

[Research Paper]

## 할로겐화합물청정소화약제 안전기준 설정에 관한 연구

조중래<sup>†</sup> · 이종호<sup>\*</sup>

안전보건공단 과장, \*원광대학교 소방행정학과 교수

# Study on the Safety Standard Establishment of Halogen Clean Extinguishing Agents

Jung-Rae Cho<sup>†</sup> · Jong-Ho Lee<sup>\*</sup>

Manager, Korea Occupational Safety and Health Agency

<sup>\*</sup>Professor, Department of Fire Service Administration, Wonkwang University

(Received September 5, 2018; Revised September 28, 2018; Accepted October 16, 2018)

### 요 약

화재에 대한 우수한 소화력, 적응성 및 잔류물이 남지 않는 등의 장점으로 최근 할로겐화합물청정소화약제의 사용량이 증가하고 있다. 하지만 유해성에 대한 검증과 안전기준이 설정되지 않은 상태로 사용되어 사망사고 등의 재해가 다발하고 있는 실정이다. 본 논문은 문헌 및 실험연구를 통해 할로겐화합물청정소화약제의 안전한 사용을 위한 법적인 노출기준과 가스 모니터링과 연계된 정량적 환기시스템, 유해성 주지 및 적정 보호구 선정을 포함한 안전기준 설정을 제안하고자 하였다.

### ABSTRACT

The amount of halogen clean fire extinguishing agents has been increased by the excellent features of extinguishing, adaptability and no residue. On the other hand in situations without a hazard assessment and safety standard of agents, chemical accidents by the agents occurs frequently. This study was performed to propose the halogen clean agents' regulatory exposure limit and safety standard including the quantitative ventilation system with gas leak monitoring, hazard recognition and optimal personal protection selection through a literature review and experimental research.

**Keywords :** Halogen clean fire extinguishing agent, Safety standard, Exposure limit

## 1. 서 론

할로겐화합물청정소화약제는 불소, 염소, 브롬 또는 요오드 중 하나 이상의 원소를 포함하고 있는 유기화합물을 기본성분으로 하는 소화약제를 말한다. 국내에 사용 중인 할로겐화합물소화약제는 HCFC-123, HCFC-124 등 HCFCs 계열과 HFC-236fa, HFC-227ea 등 HFCs 계열로 크게 구분되고 대표적인 소화약제는 Table 1과 같다. 할로겐화합물청정소화약제는 오존층파괴물질인 Chlorofluorocarbons (CFCs)의 대체물질로 해외(미국 등)에서 수입하여 용기 충전, 포장 등의 과정을 거쳐 소화약제, 냉매, 세정제 등 다양한 용도로 사용되고 있다. United States environmental protection

agency (EPA)는 매년 Significant new alternatives policy (SNAP) program을 통해 CFCs 대체물질에 대한 인체독성, 인화성, 환경 유해성(오존층파괴, 지구온난화 등) 등 유해위험성을 평가하여 국제적인 사용여부를 결정·공고하고 있다. 최근 국내 할로겐화합물청정소화기 제조사업장에서 HCFC-123 취급 근로자 1명이 사망하는 화학물질 중독사고가 발생하였다. 고용노동부 중대재해원인조사결과 최종 사고의 원인은 간독성화학물질인 HCFC-123을 취급하던 근로자가 환기가 불충분한 작업공간에서 HCFC-123에 고농도 노출되어 중독 사망한 것으로 밝혀졌다. 독성화학물질은 산업안전보건법 등 법에서 정한 노출기준과 안전기준을 준수하고 취급하도록 규정되어 있으나 현재 국내에서 사용 중인 할

<sup>†</sup> Corresponding Author, E-Mail: [dirtyboy100@kosha.or.kr](mailto:dirtyboy100@kosha.or.kr), TEL: +82-63-240-8543, FAX: +82-63-240-8519

© 2018 Korean Institute of Fire Science & Engineering. All right reserved.

**Table 1.** The Representative CFCs Substitutes<sup>(12)</sup>

Agents	CAS No.	Toxicity (Target Organ)	ODP*	GWP**	Safety <sup>†</sup> Class	Manufacturer
HCFC-123	306-83-2	Liver	0.020	77	A1	Du pont
HCFC-124	2837-89-0		0.022	609	A1	Du pont
HCFC-22	75-45-6	Cardiovascular System	0.055	1810	A1	Du pont
HFC-134a	811-97-2	Cardiovascular System	0	1430	A1	Du pont
HFC-227ea	431-89-0		0	3220	A1	Du pont
HFC-236fa	690-39-1		0	9810	A1	Du pont

\* Ozone Depletion Potential: relative to CFC-11

\*\* Global Warming Potential: based on 100-year horizon, relative to CO<sub>2</sub>

† ASHRAE standard 34: Designation and safety classification of refrigerants

**Table 2.** ASHRAE Standard 34, Designation and Safety Classification<sup>(12)</sup>

Flammability	Higher	A3	B3	
	Lower	A2	B2	
	No Flame Propagation	A1	B1	
		Lower Toxicity	Higher Toxicity	
		Toxicity		

**Table 3.** Toxic Gas Classification of the National Acts

High-pressure Gas Safety Act	The Occupational Safety and Health Act
Toxic Gas: LC <sub>50</sub> ≤ 5,000 ppm	Acute Toxicity chemical: LC <sub>50</sub> ≤ 2,500 ppm

로젠화합물청정소화약제는 고 독성물질임에도 불구하고 노출기준과 안전기준이 설정되어 있지 않아 사고발생 위험성이 높은 상황이다.

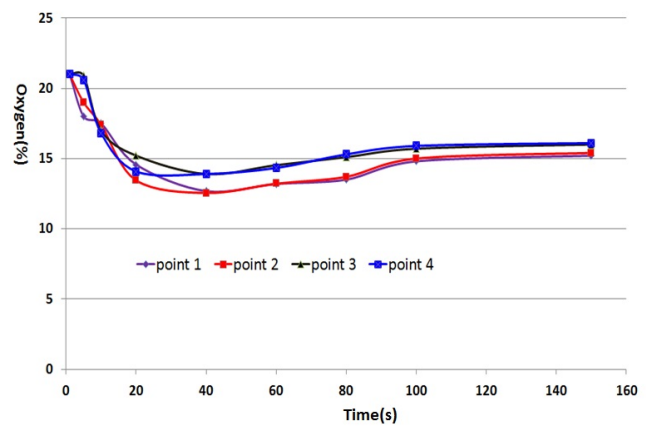
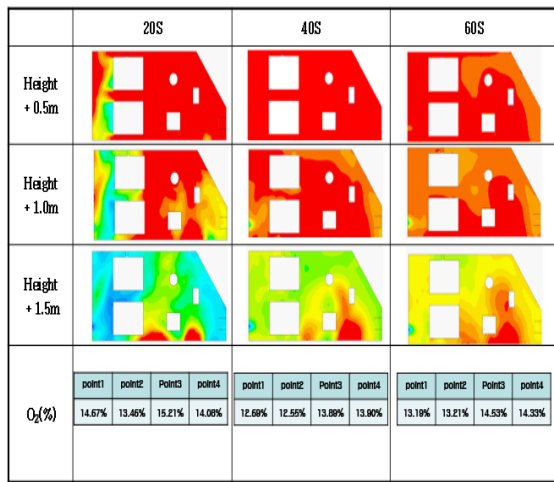
Table 2는 American society of heating, refrigeration and air-conditioning engineers (ASHRAE)에서 CFCs 대체 할로젠화합물을 독성과 인화성에 따라 구분한 분류표이다. 국내에서는 독성가스를 고압가스안전관리법과 산업안전보건법에서 Table 3과 같이 LC<sub>50</sub>(반수치사농도)을 기준으로 각각 5,000 ppm, 2,500 ppm이하의 물질(가스)로 구분하고 있다. 할로젠화합물과 같은 독성가스는 인체 노출 시 건강장해를 유발할 수 있어 특별한 안전관리가 필요하다. 최근 국내에서 발생한 할로젠화합물사망사고사례<sup>(22)</sup>를 통해 사고의 원인과 대응방안에 대해 고찰해보고자 한다. 2건의 사망사고 사례로서 2017년 7월 HCFC-123을 원재료로 할로젠청정소화기를 제조 하던 근로자 1명이 독성 간염(중독)으로 사망한 사고와 2011년 7월 대형마트 지하터보냉동기실에서 냉동기 수리작업을 하던 근로자 4명이 잔류냉매인 HCFC-123의 누출로 질식 사망한 사고이다. 상기의 사망사고 건은 고용노동부와 안전보건공단(KOSHA) 합동으로 정밀사망원인 조사를 수행한 사례로 첫 번째 사례는 할로젠청정소화기를 제조하는 공장에서 HCFC-123을 원재료로 하여 이동식 소화기를 제조하던 근로자(충진·포장 작업) 2명이 13일 가량 작

업 후 급성 간염으로 1명이 사망하고 1명이 질병에 이환된 사례이다. 원인조사결과 사고원인은 HCFC-123이 고독성화합물임에도 노출기준이 설정되지 않았고 환기설비가동, 보호구착용 등 화학물질 안전조치가 취해지지 않은 상태로 취급되어 근로자가 고농도의 HCFC-123을 흡입했기 때문인 것으로 밝혀졌다. Table 4는 재해원인조사과정에서 작업 당시 상황을 재현하여 노출수준을 평가한 결과로 HCFC-123의 농도는 Time weighted average (TWA)기준으로 19.1~20.9 ppm, Short term exposure limit (STEL)은 114.6~193.4 ppm이었다. 이와 같은 작업환경측정결과는 노출기준이 설정된 미국의 American industrial hygiene association (AIHA) TWA 50 ppm보다 낮은 수준이었으나, 일본의 Japan society for occupational health (JSOH) TWA 10 ppm을 초과하는 수준이다.

두 번째 사례는 2011년 7월 대형마트 지하터보냉동기실에서 냉동기 수리과정 중 잔류냉매(HCFC-123)의 고농도 누출로 지하공간의 산소농도가 급격히 감소(HCFC-123누출에 의한 산소치환작용)하여 근로자 4명이 산소결핍에 의한 질식으로 사망한 사례이다. Figure 1은 정밀재해조사 과정에서 Computational fluid dynamics (CFD)모델링을 통해 HCFC-123 누출량에 따른 산소농도변화를 예측한 결과로 누출 후 약 20~40 s 이내에 산소농도가 12~14% 정도의 위

**Table 4.** The HCFC-123 Concentration Assessment of Disaster Investigation<sup>(1)</sup>

Worker (Personal Sampling)	TWA Assessment			STEL Assessment		AIHA: 50 ppm JSOH: 10 ppm
	Exposure concentration (ppm)	Sampling Time (min)	TWA (ppm)	Exposure Concentration (ppm)	Sampling Time (min)	
Range	69.5~115.6	-	19.1~20.9	114.6~193.4		
A	91.6	89	20.1	149.3	15	
B	115.6	87	20.9	193.4	15	
C	71.8	131	19.6	114.6	15	
D	69.5	132	19.1	114.9	15	



(a) O<sub>2</sub> Concentration by CFD modeling

(b) Time vs O<sub>2</sub> concentration

**Figure 1.** Monitoring of O<sub>2</sub> concentration at disaster workplace by CFD modeling<sup>(2)</sup>.

험한 농도수준에 도달하는 것을 추정할 수 있었다(산업안전보건법 적정 산소농도기준: 18~23.5%). 즉, 냉매교체작업 중 이상상황에서 액화냉매가 대기 중으로 고농도 누출되어 순간적으로 산소농도가 저하되었고 이로 인해 질식사망사고가 발생했던 것이다. 할로겐화합물청정소화약제 사고는 위의 사례에서와 같이 저 농도의 반복누출(ppm 단위)로 인한 화학물질 독성에 의한 (1) 중독사고과 이상상황에서 고 농도 액화고압가스 누출에 의한 산소결핍 (2) 질식사고 형태로 발생하고 있다. 두 가지 사고형태의 대표적인 취급상황은 (1) 소화약제 제조 사업장 등 정상상태에서의 소량(ppm 단위) 누출되는 경우와 (2) 냉매 취급(주입, 회수 등) 대형 냉매설비 및 전역방출 할로겐화합물청정소화설비 설치지역 등에서 이상상태(설비고장, 오류 등)에서 고 농도(% 단위)누출을 예로 들 수 있다.

근로자의 화학물질로 인한 건강장해예방을 위한 기준으로 산업안전보건법에서는 독성화학물질을 취급하는 경우 화학물질의 노출기준을 설정하고 노출기준이하의 작업환경을 유지토록 규정하고 있다. 하지만 HCFC-123 등 일부 할로겐화합물청정소화약제는 독성화학물질이지만 산업안

전보건법상 법적 규제대상물질로 분류되어 있지 않아 적정 안전관리가 이루어지지 않고 있는 실정이다. 본 연구는 노출기준과 안전기준이 없어 사고위험성이 높은 할로겐화합물청정소화약제의 안전한 사용을 위한 법적인 노출기준과 안전기준 설정(안)을 제시하기 위해 실시되었다.

## 2. 연구방법

본 연구는 할로겐화합물청정소화약제의 안전한 취급을 위한 (1) 할로겐화합물청정소화약제 노출기준과 (2) 세부 안전기준(안) 설정을 목적으로 진행되었다. 노출기준설정은 국내의 독성자료와 EPA의 신규화학물질 노출기준 산출기법인 RfC<sub>worker</sub> (Reference concentration) methodology를 활용하였고 안전기준설정은 KOSHA Guide, 화재안전기준(NFSC), AIHA, National fire protection association (NFPA) 등 해외규정과 국내의 연구논문 등을 활용하였으며 현장 적용가능성 검토를 위해 실험연구를 병행하였다. Figure 2는 노출기준과 할로겐화합물청정소화약제 안전기준을 설정하는 절차를, Figure 3은 AIHA 등 국내의 산업보건전문

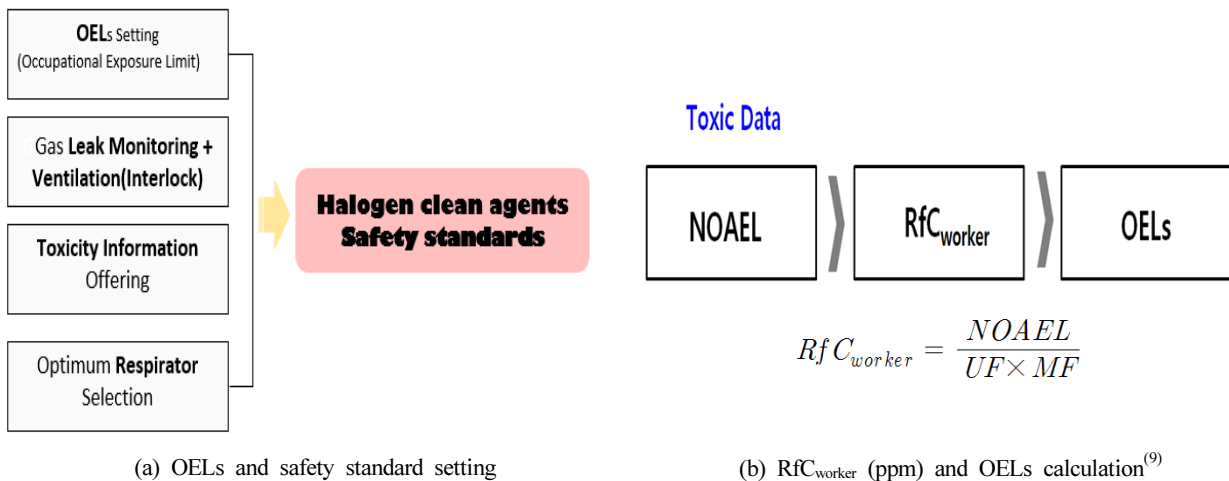


Figure 2. The schematic diagram of OELs and safety standard setting.

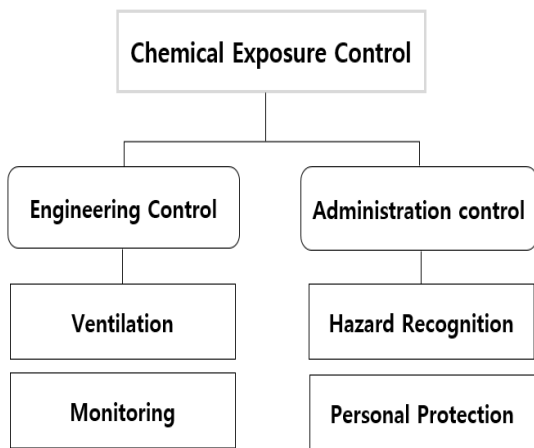


Figure 3. The chemical exposure control recommended by AIHA<sup>(10)</sup>.

기관에서 제안하는 화학물질 안전관리 개념도를 보여주고 있다.

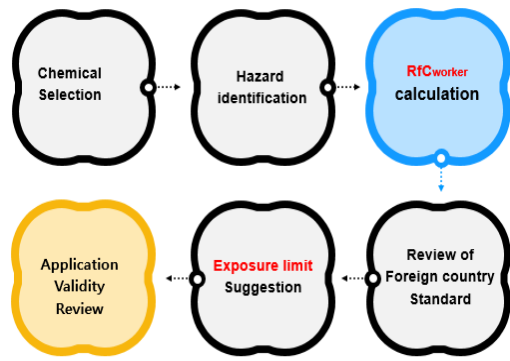
### 2.1 할로겐화합물청정소화약제 노출기준(OELs) 설정

화학물질로 인한 인체의 건강장해예방을 위한 기준은 환경부의 대기환경기준과 고용노동부의 노출기준으로 구분된다. 산출절차는 유사하지만 화학물질의 관리주체(국가/사업주), 노출 환경(실외/작업장), 대상(일반시민/근로자), 노출시간(24 h/8 h) 등에 있어 차이가 있다. 대기환경기준은 일반시민의 질병예방을 위해 국가가 지정한 특정대기오염 지표물질(SO<sub>2</sub>, CO, NO<sub>2</sub>, PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub>, O<sub>3</sub>, Pb, 벤젠)에 대한 농도기준이며 고용노동부의 노출기준은 제품생산 등의 목적으로 사업주가 사용하는 독성화학물질로 인한 근로자의 질병예방을 위해 국가가 기준을 설정하고 사업주가 기준을 준수해야 하는 기준을 말한다. 노출기준(Occupational exposure limits, OELs)이란 근로자가 유해인자에 노출될 때 그 이하 수준에서는 거의 모든 근로자에게 건강상 나쁜 영

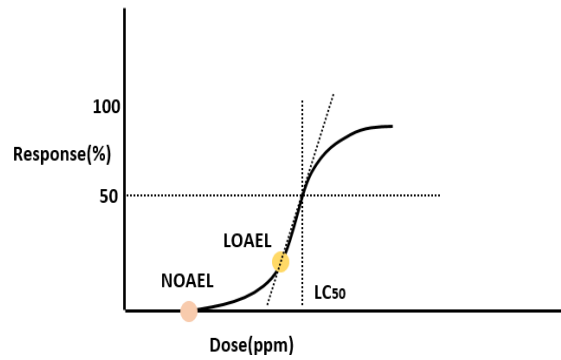
향을 미치지 아니하는 농도기준을 말한다. 산업안전보건법에서는 고독성의 노출기준이 설정된 645종의 물질에 대해 사업주는 근로자의 안전을 위해 각종 안전조치(환기설비설치, 보호구 지급, 작업환경측정, 특수건강진단 등)를 이행하도록 규정하고 있다.

노출기준(Occupational exposure limits, OELs)의 설정은 역학조사나 동물실험 등 독성자료를 활용해 독성화학물질에 노출되는 근로자의 안전 용량(Safety dose), 즉 인체에 독성 영향을 나타내지 않을 것으로 기대되는 농도를 산출하여 인체에 적용하여 노출기준을 산정하는 방법인 RfC<sub>worker</sub> methodology를 활용한다. Figure 4는 EPA에서 제시하는 RfC<sub>worker</sub> methodology 세부절차이며, 노출기준 산정을 위한 독성자료는 EPA, KOSHA, TOXNET, European chemical agency (ECHA), Hazardous substances data bank (HSDB), International programme on chemical safety (IPCS), Integrated risk information system (IRIS) 등 국제적으로 신뢰성이 인정된 독성자료를 활용한다. RfC<sub>worker</sub> methodology를 통해 계산된 RfC<sub>worker</sub>는 이론적으로 산출된 안전기준이며, 국가에서 행정적(법적)으로 관리되는 노출기준은 국가별(기관별) 사회경제적, 기술적 여건 등을 종합적으로 고려하여 결정하게 된다.

Table 5는 노출기준과 관련된 용어를 설명하고 있는데, TWA는 8시간 평균 노출기준(만성독성), STEL은 단시간 노출기준(급성독성), C는 어떤 순간에도 노출되어서는 안 되는 노출기준, IDLH는 비상상황 호흡용보호구 선정 시 필요한 노출기준을 의미한다. 즉, TWA는 만성독성을 가진 화학물질로 장시간 노출로 인한 직업병예방을 위해 설정한 노출기준이고, STEL과 C는 고농도의 단시간 노출로 인해 급성중독을 유발할 수 있는 물질을 말한다. IDLH는 독성화학물질의 위험성으로 긴급한 피난을 요하거나 최고 등급의 호흡용보호구를 요구하는 농도기준이라 할 수 있다. 이 중 노출기준의 가장 기본은 TWA이며 이를 토대로 기타의 다



(a) OELs calculation method



(b) Toxic data for calculation of RfC<sub>worker</sub> (NOAEL)

Figure 4. The flow diagram of chemical exposure limit setting<sup>(9)</sup>.

Table 5. The OELs Related Terms Definition<sup>(10)</sup>

TWA (Time Weighted Average)	Time Weighted Average Concentration for a Normal <b>8 hr Workday and a 40hr Workweek</b> , to which Nearly all Workers May be Repeatedly Exposed, Day after Day, without Adverse Effect
STEL (Short Term Exposure Limit)	The Concentration to which Workers can be Exposed Continuously for a <b>Short Period of time (15 min)</b> without Suffering 1) Irritation, 2) Chronic or Irreversible Tissue Damage Etc
C (Ceiling)	The Concentration that should not be Exceeded During <b>Any Part of the Working Exposure</b>
IDLH (Immediately Dangerous to Life or Health)	IDLH Values are Established (1) to Ensure that the Worker can <b>Escape from a Given Contaminated Environment</b> in the Event of Failure of the Respiratory Protection Equipment and (2) to Indicate a Maximum Level above which Only a Highly Reliable Breathing Apparatus, Providing Maximum Worker Protection, is Permitted.

Table 6. Experiment Conditions

Fire Extinguisher	HCFC-123 (270 g)
Monitoring System	FTIR
Model Dimension	L30 cm × W30 cm × H30 cm
Ventilation Conditions	① Confined ② Natural Ventilation ③ Mechanical Ventilation
Mechanical Ventilator	Portable Electric Fan (0.85~3.46 m/s)

른 노출기준을 설정하게 된다.

### 2.2 할로겐화합물청정소화약제 안전기준 설정 연구

할로겐화합물청정소화약제 안전기준의 설정은 먼저 국내외 문헌자료를 통해 국내안전기준에 필수적으로 포함되어야 할 항목(기준)을 검토하였다. AIHA 등 산업안전·보건관련 전문기관에서 독성화학물질(가스) 안전을 위한 필수사항으로 Figure 3과 같이 환기, 모니터링 등 (1) 공학적 대책과 유해성주지, 보호구 착용 등 (2) 관리적 대책을 제시하고 있었다. 따라서 할로겐화합물청정소화약제 안전기준의 필수항목으로 가스감지경보시스템, 환기설비, 유해성주지 및 보호구 착용 등 4가지 항목이 포함될 것을 제안하였다. 가스감지경보 및 환기시스템 구축 등 공학적 안전기

준에 대해서는 실험연구를 통해 현장 적용가능성을 재확인하였다. 소화약제가 분사에 따른 가스농도 모니터링과 환기효율평가를 위한 실내공간모형은 정육면체의 아크릴박스(L30 cm × W30 cm × H30 cm)형태로 제작하였고 소화약제는 국내에서 판매되는 HCFC-123 휴대용소화기(270 g)를 사용하였다. 소화약제 분사 후 실내의 HCFC-123농도 모니터링은 EPA에서 제시하는 측정방법인 Fourier transform infrared (FTIR)을 활용하였고 Table 6과 같은 실험조건에서 소화약제 분사에 따른 농도모니터링 및 환기효율을 측정하였다. Figure 5는 주요 실험 장비와 실험 모습을 Figure 6은 실험 개략도를 보여주고 있다. 본 실험은 독성화학물질로 인한 안전성확보를 위해 보호구를 착용하고 실험실 후드 내에서 실험을 실시하였다.



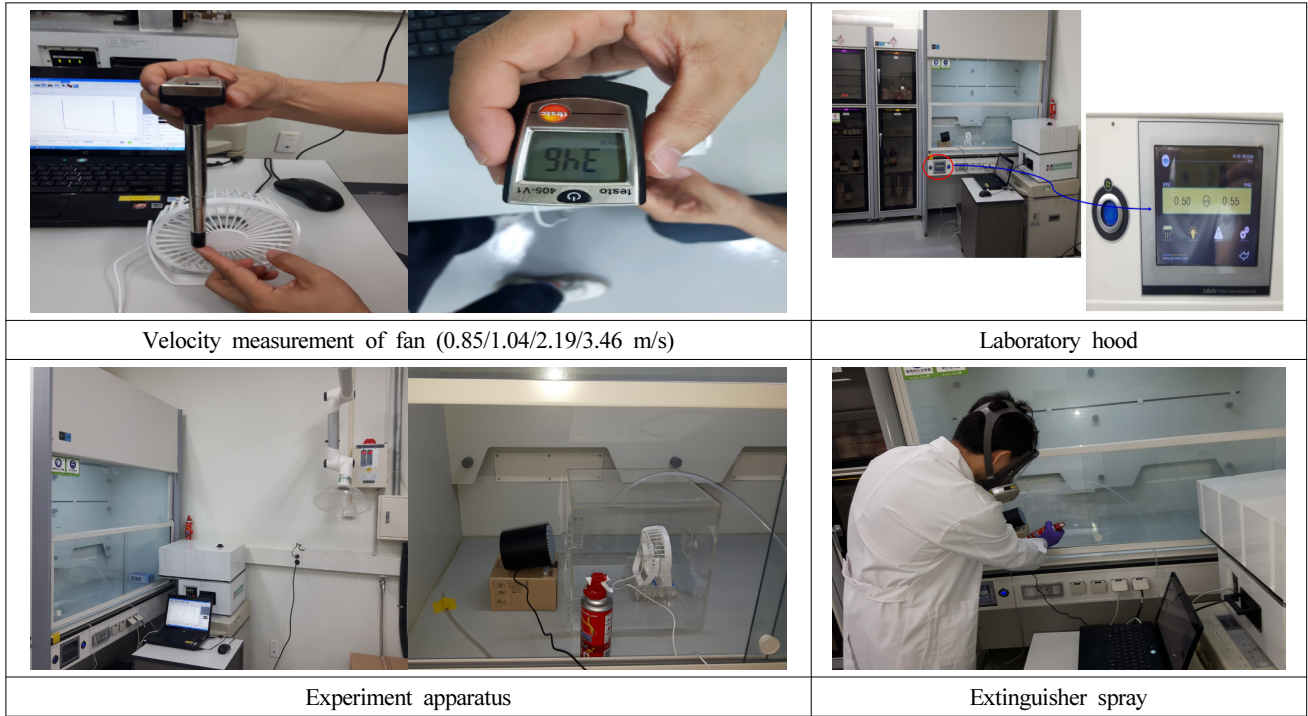
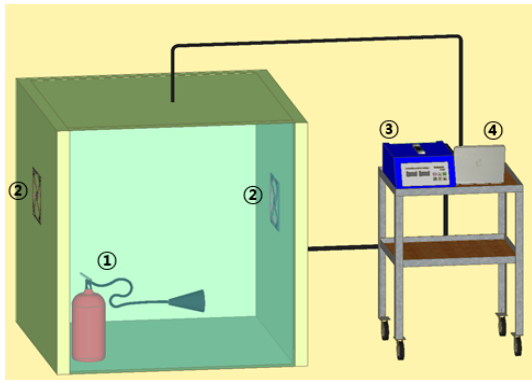


Figure 5. The picture of experimental apparatus.



- ① Halogen clean agents
- ② Ventilation system
- ③ FTIR monitoring system
- ④ Computer

Figure 6. The schematic diagram of the experiment (Monitoring and ventilation system).

Table 7. The Results of Toxicological Hazard Assessment for HCFC-123<sup>(18)</sup>

Toxicity Data
NOAEL* : 1,000 ppm (Liver Injury), 6 hr/5 day/4 Week
NOAEL : 10,000 ppm (Cardiac Sensitization)

\*NOAEL: No Observed Adverse Effect Level

활용토록 제안하고 있다. NOAEL는 Figure 4의 양-반응 실험(그래프)에서 화학물질이 실험동물에 독성영향(표적장기)을 일으키기 시작하는 농도수준으로 정의할 수 있다. Table 7은 HCFC-123의 노출기준 설정을 위해 국제적으로 공인된 독성정보제공 데이터베이스 TOXNET(18)을 통해 NOAEL 자료를 확보한 사례이다. HCFC-123의 노출기준제정의 목적은 HCFC-123흡입으로 인한 간독성을 예방하기 위한 것으로서 동물실험 자료 중 간 독성(Liver injury) 자료인 NOAEL 1,000 ppm을 선정하였다.

### 3. 연구결과 및 고찰

#### 3.1 노출기준(OELs) 설정(HCFC-123 기준)

노출기준은 국내의 공인 독성자료(동물실험, 역학조사 결과 등)를 통해 인체 안전농도를 추정하는 EPA의 RfC<sub>worker</sub> methodology를 활용하여 산정하였다.

##### 3.1.1 HCFC-123의 독성학적 건강유해성(Hazard) 검토

EPA에서는 노출기준 설정을 위한 기초자료로 NOAEL를

#### 3.1.2 HCFC-123의 RfC<sub>worker</sub>(Reference concentration)값 산출

RfC<sub>worker</sub> methodology는 동물의 독성자료를 활용하여 인체에 독성영향을 미치지 않을 기준농도를 산출하는 방법이다. NOAEL은 실험동물에 대한 독성화학물질의 안전농도로서 인체적용을 위해서는 불확실성계수를 통한 안전을 변환(보정)과정을 거치게 된다. Table 8은 HCFC-123의 노출기준 산정을 위해 동물실험 NOAEL 1,000 ppm 자료를 활용하고 동물자료의 인체적용을 위해 불확실성계수를 적용

**Table 8.** The Calculation of RfC<sub>worker</sub> Value for HCFC-123<sup>(9)</sup>

Item	Step of Progress	Correction Factor	Calculation of RfC <sub>worker</sub>
POD (Point of Departure)	NOAEL (Inhalation)		NOAEL = <b>1,000 ppm</b> (6,250 mg/m <sup>2</sup> ) (Rat, <b>Liver Effect</b> ) (6 hr, 5 Day, 4 Week)
Step 1 Quantitative Correction	Adjustment*	Exposure Time/ 8 hr × Day of Week Exposure/ 5 Days × 0.83 / 1.25	0.5
	Equivalent†	1	1
	Total Correction		<b>0.5</b>
Step 2 Uncertainty Correction	UF1 (Inter Species Uncer.)		3
	UF2 (Intra Species Uncer.)		3
	UF3 (Duration Uncer.)		10
	UF4 (Severity Uncer.)	NOAEL : 1 LOAEL : 10	1
	MF (Modifying Factor)		1
	Total Uncertainty		<b>90</b>
Total Uncertainty (UFs × MF) / Total Correction (Adj × Equ)			<b>180</b>
Reference Value (RfC <sub>workers</sub> , ppm)‡		1,000 ppm / 180 = <b>5.55 ppm</b>	

\* Adjustment : Dosimetric Adjustment Factors for Gases having High Activity and High Water Solubility

† Equivalent : Adverse Effects Exhibits in the Extrathoracic Region (Eth), Tracheobronchial Region (TB), or Pulmonary Region (PU)

‡ RfC<sub>worker</sub> Means Reference or Safety concentration in Workplace

**Table 9.** Uncertainty Factor (UF) for Calculating the RfC<sub>worker</sub><sup>(9)</sup>

US EPA Uncertainty Factor (UF)		Value
UF1	Interspecies Uncertainty	1, 3, 10
UF2	Intraspecies Uncertainty	1, 3, 10
UF3	Duration Uncertainty	10
UF4	NOAEL/LOAEL Uncertainty	1, 10

한 후 최종 RfC<sub>worker</sub> 5.55 ppm을 산출하는 과정을 보여주고 있다. Table 9는 동물독성자료를 인체자료로 변환하기 위해 EPA에서 제안하는 불확실성계수로 종간(Interspecies), 종내(Interspecies), 기간(Duration) 등에 대한 계수들을 보여주고 있다.

### 3.1.3 HCFC-123 노출기준 설정

노출기준은 산출된 RfC<sub>worker</sub>에 해외노출기준을 비교하고 국가별 사회경제적, 기술적 상황 등을 종합적으로 고려해 최종결정하게 된다. HCFC-123의 경우 노출기준이 설정된 국가는 미국, 핀란드, 일본 등 3개국이었으며, 미국 AIHA, 핀란드 Ministry of social affairs and health (MoSH), 일본

JSOH의 OELs을 비교했을 때 TWA를 기준으로 핀란드와 일본에서는 노출기준 10 ppm으로 미국의 50 ppm보다 엄격한 기준으로 관리되고 있음을 알 수 있었다.

2017년 8월 국내에서 급성중독 사망사고가 발생한 현장의 HCFC-123의 작업환경측정결과는 Table 4와 같이 TWA 기준 19.1~20.9 ppm으로 평가되었다. HCFC-123의 RfC<sub>worker</sub> 5.55 ppm, 최근 국내에서 발생한 HCFC-123 사망사고가 발생한 현장의 TWA 농도측정결과 19.1~20.9 ppm 농도수준, 해외의 노출기준 등을 고려할 때 HCFC-123의 국내 노출기준 10 ppm이 적정할 것으로 제안해 본다. HCFC-123 노출기준의 설정에서와 같이 기타의 할로겐화합물청정소화약제의 경우에도 독성이 있는 경우 반드시 노출기준 설정이 필요할 것으로 판단된다.

### 3.2 할로겐화합물청정소화약제 모니터링 및

#### 안전농도(노출기준 이하) 유지를 위한 환기

할로겐화합물청정소화약제의 안전한 사용을 위해서는 노출기준을 설정한 후 노출기준이하 수준으로 작업환경을 유지하는 것이 중요하다. 노출기준 이하의 안전한 상태를 유지하기 위한 안전기준은 AIHA, ACGIH Industrial Ventilation,

**Table 10.** The Occupational Exposure Limits (OELs) Establishment by Foreign Organization for HCFC-123

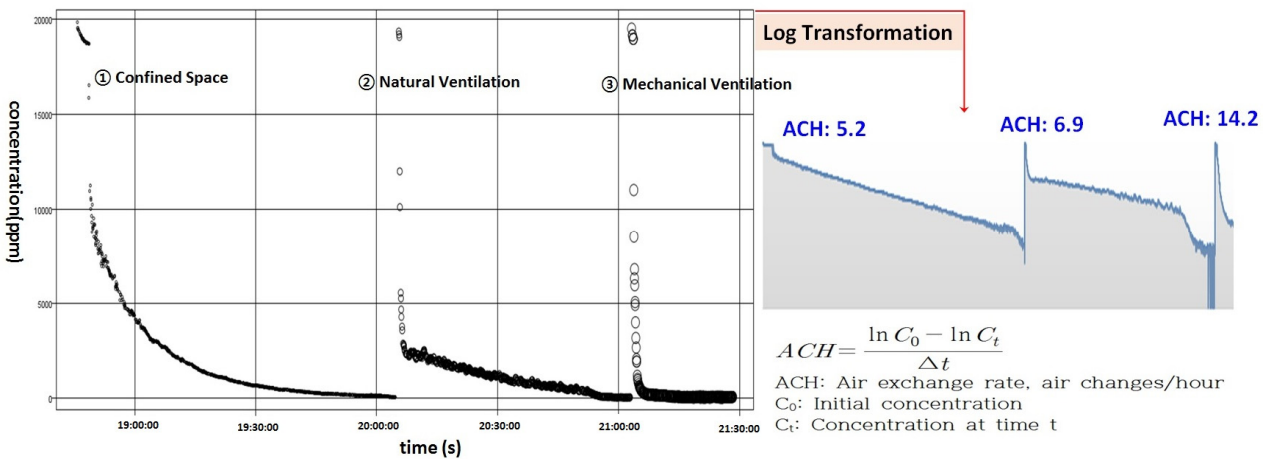
Organization	TWA		STEL	
	ppm	mg/m <sup>3</sup>	ppm	mg/m <sup>3</sup>
AIHA	50	-	-	-
MoSH	10	63	-	-
JSOH	10	62	-	-

NFPA, ASHRAE 및 등 화학물질 안전보건 문헌자료를 통해 검토한 결과 가스감지경보설비(모니터링) 및 이와 연동된 환기설비 설치·가동, 독성화학물질 유해성 주지 및 적정보 호구 지급·착용을 필수항목으로 도출하였다. 먼저 환기기준 적용을 위해 모형실험과 문헌조사를 병행하였는데 환기효과(환기효율) 검증에 위해 3가지 조건(밀폐, 창문개방 자연환기, 팬을 이용한 기계환기)에서 HCFC-123의 시간에 따른 농도변화를 확인하였다. 환기효과는 ASHRAE에서 제안하는 환기효율 지표인 Air change per hour (ACH)<sup>(11)</sup>를 활용하였는데 환기효과 검증 결과 기계환기(팬)가 실내 오염물질 감소에 기여함을 확인할 수 있었고 기계환기(팬)의 속도가(유량) 증가할수록 농도저감 효과가 급격히 증가하는 것을 알 수 있었다. Figure 7은 환기조건(밀폐→기계환기)에 따른 환기효과를 ACH를 통해 보여주고 있는데 별도의 환기조건이 없는 공간에서는 환기효율 ACH가 5.2였고 팬을 통한 기계환기 도입 시 ACH가 14.2로 크게 증가하는 것을 알 수 있었다. Figure 8은 기계환기능력(풍속)에 따른 환기효과 기여정도를 보여주고 있는데 기계환기(팬)의 풍속이 0.85 m/s에서 3.46 m/s로 증가함에 따라 ACH가 15에서 196으로 약 13배 정도로 급격히 증가하는 것을 보여주고 있다. 본 실험에서 ACH산출은 ASHRAE에서 제시하는 ACH 계산공식(시간에 따른 농도변화 값을 로그변환한 후 ACH계산)을 활용하였다. 현재 국내 환기관련 규정(건축물 설비기준 규칙, 사무실공기질, 실내공기질, 다중이용시설 필요한

기량 등)에는 실내 오염원의 노출기준과 연계하여 필요환기량을 정량적으로 제시하지 않고 ACH나 인당 환기량(m<sup>3</sup>/인·hr) 등 정성적인 환기량을 제시하고 있어 독성물질의 체계적인 안전관리(노출기준 이하 유지)가 이루어지지 있지 않다. 최근의 HCFC-123 사망사고와 같이 고 독성물질은 농도 수준에 따라 인체 건강영향의 차이는 매우 크기 때문에 체계적인 화학물질 안전관리를 위해서는 반드시 정량적인 필요환기량관리가 이루어져야한다. 필요환기량은 미국 ACGIH의 Industrial Ventilation에서 다음과 같이 세부적으로 제시하고 있다.

$$Q = k \frac{G}{C} \times 10^6 \quad (1)$$

여기서 Q는 필요환기량(m<sup>3</sup>/min), k는 안전계수, G는 가스 발생량(m<sup>3</sup>/min), C는 목표 농도(OELs, ppm)를 의미한다. 즉, 할로젠화합물청정소화약제의 안전기준으로서 환기기준에는 기계환기설비의 도입과 더불어 화학물질 발생량과 연계한 필요환기량을 정량적으로 제시함이 필요할 것으로 판단된다. 화학물질은 눈, 코 등 오감으로는 정확한 인지하기 어렵기 때문에 독성물질의 감지와 경보시스템은 화학물질 안전관리의 필수사항으로 환기설비 연동하여 가스감지 정보장치가 구축되어야한다. HCFC-123 등 할로젠화합물청정소화약제의 경우 EPA, NIOSH(미국산업안전보건연구원) 등에서 FTIR에 의한 감지(측정)방법을 제시하고 있다. 실험을 통해 현장적용가능성을 평가해본 결과 HCFC-123의 분사에 따른 FTIR에 의한 실시간 모니터링(측정) 결과 Figure 9와 같이 반응속도 1 s 이내의 빠른 속도의 정확한 감도로 계측 가능함을 확인할 수 있었다. 즉 HCFC-123 등 할로젠청정소화약제가 취급되는 공간의 인명안전을 위해 FTIR을 통한 가스모니터링·경보 및 이와 연동하여 할로젠소화약제 노출기준이하수준 유지를 위한 기계환기설비설치가 필요하며, 산업안전보건법(근로자)과 화재안전기준



**Figure 7.** Experiment results for verifying the concentration reduction effects with the ventilation rate.



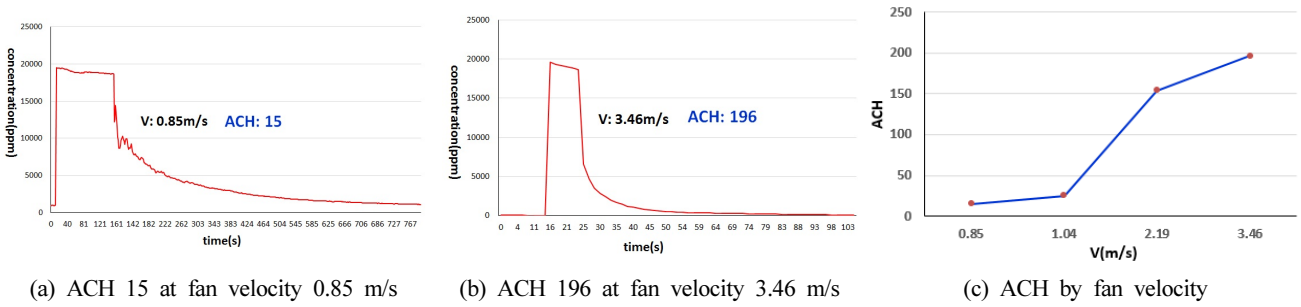
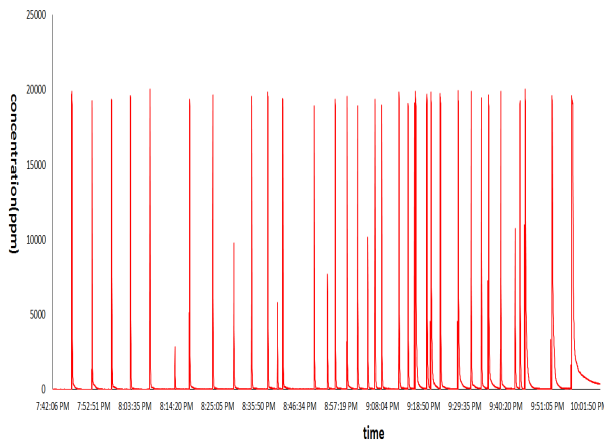
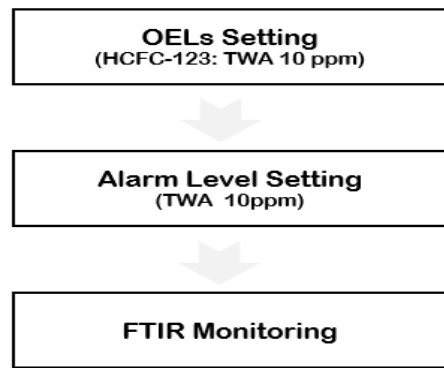


Figure 8. The graph of ACH vs fan velocity.



(a) HCFC-123 monitoring results by FTIR



(b) The diagram of FTIR monitoring system

Figure 9. FTIR monitoring system of HCFC-123.

등 안전관리를 위한 법적 안전기준에 할로겐청정소화약제(화학물질) 안전조항을 신설하고 세부내용으로 실내 취급 장소에 가스감지경보기의 설치(고정형태로 바닥에서 30 cm 이내 위치의 누출 위험장소 주위)와 환기설비의 가동(농도수준에 따라 연동된 환기설비 환기량설정(ACGIH 환기량기준 등))항목이 포함될 것을 제안한다.

3.3 할로겐화합물청정소화약제 유해성주지

안전기준항목에 포함되어야 할 추가적인 필수사항은 취급화학물질에 대한 유해성 주지 부분이다. 화학물질은 눈에 보이지 않는 위험성으로 인해 위험성의 사전인지가 무엇보다 중요하다. 따라서 취급, 사용하는 화학물질에 대해서는 정확한 유해성정보(독성, 취급요령 등)제공이 반드시 필요하며 화학물질의 유해위험성 정보는 화학물질 제조사에서 작성한 Material safety data sheet (MSDS)를 통해 확인기록 되어있지만 MSDS자료에는 16개의 복잡한 항목으로 구성되어 있어 실제 현장 근로자들이 쉽게 인지하기 어려운 점이 있다. 이러한 점을 고려해 안전보건공단에서는 산업현장의 근로자들이 화학물질의 유해위험성을 쉽게 인지하여 대응할 수 있도록 MSDS내용 중 안전보건관리에 필요한 필수항목 4가지 정보를 추출해 근로자에게 제공하는 프

로세스인 CHEM-i (Component, Hazard, Exposure control, Management in emergency, Information)를 개발하여 온라인 상으로 제공하고 있다(<http://msds.kosha.or.kr/>-화학물질정보 검색-유해/위험성정보-물질명(또는 CAS No)입력). CHEM-i의 C는 화학물질의 성분과 함량, H는 유해위험성과 저장방법, E는 화학물질 노출저감을 위한 관리방안, M은 화학물질 누출 등 비상상황에서 화학물질 취급요령을, i는 이를 위한 핵심정보제공을 의미한다. 즉 안전보건공단 홈페이지를 통해 HCFC-123에 대한 유해위험정보를 CHEM-i를 통해 확인해본 결과 Table 11과 같았으며, 이를 통해 HCFC-123이 간 독성이 있는 물질임을 인지할 수 있게 하고 안전관리를 위해 환기, 보호구 착용 등의 안전수칙을 제공하고 있다.

3.4 적정 보호구 선정

독성화학물질 취급안전을 위한 필수 항목으로 보호구 착용을 고려할 수 있다. 가스검지 및 환기 등에 의한 공학적 안전관리는 오작동(작동 실패) 등에 의해 고 농도의 가스누출위험이 존재할 수 있다. 위험상황에서도 안전성 향상을 위해 다중성(Redundancy)을 고려함이 필요하고 이를 위해 화학물질의 노출특성에 적합한 보호구를 선정하고 착용하는 절차가 필요하다. 증발속도가 빠르고 호흡기 노출 가능

Table 11. CHEM-i Result of HCFC 123<sup>(19)</sup>


CHEM-i	HCFC 123			
C (Component and Content)	· CAS No: 306-83-2			
	· Physicochemical Characteristic			
	boiling Point	Flash Point	Vapor Pressure	Specific Gravity
	28 °C	9 °C	14 Pa	1.5
H (Hazard and Storage)	· Injury of Liver · Injury of Cardiovascular System · Eye Irritation			
E (Exposure Control)	· Substitution or Elimination · Isolation from the Source · Ventilation, PPE (Personal Protective Equipment)			
M (Management of Emergency)	· Elimination of Ignition Source, Fire Extinguisher: Dry Sand · Wash the Eye and Skin with the Pure Water			

Table 12. Occupational Safety and Health Administration (OSHA) Respirator Selection Standard<sup>(21)</sup>

Assigned Protection Factors (APF) = $\frac{C_o(\text{gas concentration outside the respirator})}{C_i(\text{gas concentration inside the respirator})}$					
Type of Respirators	Quater Mask	Half Mask	Full Facepiece	Helmet /Hood	Loose-fitting Facepiece
Air-Purifying Respirator	5	10	50		
Powered Air-Purifying Respirator		50	1,000	25/1,000	25
Supplied-Air Respirator		50	1,000	1,000	25
Self-Contained Breathing Apparatus			10,000	10,000	

성이 높은 물질은 호흡용보호구를, 증발속도는 낮으나 지용성이 높아 피부로 빠르게 흡수되어 독성작용을 일으키는 물질은 호흡용보호구 외에 보호의, 보호 장갑, 보안경 등을 추가로 착용토록 해야 한다. 호흡용보호구의 보호구 선정 절차를 예를 들어보면 호흡용 보호구는 근로자가 OELs이하의 수준을 노출을 유지하기 위해 독성가스의 노출공간의 농도수준에 따라 적정보호계수(Assigned protection factor, APF)의 보호구를 적용하는 것이 중요하다. Table 12는 미국 OSHA에서 제공하는 현장의 요구 APF수준에 따른 보호구 선정기준을 예로 보여주고 있다. 위험도가 높아질수록 (독성↑, 농도↑) APF가 높은 보호구를 선정해야하고 최악의 위험조건에서는 양압식 공기호흡기(SCBA)를 착용해야 됨을 알 수 있다. Table 13은 화학물질의 독성, 위험수준(가스 농도수준)에 따른 보호구 선정(안)을 KOSHA-Guide에서 발췌한 내용이다. 보호구는 안전기준으로 공학적 조치와 병행하여 반드시 제시되어야 하는 항목으로 KOSHA, OSHA (미국산업안전보건청) 등의 기준을 참조하여 최적의 보호

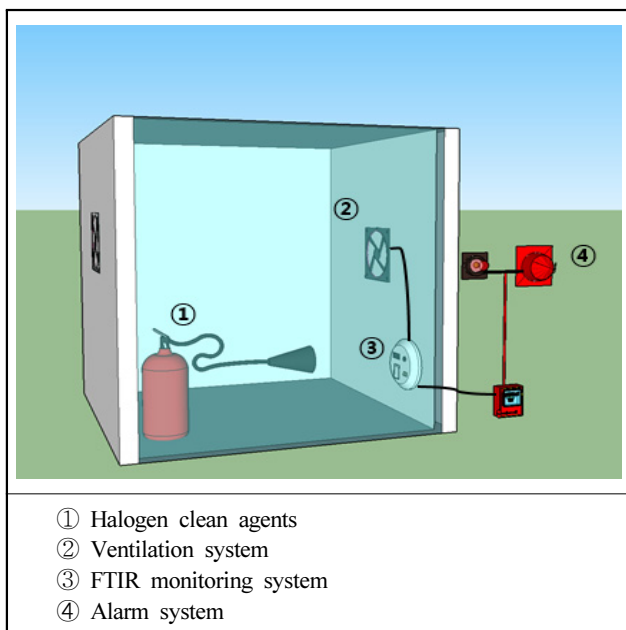
구 선정(안)을 안전기준에 포함되어야 한다. 기타 호흡기 이외의 경로를 통해 인체에 흡수될 수 있는 화학물질의 경우에는 추가적으로 보안경, 보호의, 보호 장갑 등의 착용을 제시하여야 할 것이다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 급성 독성간질환이 발생된 유해화학물질인 HCFC-123을 포함한 할로젠화합물청정소화약제에 대한 노출기준과 안전기준을 설정하기 위해 실시되었다. HCFC-123의 노출기준은 동물독성자료를 활용한 유해성평가, 인체 안전기준으로 외삽(extrapolation), RfC<sub>worker</sub> 산정 및 사회적·기술적 합의과정을 통해 최종 노출기준 10 ppm을 제안하였다. 기타의 독성이 있는 할로젠화합물청정소화약제(HCFCs, HFCs 등)에 대해서도 동일한 절차로 노출기준을 설정할 것을 추가적으로 제안하였다. 할로젠화합물청정소화약제의 안전한 사용을 위한 안전기준은 (1) 가스농도

**Table 13.** Respirator Recommendation Example for each Toxic Gas (HCFC-123)<sup>(17)</sup>

NO	Chemical Name		OELs		CAS NO
			TWA (ppm)	STEL (ppm)	
1	HCFC-123		10	-	306-83-2
IDLH (ppm)	Molecular Weight	Odor	Boiling Point (°C)	Vapor Pressure (Pa, 25 °C)	LEL (%)
1,000 (recommend by manufacturer)	152.93	Ethereal Odor	28	14	Non-Combustible
Exposure Route	Inhalation, Dermal contact				
Toxicity	· Low concentration(ppm scale): Acute liver dysfunction · High concentration(% scale): Suffocation				
Recommended Respirator	· Low concentration(ppm scale): Gas mask · High concentration(% scale): Supplied air respirator				



**Figure 10.** Schematic diagram of setting the safety standards of halogen clean agents.

모니터링 (2) 노출기준이하 농도유지를 위한 정량적 기계 환기시스템 (3) 유해성 주지 (4) 개인보호구 착용 등 4가지 항목을 제안하였다. 안전기준은 국내외 독성가스안전관련 문헌자료 검토를 통해 제안하였고 Figure 10은 상기의 4가지 안전기준이 적용된 공간을 보여주고 있다. 산업의 발달과 화재의 복잡·다양화에 따라 향후 할로젠화합물청정소화약제의 사용량이 증가할 것으로 예상되고 화학물질 안전사고의 위험성도 증대될 것으로 추정된다. 안전관리는 비법규적 가이드라인을 통해서도 관리될 수 있지만 사망사고 유발 화학물질의 안전관리는 반드시 법적 안전기준설정을 통해 철저한 관리가 이루어져야할 것으로 사료된다. 본 연구결과를 통해 독성 할로젠화합물청정소화약제의 안전한 사용을 위한 법적 노출기준과 안전기준의 설정에 기초자료가 되기를 기대해본다.

### References

1. M. Y. Shin, J. S. Park, H. D. Park and J. H. Lee, “HCFC-123-induced Toxic Hepatitis and Death at a Korean fire Extinguisher Manufacturing Facility”, The Korean Society of Occupational and Environmental Medicine, Vol. 30, No. 2, pp. 75-81 (2018).
2. H. K. Seo, S. W. Song, Y. I. Hwang and H. C. Ha, “Numerical Study on the HCFC-123 Leak in Turbo Chiller by using CFD”, Journal of the Korean Institute of Gas, Vol. 18, No. 5, pp. 85-90 (2014).
3. B. Raymond, C. Hanna, M. R. George, S. Danny and S. Ellen, “Hepatotoxicity Associated with overexposure to HCFC-123”, AIHA Journal, Vol. 64, pp. 8-79 (2003).
4. M. Annie, W. F. Jeffrey, R. Reva and C. L. Jhon, “Mechanistic Insights Aid the Search for CFC Substitutes: Risk Assessment of HCFC-123 as an Example”, Risk Analysis, Vol. 14, No. 3, pp. 231-250 (1994).
5. F. Cappellani and G. Restelli. “Infrared Band Strengths and Their Temperature Dependence of the Hydrohalocarbons HFC-134a, HFC-152a, HCFC-22, HCFC-123 and HCFC-142b”, Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy, Vol. 48, pp. 1127-1131 (1992).
6. G. M. Rusch, H. J. Trochimowicz, L. J. Malley, D. P. Kelly, J. Peckham, J. Hansen and J. B. Charm, “Subchronic Inhalation Toxicity Studies with HCFC 123”, Fundamental and Applied Toxicology, Vol. 23, pp. 169-178 (1994).
7. T. Takebayashi, I. Kabe, Y. Endo, S. Tanaka, H. Miyauchi, K. Nozi, K. Takahashi and K. Omae. “Acute Liver Dysfunction Among Workers Exposed to 2, 2-dichloro-1, 1, 1-trifluoroethane (HCFC-123): A Case Report”, Journal of Occupational Health, Vol. 40, pp. 169-170 (1998).
8. D. Wolfgang. “Toxicology of Chlorofluorocarbon Replacements”, Environmental Health Perspectives, Vol. 104, Supplement 1,

- pp. 75-83 (1996).
9. B. Bob, O. Edward , F. Gary , H. Lee , K. Carole , K. Gary, M. Susan, D. Murphy et al., “Methods for Derivation of Inhalation Reference Concentrations and Application Dosimetry”, EPA (2002).
  10. S. R. Dinardi, “The Occupational Environment-It’s Evaluation and Control”, AIHA (2003).
  11. ASHRAE Standard 62.1, “Ventilation for Acceptable Indoor Air Quality” (2007).
  12. ASHRAE 34, “Designation and Safety Classification of Refrigerants” (2016).
  13. NFPA 2001, “Standard on Clean Agent Fire Extinguishing Systems” (2012).
  14. ACGIH Industrial Ventilation, “A Manual of Recommended Practice for Design 28th Edition”, The American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH) (2013).
  15. “Concise International Chemical Assessment Document 23(HCFC-123)”, WHO (2000).
  16. KOSHA GUIDE P-136-2018 “Toxic Gas Detection and Maintenance”, Korea Occupational Safety and Health (2018).
  17. KOSHA GUIDE H-82-2015 “Usage Manual of Respirators for Protecting the Toxic Gas”, Korea Occupational Safety and Health (2018).
  18. HSDB(Hazardous Substances Data Bank), “<http://toxnet.nlm.nih.gov>” (2018).
  19. “<http://msds.kosha.or.kr>”, KOSHA (2018).
  20. “Review of Alarm setting for Toxic Gas and Oxygen Detectors”, Health and Safety Executive (2013).
  21. “Assigned Protection Factors for the Revised Respiratory Protection Standard”, Occupational Safety and Health Administration (OSHA) (2009).
  22. “Serious Disaster Investigation Report”, KOSHA (2018).