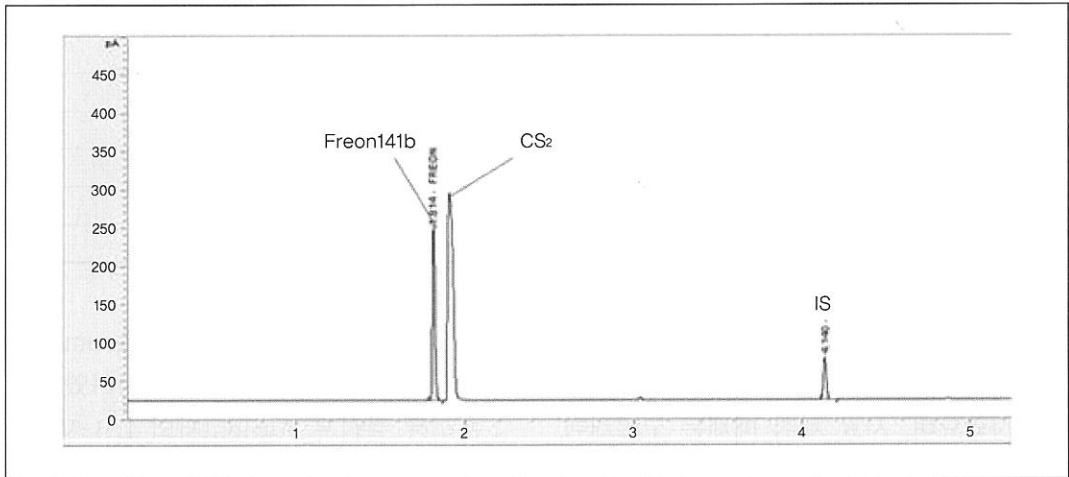
가스크로마토그래피의 분석조건은 〈표 1〉에 나타내었다.

### 결과 및 고찰

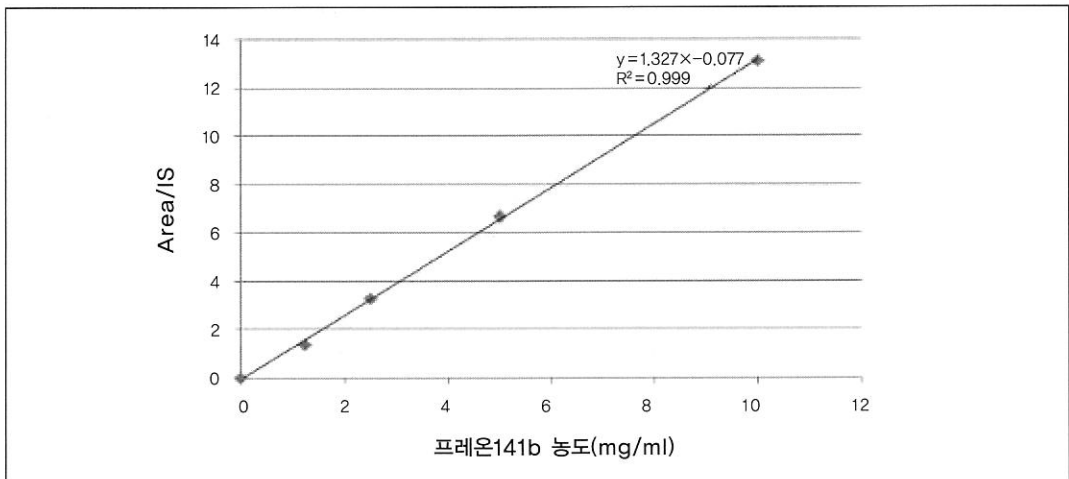
#### 1. 프레온141b의 표준 검량곡선

실험을 통하여 농도와 면적간의 회귀방정식을 구하였고, 약 1.8분의 머무름 시간에서 프레온 141b를 확인할 수 있었다.

▪ 회귀 방정식	$y=1.327x$ (상관계수 : 0.9997)
▪ 표준 오차(SE)	108006.378
▪ 검출한계(LOD)	0.316 mg/sample
▪ 정량한계(LOQ)	1.044 mg/sample
	LOD = 3×SE/b (LOQ = 3.3×LOD)



〈그림 1〉 프레온141b의 크로마토그램



〈그림 2〉 프레온141b의 표준검량곡선

〈그림 1〉과 〈그림 2〉는 프레온141b의 크로마토그램과 검량곡선을 나타냈다.

프레온141b의 표준 시료를 공시료를 포함하여 5개의 시료를 제조하여 분석하였으며, 이때 사용한 표준용액의 농도 및 이를 분석

한 크로마토그램의 피크면적 값은 〈표 2〉와 같고, 검출한계는 0.316 mg/sample 이며, 정량 한계는 1.044 mg/sample이다 (NIOSH,1995).

〈표 2〉 프레온141b의 표준용액의 양 및 피크 면적값

Standard	Freon141b(mg)	Peak area/IS
STD 1	0.00	0
STD 2	1.25	1.3876
STD 3	2.50	3.2926
STD 4	5.00	6.6612
STD 5	10.00	13.1513

mg/mL), 0.78(3.75 mg/mL), 1.04(5.00 mg/mL)배 TLV 수준으로 네 가지 농도의 시료를 제조하였다.

정확도 평가를 위한 탈착효율 검정은 네 가지 농도의 시료를 4 set씩 제조하여 하룻밤 정도 냉동 보관한 후 분석을 실시하였으며, 회수율은 〈표 3〉과 같다.

## 2. 정확도 및 정밀도 평가

프레온141b의 정밀도 및 정확도 실험을 위해 프레온141b의 노출기준 500 ppm을 기준으로 0.26(1.25 mg/mL), 0.52(2.50

1.25 mg/mL의 농도 수준에서 평균 회수율은 92.8%(범위: 91.3~93.8%), 2.50 mg/mL 농도 수준에서 평균회수율은

〈표 3〉 회수율 실험 결과

(단위 : %)

n	프레온141b 농도 (mg/mL)			
	1.25	2.50	3.75	5.00
1	91.3	98.9	100.8	100.3
2	92.7	98.0	97.8	99.3
3	93.5	96.9	98.4	99.8
4	93.8	97.0	98.6	99.3
평균	92.8±0.011	97.7±0.009	98.9±0.013	99.68±0.005
전체평균	97.3			

〈표 4〉 정밀도 실험 결과

	프레온141b 농도 (mg/mL)			
	1.25	2.50	3.75	5.00
1회	1.142	2.473	3.781	5.014
2회	1.158	2.450	3.667	4.964
3회	1.168	2.423	3.691	4.990
4회	1.173	2.425	3.696	4.963
평균	1.160	2.443	3.709	4.983
표준편차	0.0137	0.0236	0.0498	0.0243
변이계수(%)	1.18	0.97	1.34	0.49

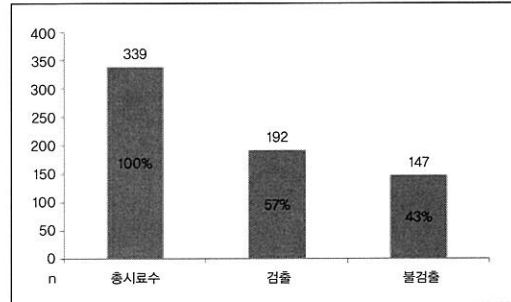
97.7%(범위: 96.7~98.9%), 3.75 mg/mL 농도 수준에서 평균회수율은 98.9%(범위: 97.8~100.8%), 5.00 mg/mL 농도 수준에서 평균회수율이 99.68%(범위: 99.3~100.3%)이었으며, 전체 평균 회수율은 97.3%로 높은 효율을 나타냈다.

정밀도 평가에서 정확도 평가와 같은 방법으로 서로 다른 4개의 농도에서 4회 반복 분석을 통해 반복 분석 시 나타나는 분석 값의 차이를 평가하여 정밀도를 평가하였다.

정밀도 실험결과 각 농도의 변이계수는 1.18, 0.97, 1.34, 0.49%로 나타났으며, 전체 실험에 대한 변이계수는 0.99%로 높은 정밀도를 보였다.

### 3. 프레온141b의 공정별 노출실태

조사대상 사업장의 프레온141b 분석 결과



〈그림 3〉 프레온141b의 시료별 검출 및 불검출 현황

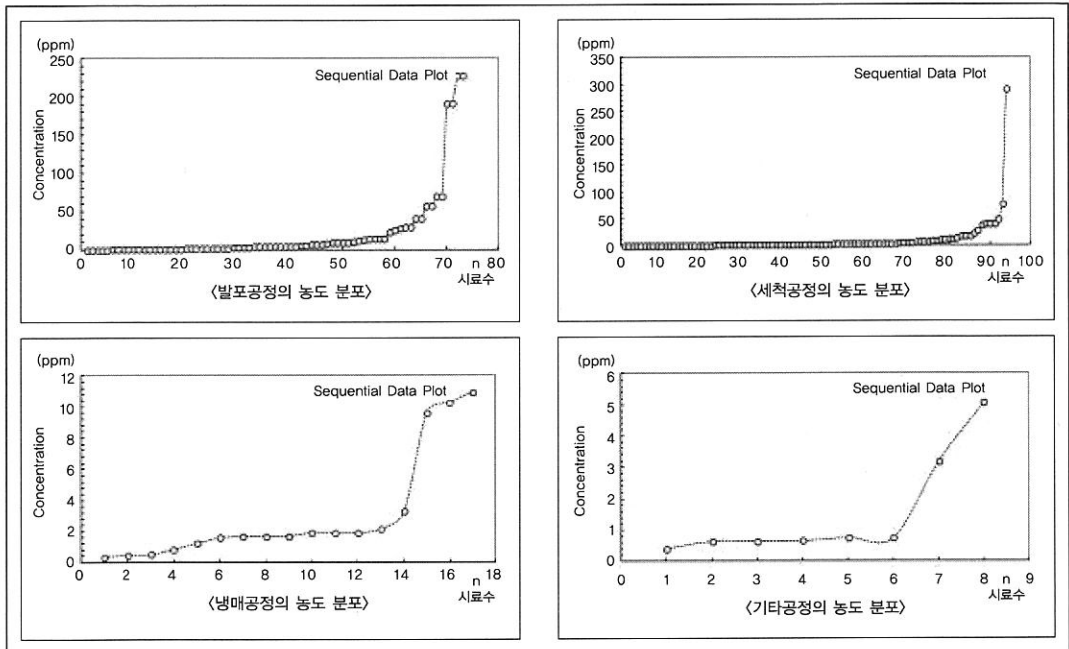
시간가중평균노출기준(Time Weighted Average, TWA)으로 채취한 339건 시료 중 검출 57%, 불검출 43%로 나타났으며, 검출 및 불검출시료의 현황은 〈그림 3〉과 같다.

불검출 및 검출한계 0.316 mg/sample 이하 147건을 제외한 검출된 시료 192건의 프레온141b 농도를 공정별로 분류하였다. 발포 공정은 불검출 48건, 검출된 시료 73건의

〈표 5〉 프레온141b 공정별 시간가중평균 농도

시료 수 (n=339)	공정	프레온141b 농도(ppm)		
		기하평균	기하표준편차	범위
불검출 (n=147)	발포 (n=48)	-	-	-
	세척 (n=63)	-	-	-
	냉매 (n=11)	-	-	-
	기타 (n=25)	-	-	-
검출 (n=192)	발포 (n=73)	5.667	4.854	0.481~228.046
	세척 (n=94)	2.682	4.128	0.325~291.299
	냉매 (n=17)	1.855	2.737	0.362~10.924
	기타 (n=8)	0.996	2.438	0.403~5.072

\* 검출한계 : 0.316 mg/sample



〈그림 4〉 프레온141b의 공정별 농도분포

평균농도는 5.667 ppm(범위: 0.481~228.046 ppm)이었다.

세척공정은 불검출 63건, 검출된 시료 94건의 평균농도는 2.682 ppm(범위: 0.325~291.299 ppm)이었으며, 냉매공정은 불검출 11건, 검출된 시료 17건의 평균농도는 1.855 ppm(범위: 0.362~10.924 ppm)이었다.

기타(소결, 방사)공정에서는 불검출 25건, 검출된 시료 8건의 평균농도는 0.996 ppm(범위: 0.403~5.072 ppm)이었다. 분석된 프레온141b의 공정별 시간가중평균 농도의 결과 및 농도분포는 〈표 5〉와 〈그림4〉

같다.

프레온 141b 분석방법에서 KOSHA Code A-1-127와 OSHA Method 113의 방법을 이용하여 분석한 결과, 분석과정에서 특이사항이나 방해 작용은 없었으며, 내부 표준물질로 사용되는 벤젠이 발암성물질로 분류되어 있어 대상물질이나 용매 피크에 영향을 주지 않는 1,2-디클로로에탄을 대체하여 분석에 사용하였다.

또한 휘발성이 강하므로 표준물질은 냉장 보관하며, 운반 시 시료는 저온운반상에 넣어서 운반해야한다.

프레온 141b의 대해 미국의 노동청 (Occupational Safety and Health Administration, OSHA)에서는 TWA 1000 ppm으로 설정하였지만, AIHA의 Workplace Environmental Exposure Level(WEEL) 위원회는 하루 8시간 근무 할 경우 평균허용노출 수준으로, 500 ppm 을 추천하였다(AIHA, 1991).

또한 국내 화학물질 노출기준 제정연구에 서는 프레온141b를 취급하는 사업장을 대상 으로 작업환경 측정 결과 노출기준에 못 미 치는 것으로 나타났으며, 독성학적인 정보 와 우리나라 기업에 대한 작업환경 측정결 과 노출기준을 500 ppm으로 제안하였다(변 상훈, 2005).

위의 노출기준과 본 연구에서 분석한 방 법을 통하여 프레온 141b의 공정별 농도 실태를 비교해본 결과 모든 공정에서 시간가중 평균노출기준(Time Weighted Average, TWA)인 500 ppm에는 못 미치는 것으로 나타났으며, 국소적으로는 291.299 ppm으 로 높게 나타난 경우도 있지만, 대부분 저농 도 수준으로 근로자에게 노출되는 것으로 나 타났다.

선행 연구된 사업장별 프레온 141b 분석 결과에서는 흡음단열재 생산 공장 발포 공 정의 작업환경측정 결과는 기하평균 4.2 ppm이었으며, 금형과정 중 세척작업의 업

체의 경우는 기하평균은 121.62 ppm으로 나타났다(변상훈, 2005).

이번 연구된 프레온 141b의 공정별 노출 실태의 결과는 발포 공정에서 기하평균이 5.667 ppm이며, 세척공정의 기하평균은 2.682 ppm이었다.

두 연구 결과를 비교해보면 발포 공정의 기하평균은 비슷한 수준으로 나타났으나, 세척공정의 경우 기하평균의 농도에 큰 차 이를 보인 것은 작업 시 환기가 이루어진 것 으로 판단된다.

하지만 본 연구의 공정별 실태조사에서 세척작업의 경우 가장 높은 농도수준인 291.299 ppm 보였으며, 농도 범위 또한 0.325~291.299 ppm로 가장 넓게 나타나 세 척 작업 중 대상물질의 사용량에 따른 노출 수준에 큰 차이를 나타낸 것으로 보인다.

특히 가스상 물질인 프레온 141b는 근로 자가 제한된 공간이나 세척작업에서 고농도 로 노출될 가능성이 있기 때문에 정확한 측 정·분석을 통하여 국소배기시설의 설치와 적절한 환기를 통해 작업환경 관리를 잘 할 경우 노출기준 이내로 충분히 관리가 될 것 으로 생각된다.

## 결론

프레온 141b의 분석방법 및 프레온141b

를 취급하는 사업장 공정별 노출실태에 대한 결과는 다음과 같다.

1. 가스크로마토그래피를 이용하여 프레온 141b를 분석하였을 때, 검출한계는 0.316 mg/sample 이었으며, 정량한계는 1.044 mg/sample이었다.

2. 정확도 평가를 위해 실시한 탈착효율 검정 실험에서 프레온 141b의 회수율은 평균 97.3%로 높은 회수율을 나타내었다.

정밀도 평가에서는 각 농도 수준에 대한 변이계수는 0.49~1.34%의 범위로 4개 농도 수준 전체 변이계수는 0.99%로 평가되었다.

3. 조사대상 사업장의 총 시료수 339건 중 검출 192건, 불검출 147건이었으며, 검출된 시료의 프레온 141b 공정별 노출실태는 발포공정 불검출 48건, 검출된 시료 73건의 평균농도는 5.667 ppm(범위 : 0.481~228.046 ppm)이고, 세척공정 불검출 63건, 검출된 시료 94건의 평균농도는 2.682 ppm(범위 : 0.325~291.299 ppm)이었다.

냉매공정 불검출 11건, 검출된 시료 17건의 평균농도는 1.855 ppm(범위 : 0.362~10.924 ppm), 기타(소결, 방사)공정 불검출 25건, 검출된 시료 8건의 평균농도는 0.996 ppm(범위 : 0.403~5.072 ppm)이었다. ☺

### ☉ 참고 문헌

1. 고용노동부. 화학물질 및 물리적 인자의 노출기준. 고시 제2012-31호. 2012
2. Occupational Safety and Health Administration(OSHA). OSHA Analytical Method No. 113. OSHA Analytical Methods Manual, 2nd Salt Lake City, Utah; OSHA, 1990.
3. 물질안전보건자료의 작성·비치 등에 관한 기준, 노동부, 1997
4. 화학물질 노출기준 제정 연구; 1,1-디클로로-1-플루오로에탄, 변상훈 등. 노동부, 2005
5. 김철우, 김현영, 안연순, 최수영, 박종원, 이성배, 신동환, 이용묵, 홍천수. 1,1-dichloro-1-fluoroethane(HCFC-141b) 흡입이 호흡기에 미치는 영향. 2001; 천식 및 알레르기 제21권, 제5호:940-947
6. 김현영, 이성배, 임철홍, 김철우, 정용현, 한정희, 정윤석, 최수영, 강대봉, 이용묵. S.D Rats를 이용한 1,1-dichloro-1-fluoroethane의 아만성 흡입독성 연구. KOR.J.ENVIRON.TOXICOL Vol. 17, No.1, 81~93(2002)
7. 박기원, 정성찬, 박재민. HCFC계 물질의 국내생산, 소비 및 수출입실태 분석. 대한설비공학회 동계 학술발표대회 논문집 2004:p145
8. AIHA, Workplace Environmental Exposure Limit : 1,1-dichloro-1-fluoroethane. American Industrial Hygiene Association, Workplace Environmental Exposure Limit Committee, VA22031(1991)
9. Astier A and Paraire F : Fatal Intoxication with 1,1-dichloro-1-fluoroethane, N. Engl. J. Med., 337-940, 1997
10. 한국산업안전공단: Korea Occupational Safety and Health Association(KOSHA) Code A-1-127, 2006.
11. Guidelines for Air Sampling and Analytical Method Development and Evaluation(NIOSH Technical Report)USDHHS CDC, NIOSH, 1995