



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공 학 박 사 학 위 논 문

무기산류의 측정현황분석 및 분석속련도평가

Analysis of work environment monitoring data and  
proficiency analytical testing program for inorganic acids

울 산 대 학 교 일 반 대 학 원  
안 전 보 건 전 문 학 과  
박 해 동







무기산류의 측정현황분석 및  
분석속련도평가

지도교수 정 기 효

이 논문을 공학박사학위 논문으로 제출함

2022년 2월

박해동의 공학박사학위  
논문을 인준함

심사위원 : 박 창 권 (인)   
심사위원 : 장 길 상 (인)   
심사위원 : 이 수 동   
심사위원 : 피 영 규 (인)   
심사위원 : 정 기 효   


울 산 대 학 교 대 학 원  
2022년 2월

## 국문요약

# 무기산류의 측정현황분석 및 분석속련도평가

울산대학교 일반대학원

안전보건전문학과

박해동

작업환경측정은 근로자의 건강을 보호하기 위한 가장 기초적인 수단으로서, 건강검진과 함께 산업보건제도에서 중요한 역할을 하고 있다. 작업환경측정과 관련된 제도는 시대적 요구와 사회적 변화에 따라 발전되어 왔다. 특히 분석의 신뢰성을 담보하기 위하여 작업환경측정 정도관리제도(이하 정도관리)가 도입되어 약 30년간 운영되면서 분석능력 향상에 큰 공헌을 하였다. 정도관리는 분석능력평가를 중심으로 운영되었으며, 종합적인 실험실 인증에 가까운 현장평가제도를 도입하기도 하였다. 2017년 개정된 고시에 의해서 분석능력평가에 초점을 맞춘 제도로 환원되었다. 그러나, 기존의 평가대상물질(금속과 유기화합물)과 산업안전보건법에 따른 필수 분석장비(가스크로마토그래프 및 원자흡광광도계(또는 유도결합플라즈마))를 중심으로 운영된 정도관리를 확대하여 다른 주요 분석장비 및 물질에 대한 정도관리 필요성이 제기되었다. 이에 따라 최근 연구를 통하여 결정형 유리규산(퓨리에변환적외선분광기), 포름알데히드(액체크로마토그래프), 공기 중 석면(위상차현미경)에 대한 정도관리를 자율항목으로 도입하였다.

무기산은 부식성이 강하며, 피부, 눈, 호흡기 등에 자극적인 물질로, 6종이 법적 작업환경측정 대상이며 노출기준이 설정되어 있다. 또한, 2018년 기준 약 13,000개소에서 취급하고 있으며, 산업재해통계에 따르면 기인물이 산류로 분류된 재해자는 연평균 18.8명(2016~2020년)이었고, 화학물질 사고현황에 따르면 7년간 총 217건의 사고가 발생하였다.

동 연구는 사업장에서 광범위하게 사용되고 있는 무기산에 대한 작업환경측정의 신뢰성을 향상시키기 위하여, 무기산의 특성과 측정분석방법을 고찰하였으며, 국내 측정현황을 분석하고 정도관리를 실시하기 위한 기초자료를 제공하고자 하였다.

무기산의 측정분석방법은 국내에서는 실리카겔 관을 이용한 방법을 주로 사용하여왔다. 이는 6가지 무기산을 한 번에 채취할 수 있는 장점이 있다. 반면, 2007~2010년에 제정된 국제규격(ISO)에서는 무기산 6종을 3개로 분류하여 측정분석하도록 하였다. 분석방법은 거의 동일하다고 할 수 있으나, 포집매체가 불화수소, 휘발성산, 비휘발성 산으로 구분되어져 있다. 이 방법은 미국의 산업안전보건연구원

에서도 받아들여져서 3개의 측정분석방법이 제정되었고, 실리카겔 흡착관으로 포집하는 방법은 역사적 기록으로 남도록 하였다. 반면 미국 산업안전보건청의 측정분석방법에는 아직 실리카겔 흡착관 채취방법을 사용하고 있다. 국제적인 추세를 받아들여 KOSHA guide 에서도 2019년부터 여과채취법을 도입하였으며, 불화수소와 브롬화수소는 실리카겔 채취법으로 남아 있다. 황산의 경우 유럽연합에서 흡입성으로  $0.1 \text{ mg/m}^3$  이었던 기준에서 흡광성  $0.05 \text{ mg/m}^3$  가 제안되었을 때, 독일의 한 연구에서 작업환경 중에서 황산의 입경별 분포를 평가하여 기존의 측정방법 및 기준으로도 새롭게 제안된 기준을 충족시킬 수 있으며, 규제적 측면에서 더욱 유리할 것이라고 판단하였다. 우리나라의 법적인 정기적인 측정제도는 외국의 자율적인 측정과는 큰 차이가 있다. 측정결과의 신뢰성을 확보하면서 현장에서 편하게 사용할 수 있는 방법을 확보할 필요가 있다.

국내에서 무기산은 2017년부터 2019년까지 약 36만 건의 측정이 이루어졌으며, 8시간 시간가중평균에 대한 측정이 91%였다. 8시간 시간가중평균 평가 값이 1%이하인 값은 82.4%였으며, 단시간 노출평가에서 불검출의 비율은 91%였다. 제조업에서 측정한 건수가 약 80%였으며, 사업장의 규모가 적을수록 불화수소, 염화수소, 질산의 시간가중평균 측정값이 높았으며, 불화수소, 브롬화수소, 염화수소는 사업자의 규모가 큰 경우 단시간노출 평가 값의 수준이 높았다.

무기산을 이용한 이온크로마토그래프에 대한 정도관리를 위해 시료조제와 안정성에 대한 실험을 실시하였다. 영국에서 시행하는 정도관리제도의 시료제조법을 참고하여 석영여과지에 무기산에 해당하는 음이온을 주입하는 방식으로 시료를 제조하였다. 시료의 균질성은 변이계수가 0.48~4.2% 수준으로 양호하였다. 최대 16주간 시료를 냉장 및 상온보관하면서 저장안정성을 평가하였다. 낮은 농도( $5 \text{ } \mu\text{g/sample}$ ) 또는 상온 보관 시 분석변이가 크거나 회수율이 16주 후 90%수준까지 감소하는 시료들이 있었으나, 냉장보관의 경우 회수율은 95% 이상을 유지하여 정도관리 시료로 적정한 것으로 판단된다. 2회에 걸쳐서 6개 및 46개 기관을 대상으로 분석숙련도평가를 실시하였다. 취합된 분석결과에서 변이계수는 2회차에서 5.46~16.75%로 평가되어, 기존의 정도관리에서 유기화합물과 금속이 5% 미만인 것에 비해서 높았다. 이러한 높은 변이계수는 정도관리가 필요하다는 의미로 받아들일 수도 있다. 실제 정도관리에 도입할 경우 변이계수가 크면 적합범위가 지나치게 넓어질 수 있는데, 시행초기에 고려하여야 할 사항으로 판단된다.

이번 연구를 통하여 무기산의 측정분석방법을 고찰하였으며, 국내 측정현황을 분석하여 통계자료를 제공하였고, 정도관리 시행을 위한 기초실험과 분석숙련도평가를 실시하였다. 측정현황자료는 다양한 산업보건분야에서 활용될 수 있을 것으로 생각되며, 정도관리에서 자율항목으로 무기산을 도입함으로써 측정분석결과의 신뢰성을 향상시키는데 기여할 것으로 생각된다.

Key word : 무기산, 정도관리, 작업환경측정, 신뢰성향상

# 목 차

국문요약 .....	i
표차례 .....	v
그림차례 .....	vi
I. 서 론 .....	1
1. 연구배경 .....	2
2. 연구목적 .....	5
3. 연구의의 .....	5
4. 논문구성 .....	6
II. 문헌고찰 .....	7
1. 무기산의 특성 및 노출기준 .....	8
가. 무기산의 특성 .....	8
나. 국내외 노출기준 .....	9
다. 노출기준의 설정근거 .....	11
2. 측정분석방법 .....	17
III. 국내 무기산의 측정현황 분석 .....	25
1. 연구대상 및 방법 .....	26
가. 연구대상 .....	26
나. 국내 무기산의 측정현황 분석 .....	26

다. 채취방법 분류에 따른 측정현황 .....	26
2. 국내 무기산 측정현황 분석결과 .....	28
가. 물질별 측정현황 .....	28
나. 업종별 측정현황 .....	31
다. 규모별 측정현황 .....	45
라. 연도별 측정현황 .....	49
마. 채취방법 분류에 따른 측정현황 .....	51
3. 무기산 측정현황에 대한 고찰 .....	53
IV. 무기산에 대한 정도관리 .....	57
1. 연구방법 .....	58
가. 시료의 균질성 평가 .....	58
나. 시료의 저장안정성 평가 .....	58
다. 실험실간 분석속련도 평가 .....	61
2. 연구결과 .....	62
가. 시료의 균질성 평가 .....	62
나. 시료의 저장안정성 평가 .....	66
다. 실험실간 분석속련도 평가 .....	72
3. 정도관리 방안에 대한 고찰 .....	81
V. 결 론 .....	84
참고문헌 .....	87
Abstract .....	92



## 〈표 차례〉

표Ⅱ-1. 무기산의 물리적 특성 .....	8
표Ⅱ-2. 무기산의 노출기준 .....	10
표Ⅱ-3. KOSHA guide 에 의한 무기산의 측정분석방법 .....	17
표Ⅱ-4. 국제표준 및 한국표준의 무기산 측정분석방법 .....	19
표Ⅱ-5. 미국 산업안전보건연구원의 무기산 측정분석방법 .....	21
표Ⅱ-6. 미국 산업안전보건청의 무기산 측정분석방법 .....	23
표Ⅲ-1. 대분류 업종별 8시간 시간가중평균 노출수준 .....	32
표Ⅲ-2. 제조업 중분류 업종별 측정비율 및 증가율 .....	36
표Ⅲ-3. 제조업 중분류 업종별 8시간 시간가중평균 노출수준 .....	38
표Ⅲ-4. 대분류 업종별 단시간노출평가의 노출수준 .....	43
표Ⅲ-5. 제조업 중분류 업종별 단시간노출수준(STEL & Ceiling) 현황 .....	44
표Ⅲ-6. 기업규모별 8시간 시간가중평균 노출수준 현황 .....	46
표Ⅲ-7. 기업규모별 단시간노출수준(STEL & Ceiling) .....	48
표Ⅲ-8. 연도별 무기산의 8시간 시간가중평균 노출수준 비교 .....	49
표Ⅲ-9. 연도별 무기산의 단시간노출수준 비교 .....	50
표Ⅲ-10. 연도별 무기산 측정방법별 단위측정장소 현황 .....	51
표Ⅲ-11. 무기산의 측정방법 개수별 측정 현황 .....	52
표Ⅳ-1. 시료저장안정성용 표준용액 제조 .....	59
표Ⅳ-2. 무기산의 분석기기 및 분석조건 .....	60
표Ⅳ-3. 분석속련도 평가용 시료의 제조농도 .....	61
표Ⅳ-4. 음이온별 제조회차별 제조시료의 균질성 .....	62
표Ⅳ-5. 음이온별 제조회차별 제조시료의 평균회수율 .....	64
표Ⅳ-6. 1차 분석속련도평가 시행결과 .....	73
표Ⅳ-7. 2차 분석속련도평가 시행결과 .....	77

## 〈그림 차례〉

그림Ⅲ-1. 무기산의 작업환경측정 건수 .....	28
그림Ⅲ-2. 8 시간 시간가중평균 노출수준의 분포 .....	29
그림Ⅲ-3. 무기산 종류별 8 시간 시간가중평균 노출수준 .....	29
그림Ⅲ-4. 무기산별 단시간노출평가(STEL & Ceiling) 노출수준 .....	30
그림Ⅲ-5. 무기산 종류별 단시간 노출수준 .....	30
그림Ⅲ-6. 불화수소의 대분류 업종별 시간가중평균 노출수준 .....	33
그림Ⅲ-7. 염화수소의 대분류 업종별 시간가중평균 노출수준 .....	33
그림Ⅲ-8. 인산의 대분류 업종별 시간가중평균 노출지수 .....	34
그림Ⅲ-9. 질산의 대분류 업종별 시간가중평균 노출지수 .....	34
그림Ⅲ-10. 황산의 대분류 업종별 시간가중평균 노출지수 .....	35
그림Ⅲ-11. 불화수소의 제조업 중분류 업종별 시간가중평균 노출수준 .....	39
그림Ⅲ-12. 염화수소의 제조업 중분류 업종별 시간가중평균 노출수준 .....	39
그림Ⅲ-13. 인산의 제조업 중분류 업종별 시간가중평균 노출수준 .....	40
그림Ⅲ-14. 질산의 제조업 중분류 업종별 시간가중평균 노출수준 .....	40
그림Ⅲ-15. 황산의 제조업 중분류 업종별 시간가중평균 노출수준 .....	41
그림Ⅲ-16. 기업규모별 무기산 측정현황 .....	45
그림Ⅳ-1. 시료농도별 변이계수 .....	63
그림Ⅳ-2. 시료농도별 평균회수율 .....	65
그림Ⅳ-3. 염소이온의 상온보관 저장기간별 농도변화 .....	66
그림Ⅳ-4. 염소이온의 냉장보관 저장기간별 농도변화 .....	67
그림Ⅳ-5. 질산이온의 상온보관 저장기간별 농도변화 .....	68
그림Ⅳ-6. 질산이온의 냉장보관 저장기간별 농도변화 .....	69
그림Ⅳ-7. 황산이온의 상온보관 저장기간별 농도변화 .....	70
그림Ⅳ-8. 황산이온의 냉장보관 저장기간별 농도변화 .....	71
그림Ⅳ-9. 염소이온의 1차 분석속련도평가 분석값의 분포 .....	74

그림Ⅳ-10. 질산이온의 1차 분석속련도평가 분석값의 분포 .....	75
그림Ⅳ-11. 황산이온의 1차 분석속련도평가 분석값의 분포 .....	76
그림Ⅳ-12. 시료 A의 음이온별 분석결과 분포 .....	78
그림Ⅳ-13. 시료 B의 음이온별 분석결과 분포 .....	78
그림Ⅳ-14. 시료 C의 음이온별 분석결과 분포 .....	79
그림Ⅳ-15. 시료 D의 음이온별 분석결과 분포 .....	79
그림Ⅳ-16. 시료 E의 음이온별 분석결과 분포 .....	80

# I. 서론

## 1. 연구배경

‘작업환경측정’이란 작업환경 실태를 파악하기 위하여 해당 근로자 또는 작업장에 대하여 사업주가 유해인자에 대한 측정계획을 수립한 후 시료를 채취하고 분석·평가하는 것을 말한다(MoEL, 2021). 작업환경측정은 산업안전보건법에 근거한 주기적인 측정, 작업환경과 직업병의 인과관계를 파악하기 위한 역학조사의 일환으로서의 측정, 시설개선이나 작업환경개선 후 개선정도를 평가하기 위한 측정, 고용노동부의 감독을 위한 측정 등 다양한 목적에 사용될 수 있다.

국내의 작업환경측정은 1981년 산업안전보건법 제정, 1982년 시행규칙 제정 및 1983년 작업환경측정 실시 규정이 제정 및 시행되면서 법적인 근거를 갖추게 되었다. 제도화되기 전에는 1959년 광산의 직업병조사에서 처음으로 사용되었으며, 이후에는 특수건강진단기관이 측정업무를 수행하였다. 1980년대 후반 이황화탄소 중독 사건, 수은중독 등이 발생하면서 작업환경측정의 신뢰성에 대해 의문을 갖게 되었으며, 이를 계기로 1992년 작업환경측정 정도관리제도(이하 정도관리)가 도입되었다(Choi, 2008).

정도관리 도입을 위하여 산업안전보건연구원(구, 산업보건연구원)은 1991년부터 문헌조사와 기초실험을 하고, 자문회의를 거쳐 정도관리 규정 안을 마련하였으며 고용노동부의 고시로 제정되었다(Choi, 2008; Park, 1992). 1992년 국내 최초의 정도관리를 시행하였으며, 여러 차례의 변화를 거치며 현재까지 매년 2회씩 시행하고 있다. 정도관리는 시료분석능력평가를 중심으로 운영되었으며, 분석자 및 측정자의 교육도 부가적으로 수행되었다. 시료분석능력에서 참여기관의 90% 이상이 지속적으로 적합관정을 받으면서 제도의 운영방법에 대한 개선의견이 제시되었다. 이에 2011년에 기존의 시료분석능력평가와 더불어 참여기관의 분석 전반의 시스템을 평가할 수 있는 현장평가제도를 도입하기에 이르렀다. 현장평가제도는 예비평가를 실시한 후, 2013년부터 3년 주기로 시행되었다. 비슷한 시기에 작업환경측정기관의 기관평가제도(이하 기관평가제도)가 도입이 되어 2012년부터 2년 주기로 시행하였다(MoEL, 2011). 현장평가제도와 기관평가제도를 시행하면서 분석분야의 중복 평가항목 및 잦은 평가에 대한 작업환경측정기관들의 부담이 문제시 되었다. 이에 2017년 제도개선에서 현장평가제도는 폐지하되 평가항목 중 필요한 부분은 기관평가제도에 적용하도록 하고, 정도관리는 시료분석능력평가 중심으로 전환하였다(MoEL, 2017).

정도관리의 시료분석능력평가는 초기부터 유기화합물과 금속분야를 중심으로 운영되어 왔다. 이는 미국 산업위생협회(American Industrial Hygiene Association, AIHA)에서 운영하는 정도관리(Proficiency Analytical Testing program, PAT) 항목을 참고하였으며, 작업환경측정의 주된 항목이 유기화합물과 금속이기 때문이었다. 2017년 정도관리를 시료분석능력평가 중심으로 개편하면서, 자율항목의 개념을 도입하였다. 이 자율항목은 법적으로 강제성을 띠는 유기화합물과 금속분야 이외의 유해인자에 대하여 자율적으로 참여하도록 하는 것이었다. 작업환경측정에서 시료

를 채취하고 분석하는 항목은 매우 다양하며, 사용되는 분석장비도 다르다. 그러나 법적으로는 유기화합물 분석을 위한 가스크로마토그래프와 금속분석을 위한 원자흡광광도계 또는 유도결합플라즈마를 필수장비로 갖추도록 하고 있다. 알데히드류, 아민 등을 분석하는 액체크로마토그래프, 무기산류를 분석하는 이온크로마토그래프, 결정형 유리규산을 분석하는 푸리에변환적외선분광분석기 (Fourier transform infrared spectrometer, FTIR) 또는 엑스선회절분석기 (X-ray diffractometer, XRD), 공기 중 석면 분석을 위한 위상차현미경 등은 법적 필수장비가 아니며, 일부 측정기관에서만 보유하고 있다. 그러므로 법적 필수장비가 아닌 장비를 이용한 분석결과와 신뢰성을 높이고자 자율항목을 도입한 것이다.

2020년 정도관리제도는 개정되었는데, 주요내용은 실시시기와 항목에 대한 것이었다. 정도관리는 기본분야와 자율분야로 구분하며, 기본분야에 대해서는 지정측정기관은 연 1회 이상 참여토록 하였고, 자율분야는 분석수탁을 받는 기관에서는 의무적으로 참여하되 그렇지 않은 기관은 자율로 참여여부를 결정하도록 하였다 (MoEL, 2020a). 동일한 고시에서 작업환경측정시료의 분석의뢰에 대한 기준을 완화하였으며, 이에 분석수탁기관의 질 관리를 위하여 자율분야에 참여토록 한 것이다. 그러므로 2017년 제도에서의 자율항목과 2020년 제도에서 자율분야는 개념상 비슷해 보이나 적용방식에 있어서 차이가 있다.

2017년부터 자율항목 도입을 위하여 유해인자별 연구를 수행한 후 도입하였다. 첫 번째로, 결정형 유리규산은 국내 분석기관이 13개소(2017년)로 파악되어 많지 않았다(Kwon, 2017). 미국 산업위생협회에서 제조된 시료를 이용하여 예비 시료분석능력시험을 실시하였으며, 적합범위는 기존의 IHPAT에서 설정된 값을 사용하였다. 참여기관의 수가 많지 않은 경우, 자체적으로 시료를 제조하고 검증하며 적합범위를 산출하는 방식보다는 검증된 시료를 사용하는 방식이 더 적합할 것으로 판단되었다. 두 번째로 2018년에는 포름알데히드의 시료제조와 예비 분석능력평가를 통하여 정도관리 적용의 가능성을 확인하였다(Park, 2018; Park, 2020a). 2019년에는 수동식 시료채취기의 시료제조와 예비 분석능력평가를 시행하여 정도관리의 근거를 마련하였다(Ro, 2019). 그러나 작업환경측정에서 수동식 시료채취기의 무분별한 사용에 대한 염려 등으로 인하여 그 적용은 향후에 실시하기로 하였다. 석면의 경우에는 기존 석면조사기관 정도관리를 시행하고 있어서, 별도의 연구나 검증 없이 기존 시료와 적합범위를 사용하는 것으로 하였다.

2018년 하반기부터 정도관리에서 자율항목을 적용하였으며, 결정형 유리규산(2018년), 포름알데히드(2019년), 공기 중 석면(2020년) 순으로 도입되어 매년 1회 실시하고 있다. 법정 필수장비가 아닌 장비 중에서 FTIR(결정형 유리규산) 또는 XRD(결정형 유리규산), 액체크로마토그래프(포름알데히드), 위상차현미경(공기 중 석면)에 대한 자율항목은 개발되어 적용되었으나, 주요 분석장비 중 이온크로마토그래프에 대한 자율항목은 없는 실정이다. 작업환경측정 데이터베이스의 2016년 측정건수를 분석장비별로 구분하였을 때 이온크로마토그래프로 분석하는 건은 5%로 가스크

로마토그래프(33%), 원자흡광광도계(30%) 다음으로 높았고, 필수 장비이외의 장비 중 측정기관에서 보유 중인 비율은 액체크로마토그래프(72.7%)에 이어서 두 번째로 높았으며(48.1%), 필수장비로 추가 지정하는 방안이 제안되기 되기도 하였다(Ha, 2017). 이온크로마토그래프에 사용되는 검출기의 종류는 전도도검출기, 자외선/가시광선검출기 등이 있으나, 많이 보유 및 사용되는 검출기는 전도도검출기이다. 이온크로마토그래프에서 전도도검출기를 이용하여 분석하는 주요물질은 무기산, 염소가스, 아황산가스 등이 있다.

무기산 6종은 작업환경측정대상이며, 2018년 무기산을 취급하는 사업장은 총 13,515개소로 조사되었으며(NICS, 2021), 작업환경실태조사에서 산 및 알칼리를 제조하는 사업장 55개소 및 취급사업장 8,038개소, 국내 생산량 19,821 kton로 보고되었다(MoEL, 2019b). 산업재해통계자료에서 기인물이 산류로 분류된 재해자는 최근 5년간 연평균 18.8명이었다. 무기산과 관련된 화학사고는 최근 7년간 총 217건이 있었는데(MoE, 2021), 구미에서 발생한 불화수소 누출사고 등은 지역사회에도 상당한 영향을 미쳤고 사회적인 이슈가 되기도 하였다(Han, 2015; Lee, 2020). 그러나, 무기산과 관련한 연구는 측정분석방법(Breuer, 2006; Demange, 2011; Breuer, 2014; Won 2016)과 노출수준(Breuer 2012; Szewczynska 2016)에 대한 연구가 일부 있으나 미흡한 실정이다. 작업환경 중 노출수준에 대한 자료는 미국산업안전보건청의 데이터베이스에서 일부 산에 대해서 제공되고 있는 상황이다(OSHA, 2021).

작업환경측정 시료의 분석에서 중요한 장비 중 하나인 이온크로마토그래프에 대한 정도관리가 필요하다. 이온크로마토그래프로 분석하는 물질 중 대표적인 물질은 무기산이며, 무기산은 다양한 산업에서 사용되고 있다. 그러므로, 무기산의 국내 작업환경측정현황 등을 살펴보고, 무기산을 이용하여 이온크로마토그래프에 대한 정도관리를 실시하기 위한 기본 실험들이 필요하다.

## 2. 연구목적

본 연구의 목적은 작업환경측정의 대상항목인 무기산에 대한 측정분석의 신뢰성을 향상시키는 방안을 마련하는 것이다. 이를 위해, 관련문헌을 조사하고 작업환경 측정 정도관리제도에 무기산 항목을 도입하기 위하여 필요한 기초실험 및 적용가능성을 평가하였다.

먼저, 무기산에 대하여 설정된 국내외 직업적 노출기준을 비교하였으며, 노출기준의 설정근거 및 최근의 작업환경측정분석방법에 대해서 조사하고 고찰하였다.

둘째, 무기산의 국내 노출수준 현황을 분석하였다. 물질별, 업종별, 기업규모별, 연도별 측정결과 현황을 시간가중평균 노출수준과 단시간 노출수준으로 구분하여 분석하여 노출특성을 살펴보고자 하였다.

셋째, 무기산 작업환경측정결과의 신뢰성 확보를 위해 이온크로마토그래프를 이용하여 무기산을 분석하는 정도관리 프로그램의 도입을 위한 기초자료를 마련하고자 하였다.

## 3. 연구의의

본 연구는 실무, 학술 및 정책적 측면에서 의의가 있다.

먼저, 노출기준과 작업환경측정분석방법을 고찰하여 정리함으로써, 현장에서 작업환경측정 실시 또는 작업환경관리를 위한 도구로서 이용될 수 있다. 특히, 여러 측정분석방법의 장단점을 파악한 후 적용할 경우 측정결과의 신뢰성을 확보할 수 있다.

두 번째로 국내 무기산의 노출수준을 분석하여 자료를 제공 하였다. 이는 국내외 연구자 및 산업보건 전문가들에게 국내 현황정보를 제공하므로 학술적인 의미가 있다.

세 번째로 정도관리 항목으로서 무기산을 도입하여 시행할 수 있는 근거를 마련 하였으므로, 이를 기반으로 정도관리를 시행할 경우 작업환경측정결과의 신뢰성을 확보할 수 있을 뿐만 아니라, 정도관리 제도에서 부족한 부분을 보완할 수 있으므로 정책적으로 의의가 있다고 할 수 있다.



## 4. 논문구성

본 논문은 총 5장으로 구성하였다. 제1장은 서론으로서 연구배경, 목적, 의의 및 논문구성에 대한 내용이다. 제2장은 국내외의 노출기준에 대한 비교 및 노출기준 설정의 근거자료를 분석하였다. 제3장은 국내 무기산의 작업환경측정결과를 분석하여 노출현황을 제시하였다. 제4장은 무기산의 시료조제와 분석능력평가를 통한 정도관리 항목으로 도입을 위한 실험결과를 정리하였다. 제5장은 결론으로 본 논문의 주요결과를 기술하고 향후과제를 제안하였다.

## Ⅱ. 문헌고찰

# 1. 무기산의 특성 및 국내외 노출기준

## 가. 무기산의 특성

무기산의 물리적 특성은 아래 표 II-1과 같다. 끓는점을 참조하면 브롬화수소와 염화수소는 상온에서 가스상으로 존재하며 불화수소는 19.4℃를 기준으로 가스상 또는 액상을 존재한다. 인산, 질산 및 황산은 상온에서 액상으로 존재한다. 그러나, 상온에서 액상을 존재하는 무기산에서 질산은 증기압이 48 mmHg로 휘발성으로 구분되고, 인산과 황산은 증기압이 나장서 비휘발성으로 구분된다. 이는 향후 기술될 채취방법과 연계되는 부분이다.

표 II-1. 무기산의 물리적 특성 (NIOSH pocket guide to chemical hazards)

	불화수소	브롬화수소	염화수소	인산	질산	황산
화학식	HF	HBr	HCl	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	HNO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
카스번호 (CAS No.)	7664-39-3	10035-10-6	7647-01-0	7664-38-2	7697-37-2	7664-93-9
분자량	20.0	80.9	36.5	98.0	63.0	98.1
끓는점	19.4℃	-66.7℃	-49.4℃	212.8℃	82.8℃	290℃
어는점	-83.3℃	-86.7℃	-78.9℃	42.2℃	96.7℃	10.6℃
증기압	783 mmHg	20 atm	40.5 atm	0.03 mmHg	48 mmHg	0.001 mmHg
비중	1.00(lig, 17.4℃)	-	-	1.87(25℃) 1.33(50% sol, 25℃)	1.50(25℃)	1.84 (96-98% acid)

## 나. 국내외 직업적 노출기준

무기산의 국내외 노출기준은 아래의 표II-2와 같다. 국내 노출기준은 미국 정부 산업위생전문가협회 (American Conference of Governmental Industrial Hygienists, 이하 ACGIH) 에서 제안하는 직업적 노출기준 (Threshold Limit Values, TLV)를 대부분 준용하고 있어서 거의 동일하나, 염화수소와 황산에서 약간의 차이가 있다. 미국 산업안전보건청 (Occupational Safety and Health Administration, OSHA) 의 노출기준은 국내 노출기준에 비해서 불화수소는 6배, 황산은 5배 높은 값으로 관리되고 있다. 미국 산업안전보건연구원 (National Institute for Occupational Safety and Health, NIOSH) 의 노출기준은 미국 산업안전보건청과 유사하게 설정하고 있으며, 단시간 노출기준에 대한 값을 더 많이 적용하고 있다. 일본의 경우 5개의 무기산에 대해서 3종은 천장값의 노출기준을 가지고 2종은 8시간 시간가중평균 노출기준을 설정하고 있다. 유럽연합과 영국은 불화수소, 질산, 황산에서 동일한 기준을 가지고 있으나, 브롬화수소와 염화수소에서는 서로 다른 값을 사용하고 있다. 독일 연구협회(German Research Foundation, DFG)은 유럽연합에 비해서 불화수소와 염화수소에서 낮은 수준의 기준을 설정하고 있다.

황산의 경우 국내, ACGIH, 유럽연합 및 영국에서는 흡광성 분율을 기준으로 하고 있으나, 미국 산업안전보건청과 미국 산업안전보건연구원은 입자의 크기에 대한 구분을 두고 있지 않으며, 독일은 흡입성 분율을 기준으로 두고 있다. 전 세계적으로 ACGIH의 노출기준이 신뢰를 받으며 각국에서 수용하고 있으며, 일부 물질의 경우에는 각 국의 특성을 반영하여 그 수준을 조정하고 있다. 특히 독일의 경우 황산에서 흡입성 분율에 대한 기준을 유지하고 있는데, 별도의 연구를 통하여 흡광성과 흡입성 분율이 무기산의 측정에 미치는 영향을 살펴보고 기 설정된 값이 동일한 수준의 작업자 보호가 가능한 것으로 판단하였다(Breuer et al. 2012).

표 II-2. 무기산의 노출기준

국가	관련기관	불화수소		브롬화수소		염화수소		인산		질산		황산	
		TWA	STEL(C)	TWA	STEL(C)	TWA	STEL(C)	TWA	STEL(C)	TWA	STEL(C)	TWA	STEL(C)
대한민국	고용노동부	0.5 ppm	C 3 ppm	-	C 2 ppm	1 ppm	2 ppm	1 mg/m <sup>3</sup>	3 mg/m <sup>3</sup>	2 ppm	4 ppm	0.2 mg/m <sup>3</sup> (t)	0.6 mg/m <sup>3</sup> (t)
미국	ACGIH	0.5 ppm	C 2 ppm	-	C 2 ppm	-	C 2 ppm	1 mg/m <sup>3</sup>	3 mg/m <sup>3</sup>	2 ppm	4 ppm	0.2 mg/m <sup>3</sup> (t)	-
	OSHA	3 ppm	-	3 ppm	-	-	C 5 ppm	1 mg/m <sup>3</sup>	-	2 ppm	-	1 mg/m <sup>3</sup>	-
	NIOSH	3 ppm	C 6 ppm	-	C 3 ppm	-	C 5 ppm	1 mg/m <sup>3</sup>	3 mg/m <sup>3</sup>	2 ppm	4 ppm	1 mg/m <sup>3</sup>	-
일본	작업환경측정협회	-	C 3 ppm	-	-	-	C 2 ppm	1 mg/m <sup>3</sup>	-	2 ppm	-	-	C 1 mg/m <sup>3</sup>
유럽연합		1.8 ppm	3 ppm	-	2 ppm	5 ppm	10 ppm	-	-	-	1 ppm	0.05 mg/m <sup>3</sup> (t)	-
독일	DFG	1 ppm	2 ppm	2 ppm	2 ppm	2 ppm	4 ppm	-	-	-	(1 ppm)	0.1 mg/m <sup>3</sup> (i)	0.1 mg/m <sup>3</sup> (i)
영국	HSE	1.8 ppm	3 ppm	-	3 ppm	1 ppm	5 ppm	-	-	-	1 ppm	0.05 mg/m <sup>3</sup> (t)	-

TWA : time weighted average, STEL : short term exposure limit, C : ceiling

고용노동부 : 고시 제2020-48호 화학물질 및 물리적 인자의 노출기준

ACGIH : Threshold limit values for chemical substances and physical agents

OSHA : OSHA Permissible Exposure Limits (29 CFR 1926.55)

NIOSH : NIOSH Pocket guide to Chemical Hazards

일본 : Recommendation of Occupational Exposure Limits(2021-2022), Environ Occup Health Practice 2021;3

DFG : German research foundation, t : thoracic fraction, i : inhalable fraction

## 다. 노출기준 설정근거

노출기준의 설정근거는 ACGIH에서 TLV를 설정할 때 검토된 문헌들을 요약정리한 자료를 번역하여 요약하였다(ACGIH, 2019)

### 1) 불화수소

기도, 피부와 뼈의 불소증으로 인한 악영향과 눈과 피부의 자극을 최소화하기 위하여 0.5 ppm의 TWA가 설정되었다. 염산과 브롬화수소와 같이 불화수소 증기의 부식성을 고려하여 천장값으로 2 ppm이 권고된다. 불화수소의 부식성과 피부투과성을 고려하여 “Skin” 표기가 추가된다. 감작제와 발암성표기를 위한 데이터는 충분하지 않으며, 생물학적 노출지표가 있다. 불화수소는 끓는점이상에서 무색의 가스로 존재하며, 낮은 온도에서는 흙을 생성하는 액체이다. 물리적상태과 관계없이 냄새는 자극적이고 날카롭다고 표현된다. 냄새역치는 0.042 ppm으로 보고된바 있다. 상온에서 분자간 결합으로(분자량 50~55, 최대 H6F6) 존재하므로, 실제밀도는 단분자구조로부터 계산된 가스의 밀도보다 크다. 45% 또는 53% 수용액(불산)이 유통된다. 무수불화수소는 많은 화학합성(불소 및 불화알루미늄의 제조, 우라늄의 정제)에서 반응 촉매로 사용된다. 불산은 유리의 에칭, 스테인리스의 산세 및 유정 운영에서 pH 조절용으로 사용된다. 불소는 주로 호흡기로 흡수되며, 개인위생 취약 및 폐에서 제거된 불소입자의 삼킴으로 위장관을 통해서 흡수될 수도 있다. 노출이 중단 된 후에는 48~72시간 내에 소변 중 불소는 빠르게 감소한다. 사람의 뼈에서 4000~500 ppm의 불소농도는 소변중 약 5 ppm 변이와 연관되며, 방사선학적 등급1의 한계에 해당한다. 흡입된 불화수소의 수준은 혈장의 불소와 강한 상관관계가 있다. 불화수소(가스)는 강력한 호흡기자극제이며, 액상은 피부와 눈에 고통스러운 화상을 일으킨다. 건강한 사람을 대상으로 통제된 실험에 근거하여 (0.9~2.9 ppm에서 증상이 증가하고 기관지 폐포 세척액이 변함), TWA 0.5ppm(불소이온 기준)으로 설정되었다. 이 수준은 불화수소의 노출에 의한 자극 등의 건강악영향과 세포학적변화를 줄일 수 있는 수준이다. 염산 및 브롬화수소와 같이 불화수소 증기의 부식성을 고려하여 천장값으로 2 ppm이 설정되었다(ACGIH, 2019).

### 2) 브롬화수소

브롬화수소의 직업적 노출에 대한 급성 자극성을 최소화하기 위하여 천장값으로 2 ppm의 기준이 설정되었다. 이것은 염산과 유사성에 근거한다. 가스가 부식성이 있으나, 브롬화수소가 피부와 접촉하여 전신독성을 일으킨다는 증거는 없다. 그러므로 피부 표기는 하지 않으며, 감작제 및 발암성 표기를 위한 근거자료도 없다. 브롬

화수소는 무색, 부식성, 비가연성 가스이며 맵고 자극적인 냄새가 있다. 공기 중 수분과 반응하여 부식성 흡을 형성하고, 공기보다 밀도가 높아서 바닥으로 이동한다. 냄새역치로 2 ppm이 보고되었다. 브롬산은 40, 48, 62% 브롬화수소 수용액으로 이용가능하다. 브롬화수소는 유기합성, 광석의 용해, 브로마이드 제조, 알킬화촉매로 사용된다. 상업적으로 수용액 또는 액화가스로 이용가능하다. 연간 유럽 생산량은 50,000톤 이상이다. 브롬화-염화-불화탄화수소의 부적절한 열분해에 의한 심각한 브롬화수소 노출에 대해서 몇 가지 사건들이 보고되었으며, 여기에는 소화약제(CBrF<sub>2</sub>Cl, BrCH<sub>2</sub>Cl, CBrF<sub>3</sub>) 및 가정용 훈증약제(메틸브로마이드)를 포함한다. ACGIH는 브롬화수소가 주요 자극성물질이며 만성영향이 알려져 있지 않으므로 TWA와 STEL값보다 Ceiling 기준값을 가져야 한다고 생각한다. 동물실험에서 브롬화수소는 염산(Ceiling 2 ppm)과 정량적으로 유사하여, 2 ppm이 Ceiling 노출기준으로 설정되었다. 이 기준값 이하로 유지하면 일시적인 자극 및 불편을 최소화 할 수 있다. 2 ppm ceiling 값을 조금 넘는다고 해서 생명을 위협하거나 영구적인 손상을 받는다는 것은 아니다. 피부 감각제, 발암성 표시를 위한 근거자료는 없다(ACGIH, 2019).

### 3) 염화수소

염화수소의 직업적 노출에 대한 기준으로 Ceiling 2 ppm을 권고한다. 이 값은 염화수소의 직업적 노출과 관련된 급성 자극을 최소화하기 위한 것이다. 직업적 노출은 주로 증기에 의해 발생한다. 에어로졸 노출이 발생한다면, 노출기준은 mg/m<sup>3</sup>으로 변환되어야 한다. 산의 직접적인 피부접촉에서 많은 양의 물로 즉각적으로 씻어내지 않으면 심각한 화상을 유발하며, 염화수소의 피부접촉이 전신독성을 유발한다는 증거는 없으므로 “Skin” 표기는 하지 않는다. 국제암연구소의 리뷰 및 화학물질 생산 작업자에 대한 연구결과 등에 근거하여 염산은 사람에게 발암성으로 일으키지 않는 등급(A4)으로 분류한다. 감각제 표기에 대한 자료는 충분하지 않다. 염화수소는 부식성, 비가연성, 무색가스이며 공기 중에 흡으로 발생한다. 질식하고 매운 냄새특성을 지닌다. 냄새역치는 0.77 ppm으로 보고되었다. 염산용액은 일반적으로 20% 또는 38%이다. 무수염화수소는 알킬염화물, 염산염화, 폴리머 생성, 알킬화, 질화반응 등에 사용된다. 인산, 글루타민산 나트륨, 이산화염소, 염화암모늄, 염화에틸의 제조에 사용되고, 아세틸렌에서 염화비닐을 만들거나 올레핀에서 알킬염화물을 만들 때 사용된다. 강산이 필요한 공정에서 사용되는데, 유정의 산성화, 광석의 환원, 금속 세척, 금속산세, 실험실 시약, 폐수의 중화, 식품가공 등에 사용된다. 염화수소는 미국의 식약청에서 다양한 용도의 식품첨가제로 분류되어 있고, 완충제나 중화제로 사용되는 경우에 한해서 “일반적으로 안전하다고 인식됨”으로 분류된다. 폴리염화비닐은 화재시 염화수소가스를 방출하며, 0~280 ppm 농도수준으로 보고되었다. 염화수소는 눈, 점막 및 피부에 강한 자극을 일으킨다. 염화수소의 만성

노출은 치아를 부식시킨다. 염화수소의 단기간 노출에 의한 호흡기 자극과 무영향 농도 1.8 ppm에 근거하여 노출기준은 Ceiling 2 ppm으로 설정하였으며, 이는 염화수소 증기 노출에 의한 급성자극을 최소화하기 위한 값이다(ACGIH, 2019).

#### 4) 인산

피부, 눈, 상기도의 자극을 최소화하기 위한 기준을 TWA 1 mg/m<sup>3</sup>, STEL 3 mg/m<sup>3</sup>으로 설정하였다. 산 노출에 적용되지 않은 작업자의 목 자극을 유발하지 않고, 적용된 작업자가 잘 견뎌낼 수 있는 수준으로 설정되었다. “피부, 감작제, 발암성”을 권장할 만한 충분한 데이터는 없다. 무색, 무취의 고체 또는 점성, 투명, 시럽과 같은 액체로서 둘 다 비가연성이다. 인산 시약은 주로 85~87%(w/w)이다. 포화증기 농도는 인산의 노출기준(TLV)을 초과한다. 오산화인과 물이 반응하여 인산이 만들어진다. 비료, 계면활성제, 음식, 음료, 수처리, 금속의 산세와 부식방지 등 다양한 목적으로 사용된다. 미국 산업위생협회 가이드라인에 따르면 인산은 질산 또는 황산보다는 덜 유해하지만, 섭취 시 동등한 수준의 부식성을 나타낸다. 인산섭취로 인해 재발성 내출혈에 의해서 19일 후에 사망한 케이스가 있었다.(Hawkins et al.). 상하부 식도와 이자의 괴사는 부검시 증거가 된다. 인산미스트는 눈, 상기도와 피부에 경증의 자극을 일으킨다. 인산 분진은 특히 수분이 존재하는 경우 피부를 자극한다. 오산화인 흡은 0.8~5.4 mg/m<sup>3</sup> 수준에서 인지가 가능하나 불편하지는 않으며, 3.6~11.3 mg/m<sup>3</sup> 수준에서 비적응자에게 기침을 유발하나 참을 수 있는 수준이었다. 100 mg/m<sup>3</sup> 농도는 익숙한 작업자 외에는 견딜 수 없는 수준이다. 황산의 데이터와 비교 경험으로부터 유추하여 인산의 TWA(1 mg/m<sup>3</sup>)와 STEL(3 mg/m<sup>3</sup>)을 설정하였다. TWA는 1960년부터, STEL은 1976년부터 현재까지 적용되고 있다(ACGIH, 2019).

#### 5) 질산

안구, 피부, 점막 및 상기도자극에 대한 잠재성을 줄이기 위하여 질산의 직업적 노출기준으로 TWA 2 ppm과 STEL 4 ppm이 권고되었다. 공기 중 또는 용액내의 질산의 농도, 접촉시간에 의하여 증상의 심각도는 미미하거나 심각할 수 있으며, 심지어 사망할 수도 있다. 각막혼탁과 시각장애를 동반한 심각한 눈의 화상이 실명에 이른 경우도 보고되었다. 피부에서 질산은 심각한 화상, 궤양 및 부식을 유발한다. 질산 흡의 흡입은 기침, 구토, 가슴통증, 호흡곤란을 일으키고, 충분히 높은 농도는 급성폐부종을 발생시킬 수 있다. 질산 증기 및 미스트는 치아 부식을 야기한다. 피부흡수, 감작제, 발암성 표기를 위한 데이터는 충분하지 않다. 질산은 특이하고 질식하게 하는 냄새를 가진 발연성, 무색 또는 노란색계열의 액상이다. 진한질산은



70~71% 함량의 수용액이다. 흰 연기형태로 발생하는 질산은 0.5% 이산화질소를 함유한 진한 질산이며, 붉은 연기형태로 발생하는 질산은 14% 이산화질소를 함유한다. 실제로, 질산은 이산화질소 및 산화질소와 함께 있는 것이 일반적이다. 질산은 매우 통상적인 무기산이다. 귀금속을 녹이거나, 에칭, 금속 세척, 상업적 또는 군사용 폭발물에서 유기유도체물 등에 사용된다. 미국에서 생산되는 질산 6백만 톤의 75%는 질화암모늄 비료생산에 사용된다. 질소산화물의 농도를 측정하는 것이 일반적이기 때문에 질산의 작업장 공기 중 농도에 대해서 보고된 리뷰자료는 없다. NIOSH는 약 27,000명의 미국 작업자가 질산에 잠재적으로 노출될 것으로 추정한다. 질산의 직업적 노출은 피부, 치아 및 다른 조직의 부식을 유발할 수 있다. 질산은 눈과 점막에 대해 잠재적인 자극제이다. 질산 증기의 흡입은 급성폐부종 또는 만성 폐쇄성폐질환을 유발 할 수 있다. 질산 자체에 의한 자극성은 다른 강산과 비슷하다고 여겨진다. 따라서 TWA 2 ppm 과 STEL 4 ppm 이 질산의 노출기준으로 권장된다. 질산의 TWA 2 ppm은 염산(ceiling 5 ppm)과 황산(0.25 ppm)의 중간정도이다. TWA와 STEL은 안구와 상기도를 보호하기 위하여 충분히 낮다고 여겨지며, 치아부식을 방지할 수 있다. 그러나 이 농도가 이산화질소의 흡입에 의한 잠재적인 독성을 방지할 수 있을지는 명확하지 않다. 피부, 감각제, 발암성표기를 위한 자료는 충분하지 않다(ACGIH, 2019).

## 6) 황산

황산의 직업적 노출에 대한 기준으로 TWA 0.2 mg/m<sup>3</sup>(흡광성입자)가 권고된다. 이 기준은 호흡기 질환을 가진 작업자의 폐기능을 악화시킬 잠재성을 줄인다. 황산 에어로졸에 노출된 동물 및 사람에게서 발생하는 점액섬모 청소작용(mucociliary clearance alteration)을 감소시킨다. 작업장에서 강한 황산 미스트를 함유한 공기에 노출은 후두암과 상관관계가 있고, 발암성 구분은 인간 발암성으로 의심(A2)으로 확인된다. 납산배터리 공장 연구에서 황산에어로졸의 입자크기는 일반적으로 10um 이하이다. 그러므로 흡광성을 기준으로 하여 설정된 노출기준값의 사용이 황산에어로졸 노출에 의한 후두암뿐만 아니라 중앙기도 효과(청소 및 폐기능 변화)를 방지한다. 피부, 감각제 또는 STEL을 권고할 근거는 없다. 황산은 진하고 무색무취의 액체이며, 불순물이 있는 경우 갈색색조를 띤다. 매우 부식성이 크며 비가연성이다. 황산은 모든 비율의 물과 에틸알콜에 용해된다. 또한 물 및 알콜과 격렬하게 반응하여 열을 발생시킨다. 황산은 물과 친화성이 매우 높아서 공기 중 수분을 흡수하고, 유기물로부터 물을 제거한다. 차가운 황산은 플라티늄 등 모든 금속과 반응하고 반응성은 가열에 의해서 증가한다. 희석된 황산은 알루미늄, 크롬, 코발트, 구리, 철, 망간, 니켈, 아연을 녹이지만, 납과 수은은 녹이지 못한다. 순수한 무수 황산은 340°C에서 삼산화황과 물로 분해된다. 증기압은 무시할 수준이므로, 황산은 공기 중에

서 입자로 존재한다. 흙 황산은 무수황산과 삼산화황(농도는 10~70%)의 혼합물이다. 통상적으로 삼산화황 증기는(끓는점 약 45°C) 공기 중에서 수분과 반응하여 산성미스트로 빠르게 변환된다. 대부분의 황산은 산소 또는 공기와 혼합된 이산화황을 바나듐촉매를 통과(이산화황이 삼산화황으로 빠르게 변환됨)시키는 접촉공정으로 만들어진다. 삼산화황은 물에 녹여서 황산이 된다. 이러한 공정을 통하여 황산농도 약 99.7%까지 만들어질 수 있다. 황산은 전 세계적으로 판매되는 제조 화학물질 중 가장 일반적인 물질 중 하나이다. 저장배터리, 세제, 비료, 폭약, 약품, 석유, 철강, 종이생산, 섬유 등에 사용된다. 황산은 피부노출시 매우 자극적이다. 진한 산은 부식성이고 피부에 화상을 입히거나 까맣게 태울 수 있다. 눈과 호흡기 점막에 빠르게 상해를 일으키고 치아를 부식시킬 수 있다. 황산입자 또는 흙의 흡입은 기관지염, 강제 호기량 감소, 호흡기감염, 폐기종, 소화불량을 유발한다. 황산을 함유한 에어로졸의 직업적 노출에 의한 후두암의 잠재성에 대해 보고되었다. 동물 및 사람에 대한 노출과 황산에 대한 자료는 매우 많고 어떤 자료는 노출기준을 설정하는데 매우 적절한 것도 있다. 만성적으로 황산 0.5~2.4 mg/m<sup>3</sup>에 노출된 인간이 아닌 영장류의 폐에서 약한 조직적 기능적 변화가 발생할 수 있다고 보고되었다. 토끼, 당나귀 및 사람을 대상으로 한 제거(clearance) 연구는 황산 에어로졸에 급성 노출은 흡입된 입자의 기관지 제거 체제를 변경시킬 수 있다. 50 µg/m<sup>3</sup>의 낮은 농도에 하루 4시간씩 노출된 토끼에서 제거 반감기가 유의하게 감소하였다(즉, 제거가 빨라짐). 당나귀와 사람에서는 황산의 노출농도와 제거의 변화간에 양반응관계가 있었다. 낮은 황산 농도는 제거를 증가시키는 경향이 있고, 반면 기과지 제거는 고 농도 황산에서 지체되었다. 점막섬모의 제거작용은 흡입된 비가용성 입자와 미생물을 호흡통로에서 제거하는 가장 중요한 기전이다. 낮은 수준의 황산 일일노출은 기관지 점막섬유 제거 작용을 변화시킬 수 있다. 입자 제거능 변화가 어느 정도인지 명확하지는 않으나, 이 연구에서는 악영향을 미치는 것으로 관찰되었다. 황산 에어로졸의 만성흡입에 의한 입자 제거작용 변화와 더불어, 마이크로미터 이하의 황산입자노출이 천식의 주요 특성인 비특이적 기도 과민성을 보였다. 호흡기계질환(예, 천식)을 가진 사람은 그렇지 않은 사람보다 황산 흡입에 더 영향을 받는다. 성인 천식환자에게서 300~450 µg/m<sup>3</sup> 농도의 황산 에어로졸에 급성 노출된 후에 폐기능의 변화가 관찰되었다. 더구나, 천식환자와 기관지염환자의 기도에 가해지는 황산의 용량은 건강한 사람에 비해 커지는데, 이는 좁아진 기도의 구경에 의해 황산입자의 침착이 많아지기 때문이다. 황산의 노출이 0.25 mg/m<sup>3</sup> 미만으로 유지된다면, 황산 에어로졸 노출에 의한 영향과 점막섬유 제거 변화에 의한 잠재적 영향을 줄이거나 제거할 수 있다. 그러므로 관찰된 제거기작 및 폐기능 변화에 근거하여 TWA 0.2 mg/m<sup>3</sup>(홍광성 입자)이 황산 에어로졸의 직업적 노출기준으로 권고된다. 반면, 황산과 암에 대한 많은 연구에서 황산의 노출이 후두암과 관련이 있는 것으로 나타났으나, 이들 연구에는 하나이상의 결함들이 있다. 이 연구들과 관련된 문제는 흡연, 음주 및 오염물질 등과 같은 혼동인자들에 대한 통제를 포함한다. 이러한 부족한 점들이 황산과 암이

유의한 관계가 없다는 주장이나 연구결과의 신뢰성을 배제하는 것은 아니다. 국제암연구소의 평가는 황산을 포함한 강한 무기산 미스트의 직업적 노출은 사람에게 발암성을 가진다(Group 1)는 충분한 증거가 되었다고 보고 있다. 이 결과는 황산의 노출기준을 설정하는데 어느 정도 영향을 미쳤다. 국제암연구소의 검토는 명백히 황산에 중점을 두고 있으나, 발암성분류는 강한 무기산에 대한 것이다. 이 자료들을 검토한 부서는 황산의 발암성 이슈에 대하여 어느 정도 모순이 있다고 보며, 몇몇의 원 연구(다양한 연구결과)의 재평가를 포함하고 있다. 황산에 대한 직업적 노출에서 사람을 대상으로 한 연구는 없다. 대부분의 황산 노출은 또한 다른 무기산 또는 니켈, 크롬 등의 메탈과 함께 일어난다. 따라서 후두암과 황산의 관계에 대한 연구들의 제한점에도 불구하고 사람에게 발암성이 의심(A2)된다는 것이 강한 무기산 미스트의 황산에 대해 부여된다. 이 문제는 논란의 여지가 있고 동물 연구도 제한되어 있어서 황산의 발암성에 대한 연구는 더 필요하다(ACGIH, 2019).

## 2. 측정분석방법

6종의 작업환경측정대상 무기산은 휘발성산(불화수소, 브롬화수소, 염화수소, 질산)과 비휘발성산(인산, 황산)으로 구분된다. 이 중 불화수소는 여과채취시 주로 사용되는 매체인 석영여과지를 녹일 수 있는 특성이 있다. 비휘발성산은 입자상태로 노출되는 것으로 볼 수 있다. 이에, 국제적으로 6종의 무기산을 평가하기 위하여 3종의 측정분석방법이 정립되어 있으며, 여과지를 이용한 방법이다. 국내에서는 최근 까지 실리카겔 관을 이용하여 6종의 무기산을 한 번에 채취하고 분석해오고 있으나, 2019년 황산의 측정분석 기술지침이 제정된 이후로 일부 기관에서는 여과지를 이용한 방법을 일부 적용하고 있다(Park, 2020b).

### 1) KOSHA guide

국내 작업환경측정에서 주로 사용되는 코샤가이드에서 무기산의 측정분석방법은 아래 표 II-3과 같다.

표 II-3. 코샤가이드에 의한 무기산의 측정분석방법

규격 번호	대상 물질	채취매체	채취유량 (L/min) (채취량(L))	전처리 방법	분석 장비	비고
A-154	불화 수소	실리카겔관(Washed 400/200mg with glass fiber filter plug)	0.2~0.5 (3~100)	2~10 mL 1.7mM NaHCO <sub>3</sub> /1.81mM Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , Boiling 10min	IC/CD	2018.11. 제정
A-155	브롬 화수 소					
A-183	염화 수소	프리필터 : 37mm Quartz, 시료채취필터 : treated 37mm	1~2 (30~600)	5mL 0.35mM NaHCO <sub>3</sub> /3.1mM Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , Sonication 15min	IC/CD	2020.10. 제정
A-185	질산	Quartz(1M Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 500μl)				
A-184	인산	37mm Quartz 또는 PTFE(0.45um)	1~5 (15~2000)	5mL 0.3mM NaHCO <sub>3</sub> /2.7mM Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , Sonication 15min	IC/CD	2020.10. 제정
A-179	황산					2019.12. 제정

IC/CD : Ion chromatography with conductivity detection

PTFE : polytetrafluoroethylene filter

크게 3가지 방법으로 분류할 수 있으며, 2018년 제정된 불화수소와 브롬화수소에 대한 측정분석방법에서는 실리카겔관을 이용한 채취방법이다. 2019년 제정된 황산부터 여과지 채취법을 도입하여 코샤가이드가 만들어 졌으며, 염화수소, 질산, 인산 황산은 여과채취 방법이다. 여과채취방법에서는 산의 휘발성에 따라서, 휘발성 산인 염화수소와 질산은 염기성용액이 처리된 석영여과지를 시료채취용 필터로 사용하고 있으며, 전단에 프리필터를 장착하여 입자상물질에 의한 방해로 제어하고 있다. 비휘발성 산인 인산과 황산은 프리필터 및 염기성용액의 처리없이 일반 분진의 채취와 같이 여과지를 이용하여 채취하는 방법이다.

권장되는 시료채취유량은 실리카겔관은 0.2~0.5 LPM으로 상대적으로 낮은 편이며, 여과채취방법은 1~5 LPM 으로 상대적으로 높은 값이다. 권장 시료채취량 또한 채취매체에 따라서 차이가 있으며, 여과채취법 내에서도 휘발성과 비휘발성간의 차이는 있다. 이러한 차이는 비휘발성 산의 경우 입자상물질로 보기 때문에 사실상 최대채취량에 크게 제한이 없는 반면, 휘발성 산의 경우에는 시료채취용 필터에 처리된 염기성용액의 양이 산을 포집하기 위한 용량을 결정하기 때문에 이를 고려하여 최대 시료채취량이 설정되어 있다.

전처리 방법에서는 추출용액으로 사용되는 염기성 버퍼 용액은 농도는 일부 차이가 있으나 동일한 시약을 사용하고 있다. 실리카겔관은 끓는 물에 중탕의 방식으로 시료를 가열하도록 하고 있으며, 여과채취법에서는 초음파처리를 사용하고 있는 차이가 있다. 분석방법은 모두 전도도검출기를 장착한 이온크로마토그래프를 이용하고 있다.

## 2) 국제표준/한국표준 (ISO/KS)

국제표준기구(International Organization for Standardization, ISO)에서 작업장내의 공기 중 유해인자 평가에 대한 측정분석방법을 제정하고 있으며, 분과위원회는 ISO/TC 146/SC2 이다. TC 146 은 ‘공기의 질’ 에 대한 분과이며, 하위분과로 SC 2 는 작업장 공기의 질에 대해서 다루고 있다. SC 2 내부에는 또다시 전문 작업그룹(WG, working group)으로 나뉘며, 아래와 같다(ISO, 2021).

WG 1 : Particle size-selective sampling and analysis

WG 2 : Inorganic particulate matter

WG 3 : Gases

WG 4 : Organic vapours

WG 5 : Inorganic fibres

WG 7 : Silica

WG 8 : Assessment of contamination of skin and surfaces from airborne chemicals

WG 9 : Sampling pump performance

WG 10 : Terminology and quality control in workplace air

현재까지 국제규격에서 공표하고 있는 작업환경 측정분석방법은 52개 이며, 이중 3종이 무기산의 측정분석방법이다. ISO 및 KS 규격은 5년마다 주기적으로 검토를 통하여 업데이트를 하도록 하고 있다. 국제표준기구(ISO)에서 제정한 무기산의 측정분석방법과 이를 준용한 한국표준(KS)의 방법은 아래의 표 II-4와 같다.

표 II-4. 국제표준 및 한국표준의 무기산 측정분석방법 (Park, 2020b)

규격 번호	대상 물질	채취매체	채취유량 (L/min) (채취량(L))	전처리 방법	분석 장비	비고
21438-1	인산 황산	PVC(5um이하) or PTFE(5um이하) or Quartz	-	10mL 0.3mM NaHCO <sub>3</sub> /2.7mM Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , Sonication 15min	IC/CD	ISO:2007 KS:2019
21438-2	염화수소 브롬화수소 질산	Pre filter(PTFE or PVC or PE or PP or PC) + Quartz filter(500 µl 1M Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> treated)	-	10mL 0.35mM NaHCO <sub>3</sub> /3.1mM Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , Sonication 15min	IC/CD	ISO:2009 KS:2019
21438-3	불화수소	Pre filter(PTFE or PVC) + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> treated filter (Cellulose nitrate or Quartz )	-	5mL Deionized water Sonication 15min	IC/CD	ISO:2010 KS:2017

IC/CD : Ion chromatography with conductivity detection

PTFE: polytetrafluoroethylene, PVC: polyvinyl chloride, PE: polyethylene,

PP: polypropylene, PC: polycarbonate, MCE: mixed cellulose ester

ISO 21438-1 규격은 2007년 제정되었으며, 작업장내의 황산과 인산의 시간가중평균농도를 평가하기 위하여 이온크로마토그래프를 사용하고 있다. 황산과 인산은 비휘발성으로 흡입성 분율의 입자를 채취하는 방법을 기준으로 하고 있다. 1 m<sup>3</sup>의 시료채취를 하는 경우 약 0.005~2.000 mg/m<sup>3</sup> 범위의 농도를 평가할 수 있다. 이 방법은 산과 관련된 염이 같이 존재하는 경우 이를 분리하여 평가할 수 없다(ISO, 2007).

ISO 21438-2 규격은 2009년에 제정되었으며, 작업장내의 염화수소 가스, 염산 미스트, 브롬화수소 증기, 브롬산 미스트, 질산 증기와 미스트에 대하여 시간가중평균 농도를 평가하는 방법이며, 이온크로마토그래프를 사용한다. 미스트 채취를 위하여 흡입성 분율을 개인시료로 채취하거나 지역시료로 채취할 수 있다. 240 L의 시료채취시 약 0.04~10 mg/m<sup>3</sup> 범위의 염화수소, 브롬화수소 및 질산을 평가할 수 있다. 이 방법은 산과 관련된 염을 분리하여 평가할 수 있다. 만약 산과 관련된 염이 함께 존재하는 경우, 입자상 염은 프리필터에 포집이 된다. 이러한 입자상 염에 대한 평가가 필요한 경우에는 프리필터와 시료채취기의 벽면에 포집된 시료를 분석하면 된다. 프리필터에 채취된 입자상 물질에 산이 반응할 수 있으며, 이 경우에는 산 농도를 저평가하게 되는 방해작용을 일으킬 수 있다(ISO, 2009).

ISO 21438-3 규격은 2010년에 제정되었으며, 작업장내의 불화수소와 용해성 입자상 불소를 평가하는 방법이다. 입자상 불소는 프리필터에 포집되며, 불화수소 가스는 알칼리 처리된 필터에 포집이 되며, 이온크로마토그래프를 이용하여 분석한다. 이 방법은 입자상 불소 중 전처리 방법에 제시된 절차에 의해서 용해되는 입자상 불소만 분석될 수 있다. 에어로졸 평가를 위하여 흡입성 분율로 개인시료채취 또는 지역시료채취를 할 수 있다. 120 L의 시료채취시 약 0.04~10 mg/m<sup>3</sup> 범위의 입자상 불화수소와 0.13~10 mg/m<sup>3</sup> 범위의 불화수소를 평가할 수 있다. 불화수소는 프리필터에 채취된 입자상 물질과 반응함으로써 저평가 되는 방해작용이 있을 수 있다(ISO, 2010).

한국표준은 위의 국제표준을 번역한 것으로서 2012년부터 2014년 사이에 만들어졌다. 단순번역에 해당하므로 내용은 동일하다(KATS, 2017; 2019a; 2019b).

국제표준에서는 시료채취유량과 시료채취량에 대해서는 별도의 규정을 두고 있지 않다.

### 3) 미국 산업안전보건연구원 (NIOSH)

미국 산업안전보건연구원(NIOSH)에서 제정하여 공개하고 있는 무기산의 측정분석 방법은 아래의 표 II-5와 같다.

표 II-5. 미국 산업안전보건연구원의 무기산 측정분석방법 (NMAM) (Park, 2020b)

규격 번호	대상 물질	채취매체	채취유량 (L/min) (채취량(L))	전처리 방법	분석 장비	비고
7902	불화수소	MCE(0.8um) + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> treated Cellulose pad	1~2 (12~800)	(fuse in NaOH) 50mL water + TISAB	ISE	1994.8.
3800	불화수소	- (Direct reading)	~20 (-)	- (Direct reading)	FTIR	2003.3.
7903	불화수소 염화수소 인산 브롬화수소 질산, 황산	Washed silicagel(400/200) with glass fiber filter plug	0.2~0.5 (3~100)	10mL 1.7mM NaHCO <sub>3</sub> /1.8mM Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , Boiling 10min	IC/CD	Historical 7906, 7907, 7908로 대체됨
7906	불화수소	Cellulose nitrate(0.8um) + Cellulose nitrate(Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> treated, 0.8um) filter	1~2 (15~1000)	10mL 1mM NaHCO <sub>3</sub> /8mM Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , Sonication 30min	IC/CD	2014.5.
7907	염화수소 브롬화수소 질산	Quartz + Quartz(500 µl 1M Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> treated) filter	2 (30~600)	10mL 0.35mM NaHCO <sub>3</sub> /3.1mM Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , Sonication 30min	IC/CD	2014.5.
7908	인산 황산	Quartz or PTFE(0.45 um)	1~5 (15~1000)	5mL 0.3mM NaHCO <sub>3</sub> /2.7mM Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , Sonication 30min	IC/CD	2014.5.

ISE : Ion specific electrode

IC/CD : Ion chromatography with conductivity detection

TISAB : Total ionic strength activity buffer(Dissolve 37 g KCl, 68 g sodium acetate and 36 g CDTA in H<sub>2</sub>O. Adjust to pH 5.5 ±0.2 with 1:1 HCl. Dilute to 1



L).

MCE : Mixed cellulose ester, PTFE : polytetrafluoroethylene

1994년에 제정된 NMAM(NIOSH Manual of Analytical Methods) 7902 방법은 입자상물질의 방해물을 제거하기 위하여 프리필터로 MCE 여과지를 사용하고, 시료채취용 필터로 셀룰로스 패드에 염기성용액을 처리한 것을 사용하고 있다. 이온전극방식의 분석방법을 사용하고 있으며, 철이나 규소이온에 의한 방해작용을 줄이기 위하여 TISAB를 사용하고 있다(NIOSH, 1994a).

2003년에 제정된 후 개정된 방법은 퓨리에변환적외선분광분석기를 이용하여 직독식으로 평가하는 방법이다. 이 방법에는 분석 가능한 많은 유기화합물들을 나열하고 있으며 그 중의 한 물질로서 불화수소가 포함되어 있다. 불화수소의 분석영역은 4034~4206  $\text{cm}^{-1}$  이며, 적외선의 통과길이가 10m인 경우 검출한계는 0.93 ppm 이며, 최대분석농도는 15.8 ppm 으로 제시하고 있다(NIOSH, 2016).

NMAM 7903 방법은 2015년 7월부터 단지 역사적 자료로 남겨 두었으며 더 이상 권장되지 않는 방법이다(NIOSH, 1994b). 이 방법은 NMAM 7906, 7907, 7908에 의해서 대체 되었다. 그러나 현재까지도 국내에서는 참고로 많이 활용하고 있는 방법이다.

NMAM 7906 방법은 불화수소를 평가하는 방법으로, 2014년 5월 제정되었으며, 여과채취법을 사용하고 있다. 입자상 방해물질을 제거하기 위하여 셀룰로스 나이트레이트 필터를 사용하고 시료채취용 셀룰로스 나이트레이트 필터에는 염기성용액을 처리하여 사용하고 있다. 나트륨버퍼 용액을 추출용액으로 사용하며, 이온크로마토그래프를 사용하여 분석한다(NIOSH 2014a).

NMAM 7907 방법은 휘발성 산인 염화수소, 브롬화수소, 질산을 평가하는 방법이며, 2014년 5월 제정되었다. 여과채취법이며 석영(Quartz)여과지를 프리필터로 사용하여 입자상물질을 제거하고, 시료채취용 석영필터에는 염기성 용액을 처리하여 사용한다. 나트륨버퍼 용액과 초음파처리를 통하여 추출하고, 이온크로마토그래프를 사용하여 분석한다(NIOSH, 2014b).

NMAM 7908 방법은 비휘발성 산인 인산과 황산을 평가하는 방법이며, 2014년 5월에 제정되었다. 석영여과지 또는 PTFE 여과지를 사용하여 1~5 LPM 으로 채취한 후, 나트륨 버퍼용액으로 추출한다. 분석장비는 이온크로마토그래프이다(NIOSH, 2014c).

NIOSH의 측정분석방법은 과거에 이온전극법을 사용하였으나, 최근에는 모두 이온크로마토그래프를 이용한 방법으로 변경되어 적용되고 있다. 또한 실리카겔관으로 포집하던 방법에서 여과채취방법으로 변경되었으며, 이것은 국제적인 추세에 따른 것으로 보여진다.

#### 4) 미국 산업안전보건청 (OSHA)

미국 산업안전보건청에서 제시하는 측정분석방법도 국내에서 많이 참조하는 방법이며, 주요내용은 아래 표 II-6과 같다.

표 II-6. 미국 산업안전보건청의 무기산 측정분석방법 (Park, 2020b)

규격 번호	대상 물질	채취매체	채취유량 (L/min) (채취량(L))	전처리 방법	분석 장비	비고
ID-110	불화수소 불소이온	MCE(0.8um) + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> treated Cellulose pad	1.5 (22.5 또는 90)	Filter : 5mL 5N NaOH, Heat(90-140), Dry 1h~ Pad : 20mL DI 1h	ISE	1991.2.
ID-111	인산	MCE(0.8um) filter	2 (960)	10mL 2.4mM NaHCO <sub>3</sub> /3mM Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , Shaking 30min	IC/CD	
ID-113	황산	MCE(0.8um) filter	2 (480)	10mL 2.4mM NaHCO <sub>3</sub> /3mM Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , Shaking 30min	IC/CD	
ID-165 SG	브롬화수소 인산 질산 황산	pecially cleaned silicagel tube(400/200mg) with glass fiber filter	0.2 (96)	5mL 2.4mM NaHCO <sub>3</sub> /3mM Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , Boiling 10min	IC/CD	1985.12.
ID-174 SG	염화수소 (인산, 질산, 황산, 브롬화수소)	pecially cleaned silicagel tube(400/200mg) with glass fiber filter	0.5 (7.5)	5mL 2.4mM NaHCO <sub>3</sub> /3mM Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , Boiling 10min	IC/CD	

OSHA ID-110 은 작업환경에서 불화수소 또는 불소이온을 함유한 입자상물질을 평가하는 방법이며, 단시간노출기준과 시간가중노출기준 평가 모두에 적용가능하다. 프리필터에 해당하는 MCE 여과지에는 입자상물질에 흡착된 불소이온의 농도를 평가할 수 있으며, 염기성 시약이 처리된 여과지에서는 불화수소를 평가할 수 있다. 과거에는 염기성 시약이 처리된 여과지와 염기성 시약이 처리된 백패드를 붙여서 사용하였으나 이 방법에서는 시료채취용 필터와 백패드가 분리되도록 하였다. 이온

전극방법을 이용하여 분석하도록 하고 있다. 이 방법은 표면을 닦아서 이를 분석하는 표면오염을 평가하는 데에도 사용될 수 있다(OSHA, 1991a).

OSHA ID-111 과 ID-113 은 각각 인산과 황산을 채취분석하는 방법이다. 채취용 여과지는 MCE로 동일하며, 채취유량도 동일하나, 총 시료채취량에는 황산이 인산의 절반이다. 전처리 방법은 동일하게 나트륨버퍼용액을 이용하며 30분간 흔들여 주는 것이다. 이온크로마토그래프를 이용하여 분석하고 있다. 과거 인산의 측정분석은 바나데이트-몰리브데이트 발색시약을 사용한 열량분석법이 사용되었는데, 이는 인산에만 특이적으로 반응하는 것이 아니었으므로 허용노출기준 이상의 시료가 있는 경우에는 추가적인 산적정이 필요하였다. 이를 개선하기 위하여 ID-111 방법이 도입되었다. 황산의 과거 평가방법은 PVC 필터를 이용하여 포집하고 바륨적정법으로 분석하였는데, 이를 보완한 방법이 ID-113 방법이다(OSHA, 1991b; 1991c).

OSHA ID-165SG 와 ID-174SG 는 유사한 방법이며, 분석대상물질도 유사하다. ID-165SG 시간가중평균농도 평가를 위한 채취방법이며(OSHA, 1985), ID-174SG 방법은 천장값을 평가하기 위한 것으로 시료채취시간과 채취량에 차이가 있다(OSHA, 1986). 두 방법 모두 실리카겔관을 이용하여 무기산을 채취하며, 추출용액을 넣은 뒤 10분간 끓여서 추출하고 이온크로마토그래프로 분석한다. 과거 브롬화수소는 0.01 N 수산화나트륨용액을 이용하여 채취하고, 질산은 탈이온수를 이용하여 포집하여 이온크로마토그래프로 분석하였다. 이를 개선한 방법이 ID-165SG 방법이다. 과거 천장값을 평가하는 방법은 0.1 N 수산화나트륨을 임핀저에 넣고 채취한 후 이온전극법으로 분석하거나, 질산을 첨가한 후 염화은을 형성시키고 탁도를 측정하는 방법을 사용하였다.

미국 산업안전보건청은 감독기관으로서 사업장의 환경을 감독하기 위한 용도로 측정분석방법을 제시하고 있으며, 일반적으로 시료채취유량과 총 시료채취량을 고정하여 사용하고 있다. 비 휘발성산인 인산과 황산은 흡착채취법과 여과채취법 모두 가능하며, 불화수소를 제외한 휘발성 산은 흡착채취법으로 제시되어 있다.

## 5) 기타

영국의 경우 보건안전청(HSE)에서 작업환경 측정분석방법(MDHS, Methods for the determination of hazardous substances guidance)을 제시하고 있다. 그러나 무기산류에 대한 측정분석방법으로 제시된 것은 없다.

# **Ⅲ. 국내 무기산의 측정현황 분석**

# 1. 연구대상 및 방법

## 가. 연구대상

국내 작업환경측정제도에 의해서 측정결과는 고용노동부로 보고하도록 되어 있으며, 고용노동부는 산업안전보건연구원의 구축된 프로그램을 이용하여 전산으로 보고를 받고 있다. 이렇게 보고된 자료 중에서 2017년부터 2019년 까지 국내에서 보고된 작업환경측정결과 중에서 6종의 무기산을 대상으로 하였다. 연도별 상반기 및 하반기 측정자료를 포함하고, 수시측정 또는 주기단측에 따른 측정자료와 측정자료에서 유해인자명과 노출기준을 고려하여 입력오류로 판단되는 측정값은 제외하였다.

## 나. 국내 무기산의 측정현황 분석

유해인자별로 보고된 노출기준 및 측정시간을 고려하여 8시간 시간가중평균 노출농도와 단시간 노출농도(STEL, Ceiling)를 구분하였다. 각 유해인자별 측정값을 노출기준으로 나누어 노출수준을 계산하였다.

$$\text{노출수준(exposure index, \%)} = (\text{측정값} / \text{노출기준}) \times 100$$

각 물질별 측정현황과 업종별, 규모별, 연도별 측정현황을 분석하였다. 업종은 표준산업분류(10차)를 기준으로 하였으며, 대분류 및 제조업의 중분류 업종에 대해서 분석하였다. 규모는 5인 미만, 5인 이상~50인 미만, 50인 이상~300인 미만, 300인 이상으로 구분하였다.

노출수준에서 불검출된 값들은 제외한 후, 통계처리를 하였으며, 이들 자료 분포는 정규분포보다 대수정규분포하는 것으로 나타났다(Kolmogorov-Smirnov,  $p < 0.05$ ). 이에, 각 분석에서 기하평균, 기하표준편차 및 중위수를 서술하였다. 일부자료만 등분산을 만족하며 많은 자료가 등분산을 만족하지 않아서 비모수적 방법(Kruskal-Wallis)으로 분석하였다. 통계프로그램은 PASW 24.0(IBM SPSS Inc. USA)을 사용하였다.

## 다. 채취방법 분류에 따른 측정현황

무기산은 위에서 살펴본 바와 같이 측정분석방법이 다양하다. 과거 국내에서는

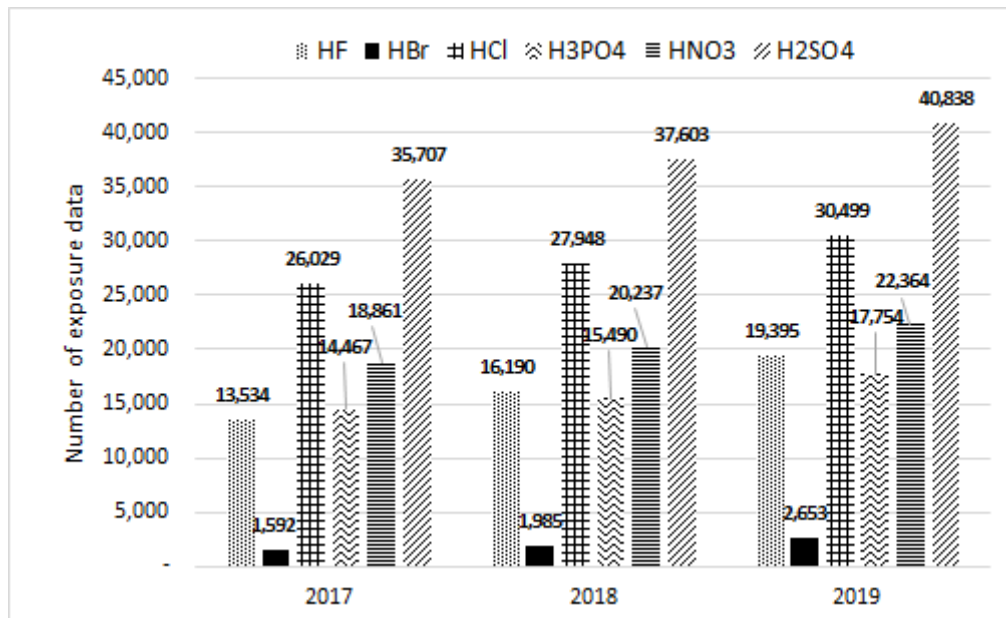
실리카겔관 하나로 6종의 무기산류를 채취하여 분석하였다. 그러나 국제적인 측정 분석방법에서 3가지의 측정분석방법을 제시하고 있다. 그러므로 실리카겔관으로만 평가하던 방식에서 국제적인 방식을 따랐을 때에는 측정매체와 펌프의 수요가 증가할 것으로 생각된다. 이러한 요소를 살펴보기 위하여 무기산 6종을 측정분석방법 4종류로 분류하였다. 즉, 불화수소, 휘발성 산(염화수소, 브롬화수소, 질산), 인산 및 황산으로 분류하였다. 여기에서 인산과 황산은 비휘발성 산이며, 측정분석방법은 1가지이나, 황산의 경우 노출기준이 흉곽성으로 설정되어 있으므로 별도의 채취가 필요하기 때문에 분리하였다.

2017년부터 2019년까지 측정한 자료를 단위측정장소로 묶어서 각 단위장소에서 측정한 무기산의 종류를 확인하였다. 단위측정장소는 측정년도, 반기, 사업장관리번호, 사업장 개시번호, 사업장 순번, 단위작업장소(공정)를 묶어서 구분하였다.

## 2. 국내 무기산 측정현황 분석결과

### 가. 물질별 측정현황

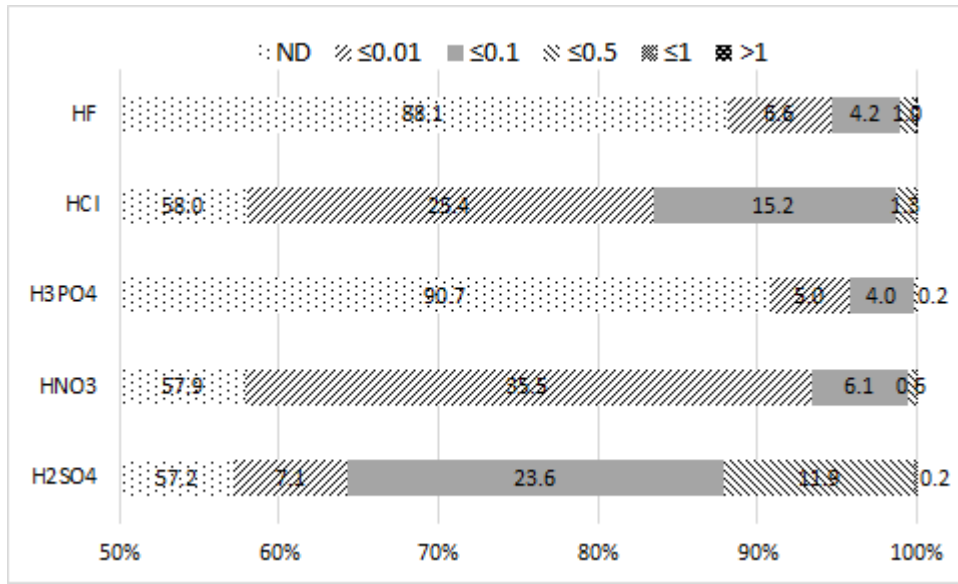
작업환경측정에서 무기산 6종의 3년간 총 측정건수는 363,146건 이었으며, 종류별로는 황산(31.5%), 염산(23.3%), 질산(16.9%), 불화수소(13.5%), 인산(13.1%), 브롬화수소(1.7%)의 순으로 많았다. 물질별 3년간 작업환경측정건수는 지속적으로 증가하는 추세이며, 2017년 대비 2019년 측정건수는 약 21% 증가하였고, 브롬화수소 및 불화수소의 증가율이 각각 66.6%, 43.3% 로 높았다(그림Ⅲ-128).



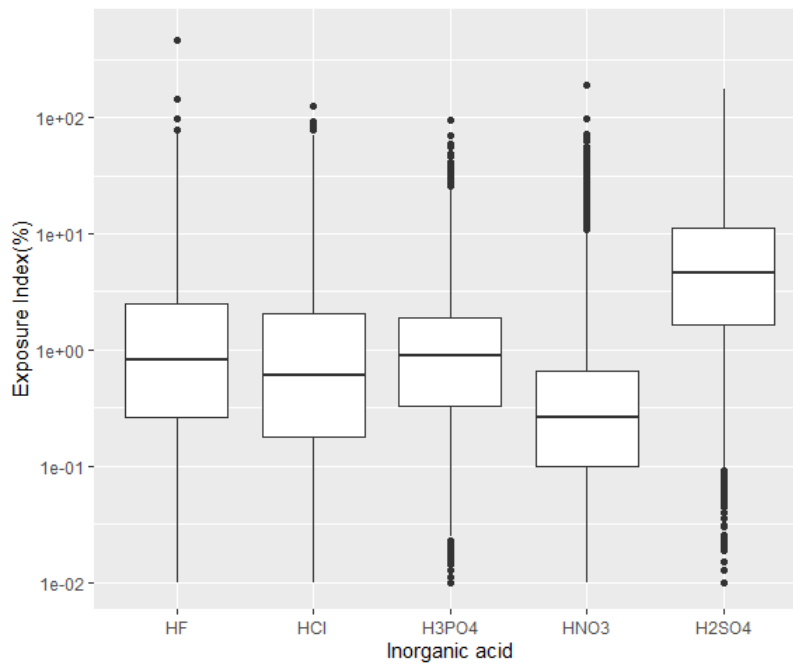
그림Ⅲ-1. 무기산의 작업환경측정 건수

무기산의 8시간 시간가중평균에 대한 평가는 330,493건 이었고, 불검출로 보고된 값은 전체의 64.6%였으며, 노출기준의 0.01배 이하 16.7%, 0.1배 이하 14.0%, 0.5배 이하 4.6%, 1배 이하 0.1%, 초과 0.0%(3년간 총 10건) 였다. 불검출의 비율이 높은 물질은 인산(90.7%)과 불화수소(88.1%)였다. 노출기준의 0.01배를 초과하는 건은 황산(35.8%)과 염산(16.6%)이 많았다(그림Ⅲ-2).

무기산의 종류별 노출수준은 중위수를 기준으로 황산, 인산, 불화수소 등의 순으로 높았으나, 황산만 노출수준 중위수가 1%를 넘었다(그림Ⅲ-3).



그림Ⅲ-2. 8시간 시간가중평균 노출수준의 분포



그림Ⅲ-3. 무기산 종류별 8시간 시간가중평균 노출수준

단시간노출(STEL, Ceiling)에 대한 평가는 총 32,653건 이었으며, 불검출의 비율은 91.9%, 0.01배 이하 3.1%, 0.1배 이하 4.7%, 0.5배 이하 1.1%, 1배 이하 0.1%, 초과 0.0%(3년간 총 5건, 모두 불화수소)였다. 단시간노출 평가 값의 경우 단시간 노출기준(STEL)과 직접비교한 결과이다. 불검출 값의 비율이 높은 물질은 브롬화수소(97.0%)와 인산(96.8%)였다. 노출수준 0.01배를 초과하는 측정값의 비율은 황산



(23.0%)과 염산(12.3%)이 많았다(그림 III-4).

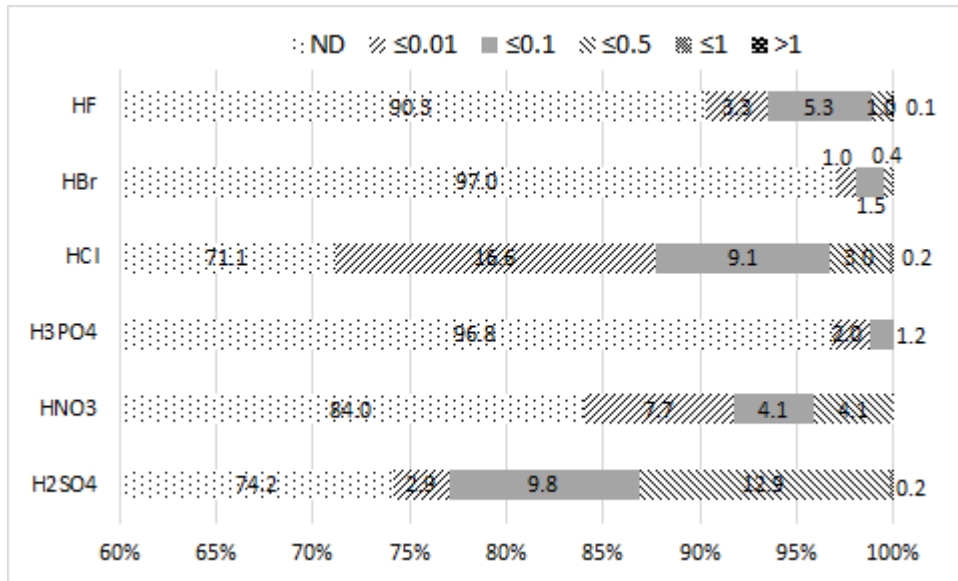


그림 III-4. 무기산별 단시간노출평가(STEL & Ceiling) 노출수준

무기산의 종류별 노출수준은 중위수를 기준으로 황산, 브롬화수소 등의 순으로 높았으나, 황산만 노출수준 중위수가 1%를 넘었고, 나머지 물질은 1% 미만이었다(그림 III-4).

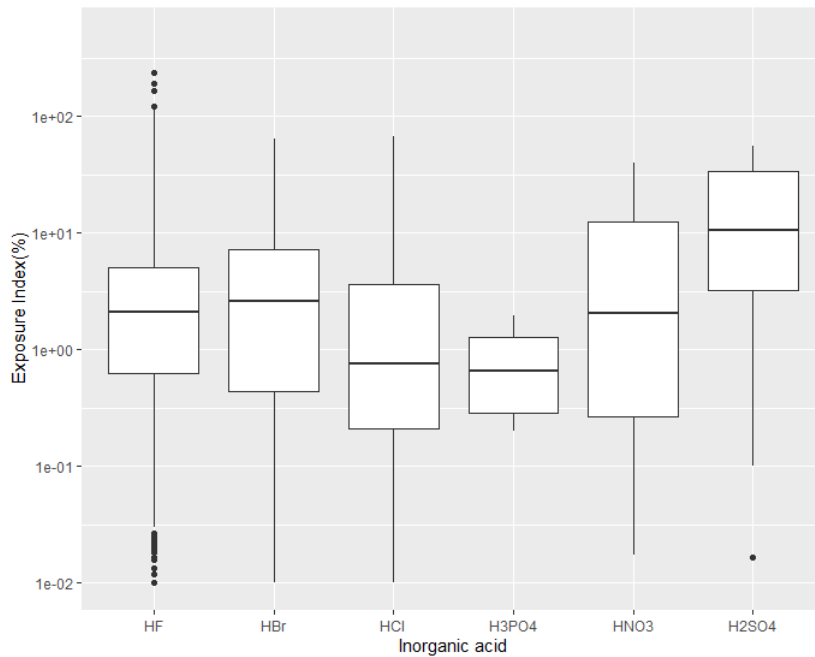


그림 III-5. 무기산 종류별 단시간 노출수준

## 나. 업종별 측정현황

표준산업분류의 대분류 업종별 측정건수의 비율은 제조업(79.7%), 전문과학및기술 서비스업(7.8%), 수도하수및폐기물처리원료재생업(2.4%), 보건업및사회복지서비스업(2.1%), 건설업(1.8%), 사업시설관리사업지원및임대서비스업(1.3%), 공공행정국방및사회보장행정(1.1%), 도매및소매업(1.1%), 전기가스증기및공기조절공급업(1.1%), 기타 대분류업종(9개 업종, 1.7%)의 순으로 제조업이 대부분이었다(data not shown).

### 1) 시간가중평균 측정현황 (TWA)

비모수검정(Kruskall-Wallis)을 하였으며, 물질별로 노출수준은 유의한 차이가 있었다( $p < 0.001$ ). 황산의 노출수준이 기하평균 3.91%로 가장 높았고, 불화수소 0.82%, 인산 0.74%, 염화수소 0.55%, 질산 0.24% 수준이었다. 불화수소, 염화수소, 인산, 및 질산에서 업종별로 유의한 차이가 있는 것으로 나타났으나( $p < 0.05$ ), 황산은 업종별 차이가 없는 것으로 나타났다(표Ⅲ-1).

제조업이 물질별 측정값의 76~88%로 대부분을 구성하였다.

불화수소의 대분류 업종별 시간가중평균 노출수준 중위수를 기준으로, 공공행정 등(1.30%), 수도하수등(1.10%), 건설업(1.04%)에서 높았으며, 사업시설관리등(0.42%), 도매및소매업(0.42%)에서 낮았다(그림Ⅲ-6).

염화수소의 대분류 업종별 시간가중평균 노출수준 중위수를 기준으로, 제조업(0.65%), 전기가스등(0.63%), 도매및소매업(0.62%)에서 높았으며, 공공행정등(0.36%), 건설업(0.37%)에서 낮았다(그림Ⅲ-7).

인산의 대분류 업종별 시간가중평균 노출수준 중위수를 기준으로, 제조업(0.90%), 건설업(0.88%), 전기가스등(0.86%)에서 높았으며, 사업시설관리등(0.14%)에서 낮았다(그림Ⅲ-8).

질산의 대분류 업종별 시간가중평균 노출수준 중위수를 기준으로, 수도하수등(0.28%), 제조업(0.27%), 도매및소매업(0.21%)에서 높았으며, 전기가스등(0.13%), 보건업등(0.14%)에서 낮았다(그림Ⅲ-9).

황산의 대분류 업종별 시간가중평균 노출수준 중위수를 기준으로, 제조업(5.00%), 수도하수등(5.00%), 사업시설관리등(4.00%)에서 높았으며, 건설업(3.00%), 공공행정등(3.35%)에서 낮았다(그림Ⅲ-10).

표Ⅲ-1. 대분류 업종별 8시간 시간가중평균 노출수준

업종*	불화수소				염화수소				인산				질산				황산			
	N <sup>†</sup>	GM <sup>‡</sup>	GSD <sup>§</sup>	Md <sup>  </sup>	N	GM	GSD	Md	N	GM	GSD	Md	N	GM	GSD	Md	N	GM	GSD	Md
Mf	2,511	0.85	5.93	0.84	26,788	0.58	5.71	0.65	3,883	0.76	4.16	0.90	21,585	0.25	4.98	0.27	38,929	4.06	4.21	5.00
PS	188	0.53	6.41	0.68	3,018	0.49	5.22	0.56	157	0.62	5.96	0.74	1,723	0.16	4.64	0.17	3,616	3.13	4.19	3.50
WS	35	0.97	3.33	1.10	1,205	0.59	4.77	0.62	35	0.74	3.30	0.83	433	0.26	3.87	0.28	1,885	4.41	3.87	5.00
HS	11	0.87	4.49	0.68	1,432	0.41	5.19	0.41	83	0.57	3.88	0.72	424	0.14	3.86	0.14	749	3.46	3.50	3.65
Co	12	1.13	3.73	1.04	407	0.37	4.11	0.37	24	0.79	3.49	0.88	187	0.20	3.60	0.20	749	2.79	4.31	3.00
BM	37	0.43	6.31	0.42	428	0.46	4.86	0.43	17	0.21	4.50	0.14	216	0.16	4.24	0.18	571	3.16	4.46	4.00
PD	20	0.96	4.48	1.30	516	0.37	4.70	0.36	81	0.59	4.83	0.83	393	0.18	4.45	0.15	503	2.96	4.08	3.35
WR	15	0.52	10.11	0.42	408	0.57	5.23	0.60	39	0.75	8.90	0.68	343	0.20	5.53	0.21	479	3.47	3.66	3.55
EG	1	0.70	-	-	566	0.61	5.30	0.63	20	0.61	6.41	0.86	182	0.12	4.16	0.13	516	3.26	3.79	3.67
Others	28	1.63	2.89	1.85	521	0.44	5.20	0.53	55	0.70	4.78	0.96	338	0.16	3.42	0.15	690	3.20	3.90	3.63
Total	2,858	0.82	5.92		35,289	0.55	5.57		4,394	0.74	4.28		25,824	0.24	4.91		48,687	3.91	4.19	
p-value <sup>¶</sup>	0.018				<0.001				0.021				<0.001				1.000			

\*업종 : Mf(제조업), PS(전문, 과학 및 기술 서비스업), WS(수도, 하수 및 폐기물 처리, 원료 재생업), HS(보건업 및 사회복지 서비스업), Co(건설업), BM(사업시설 관리, 사업지원 및 임대 서비스업), PD(공공행정, 국방 및 사회보장 행정), WR(도매 및 소매업), EG(전기, 가스, 증기 및 공기조절 공급업)

<sup>†</sup>N : number of data, <sup>‡</sup>GM : geometric mean(unit : %), <sup>§</sup>GSD : geometric standard deviation, <sup>||</sup>Md : median(unit : %)

<sup>¶</sup>p-value : by Kruskal-Wallis analysis

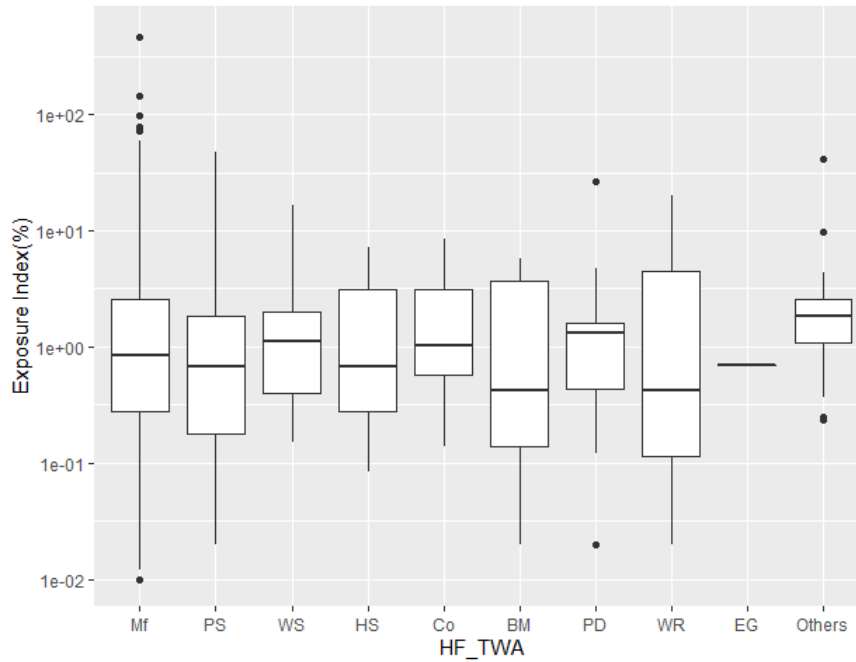


그림 III-6. 불화수소의 대분류 업종별 시간가중평균 노출수준

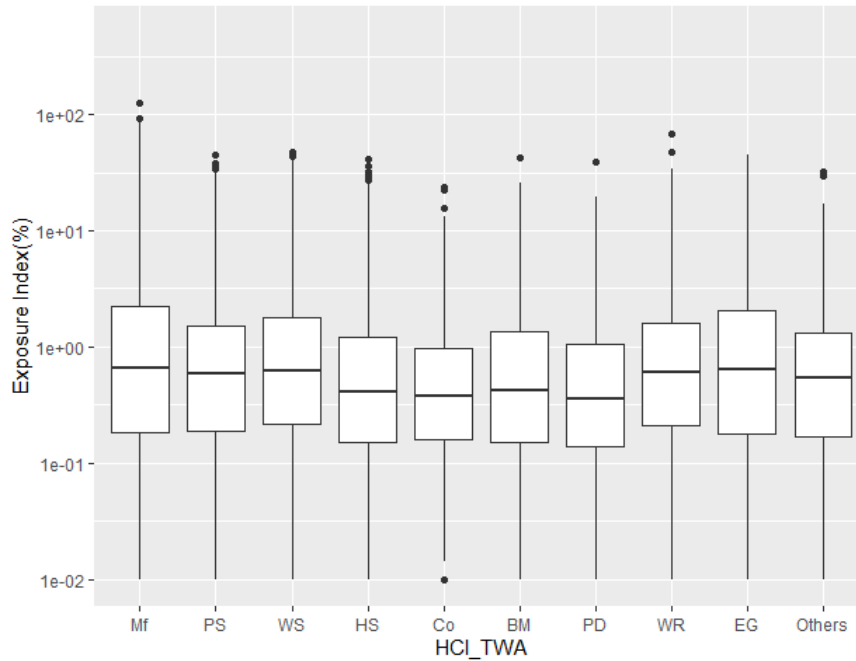


그림 III-7. 염화수소의 대분류 업종별 시간가중평균 노출수준

Mf(제조업), PS(전문, 과학 및 기술 서비스업), WS(수도, 하수 및 폐기물 처리, 원료 재생업), HS(보건업 및 사회복지 서비스업), Co(건설업), BM(사업시설 관리, 사업지원 및 임대 서비스업), PD(공공행정, 국방 및 사회보장 행정), WR(도매 및 소매업), EG(전기, 가스, 증기 및 공기조절 공급업)

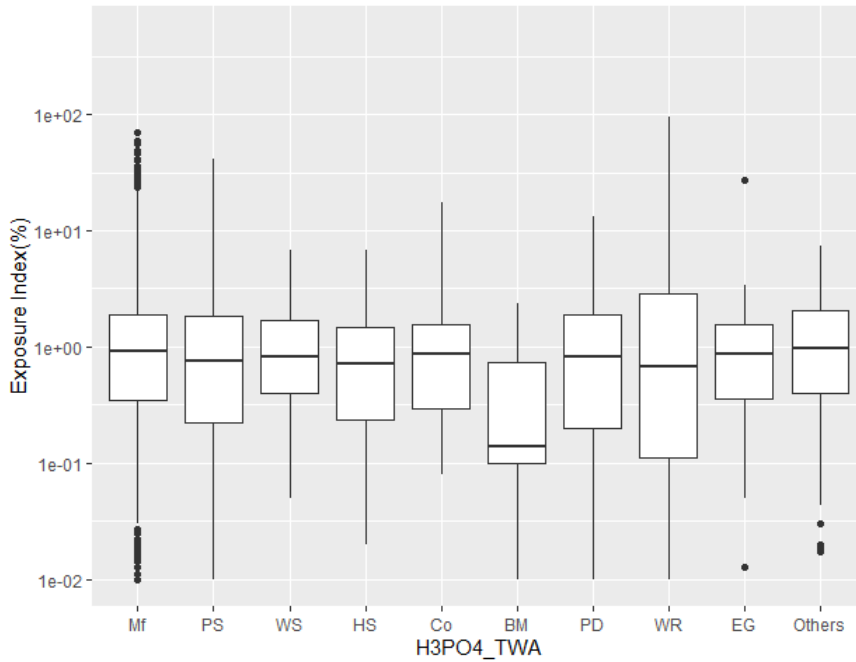


그림 III-8. 인산의 대분류 업종별 시간가중평균 노출지수

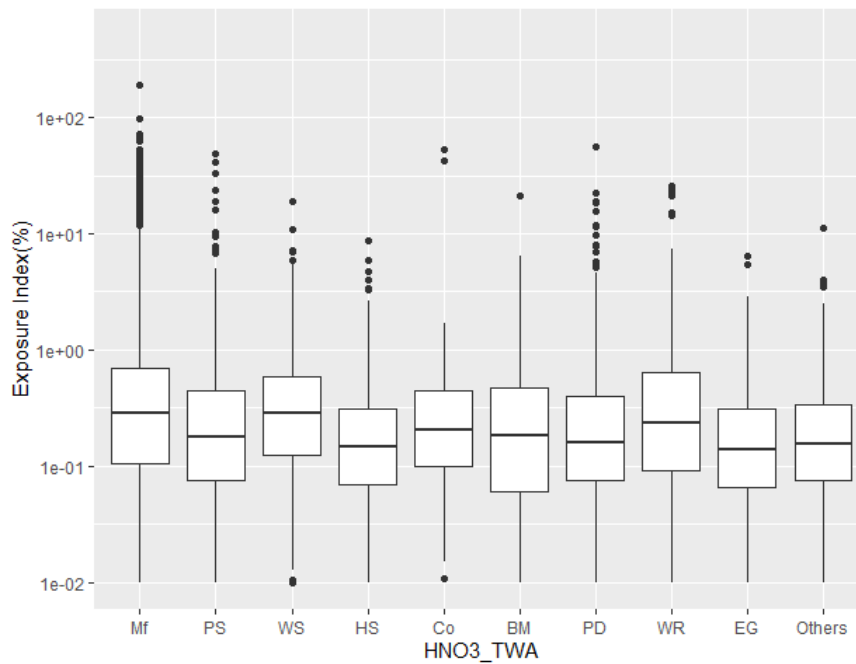


그림 III-9. 질산의 대분류 업종별 시간가중평균 노출지수

Mf(제조업), PS(전문, 과학 및 기술 서비스업), WS(수도, 하수 및 폐기물 처리, 원료 재생업), HS(보건업 및 사회복지 서비스업), Co(건설업), BM(사업시설 관리, 사업지원 및 임대 서비스업), PD(공공행정, 국방 및 사회보장 행정), WR(도매 및 소매업), EG(전기, 가스, 증기 및 공기조절 공급업)

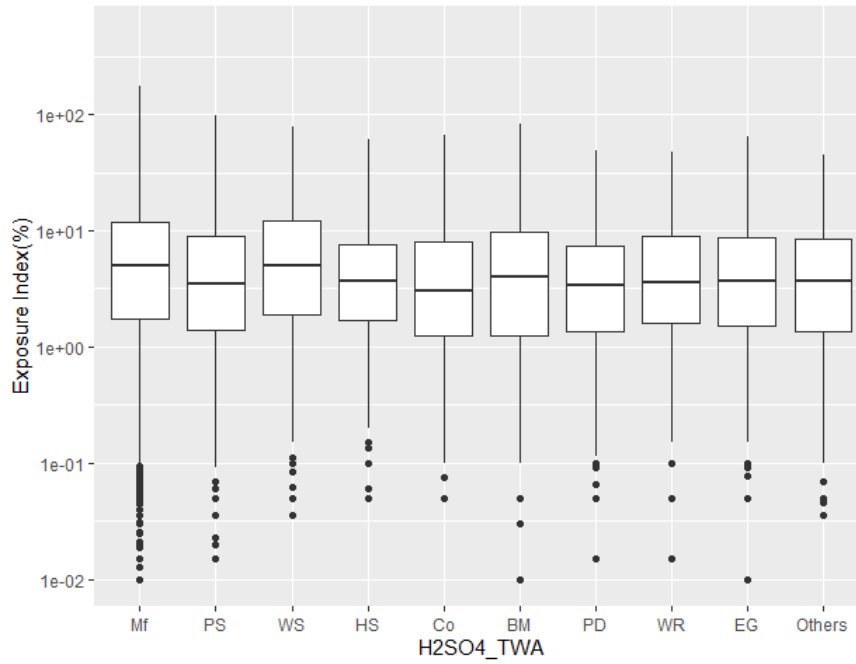


그림 III-10. 황산의 대분류 업종별 시간가중평균 노출지수

Mf(제조업), PS(전문, 과학 및 기술 서비스업), WS(수도, 하수 및 폐기물 처리, 원료 재생업), HS(보건업 및 사회복지 서비스업), Co(건설업), BM(사업시설 관리, 사업지원 및 임대 서비스업), PD(공공행정, 국방 및 사회보장 행정), WR(도매 및 소매업), EG(전기, 가스, 증기 및 공기조절 공급업)

제조업에서는 78개의 중분류 업종에서 무기산에 대한 측정이 이루어졌으며, 중분류 업종에서 측정건수의 비율이 높은 5개 업종은 ‘기타금속가공제품’ (20.8%), ‘반도체’ (12.8%), ‘전자부품’ (10.1%), ‘기타화학제품’ (8.4%), ‘기초화학물질’ (6.3%) 이었다(표Ⅲ-2). 제조업에서 측정건수는 2017년 대비 2019년 측정건수는 약 20% 증가하였다. 중분류 상위 10개 업종 중에서 측정건수의 증가율이 높은 업종은 ‘특수목적용기계’ (79.7%), ‘반도체’ (49.7%), ‘의약품’ (37.6%)이었다(표Ⅲ-2).

표Ⅲ-2. 제조업 중분류 업종별 측정비율 및 증가율

업종*	측정건수	비율	증가율†
OF	60,222	20.8	17.1
Se	37,192	12.8	49.7
EC	29,143	10.1	-7.8
OC	24,171	8.4	18.0
BC	18,349	6.3	11.8
Me	11,220	3.9	37.6
BI	9,410	3.3	15.2
SM	8,057	2.8	79.7
OM	7,640	2.6	-6.2
PA	7,554	2.6	-4.1
BP	6,220	2.1	24.3
PS	6,147	2.1	-16.7
MC	5,725	2.0	16.9
<b>전체</b>	<b>289,444</b>	<b>100</b>	<b>19.6</b>

\*업종 : OF(기타 금속 가공제품 제조업), Se(반도체 제조업), EC(전자 부품 제조업), OC(기타 화학제품 제조업), BC(기초 화학물질 제조업), Me(의약품 제조업), BI(1차 철강 제조업), SM(특수 목적용 기계 제조업), OM(그 외 기타 제품 제조업), PA(자동차 신품 부품 제조업), BP(1차 비철금속 제조업), PS(합성고무 및 플라스틱 물질 제조업), MC(기초 의약 물질 및 생물학적 제제 제조업)

†증가율 : (2019년 측정값의 개수 - 2017년 측정값의 개수) / 2017년 측정값의 개수

제조업의 중분류 업종별 무기산 물질별 시간가중평균 노출수준은 아래 표Ⅲ-3과 같았으며, 비모수검정결과 중분류 업종별 노출수준은 유의한 차이가 있었다 ( $p < 0.001$ ).

평균노출수준에 비하여 높은 노출값을 가지는 중분류 업종과 낮은 노출값을 가지는 중분류 업종은 다음과 같았다.

불화수소의 제조업 중분류 업종별 시간가중평균 노출수준은 중위수를 기준으로, 기타제품(2.90%), 1차철강제조(1.73%), 기초화학물질(1.50%)에서 높았으며, 기타화학제품(0.52%), 전자부품(0.60%), 자동차신품(0.61%)에서 낮았다(그림Ⅲ-11).

염화수소의 제조업 중분류 업종별 시간가중평균 노출수준은 중위수를 기준으로, 기타금속가공제품(1.60%), 합성고무등(1.01%), 기초화학물질(0.91%)에서 높았으며, 반도체(0.16%), 특수목적용기계(0.30%), 의약품(0.35%)에서 낮았다(그림Ⅲ-12).

인산의 제조업 중분류 업종별 시간가중평균 노출수준은 중위수를 기준으로, 합성고무등(1.37%), 전자부품(1.34%), 1차철강제조(1.28%)에서 높았으며, 기초의약품질등(0.41%), 특수목적용기계(0.43%), 반도체(0.49%)에서 낮았다(그림Ⅲ-13).

질산의 제조업 중분류 업종별 시간가중평균 노출수준은 중위수를 기준으로, 기타금속가공제품(0.40%), 기타제품(0.35%), 기초화학물질(0.30%)에서 높았으며, 반도체(0.13%), 의약품(0.13%), 기초의약품질등(0.13%)에서 낮았다(그림Ⅲ-14).

황산의 제조업 중분류 업종별 시간가중평균 노출수준은 중위수를 기준으로, 기타금속가공제품(8.00%), 1차비철금속(7.80%), 기타제품(6.05%)에서 높았고, 반도체(1.60%), 특수목적용기계(2.75%), 기초의약품질등(3.70%)에서 낮았다(그림Ⅲ-15).



표 III-3. 제조업 중분류 업종별 8시간 시간가중평균 노출수준

업종*	불화수소				염화수소				인산				질산				황산			
	N <sup>†</sup>	GM <sup>‡</sup>	GSD <sup>§</sup>	Md <sup>  </sup>	N	GM	GSD	Md	N	GM	GSD	Md	N	GM	GSD	Md	N	GM	GSD	Md
OF	536	1.05	5.96	1.04	8,102	1.03	5.29	1.60	1,169	0.78	3.56	0.90	8,603	0.38	4.38	0.40	10,960	5.90	3.85	8.00
Se	641	0.63	4.58	0.68	1,877	0.18	4.44	0.16	106	0.51	3.85	0.49	1,238	0.14	6.63	0.13	2,158	1.31	3.90	1.60
EC	260	0.62	6.01	0.60	2,826	0.51	5.11	0.54	354	1.16	3.37	1.34	1,490	0.19	4.51	0.22	5,215	4.02	3.97	4.88
OC	194	0.58	5.86	0.52	2,377	0.49	5.45	0.52	358	0.71	4.43	0.81	1,531	0.19	4.83	0.20	3,061	3.44	4.15	4.00
BC	170	1.60	10.83	1.50	1,775	0.78	5.62	0.91	116	0.64	3.98	0.65	816	0.26	4.98	0.30	2,150	4.70	3.73	5.44
Me	8	1.64	3.32	1.73	1,124	0.32	5.73	0.35	205	0.47	4.48	0.55	657	0.12	4.53	0.13	1,534	2.87	4.09	3.73
BI	85	1.23	5.56	1.20	783	0.56	6.32	0.55	214	1.09	4.33	1.28	1,063	0.24	4.13	0.24	1,201	4.22	3.70	4.85
SM	88	0.99	6.86	1.09	478	0.31	5.59	0.30	93	0.52	6.28	0.43	561	0.14	5.34	0.14	669	2.45	5.30	2.75
OM	22	2.29	5.11	2.90	242	0.61	5.21	0.57	29	0.91	3.45	0.90	224	0.41	3.72	0.35	312	5.02	3.81	6.05
PA	32	0.82	3.25	0.61	544	0.51	5.30	0.53	287	0.85	3.92	1.02	854	0.20	4.58	0.22	810	4.61	4.00	5.56
BP	59	1.17	5.06	1.13	699	0.64	5.28	0.68	32	0.92	3.12	0.89	702	0.30	5.11	0.29	1,482	6.30	4.24	7.80
PS	26	0.76	6.42	0.86	486	0.73	5.89	1.01	67	1.15	3.55	1.37	178	0.15	4.55	0.16	721	4.25	4.07	5.00
MC	-	-	-	-	897	0.36	4.86	0.43	76	0.49	4.73	0.41	265	0.12	4.43	0.13	854	3.11	4.25	3.70
Others	390	0.91	5.83	0.76	4,578	0.47	5.47	0.47	777	0.70	4.85	0.90	3,403	0.20	5.36	0.22	7,802	3.50	4.21	4.00
합계	2,511	0.85	5.93		26,788	0.58	5.71		3,883	0.76	4.16		21,585	0.25	4.98		38,929	4.06	4.21	
p-value <sup>¶</sup>	<0.001				<0.001				<0.001				<0.001				<0.001			

\*업종 : OF(기타 금속 가공제품 제조업), Se(반도체 제조업), EC(전자 부품 제조업), OC(기타 화학제품 제조업), BC(기초 화학물질 제조업), Me(의약품 제조업), BI(1차 철강 제조업), SM(특수 목적용 기계 제조업), OM(그 외 기타 제품 제조업), PA(자동차 신품 부품 제조업), BP(1차 비철금속 제조업), PS(합성고무 및 플라스틱 물질 제조업), MC(기초 의약 물질 및 생물학적 제제 제조업)

†N : number of data, ‡GM : 기하평균(unit : %), §GSD : 기하표준편차, ||Md : 중위수(unit : %), ¶p-value : by Kruskal-Wallis

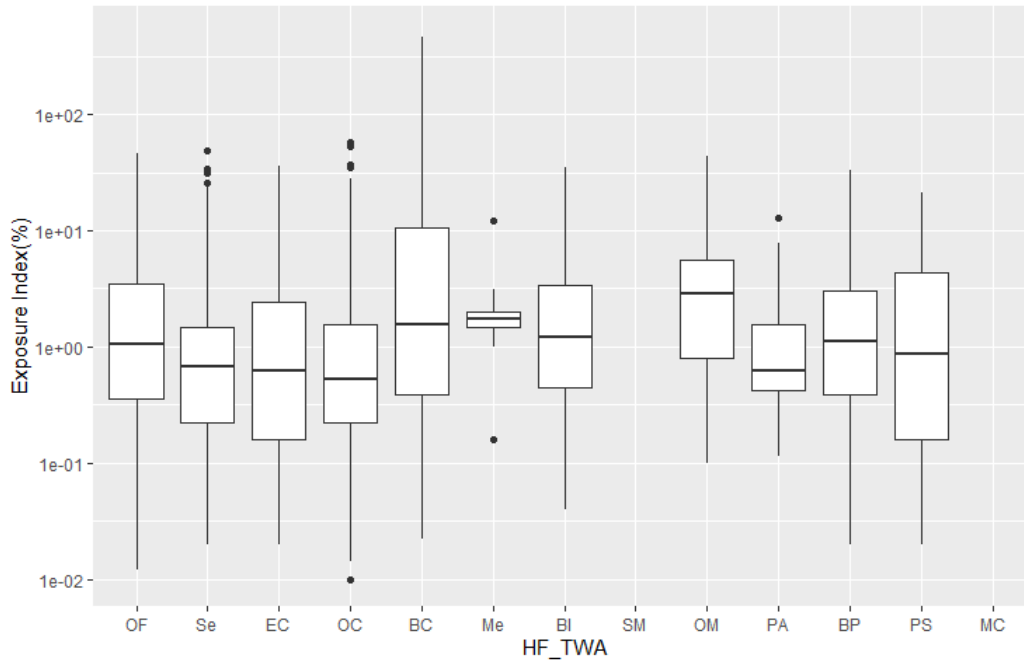


그림 III-11. 불화수소의 제조업 중분류 업종별 시간가중평균 노출수준

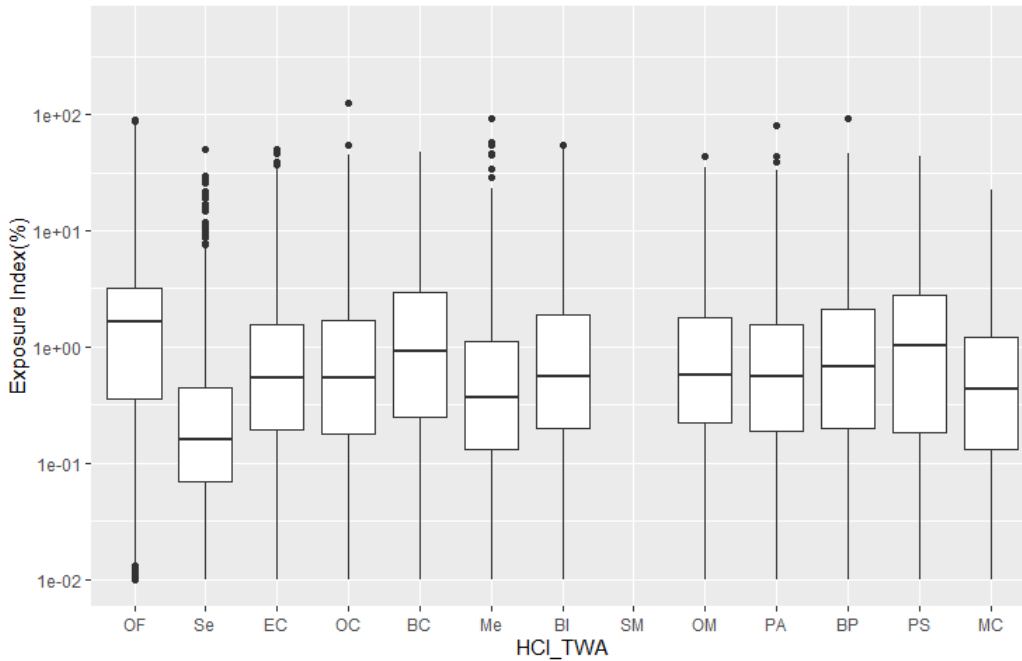


그림 III-12. 염화수소의 제조업 중분류 업종별 시간가중평균 노출수준

OF(기타 금속 가공제품 제조업), Se(반도체 제조업), EC(전자 부품 제조업), OC(기타 화학제품 제조업), BC(기초 화학물질 제조업), Me(의약품 제조업), BI(1차 철강 제조업), SM(특수 목적용 기계 제조업), OM(그 외 기타 제품 제조업), PA(자동차 신품 부품 제조업), BP(1차 비철금속 제조업), PS(합성고무 및 플라스틱 물질 제조업), MC(기초 의약 물질 및 생물학적 제제 제조업)

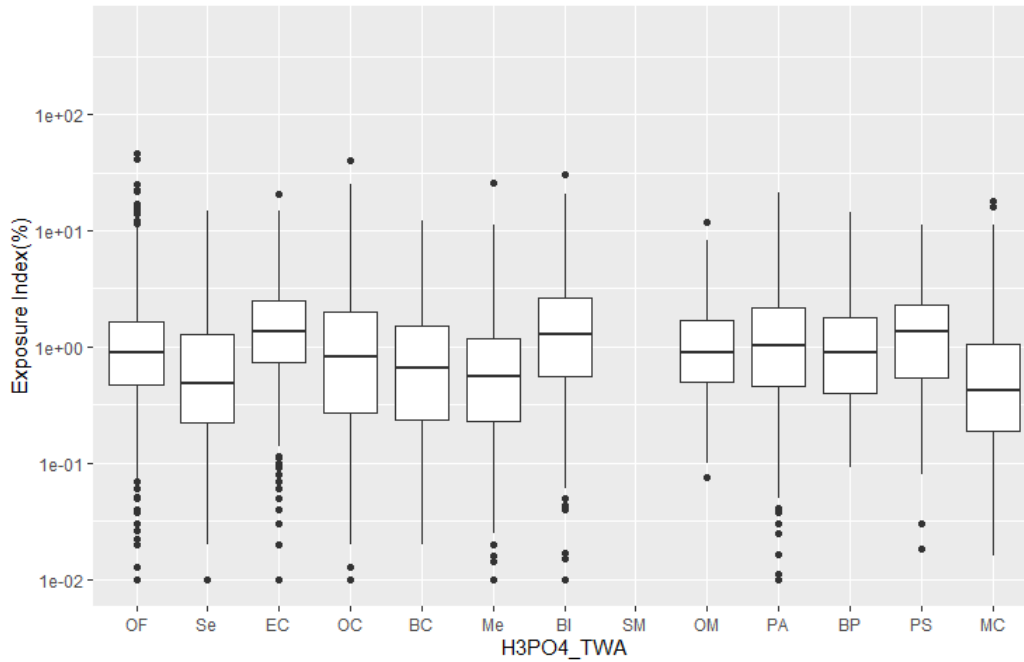


그림 III-13. 인산의 제조업 중분류 업종별 시간가중평균 노출수준

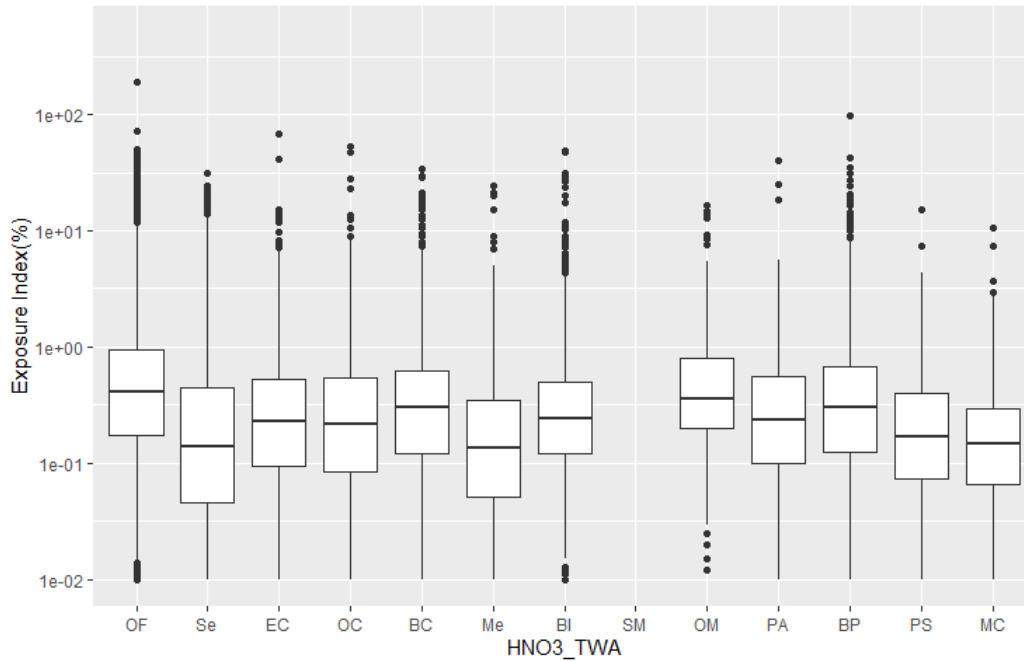


그림 III-14. 질산의 제조업 중분류 업종별 시간가중평균 노출수준

OF(기타 금속 가공제품 제조업), Se(반도체 제조업), EC(전자 부품 제조업), OC(기타 화학제품 제조업), BC(기초 화학물질 제조업), Me(의약품 제조업), BI(1차 철강 제조업), SM(특수 목적용 기계 제조업), OM(그 외 기타 제품 제조업), PA(자동차 신품 부품 제조업), BP(1차 비철금속 제조업), PS(합성고무 및 플라스틱 물질 제조업), MC(기초 의약 물질 및 생물학적 제제 제조업)

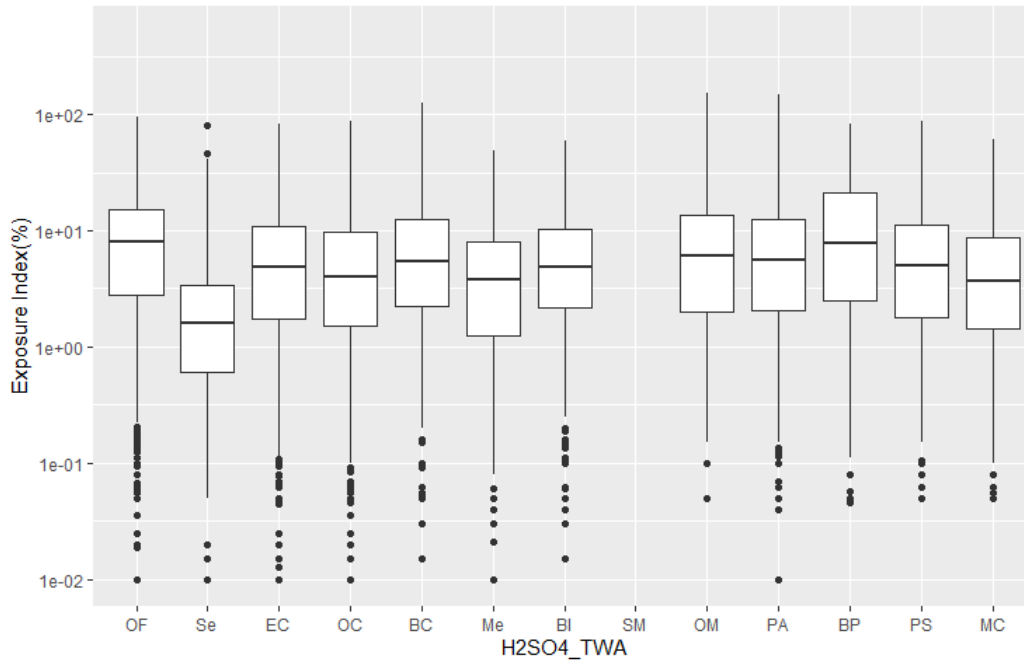


그림 III-15. 황산의 제조업 중분류 업종별 시간가중평균 노출수준

OF(기타 금속 가공제품 제조업), Se(반도체 제조업), EC(전자 부품 제조업), OC(기타 화학제품 제조업), BC(기초 화학물질 제조업), Me(의약품 제조업), BI(1차 철강 제조업), SM(특수 목적용 기계 제조업), OM(그 외 기타 제품 제조업), PA(자동차 신품 부품 제조업), BP(1차 비철금속 제조업), PS(합성고무 및 플라스틱 물질 제조업), MC(기초 의약 물질 및 생물학적 제제 제조업)

## 2) 단시간 측정현황 (STEL & Ceiling)

불검출을 제외한 측정값은 단시간노출 평가 값(STEL) 측정 299건, Ceiling 측정 2,621건 이었다. 또한, 이들은 불화수소(83.4%), 브롬화수소(6.4%), 염화수소(4.6%), 황산(4.3%), 질산(1.1%), 인산(0.3%)으로 구성되어 있었다. 대분류 업종별로는 제조업에서 88.6%로 가장 많았으며, 전문과학및기술서비스업(5.3%), 수도하수등(1.8%), 사업시설관리등(1.2%) 등의 순이었다. 불화수소, 염화수소 및 황산은 대분류 업종별 노출수준에 유의한 차이가 있었으나( $p < 0.05$ ), 브롬화수소는 유의한 차이가 없었다. 불화수소는 공공행정등, 기타 및 건설업에서 높은 값을 보였다. 황산은 전문과학및기술서비스업이 높은 값을 보였다(표 III-4).

제조업의 중분류 업종별 노출수준은 불화수소와 황산이 유의한 차이가 있었다( $p < 0.001$ ,  $p = 0.001$ ). 불화수소의 노출수준은 중위수를 기준으로, 합성고무등(6.57%), 의약품(5.06%), 기초화학물질(4.62%)에서 높았으며, 자동차신품(0.76%), 기타화학제품(0.88%), 전자부품(1.35%)에서 낮았다. 브롬화수소의 노출수준은 중위수를 기준으로, 특수목적용기계(28.08%), 기초화학물질(10.88%), 합성고무등(4.55%)에서 높았고, 기타

화학제품(0.21%), 기초의약품질등(0.23%), 자동차신품부품(0.27%)에서 낮았다. 염화수소의 노출수준은 중위수를 기준으로, 기초화학물질(5.10%), 기타화학제품(2.14%), 반도체(0.96%)에서 높았고, 특수목적용기계(0.16%), 1차철강(0.21%), 기타금속가공제품(0.20%)에서 낮았다. 인산의 노출수준은 중위수를 기준으로, 기타화학제품(1.32%)에서 높았고, 기타금속가공제품(0.41%)에서 낮았다. 질산의 노출수준은 중위수를 기준으로, 기초화학물질(8.92%), 1차철강(0.95%)에서 높았고, 기타금속가공제품(0.01%), 반도체(0.16%)에서 낮았다. 황산의 노출수준은 중위수를 기준으로, 특수목적용기계(37.48%), 1차철강(31.90%), 기타금속가공제품(22.95%)에서 높았고, 기타제품(3.29%), 반도체(6.00%), 전자부품(9.77%)에서 낮았다(표Ⅲ-5).

표 III-4. 대분류 업종별 단시간노출평가의 노출수준

업종*	불화수소				불모화수소				염화수소				인산				질산				황산			
	N <sup>†</sup>	GM <sup>‡</sup>	GSD <sup>§</sup>	Md <sup>  </sup>	N	GM	GSD	Md	N	GM	GSD	Md	N	GM	GSD	Md	N	GM	GSD	Md	N	GM	GSD	Md
Mf	2142	1.72	5.54	2.10	172	1.67	7.42	2.97	123	0.68	7.50	0.52	8	0.62	2.38	0.65	30	0.63	24.18	1.11	113	8.25	4.32	9.97
PS	143	1.24	4.96	1.73	5	1.12	2.96	0.90													7	40.86	1.17	42.90
WS	49	1.51	3.25	1.91					1	4.01											2	1.93	5.05	1.93
HS	6	1.40	3.07	1.10					7	4.25	1.76	4.99					1	1.43						
Co	10	2.39	2.05	2.94																	1	27.03		
BM	30	1.43	5.39	2.48	5	0.44	2.56	0.56													1	1.90		
PD	10	5.12	2.17	5.15																	1	0.45		
WR	16	1.15	6.16	1.45	1	1.00			1	28.75														
EG	2	0.15	11.85	0.15																				
Others	27	2.40	3.96	1.93	3	0.81	4.83	1.05	2	5.57	3.70	5.57									1	0.37		
Total	2435	1.68	5.43	2.06	186	1.57	7.10	2.59	134	0.81	7.57	0.69	8	0.62	2.38	0.65	31	0.65	23.00	1.29	126	8.39	4.55	10.49
p-value <sup>¶</sup>	0.045				0.597				0.012				-				-				0.002			

\*업종 : Mf(제조업), PS(전문, 과학 및 기술 서비스업), WS(수도, 하수 및 폐기물 처리, 원료 재생업), HS(보건업 및 사회복지 서비스업), Co(건설업), BM(사업시설 관리, 사업지원 및 임대 서비스업), PD(공공행정, 국방 및 사회보장 행정), WR(도매 및 소매업), EG(전기, 가스, 증기 및 공기조절 공급업)

<sup>†</sup>N : number of data, <sup>‡</sup>GM : 기하평균(unit : %), <sup>§</sup>GSD : 기하표준편차, <sup>||</sup>Md : 중위수(unit : %), <sup>¶</sup>p-value : by Kruskal-Wallis

표 III-5. 제조업 중분류 업종별 단시간노출수준(STEL & Ceiling) 현황

업종*	불화수소				불모화수소				염화수소				인산				질산				황산			
	N <sup>†</sup>	GM <sup>‡</sup>	GSD <sup>§</sup>	Md <sup>  </sup>	N	GM	GSD	Md	N	GM	GSD	Md	N	GM	GSD	Md	N	GM	GSD	Md	N	GM	GSD	Md
OF	429	1.82	4.49	2.03					34	0.27	8.08	0.20	4	0.51	2.69	0.41	3	0.01	21.43	0.01	31	12.80	4.80	22.95
Se	588	1.91	4.10	2.55	68	2.49	3.97	3.38	50	0.89	4.13	0.96					2	0.16	1.54	0.16	40	4.95	2.82	6.00
EC	230	1.30	6.28	1.35	20	2.51	2.56	2.10	3	0.75	3.87	0.43									11	6.96	4.36	9.77
OC	184	0.84	6.38	0.88	10	0.20	2.49	0.21	3	1.01	6.02	2.14	2	1.32	1.10	1.32	2	0.83	3.67	0.83				
BC	116	4.27	10.25	4.62	25	4.08	9.12	10.88	19	2.83	9.14	5.10	1	0.78			6	8.83	1.45	8.92	8	5.31	14.92	16.90
Me	8	3.49	2.55	5.06																				
BI	73	1.81	4.00	2.67					7	0.20	15.92	0.21					7	0.32	26.22	0.95	2	31.90	1.56	31.90
SM	67	1.60	7.81	3.40	3	3.16	44.00	28.08	2	0.16	1.01	0.16									3	39.19	1.11	37.48
OM	20	2.69	4.99	2.63																	2	3.29	5.39	3.29
PA	13	0.80	5.30	0.76	5	0.38	3.05	0.27					1	0.23							9	10.07	2.68	14.78
BP	62	2.28	4.39	2.70																				
PS	27	4.12	4.24	6.57	21	2.62	6.74	4.55	1	0.20														
MC					2	0.23	3.59	0.23																
Others	325	1.51	6.65	1.62	18	0.22	16.58	0.13	4	1.39	11.85	1.02					10	0.81	36.74	1.56	7	16.67	2.74	19.05
합계	2,142	1.72	5.54	2.10	172	1.67	7.42	2.97	123	0.68	7.50	0.52	8	0.62	2.38	0.65	30	0.63	24.18	1.11	113	8.25	4.32	9.97
p-value <sup>¶</sup>	<0.001				-				-				-				-				0.001			

\*업종 : OF(기타 금속 가공제품 제조업), Se(반도체 제조업), EC(전자 부품 제조업), OC(기타 화학제품 제조업), BC(기초 화학물질 제조업), Me(의약품 제조업), BI(1차 철강 제조업), SM(특수 목적용 기계 제조업), OM(그 외 기타 제품 제조업), PA(자동차 신품 부품 제조업), BP(1차 비철금속 제조업), PS(합성고무 및 플라스틱 물질 제조업), MC(기초 의약 물질 및 생물학적 제제 제조업)

<sup>†</sup>N : number of data, <sup>‡</sup>GM : 기하평균(unit : %), <sup>§</sup>GSD : 기하표준편차, <sup>||</sup>Md : 중위수(unit : %), <sup>¶</sup>p-value : by Kruskal-Wallis

## 다. 규모별 측정현황

3년간의 측정자료에 대하여 근로자 수로 사업장의 규모를 구분하였을 때, 규모별 측정건수는 300인 이상(33.1%), 50인 이상~300인 미만(32.7%), 5인 이상~50인 미만(29.9%), 5인 미만(4.2%)의 순으로 많았다. 무기산 종류별로 살펴보면, 불화수소와 브롬화수소는 300인 이상에서 측정된 건수가 50% 이상으로 높았다. 브롬화수소는 5인 미만의 사업장에서 측정된 건수가 0.3% 수준으로 다른 물질에 비해서 낮았다(그림 III-16).

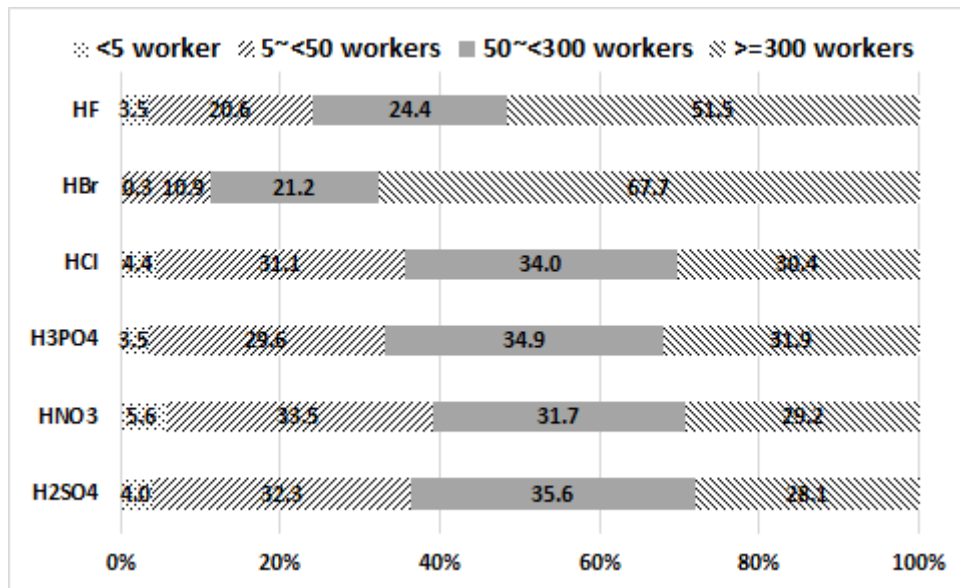


그림 III-16. 기업규모별 무기산 측정현황

### 1) 시간가중평균 측정현황 (TWA)

불검출이 아닌 측정값을 가지는 8시간 시간가중평균 측정값 중에서 황산 41.6%, 염화수소 30.1%, 질산 22.1%, 인산 3.8%, 불화수소 2.4% 순으로 많았다. 규모별로는 5인 이상~50인 미만 37.5%, 50인 이상~300인 미만 31.3%, 300인 이상 24.7%, 5인 미만 6.5%였다. 규모별 무기산의 노출수준은 불화수소, 염화수소, 질산에서 유의한 차이가 있었다( $p=0.002$ ,  $p<0.001$ ,  $p<0.001$ ). 중위수 기준으로 불화수소는 5인 이상~50인 미만(0.99%)에서 높았고, 300인 이상(0.73%)에서 낮았다. 염화수소는 5인 미만(1.31%)에서 높았으며, 300인 이상(0.39%)에서 낮았다. 질산은 5인 미만(0.38%)에서 높았으며, 300인 이상(0.19%)에서 낮았다. 즉, 규모가 작을수록 평균노출수준이 큰 것으로 나타났다. 인산과 황산은 유의한 차이가 없었으며( $p=0.407$ ,  $p=1.000$ ), 인산은 0.88~0.91% 수준이었으며, 황산은 3.45~7% 수준이었다(표 III-6).



표Ⅲ-6. 기업규모별 8시간 시간가중평균 노출수준 현황

무기산	근로자 수	N <sup>†</sup>	GM <sup>‡</sup>	GSD <sup>§</sup>	Md <sup>  </sup>	p-value <sup>¶</sup>
불화수소	< 5	162	0.94	4.72	0.87	0.002
	5~49	733	1.01	5.99	0.99	
	50~299	745	0.74	6.44	0.80	
	>= 300	1,218	0.76	5.68	0.73	
	Sum	2,858	0.82	5.92	0.82	
염화수소	< 5	2,203	0.87	5.37	1.31	<0.001
	5~49	12,770	0.71	5.53	0.87	
	50~299	11,072	0.50	5.45	0.54	
	>= 300	9,244	0.40	5.41	0.39	
	Sum	35,289	0.55	5.57	0.60	
인산	< 5	277	0.79	2.93	0.89	0.407
	5~49	1,646	0.72	4.13	0.88	
	50~299	1,383	0.72	4.90	0.91	
	>= 300	1,088	0.80	4.08	0.91	
	Sum	4,394	0.74	4.28	0.89	
질산	< 5	2,150	0.35	4.38	0.38	<0.001
	5~49	10,572	0.29	4.82	0.32	
	50~299	7,383	0.19	4.75	0.20	
	>= 300	5,719	0.18	5.07	0.19	
	Sum	25,824	0.24	4.91	0.25	
황산	< 5	2,815	5.49	3.87	7.00	1.000
	5~49	18,202	4.56	4.05	5.62	
	50~299	16,022	3.71	4.15	4.38	
	>= 300	11,648	3.05	4.36	3.45	
	Sum	48,687	3.91	4.19	4.63	

<sup>†</sup>N : number of data, <sup>‡</sup>GM : geometric mean(unit : %), <sup>§</sup>GSD : geometric standard deviation, <sup>||</sup>Md : median(unit : %)

<sup>¶</sup>p-value : by Kruskal-Wallis analysis

## 2) 단시간 측정현황 (STEL & Ceiling)

불검출값을 제외한 단시간 노출측정 건수는 300인 이상 43.5%, 50인 이상~300인 미만 26.1%, 5인 이상~50인 미만 25.8%, 5인 미만 4.6% 였다. 비모수검정에서 불화수소, 브롬화수소, 염화수소 및 황산은 규모별로 유의한 차이가 있었다( $p=0.016$ ,  $p<0.001$ ,  $p=0.001$ ,  $p=0.028$ ). 노출수준의 중위수를 기준으로, 불화수소는 300인 이상(2.35%)에서 높았고, 5인 미만(1.49%)에서 낮았다. 브롬화수소는 50인 이상~300인 미만(5.14%)에서 높았고, 5인 이상~50인 미만(0.28%)에서 낮았다. 염화수소는 300인 이상(1.48%)에서 높았고, 다른 규모는 0.21~0.29% 수준이었다. 황산은 300인 이상(7.36%)에서 낮았다. 즉, 규모가 큰 사업장에서 평균 노출수준이 높았다. 인산과 질산은 규모별로 노출수준에 유의한 차이가 없었다( $p=0.756$ ,  $p=0.451$ , 표Ⅲ-7).

표 III-7. 기업규모별 단시간노출수준(STEL & Ceiling)

무기산	근로자수	N <sup>†</sup>	GM <sup>‡</sup>	GSD <sup>§</sup>	Md <sup>  </sup>	p-value <sup>¶</sup>
불화수소	< 5	128	1.25	5.77	1.49	0.016
	5~49	654	1.64	4.49	1.86	
	50~299	603	1.47	6.60	1.91	
	>= 300	1,050	1.92	5.29	2.35	
	Sum	2,435	1.68	5.43	2.06	
브롬화수소	< 5	3	2.04	2.73	1.52	<0.001
	5~49	42	0.34	9.30	0.28	
	50~299	58	2.96	6.24	5.14	
	>= 300	83	2.18	4.45	3.33	
	Sum	186	1.57	7.10	2.59	
염화수소	< 5	3	0.60	5.28	0.31	0.001
	5~49	22	0.46	6.94	0.29	
	50~299	41	0.36	9.30	0.24	
	>= 300	68	1.60	5.52	1.48	
	Sum	134	0.81	7.57	0.69	
인산	< 5					0.756
	5~49	5	0.57	2.34	0.55	
	50~299	3	0.71	2.91	0.78	
	>= 300					
	Sum	8	0.62	2.38	0.65	
질산	< 5					0.451
	5~49	3	0.70	2.62	0.50	
	50~299	19	0.31	37.56	0.47	
	>= 300	9	2.94	6.04	6.50	
	Sum	31	0.65	23.00	1.29	
황산	< 5	1	6.06			0.028
	5~49	27	7.41	7.56	18.60	
	50~299	38	13.26	4.29	19.63	
	>= 300	60	6.67	3.44	7.36	
	Sum	126	8.39	4.55	10.49	

<sup>†</sup>N : number of data, <sup>‡</sup>GM : geometric mean(unit : %), <sup>§</sup>GSD : geometric standard deviation, <sup>||</sup>Md : median(unit : %)

<sup>¶</sup>p-value : by Kruskal-Wallis analysis

## 라. 연도별 측정현황

### 1) 시간가중평균 측정현황 (TWA)

황산은 연도별 노출수준값에 유의한 차이가 없었으나, 다른 물질은 유의한 차이가 있는 것으로 나타났다. 불화수소와 인산은 2017년에 낮은 값을 보였으며, 염화수소는 2019년에 낮은 값을 보였다. 질산은 2018년에 높은 값을 보였다(표Ⅲ-8).

표Ⅲ-8. 연도별 무기산의 8시간 시간가중평균 노출수준 비교

무기산	연도	N <sup>†</sup>	GM <sup>‡</sup>	GSD <sup>§</sup>	Md <sup>  </sup>	p-value <sup>¶</sup>
불화수소	2017	1,279	0.58	5.52	0.62	<0.001
	2018	835	0.99	5.25	1.14	
	2019	744	1.19	6.80	1.13	
	Total	2,858	0.82	5.92	0.82	
염화수소	2017	10,968	0.60	5.70	0.76	<0.001
	2018	12,226	0.57	5.38	0.62	
	2019	12,095	0.50	5.62	0.48	
	Total	35,289	0.55	5.57	0.60	
인산	2017	1,952	0.65	4.33	0.69	<0.001
	2018	1,451	0.81	4.26	1.04	
	2019	991	0.85	4.11	1.02	
	Total	4,394	0.74	4.28	0.89	
질산	2017	8,418	0.23	4.99	0.25	<0.001
	2018	8,833	0.25	4.80	0.26	
	2019	8,573	0.23	4.94	0.24	
	Total	25,824	0.24	4.91	0.25	
황산	2017	16,194	3.87	4.23	4.75	1.000
	2018	16,888	4.03	4.12	4.75	
	2019	15,605	3.83	4.23	4.44	
	Total	48,687	3.91	4.19	4.63	

<sup>†</sup>N : number of data, <sup>‡</sup>GM : geometric mean(unit : %), <sup>§</sup>GSD : geometric standard deviation, <sup>||</sup>Md : median(unit : %)

<sup>¶</sup>p-value : by Kruskal-Wallis analysis

## 2) 단시간 측정현황 (STEL & Ceiling)

단시간노출평가에 대한 측정값에서 불검출이 아닌 측정값은 2017년 1,349건, 2018년 812건, 2019년 759건으로 매년 감소하였다. 인산과 질산은 각각 2018년 및 2017년에 평가된 단시간 노출평가 값은 모두 불검출이었다. 불화수소는 연도별 노출수준에 유의한 차이가 있었으나, 다른 산은 유의한 차이가 없었다. 불화수소는 2017년의 노출수준이 낮았다(표Ⅲ-9).

표Ⅲ-9. 연도별 무기산의 단시간노출수준 비교

무기산	연도	N <sup>†</sup>	GM <sup>‡</sup>	GSD <sup>§</sup>	Md <sup>  </sup>	p-value <sup>¶</sup>
불화수소	2017	1,149	1.44	5.18	1.78	<0.001
	2018	608	1.99	5.67	2.73	
	2019	678	1.88	5.52	2.33	
	Total	2,435	1.68	5.43	2.06	
브롬화수소	2017	75	1.07	8.05	1.18	0.077
	2018	77	2.16	6.75	3.92	
	2019	34	1.80	5.33	2.63	
	Total	186	1.57	7.10	2.59	
염화수소	2017	52	1.03	9.41	1.32	0.210
	2018	58	0.57	6.59	0.50	
	2019	24	1.11	5.93	0.79	
	Total	134	0.81	7.57	0.69	
인산	2017	3	0.60	3.13	0.55	0.950
	2018	-	-	-	-	
	2019	5	0.63	2.26	0.78	
	Total	8	0.62	2.38	0.65	
질산	2017	-	-	-	-	0.499
	2018	21	0.39	37.40	0.21	
	2019	10	1.90	3.74	1.64	
	Total	31	0.65	23.00	1.29	
염산	2017	70	8.93	4.60	13.33	0.464
	2018	48	8.50	4.64	9.39	
	2019	8	4.43	3.64	2.79	
	Total	126	8.39	4.55	10.49	

<sup>†</sup>N : number of data, <sup>‡</sup>GM : geometric mean(unit : %), <sup>§</sup>GSD : geometric standard deviation, <sup>||</sup>Md : median(unit : %)

<sup>¶</sup>p-value : by one way ANOVA

#### 다. 채취방법 분류에 따른 측정현황

3년간 각 단위측정장소에서 측정한 무기산에 대하여 국제표준(ISO) 및 노출기준을 고려하여 4가지 채취방법을 분류하여 측정한 건수를 살펴본 결과 아래의 표Ⅲ-10과 같았다. 4가지 채취방법은 첫 번째 불화수소이며, 석영여과지를 녹일 수 있어서 여과지의 종류가 다르므로 별도로 측정되어야 한다. 두 번째로 휘발성산에 속하는 브롬화수소, 염화수소, 질산을 측정하는 방법이다. 세 번째는 비휘발성인 인산을 측정하는 방법이며, 네 번째는 흉곽성으로 노출기준이 설정되어 있는 황산에 대한 방법이다.

무기산을 측정한 단위측정장소는 연간 약 3만개 지점이었으며, 2017년에 비해서 2019년 측정지점은 약 15% 증가하였다(표Ⅲ-10).

표Ⅲ-10. 연도별 무기산 측정방법별 단위측정장소 현황

무기산	2017		2018		2019		Total	
	n	%	n	%	n	%	n	%
F	585	2.0	584	1.9	584	1.7	1,753	1.9
P	2,163	7.4	2,405	7.7	2,756	8.2	7,324	7.8
S	7,747	26.5	8,181	26.2	8,560	25.5	24,488	26.0
V	4,929	16.9	5,524	17.7	6,045	18.0	16,498	17.5
FP	25	0.1	27	0.1	25	0.1	77	0.1
FS	277	1.0	218	0.7	282	0.8	777	0.8
FV	628	2.2	750	2.4	816	2.4	2,194	2.3
PS	768	2.6	865	2.8	929	2.8	2,562	2.7
VP	1,211	4.1	1,276	4.1	1,378	4.1	3,865	4.1
VS	6,779	23.2	7,072	22.6	7,251	21.6	21,102	22.4
FPS	40	0.1	39	0.1	37	0.1	116	0.1
FVP	204	0.7	221	0.7	213	0.6	638	0.7
FVS	744	2.5	792	2.5	912	2.7	2,448	2.6
VPS	2,430	8.3	2,487	8.0	2,743	8.2	7,660	8.1
FVPS	718	2.5	801	2.6	1,104	3.3	2,623	2.8
합계	29,248	100	31,242	100	33,635	100	94,125	100

F(불화수소), P(인산), S(황산), V(브롬화수소 and/or 염화수소 and/or 질산)

한 종류의 측정분석방법이 필요한 단위측정장소는 53.2%였으며, 두 종류의 측정분석방법이 필요한 단위측정장소는 32.5%, 세 종류의 측정분석방법이 필요한 장소는 11.5%, 네 종류의 측정분석방법이 필요한 장소는 2.8%에 해당하였다(표Ⅲ-11).

표Ⅲ-11. 무기산의 측정방법 개수별 측정 현황

측정방법 개수	2017		2018		2019		Total	
	n	%	n	%	n	%	n	%
1	15,424	52.7	16,694	53.4	17,945	53.4	50,063	53.2
2	9,688	33.1	10,208	32.7	10,681	31.8	30,577	32.5
3	3,418	11.7	3,539	11.3	3,905	11.6	10,862	11.5
4	718	2.5	801	2.6	1,104	3.3	2,623	2.8
합계	29,248	100	31,242	100	33,635	100	94,125	100

한 종류의 측정분석방법으로 가능한 단위측정장소는 측정분석방법의 세분화에 의한 측정매체 증가 등의 영향을 받지 않는 측정지점의 수를 뜻한다. 이러한 측정지점에는 황산의 측정이 제일 많았으며(3년간 총 24,488개 지점(전체의 26.0%, 한 종류 중에서 48.9%)), 휘발성 산(3년간 총 16,498개 지점(전체의 17.5%, 한 종류 중에서 33.0%), 인산(7,324지점(전체의 7.8%)) 및 불화수소(전체의 1.9%) 순으로 많았다(표Ⅲ-10).

두 종류의 측정분석방법이 필요한 경우에서, 가장 많은 조합은 황산과 휘발성 산을 측정한 지점으로 전체의 22.4%(두 종류 측정장소의 69.0%)에 해당하였으며, 휘발성 산과 인산 4.1%, 인산과 황산 2.7%, 불화수소와 휘발성 산 2.3%, 불화수소와 황산 0.8%, 불화수소와 인산 0.1% 순이었다(표Ⅲ-10).

세 종류의 측정분석방법이 필요한 경우는 휘발성산, 인산 및 황산의 조합이 전체 측정건수의 8.1%, 세 종류의 측정분석방법이 필요한 경우의 70.5%에 해당하여 가장 많았다. 불화수소, 휘발성 산 및 황산을 측정한 지점은 전체의 2.6%(세 종류 측정분석방법이 필요한 경우의 22.5%)에 해당하였다(표Ⅲ-10).

네 종류의 측정분석방법이 모두 필요한 단위측정장소는 연평균 874개 지점으로 전체 측정지점의 2.8%에 해당하였다(표Ⅲ-10). 이러한 지점에서는 세분화된 측정분석방법을 도입할 경우 4배 많은 매체가 필요할 수 있으며, 분석건수도 증가될 수 있을 것으로 예상된다.

### 3. 무기산 측정현황에 대한 고찰

무기산은 다양한 용도로 산업에서 사용되며, 작업환경측정 대상으로서 자극성 및 부식성 등의 건강영향을 고려하여 노출기준이 설정되어 있다. 많은 화학사고와 산업재해의 원인이 되고 있음에도, 국내 노출수준에 대한 현황은 잘 알려져 있지 않다. 이에 최근 3년간의 측정현황 및 노출수준현황을 다양한 관점에서 분석하였다.

3년간 약 36만 건의 무기산류 작업환경측정에서 8시간 시간가중평균 노출평가가 91%(약 33만 건)였으며, 단시간노출평가로 Ceiling 평가는 8.6%(31,255건), STEL 평가는 0.4%(1,398건)였다. 물질별로 살펴보면, 측정건수가 가장 많았던 물질은 황산과 염산이었다(전체의 약 55%). 반면 2017년에 비해서 2019년에 측정된 건수가 증가한 즉, 측정건수의 증가율이 높았던 물질은 브롬화수소와 불화수소였다. 8시간 시간가중평균 노출평가에서 불검출의 비율은 67% 였으며, 노출수준이 1% 이하인 측정값은 82.4%였다. 단시간노출평가(STEL & Ceiling)에서 불검출의 비율은 91.1%로 8시간 시간가중평균에서의 불검출의 비율보다 높았다. 무기산의 측정에서 불검출 비율에 대한 자료는 없었으나, 다른 연구에서 CNC 가공공정의 전체 유해인자에서 불검출의 비율은 32.9%였으며, 개별 물질별로는 불검출의 비율에 편차가 많았다. 특히, 불검출의 비율이 높은 물질은 디에탄올아민(98.9%)과 에탄올아민(95.6%) 등 이었고, 불검출이 상대적으로 적었던 물질은 메탄올(49%), 톨루엔(49%), 구리(31%), 아연(31%), 알루미늄(31%)으로 보고된 바 있다(Lee, 2018). 2002년부터 2011년까지의 작업환경측정결과에서 벤젠을 분석한 연구에서는 검출한계 미만의 데이터가 59.8% 로 보고된 바 있다(Baek, 2015). 무기산의 불검출 측정값의 비율은 일부 물질에 비해서 낮으나, 비교적 높은 것으로 판단된다. 일반적으로 검출한계는 분석기기의 성능, 물질 자체의 물리화학적 특성 및 시료채취방법에 따른 특성 등에 따라 결정되며, 분석자 간에도 차이가 발생한다. 이 중 시료채취방법은 최근 국제적으로 통용되는 방법과 최근까지 국내에서 사용되는 방법이 다르므로 이에 대한 고려가 필요하다.

2019년 까지 대부분의 기관들은 실리카겔 흡착관으로 시료를 포집하고 이온크로마토그래프로 분석해 왔다. 2019년 12월 제정된 황산의 측정분석방법에 대한 코사 가이드에서 여과채취법을 적용하면서, 일부 기관에서는 이에 따른 측정을 해오고 있다(Park, 2020b). 이후에 제정된 코사 가이드에서 염화수소, 질산, 인산의 측정분석방법도 국제적으로 통용되는 여과채취법을 도입하였다. 흡착관을 이용한 무기산의 측정방법에서는 0.2~0.5 L/min의 시료채취유량을 권장하고 있으며, 총 포집량은 3~100 리터로 되어 있다(OSHA, NIOSH 7903). 반면, 여과지를 이용한 측정방법에서는 1~2 L/min의 시료채취유량을 권장하고 있으며, 총 포집공기량은 30~600 리터로 되어 있다(ISO, NIOSH 7906~7908). 두 방법 간에 권장되는 총 포집공기량의 최댓값은 6배 차이가 있다. 이것은 다른 분석환경이 동일한 경우 포집공기량의 차이에 의해서 검출한계는 1/6로 낮아질 수 있음을 뜻한다. 따라서 국제적인 추세인 여과채취법을 도입한다면 불검출은 다소 줄어들 것으로 판단된다. 그러나 작업환경측정에서



어느 수준의 저농도까지 평가하여야 할지는 측정목적에 따라 다르고, 검출한계에 영향을 미치는 다른 인자가 있을 수 있으므로, 측정분석방법을 도입하기 위하여 이러한 점들을 고려하여야 한다.

STEL 및 Ceiling 노출평가는 고농도로 노출되는 시점에 평가하여야 한다. 그러나 불검출의 비율이 8시간 시간가중평균 평가보다 단시간노출평가에서 더 높은 비율이었다. 작업환경 측정분석방법에 따른 시료채취시간은 시간가중평균 평가에서 약 24배 이상 길게 유지하므로 채취되는 공기량을 고려하면 검출한계의 차이가 있을 수밖에 없다. 그러나 고농도로 노출을 평가해야하는 단시간노출평가를 생각한다면, 실제로 고농도 노출이 드물거나 고농도 노출시점에 평가가 이루어지지 않았을 가능성도 있다. 유해인자는 다르지만 합성피혁공장에서 디메틸포름아미드를 평가한 결과를 살펴보면, 8시간 시간가중평균 노출수준은 평균 4.67 ppm 으로 보고되었으며, 단시간노출수준은 평균 63.95 ppm으로 보고되어 단시간노출수준이 8시간 시간가중평균에 비해 14배 높았다(Lee, 2008). 또한, 유리섬유강화플라스틱 적층공정에서 스티렌을 평가한 연구에서는 8시간 시간가중평균 노출농도의 범위는 27~29 ppm 이었으나, 단시간노출농도의 범위는 45.9~86.1 ppm 으로 2배 이상인 것으로 보고되었다(Choi & Jeong, 2015). 실시간 모니터링이 아니고서는 실제 고농도 노출을 예측하기는 상당히 어려울 것으로 생각되나, 적절한 고농도 노출평가를 위해 작업환경측정자들의 세심한 관찰과 전략적인 접근이 필요할 것으로 생각된다.

현행 작업환경측정제도를 바라보는 관점은 다양하다. 일반적으로 1%이상의 측정대상 유해인자를 함유하는 물질을 취급하는 경우 작업환경측정을 실시하여야 한다. 측정주기는 기본 6개월이나, 작업환경측정결과에서 2회 연속 노출기준 미만인 경우 측정주기를 연1회로 완화할 수 있다. 비용을 지불하는 사업주, 측정대상 인자에 노출되는 근로자, 측정업무를 위탁받아서 수행하는 지정측정기관, 측정제도와 관련된 전문가 집단 등 직접적인 관련이 있는 집단에서 몇 가지 비판의 목소리가 있다. 이 중에서 현저히 낮은 노출수준에도 불구하고 일정주기에 매번 측정하여야 하는 점에 대하여 사업주는 비용의 낭비를 이야기하며, 전문가들은 개선에 사용되어야 할 비용이 비효율적으로 운영됨을 이야기 한다. 무기산의 측정현황에서 8시간 시간가중평균 노출평가에서 노출수준이 1% 이하인 측정값이 81.3%였고, 단시간노출평가에서는 91%가 불검출이었는데, 이러한 결과가 위의 비판의 근거가 될 수 있다. 그러나 주기적인 모니터링은 그 자체로 의미가 있으므로, 노출수준이 현저히 낮은 경우 등 측정주기의 적정성에 대해서는 논의가 필요하다고 생각된다.

작업환경측정은 8시간 시간가중평균 평가가 기본이며, STEL 평가는 단시간 고농도 노출이 우려되는 경우 작업환경측정자의 판단에 의해서 부가적으로 실시한다. 이로 인해, STEL 평가는 TWA 측정건수의 약 0.4%만 실시되었다. 무기산의 경우 자극성과 부식성 등에 의한 건강영향으로 인하여 노출기준이 설정되어 있으므로, 단시간 고농도 노출에 대한 평가는 매우 중요하다. 단시간노출평가의 현장에서 적용에 있어서 어려움이 있음에도 불구하고, 근로자 건강보호를 위하여 시행되어야 할

것이다.

대분류 및 제조업 중분류 업종별 노출수준을 8시간 시간가중평균 노출평가와 단시간 노출평가로 구분하여 비교하였다. 불화수소와 염화수소는 대분류 업종별로 8시간 시간가중평균 노출평가와 단시간 노출평가에서 업종별로 모두 유의한 차이가 있었다. 황산은 단시간 노출평가에서만 대분류 업종별로 유의한 차이가 있었다. 제조업에서 측정된 건수가 79.7%였는데, 이는 2017~2019년 작업환경측정 사업장 중 제조업의 비율인 78.4~79.4%와 유사한 수준이었다(MoEL 2017, 2018, 2019).

사업장의 총 근로자수를 기준으로 사업장의 규모를 4개로 구분하였을 때, 5인 미만 사업장의 측정건수는 4.2%로 적었으며, 나머지는 약 30%로 비슷한 분포였다. 사업장의 규모가 작을수록 불화수소, 염화수소, 질산에서 8시간 시간가중평균 노출평가값은 높았다. 이는 일반적인 사업장 규모가 작을수록 작업환경관리가 미흡할 수 있는 점으로 유추해 볼 수 있다. 그러나 단시간 노출평가값은 사업장의 규모가 큰 경우 불화수소, 브롬화수소 및 염화수소의 노출수준이 높았다.

연도별 노출수준을 비교해 본 결과, 8시간 시간가중평균 노출평가에서 불화수소, 염화수소, 인산 및 질산은 연도별 유의한 차이가 있었다. 불화수소는 단시간 노출수준에서도 연도별 유의한 차이를 보였다. 그러나 이러한 차이는 3년간의 자료를 분석한 것으로서 노출수준의 증가 또는 감소 추세를 단정하기에는 부족하다고 생각되며, 추가적인 연구가 필요하리라 생각된다.

미국 산업안전보건청에서는 감독 중 실시한 작업환경측정에 대한 결과를 데이터베이스화하여 공개하고 있다. 1984년부터 2020년까지의 데이터에서 황산에 대한 측정결과를 추출하였으며, 개인시료채취인 것과 단위  $\text{mg}/\text{m}^3$ 로 입력된 값은 2,181개였다. 이 중 불검출은 1,565개(71.8%)였으며, 불검출을 제외한 후 기하평균은  $0.38 \text{ mg}/\text{m}^3$ 였다. 동 연구의 자료와 같은 기간에 해당하는 2017~2019년 황산 측정값의 기하평균은  $0.18 \text{ mg}/\text{m}^3$ (43개 측정값, 최솟값  $0.1 \text{ mg}/\text{m}^3$ )으로 전체평균( $0.38 \text{ mg}/\text{m}^3$ )의 절반 수준이었다(OSHA, 2021). 국내 자료에서 황산의 시간가중평균 노출평가값에서 불검출은 57.2% 이었는데, 미국 산업안전보건청은 71.8%로 높은 비율을 보였다. 또한 불검출을 제외한 황산의 기하평균값( $0.38 \text{ mg}/\text{m}^3$  (1984~2020년) 또는  $0.18 \text{ mg}/\text{m}^3$  (2017~2020년))은 국내의  $0.008 \text{ mg}/\text{m}^3$ 에 비해서 매우 높았다. 이러한 차이의 원인은 먼저 측정대상의 차이로 해석해 볼 수 있다. 우리나라는 황산을 취급하는 다수의 일반 사업장에서 측정된 결과이며, 미국은 산업안전보건청에서 감독을 위해 선정한 사업장이다. 미국의 감독대상 선정절차는 명확하지 않으나, 국내의 감독대상 선정이 주로 고위험사업장을 중심으로 이루어진다는 점을 참조하면 농도의 차이는 있을 수 있을 것이라는 생각이 든다. 두 번째로 미국의 2017~2019년 측정값에서 최솟값이  $0.1 \text{ mg}/\text{m}^3$ 으로 기록되어 있고, 전체적으로 불검출이 많은 것으로 보아 저농도의 측정값은 모두 불검출로 제외된 영향이 있을 것으로 생각된다. 세 번째로 위 데이터의 생성에 사용된 미국 산업안전보건청에서 사용하는 측정분석방법은 여과채취법(ID-113)이 대부분이었을 것으로 추정되며, 우리나라는 흡착채취법이 대부분이었

을 것으로 추정되어 측정분석방법에 일부 차이가 있었을 것으로 생각된다.

본 연구에서는 보고된 작업환경측정결과 자료를 이용함으로써 몇 가지 제한점이 있었다. 먼저, 공정별 분석이 실시되지 못했다. 이는 표준화 되지 못한 공정코드와 측정기관 및 사업장별 입력 특성이 달라서 공정의 분류가 어려웠기 때문이다. 주관적인 판단으로 공정을 분류할 경우 또 다른 오류를 범할 수 있을 것으로 판단되어 공정에 따른 분석은 하지 않았다. 그러나 2018년 연구를 통하여 161개의 공정표준화 코드를 생성하였으며, 2020년부터 도입되어 사용되고 있다(Choi, 2019). 향후에는 표준화된 공정에 대해서는 분석이 가능하게 될 것으로 생각된다. 두 번째로 노출수준을 비교하기 위하여 불검출인 측정값을 제외하였다. 노출수준에서 불검출이 가지는 의미도 있으며, 불검출값을 검출한계를 이용한 값으로 대체하여 통계처리를 아래도 한다(Baek, 2015). 그러나 여기서는 너무 많은 수의 불검출 값에 의해서 노출수준의 비교가 불가능할 것으로 판단되며, 각 측정값마다 검출한계가 다른데 이를 파악하거나 하나의 값으로 대체하는 경우 오류가 발생할 수 있을 것으로 판단되어 이를 제외하였다. 세 번째로 보고된 결과값을 사용하였으므로, 보고된 자료 내에서만 분석이 가능하였다. 통계분석결과에서 유의한 차이를 보였더라도, 이에 대한 세부 원인분석은 할 수 없었다.

위의 제한점에도 불구하고, 국내 작업환경에서 무기산의 노출수준을 파악할 수 있는 첫 자료로서 다양한 관점에서 참조될 수 있을 것으로 생각된다.

# **IV. 무기산에 대한 정도관리**

## 1. 연구방법

무기산의 정도관리를 위하여 국내 측정건수가 많고, 국외에서 정도관리를 시행하고 있는 물질을 참고하여 황산, 염산, 질산으로 정하였다. 독일은 산을 공기 중에 분산시키는 챔버시스템을 이용하여 표준공기를 제작하여 정도관리를 시행하고 있으며, 영국은 음이온 표준용액을 여과지에 주입하는 방식으로 정도관리시료를 만들고 있었다. 이에, 제조방법이 간단하며 변이가 적은 후자의 방법을 선장하였다.

### 가. 시료의 균질성 평가

시료 조제는 염소이온(Catalog No. 39883(1,000 mg/L), 06740(10,000 mg/L), Sigma-Aldrich), 질산이온(Catalog No. 74246(1,000 mg/L), Sigma-Aldrich) 및 황산이온(Catalog No. 90071(1,000 mg/L), 79735(9,996 mg/L), Sigma-Aldrich)의 표준시약을 사용하였다. 시료 저장안정성 평가 및 2회에 걸친 분석속련도 평가에 사용한 시료의 일부를 연구원에서 분석하여 시료의 균질성을 평가하였으며, 다음의 계산으로 결과를 도출하였다.

균질성(변이계수) = 분석값의 표준편차 / 평균 분석값

평균회수율 = 분석값의 평균 / 이론값

변이계수와 평균회수율에 영향을 주는 인자에 대하여 분석하기 위하여, SPSS 24.0(IBM) 통계패키지를 이용하여 일원배치분산분석(사후분석 : Scheffe), 상관분석 및 다중회귀분석을 실시하였다.

### 나. 시료의 저장안정성 평가

#### 1) 표준용액 제조

표준시약을 사용하여 아래 표Ⅳ-1과 같이 혼합하여 4종류의 표준용액을 제조하였다.

혼합된 표준용액 100  $\mu$ l 씩을 석영여과지(37 mm, 1.2  $\mu$ m, Type R-100, Catalog No. 225-1827, SKC inc., PA, USA)에 주입한 후, 하룻 밤 동안 건조하여 시료로 사용하였다. 국외에서 시행하고 있는 정도관리의 농도를 참고하여, 각 음이온별로 5~100  $\mu$ g/sample 수준의 시료를 조제하였다. 조제된 시료는 조제 다음날 수준별로 10개씩 무작위선정하여 분석하여 시료의 균질성과 초기 회수율을 파악하였다. 나머

지 시료는 최대 16주간 상온 또는 냉장보관하면서 2~4주 간격으로 5개의 시료를 분석하여 회수율로 구하였다. 제조 다음날 분석한 값을 기준(100%)으로 한 후 보관기간에 따른 회수율의 변화를 비교하였다. 이때 평균회수율의 95% 신뢰구간을 아래와 같이 구하여 평가하였다.

$$\text{평균회수율의 95\%신뢰구간} = \text{평균회수율} \pm 1.96 (\text{표준편차}/\sqrt{n})$$

표 IV-1. 시료저장안정성용 표준용액 제조 (Park, 2020b)

시료		염소이온	질산이온	황산이온	탈이온수	Total
A	Stock Conc.( $\mu\text{g}/\text{mL}$ )	1,000	1,000	10,000		
	혼합비율(mL)	2	6	1	1	10
	농도( $\mu\text{g}/\text{sample}$ )	20.00	60.00	100.00		
B	Stock Conc.( $\mu\text{g}/\text{mL}$ )	10,000	1,000	10,000		
	혼합비율(mL)	1	2	0.6	6.4	10
	농도( $\mu\text{g}/\text{sample}$ )	100.00	20.00	60.00		
C	Stock Conc.( $\mu\text{g}/\text{mL}$ )	10,000	1,000*	10,000		
	혼합비율(mL)	0.05	-	0.05	9.9	10
	농도( $\mu\text{g}/\text{sample}$ )	5.00	100.00	5.00		
D	Stock Conc.( $\mu\text{g}/\text{mL}$ )	1,000	1,000	1,000		
	혼합비율(mL)	6	0.5	2	1.5	10
	농도( $\mu\text{g}/\text{sample}$ )	60.00	5.00	20.00		

\* : C 샘플제조시 질산이온은 표준원액을 혼합하지 않고 별도로 주입함

## 2) 시료 전처리방법

주요 전처리방법은 다음과 같았다. 시료가 주입된 석영여과지를 2회 접어서 50 mL 플라스틱 시험관(Falcon polypropylene conical tube, Corning Science, Mexico)에 넣는다. 0.3 mM  $\text{NaHCO}_3$ , 2.7 mM  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  추출용액 10 mL 를 플라스틱 시험관에 넣은 후, 수욕조에서 15분간 초음파처리 하였다(CPX 8800H-E, Branson ultrasonics Corp. USA). 일회용 플라스틱 실린지(3 mL, KOVAX, Sterile Hypodermic syringe, Korea Vaccine Co., Korea)에 실린지필터(Millex-LCR, 0.45  $\mu\text{m}$ , 13 mm, Hydrophilic PTFE, Merck Ltd, Ireland)를 장착하고, 초음파 처리된 시료의 용액 약 3 mL 를 넣었다. 실린지필터 제조사의 권장 사용방법에 따라서, 초기 여과된 용액 약 1.5 mL 는 버린 후, 이후에 필터링 된 용액은 분석용 바이알에 받아서 분석에 사용하였다.

### 3) 분석방법

무기산류 분석에 사용된 기기 및 조건은 아래 표Ⅳ-2와 같았다.

표Ⅳ-2. 무기산의 분석기기 및 분석조건 (Park, 2020b)

항목	기기 및 분석조건						
주요장비	Dionex AS-AP, Dionex ICS-5000 DP Dionex ICS-5000+ EG, Dionex ICS-5000+ DC 전도도 검출기(셀 온도 35℃, 온도보정 1.7)						
컬럼	AS-19 (4×250 mm) and AG-19(4×50mm) 컬럼온도 : 30℃						
서프레서	종류 : ADRS 600, 4mm 전류 : 161mA, CRD 200, 4mm						
시료주입 용량	25 μl						
이동상	유량 : 1.3 mL/min						
	시간(분)	0	7	8	12	13	14
	수산화칼륨 농도 (mM)	20	20	50	50	20	20
	총 분석시간 : 14분						
머무름 시간(분)	염소이온 : 5.1, 질산이온 : 9.2, 황산이온 : 10.2						

## 다. 실험실간 분석속련도 평가

2회에 걸친 분석속련도 평가를 아래와 같이 실시하였다.

먼저, 무기산류 분석유경험자가 속한 6개 기관을 대상으로 1차 분석속련도평가를 실시하였다. 대상물질 및 제조방법은 위와 같았고, 각 이온별 5~100 µg/sample 수준의 범위에서 5개 농도수준을 제조하였다. 기관별로 농도수준별 1개 및 중복시료 1개(총 6개 시료)와 공시료 2개씩을 배포하였다. 배포 후 남은 시료는 약 1개월간 냉장 보관하였으며, 분석결과가 취합된 후에 자체적으로 분석하였다.

두 번째 분석속련도평가는 작업환경 지정측정기관 중 자율적으로 참여 신청한 46개 기관을 대상으로 하였다. 시료조제 방법은 위와 동일하였으며, 각 음이온별 5개 농도수준(10~60 µg/sample)으로 제조하였으며, 제조된 시료 4개와 공시료 2개를 기관별로 배포하였으며, 1개월 이내에 분석결과를 제출하도록 하였다. 제출된 분석값은 Grubb' s test를 통하여 이상 값을 제거하였고(유의수준 0.05), 통계처리를 통하여 기준 값 및 적합범위를 산정하였다.

표Ⅳ-3. 분석속련도 평가용 시료의 제조농도 (단위 : µg/sample)

회차	시료명	염소이온	질산이온	황산이온
1차	A	20.00	60.00	100.00
	B	100.00	20.00	60.00
	C	5.00	100.00	10.00
	D	10.00	5.00	20.00
	E	66.67	11.11	5.56
2차	A	58.82	23.53	11.76
	B	11.76	35.29	35.29
	C	21.05	15.79	42.11
	D	29.20	43.80	51.09
	E	37.56	56.34	23.47



## 2. 연구결과

### 가. 시료의 균질성 평가

#### 1) 제조회차별 시료균질성

각 실험과정에서 평가한 시료의 균질성은 아래 표Ⅳ-4와 같았다. 3회에 걸쳐 제조된 시료에서 염소이온은 평균 변이계수가 1.52% 였으며, 질산이온은 1.90%, 황산이온은 3.24%였다. 황산이온에서 최대 4.41%의 변이계수를 보이면서 다른 이온에 비해서 높은 경향이 있었다. 회차별로는 처음 제작한 저장안정성 시료의 변이계수 2.84%에 비해서 마지막에 제조된 2차분석숙련도평가용 시료의 변이계수가 1.37%로 낮았다. 전체의 평균 변이계수는 2.22%로 평가되었으며, 유기 및 무기 시료조제시 참고하는 변이계수 기준(5%)보다 낮은 값이었다.(표Ⅳ-4).

표Ⅳ-4. 음이온별 제조회차별 제조시료의 균질성(변이계수)

제조회차	n	염소이온		질산이온		황산이온		합계	
		AM	SD	AM	SD	AM	SD	AM	SD
저장안정성	10	1.93	0.26	3.23	0.59	3.35	0.36	2.84	0.77
1차분석숙련도평가	8	1.78	0.46	1.54	0.17	4.41	4.09	2.58	2.71
2차분석숙련도평가	10	0.93	0.40	1.20	0.56	1.97	0.93	1.37	0.80
합계	28	1.52	0.59	1.90	0.97	3.24	2.72	2.22	1.85

## 2) 개별 시료의 균질성

개별 시료에서도 대부분 5% 미만의 변이계수를 보였으나, 낮은 농도의 황산에서 변이계수가 12%까지 나오기도 하였다(그림 IV-1).

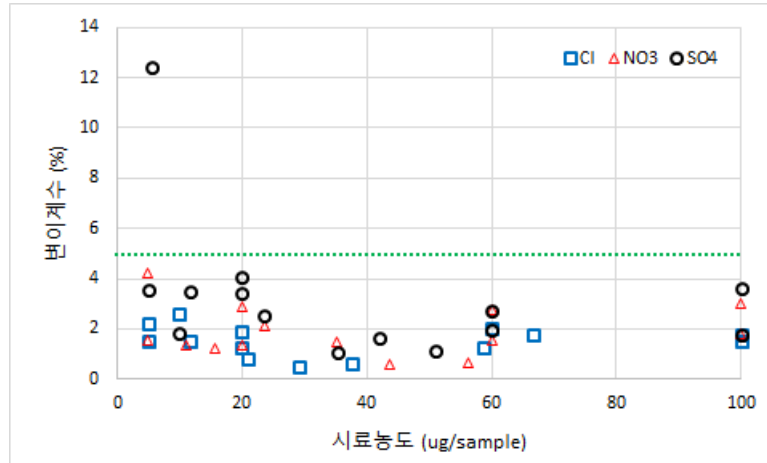


그림 IV-1. 시료농도별 변이계수

일원배치분산분석 결과 제조회차별 변이계수는 95% 신뢰수준에서 유의한 차이가 없었다( $p=0.083$ ). 그러나 음이온별 변이계수는 95% 신뢰수준에서 유의한 차이가 있었으며( $p=0.036$ ), 사후분석결과 황산이온의 변이계수가 염소이온의 변이계수보다 컸다.

이론값(농도수준)과 변이계수 간에는 유의한 상관관계가 없었다( $p=0.259$ ). 변이계수를 종속변수로 두고, 제조회차, 음이온의 종류, 이론값의 농도수준을 독립변수로 하여 다중회귀분석을 실시하였다( $p=0.003$ ). 95% 신뢰수준에서 제조회차( $p=0.012$ )와 음이온의 종류( $p=0.08$ )는 변이계수에 유의한 영향을 주는 변수였으며, 이론값의 농도수준( $p=0.090$ )은 유의한 영향이 없는 변수였으며, 회귀식은 아래와 같았으며, 3개의 독립변수가 변이계수를 설명하는 비율은 30.3% 였다.

$$\text{변이계수}(\%) = 1.969 - (0.845 \times \text{제조회차}) + (0.858 \times \text{음이온}) - (0.014 \times \text{이론값}(\mu\text{g}))$$

제조회차 : 0(저장안정성), 1(1차분석속련도평가), 2(2차분석속련도평가)

음이온 : 1(염소이온), 2(질산이온), 3(황산이온)

### 3) 회차별 평균회수율

평균회수율은 이론적으로 계산된 값에 비해서 실제 분석된 값의 비율로서, 원하는 농도로 제조되었는지를 평가하는 기준이다. 제조된 시료의 평균회수율은 1.02로 평가 되었다. 황산이온은 평균회수율이 1.09로 평가되어, 이론적인 주입량에 비해서 분석된 값이 약 9% 높은 것으로 평가되었다(표 IV-5).

일원배치분산분석 결과, 평균회수율은 제조회차별로는 95% 신뢰수준에서 유의한 차이가 없었으나( $p=0.377$ ), 음이온 간에는 유의한 차이가 있었으며( $p=0.037$ ), 황산이온이 질산이온에 비해서 평균회수율이 높았다(사후분석: Scheffe). 이는 1차 분석능력평가에서 제조된 시료의 평균회수율이 높았기 때문이었다.

이론값의 농도수준과 평균회수율은 유의한 상관관계가 없었다( $p=0.152$ ). 평균회수율을 종속변수로 하고, 제조회차, 음이온 종류, 이론값을 독립변수로 다중회귀분석을 한 결과 유의한 회귀식은 도출되지 않았다( $p=0.141$ ).

표 IV-5. 음이온별 제조회차별 제조시료의 평균회수율

제조회차	n	염소이온		질산이온		황산이온		합계	
		AM	SD	AM	SD	AM	SD	AM	SD
저장안정성	10	1.01	0.02	0.99	0.04	0.99	0.03	1.00	0.03
1차분석속련도평가	8	0.97	0.04	0.97	0.09	1.24	0.22	1.06	0.19
2차분석속련도평가	10	1.03	0.03	0.98	0.06	1.02	0.08	1.01	0.06
합계	28	1.00	0.04	0.98	0.07	1.09	0.18	1.02	0.12

### 3) 개별 시료의 평균회수율

현재까지 작업환경측정 정도관리 시료조제시 균질성 평가를 위한 실험에서 평균 회수율은 대부분의 경우 0.95~1.05 의 범위에 속하였다. 이에 비해서, 무기산의 시료 들은 범위를 벗어나는 경우가 많았으며, 특히 25  $\mu\text{g}/\text{sample}$  이하의 낮은 농도에서 많은 경향을 보였다(그림 IV-2).

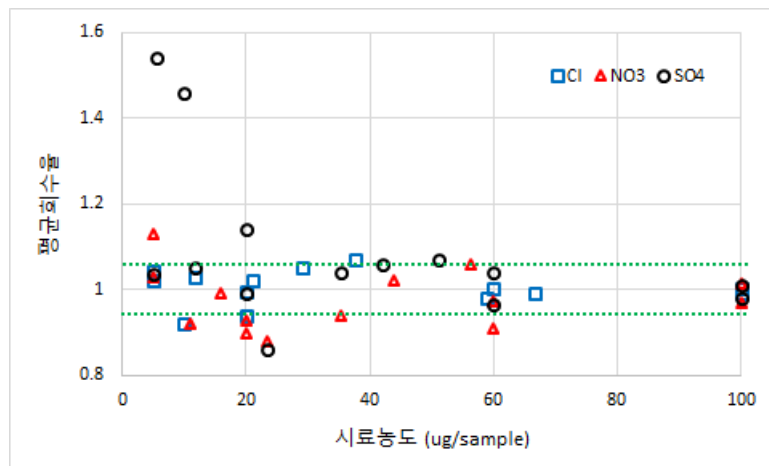


그림 IV-2. 시료농도별 평균회수율

## 나. 시료의 저장안정성 평가

### 1) 염소이온의 저장안정성

염소이온의 시료 조제 다음날 분석에서 모든 농도에서 이론값대비 평균회수율이 99~103% 수준이었다. 이 회수율을 100%로 지정한 다음 저장기간별 평균회수율과 95% 신뢰구간의 변화는 아래의 그림 IV-3, 4와 같았다.

상온 보관 시 16주 후 평균 회수율은 농도별로 89~97% 수준이었다. 특히, 낮은 농도인 5 및 20  $\mu\text{g}/\text{sample}$  에서 평균회수율이 89%로 높은 농도의 96~97%에 비해서 낮았다. 평균의 95% 신뢰구간의 경우 시료별로 차이는 있으나, 초기에는 범위가 좁았으나 저장기간이 길어지면서 범위가 넓어지는 경향이 있었다. 특히, 84일 경과 후 분석한 시료에서 대체적으로 신뢰구간이 넓게 나타났다. 그러나 112일 경과 후 분석결과에서는 5  $\mu\text{g}/\text{sample}$  시료를 제외하면 평균의 95% 신뢰구간이 다시 좁아졌다 (그림 IV-3).

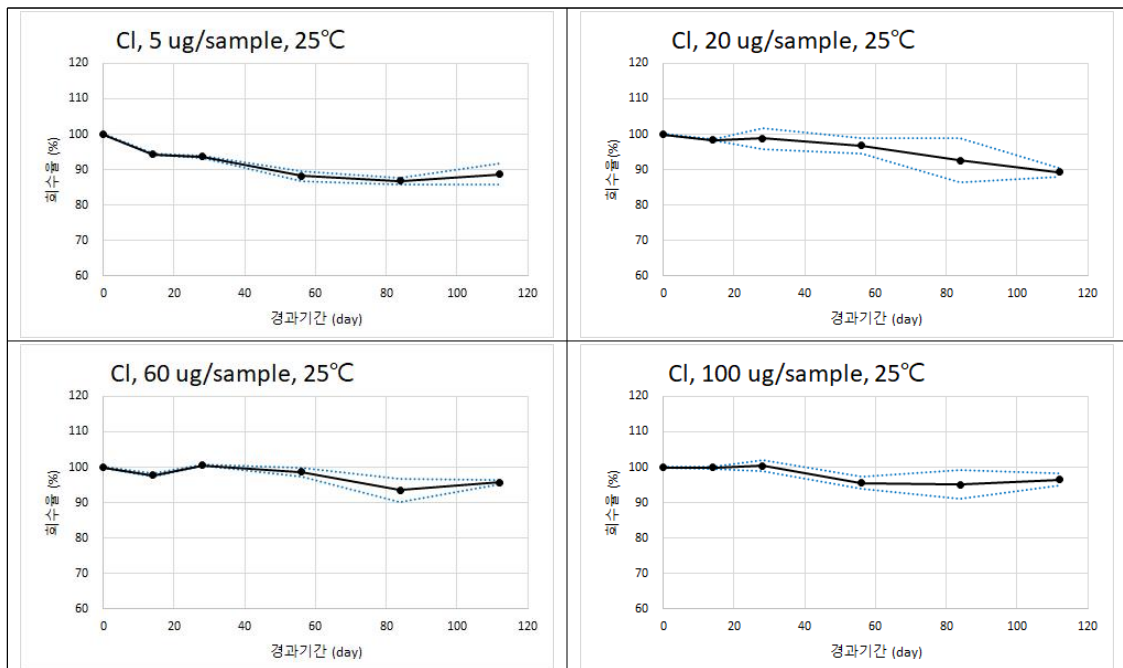


그림 IV-3. 염소이온의 상온보관 저장기간별 농도변화

냉장 보관한 염소이온 시료의 경우 112일(16주) 경과 후 평균 회수율은 93~97% 수준이었다. 평균의 95% 신뢰구간 범위도 일정하게 나타났으며, 상온보관에 비해서 범위가 좁았다. 5  $\mu\text{g}/\text{sample}$  시료에서 56일(8주) 경과 후 평균회수율이 91%로 다소 낮게 평가되었으나, 이후의 평균회수율은 95~98% 수준이었다. 이는 시료자체 특성의 변화이기 보다는 분석조건 및 환경에 따른 변이일 것으로 추정된다.

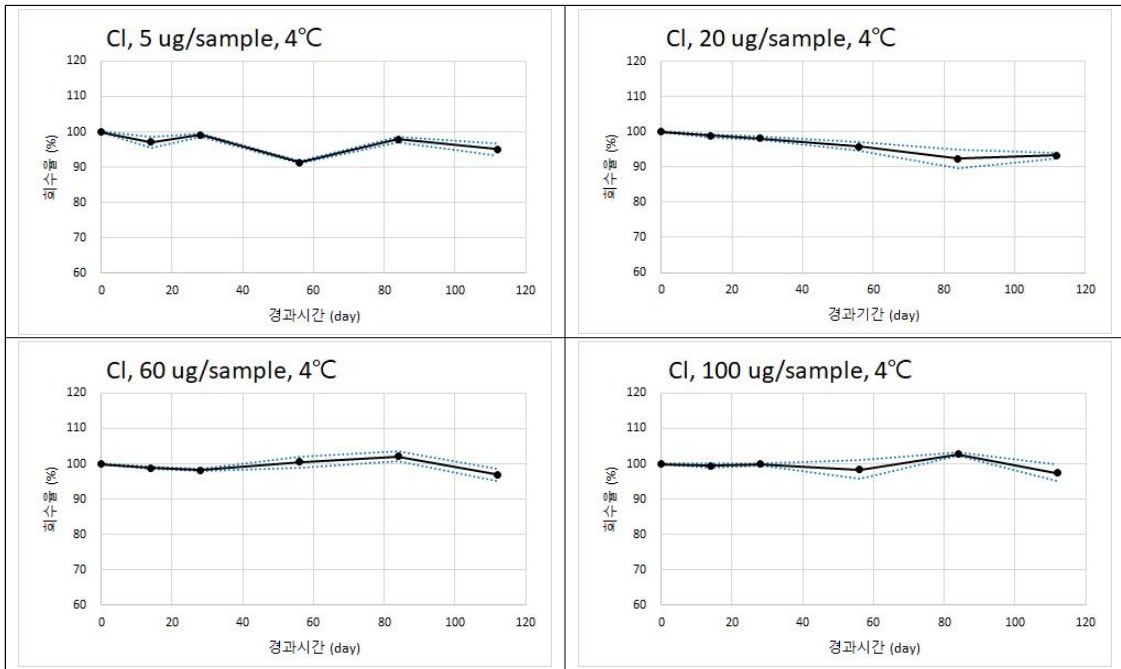


그림 IV-4. 염소이온의 냉장보관 저장기간별 농도변화

## 2) 질산이온의 저장안정성

질산이온은 시료 제조 다음날 93~105%의 평균회수율을 보였다. 이를 100%로 지정한 다음 저장기간별 평균회수율과 95% 신뢰구간의 변화는 아래의 그림 IV-5, 6과 같았다. 100  $\mu\text{g}/\text{sample}$  시료의 경우, 최대보관기간은 98일 이었다.

상온 보관한 시료에서 112일 또는 98일 경과 후 평균회수율은 5  $\mu\text{g}/\text{sample}$  은 97% 수준이었으며, 나머지 농도에서는 93% 수준이었다. 5  $\mu\text{g}/\text{sample}$  은 28일 경과 후 평균 105% 수준으로 튀는 값을 보였으며, 20, 60, 100  $\mu\text{g}/\text{sample}$  은 평균회수율이 89, 85, 90% 수준까지 내려가기도 하였다. 저장기간이 경과할수록 평균의 95% 신뢰구간이 넓어지는 경향이 있었으며, 특히 84일 경과 후 분석값에서 범위가 넓게 나타났다(그림 IV-5).

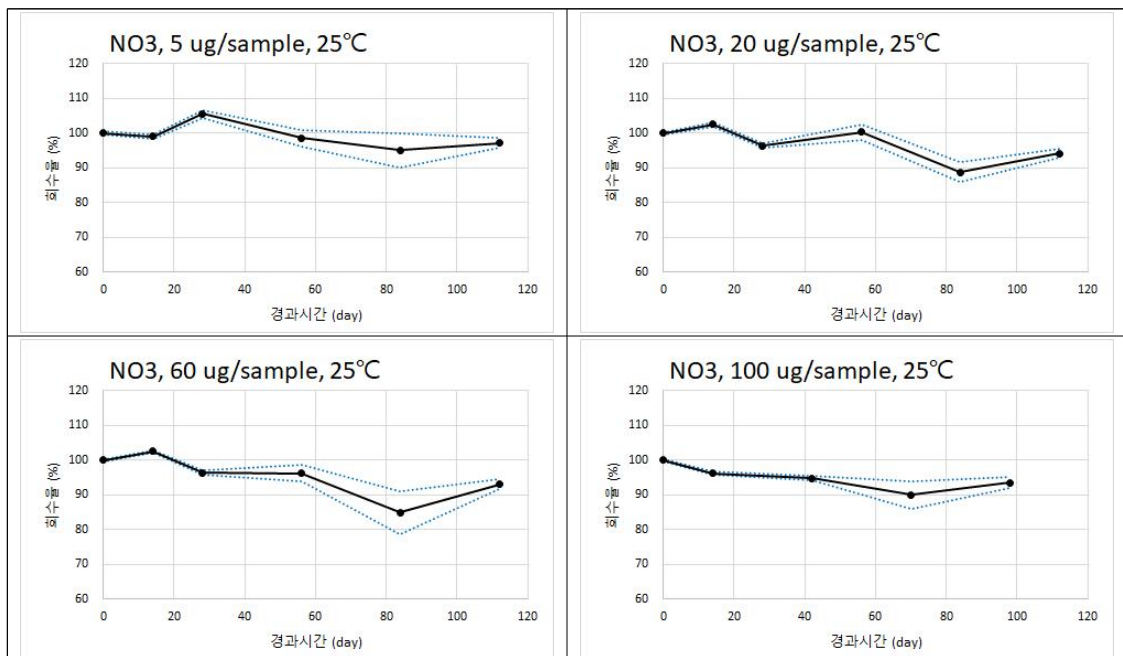


그림 IV-5. 질산이온의 상온보관 저장기간별 농도변화

냉장 보관한 시료에서 112일 또는 98일 경과 후 평균회수율은 96~100% 수준이었다. 5  $\mu\text{g}/\text{sample}$  의 경우 84일 경과 후 분석값의 평균은 115% 수준으로 높았으며, 28일 경과 후에도 110% 수준이었다. 이후의 평균회수율이 100%에 근접하는 것으로 보아 이 부분은 분석 당일 분석조건과 환경에 의한 영향이라 생각되며, 시료자체의 특성이 변한 것은 아니라고 판단된다. 60  $\mu\text{g}/\text{sample}$  시료에서 84일 경과 후 평균회수율은 91% 수준으로 낮아졌으나, 112일 경과 후 96%로 높아졌다. 평균의 95% 신뢰구간은 저장초기에는 범위가 좁으나, 시간이 경과하면서 다소 넓어지는 경향이 있었다(그림 IV-6).

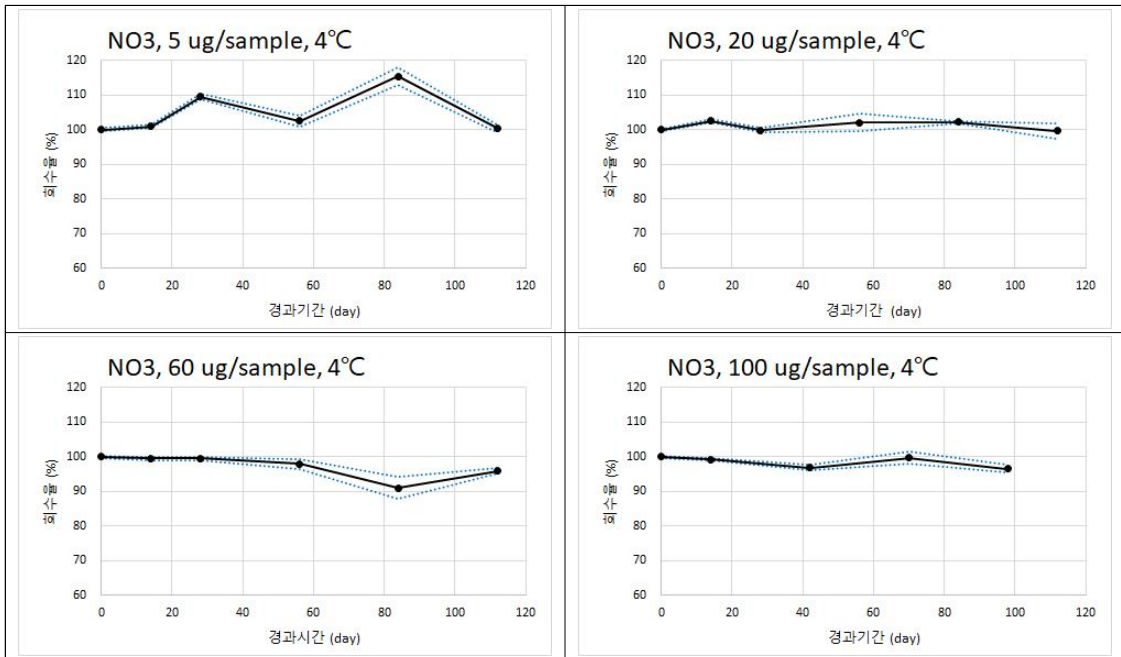


그림 IV-6. 질산이온의 냉장보관 저장기간별 농도변화



### 3) 황산이온의 저장안정성

황산이온은 시료 제조 다음날 97~103%의 평균회수율을 보였으며, 이를 100%로 지정한 다음 저장기간별 평균회수율과 95% 신뢰구간의 변화는 아래의 그림 IV-7, 8과 같았다.

상은 보관 시 112일 경과 후 평균 회수율은 90~103% 수준이었다. 5  $\mu\text{g}/\text{sample}$  시료의 평균회수율이 112일 경과 후 90% 수준으로 떨어졌으나, 84일 까지 평균회수율은 95~101% 수준을 유지하였다. 20  $\mu\text{g}/\text{sample}$  시료는 저장기간 중 56일 및 84일 경과 시 평균회수율이 105%, 109% 수준으로 올라갔으나, 112일 경과 후에는 97% 수준을 보였다. 20  $\mu\text{g}/\text{sample}$  시료의 평균의 95% 신뢰구간은 다른 시료에 비해서 넓은 것으로 나타났다. 60  $\mu\text{g}/\text{sample}$  시료는 저장기간동안 평균회수율이 94~105% 수준이었다. 100  $\mu\text{g}/\text{sample}$  시료의 평균회수율은 100~103% 수준으로 안정적이었으나, 평균의 95% 신뢰구간은 저장기간이 경과되면서 넓어지는 경향이 있었다(그림 IV-7).

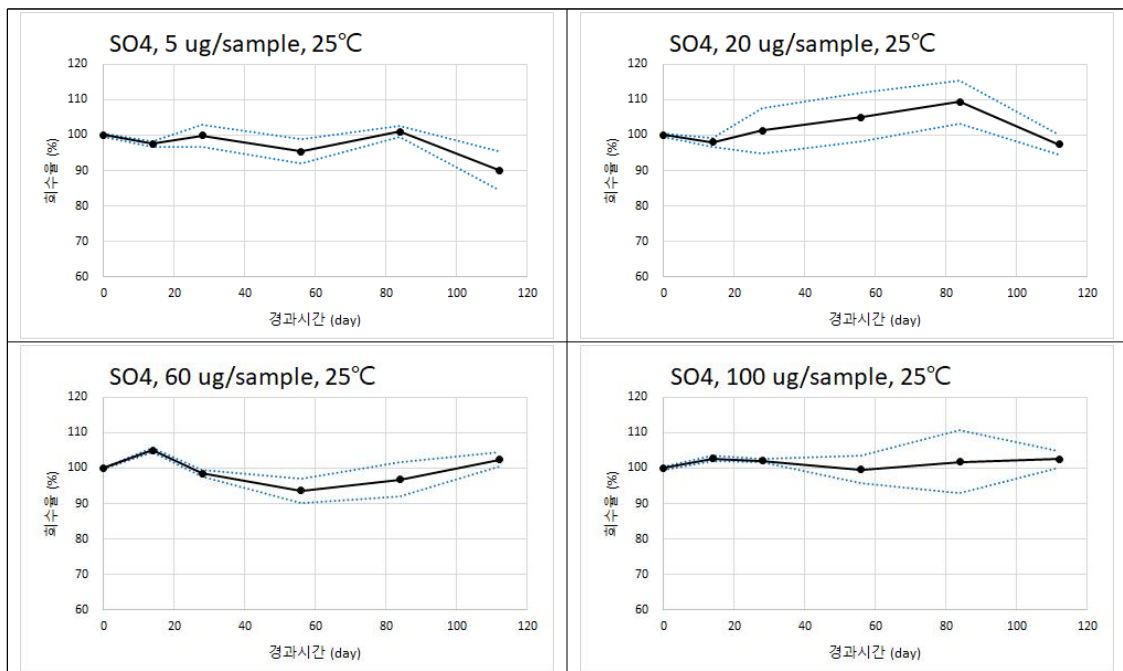


그림 IV-7. 황산이온의 상온보관 저장기간별 농도변화

냉장보관 시료의 황산이온은 112일 경과 후 평균회수율은 97~102% 수준으로 나타났으나, 20  $\mu\text{g}/\text{sample}$  시료는 114%로 나타났다. 20  $\mu\text{g}/\text{sample}$  시료는 전체 저장기간 동안 평균회수율이 93~114%로 변이가 컸다. 또한, 평균의 95% 신뢰구간 범위도 다른 농도의 시료에 비해서 넓게 분석되었다. 5, 60, 100  $\mu\text{g}/\text{sample}$  시료는 전체 저장기간동안 안정적인 평균회수율과 95% 신뢰구간을 보였다(그림 IV-8).

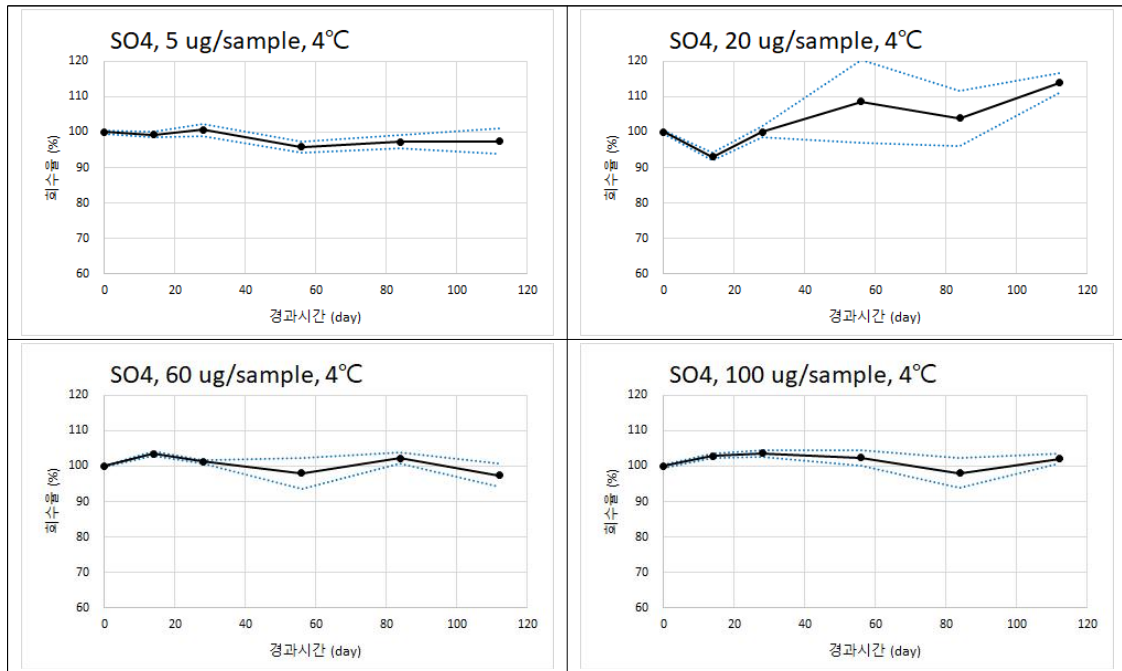


그림 IV-8. 황산이온의 냉장보관 저장기간별 농도변화

## 다. 실험실간 분석속련도 평가

### 1) 1차 분석속련도평가

1차 분석속련도 평가에서는 시료배송과정의 문제점 발생가능성을 파악하기 위하여, 각 참여기관에서 시료를 받은 날짜와 실제 분석을 시작한 날짜에 대해서 파악하였다. 그 결과 시료배송에는 2~6일이 소요되었고, 시료발송일로부터 8~28일 후에 분석을 한 것으로 조사되었다. 분석에 사용된 장비는 모두 동일한 회사의 제품이었으나, 파악된 모델명에 따르면 최근장비부터 약 20년이 지난 장비도 존재하였다. 6개 기관 모두 가드컬럼과 서프레스를 사용하였고, 시료주입량(25  $\mu$ l) 및 용리액(카보네이트/바이카보네이트 버퍼)은 동일하였다. 컬럼의 종류(AS-14, AS-22, AS4A-SC), 컬럼유량(1.2~2.0 mL/min)은 차이가 있었으며, 이에 따라서 머무름시간에도 약간의 차이는 있었다. 추출용액(탈이온수 또는 용리액), 추출용액의 양(5 mL 또는 10 mL), 전처리방법(초음파처리 또는 Vortex(mixing 포함)), 입자상물질 제거방법(여과(실린지 필터 또는 필터바이알 사용) 또는 원심분리) 등은 기관마다 차이가 있었다. 3개 기관에서 실시한 회수율 실험 결과는 0.93~1.03 수준이었다. 각 기관의 검량선 작성범위에서 저농도는 0.3~0.75  $\mu$ g/mL 였으며, 최고농도는 5~12  $\mu$ g/mL 으로 차이가 있었다. 또한 기관별로 농도계산에 사용된 기기반응값(면적 또는 높이)에도 차이가 있었다.

6개 기관에서 분석 후 제출한 값으로 Grubb's test 로 분석한 결과, 염소이온에서는 이상 값이 없었으며, 질산이온은 3개 시료에서 1~2개의 이상 값이 있었고, 황산이온은 3개 시료에서 각각 1개씩의 이상 값이 있었다. 분석값의 평균을 이론적인 값과 비교해 보면, 염소이온은 1.08~1.43배 수준이었으며, 질산이온은 1.02~1.14배 수준이었고, 황산이온은 1.11~1.41배 수준이었다. 즉, 모두 이론값에 비해서 높게 평가되었다. 변이계수는 염소이온에서 6.52~48.56% 수준으로 나타났으며, 질산이온에서 4.23~13.42% 수준이었고, 황산이온에서 3.77~28.47% 수준이었다. 무기산에 대한 분석 경험이 많은 분석자들임에도 일부 시료를 제외하면 변이계수가 상당히 크게 나타났다.

시료별로 살펴보면, A 시료는 분석값의 이론값에 대한 비율이 이온별로 1.10~1.12로 비슷한 수준으로 나타났으며, 변이계수도 8.43~15.72%로 그 범위가 상대적으로 크지 않았다. B 시료는 분석값의 이론값에 대한 비율이 이온별로 1.04~1.11 수준으로 양호하였으며, 변이계수도 4.79~7.03%로 가장 안정적인 값을 보였다. C 시료는 분석값의 이론값에 대한 비율이 질산이온은 1.09 였으나, 다른 이온은 1.4 수준으로 높았다. 변이계수도 질산이온은 4.23% 로 낮았으나, 황산이온 28.47%, 염소이온 48.56% 은 매우 높게 나타났다. D 시료의 분석값의 이론값에 대한 비율은 1.13~1.23 수준이었으며, 변이계수는 3.77~23.80% 수준이었다. E 시료의 분석값의 이론값에 대한 비율은 1.02~1.20 수준이었으며, 변이계수는 6.69~24.21% 로 평가되었다.

표 IV-6. 1차 분석속련도평가 시행결과 (Park, 2020b)

시료	n	음이온	기준농도 ( $\mu\text{g}/\text{sample}$ )	AM <sup>+</sup> $\pm$ SD <sup>‡</sup> (CV <sup>§</sup> ) ( $\mu\text{g}/\text{sample}$ ) (%)	비율 (평균/기준)	이상값 (개)
A	6	Chloride	20.00	22.05 $\pm$ 3.47 (15.72)	1.10	0
		Nitrate	60.00	65.88 $\pm$ 8.84 (13.42)	1.10	0
		Sulfate	100.00	112.22 $\pm$ 9.46 (8.43)	1.12	0
B	6	Chloride	100.00	108.28 $\pm$ 7.06 (6.52)	1.08	0
		Nitrate	20.00	20.81 $\pm$ 1.46 (7.03)	1.04	0
		Sulfate	60.00	66.60 $\pm$ 3.18 (4.79)	1.11	0
C	8	Chloride	5.00	7.16 $\pm$ 3.47 (48.56)	1.43	0
		Nitrate	100.00	108.89 $\pm$ 4.61 (4.23)	1.09	1
		Sulfate	10.00	14.11 $\pm$ 4.02 (28.47)	1.41	1
D	8	Chloride	10.00	11.30 $\pm$ 2.69 (23.80)	1.13	0
		Nitrate	5.00	5.68 $\pm$ 0.77 (13.55)	1.14	2
		Sulfate	20.00	24.55 $\pm$ 0.93 (3.77)	1.23	1
E	8	Chloride	66.67	72.04 $\pm$ 4.82 (6.69)	1.08	0
		Nitrate	11.11	11.32 $\pm$ 1.14 (10.05)	1.02	1
		Sulfate	5.56	6.65 $\pm$ 1.61 (24.21)	1.20	1

AM<sup>+</sup>: 산술평균, SD<sup>‡</sup>: 표준편차, CV<sup>§</sup>: 변이계수

각 음이온의 농도별 분석값의 분포는 아래의 그림 IV-9, 10, 11 과 같았다.

염소이온은 이론값에 비해서 높은 평균 분석값이 제출되었으며, 일부 기관에서 제출한 값이 이론값에 비해서 2배 이상으로 분석되기도 하였다. 특히, 저농도에서 이러한 현상이 나타났으며, 분포가 넓게 나타났다.

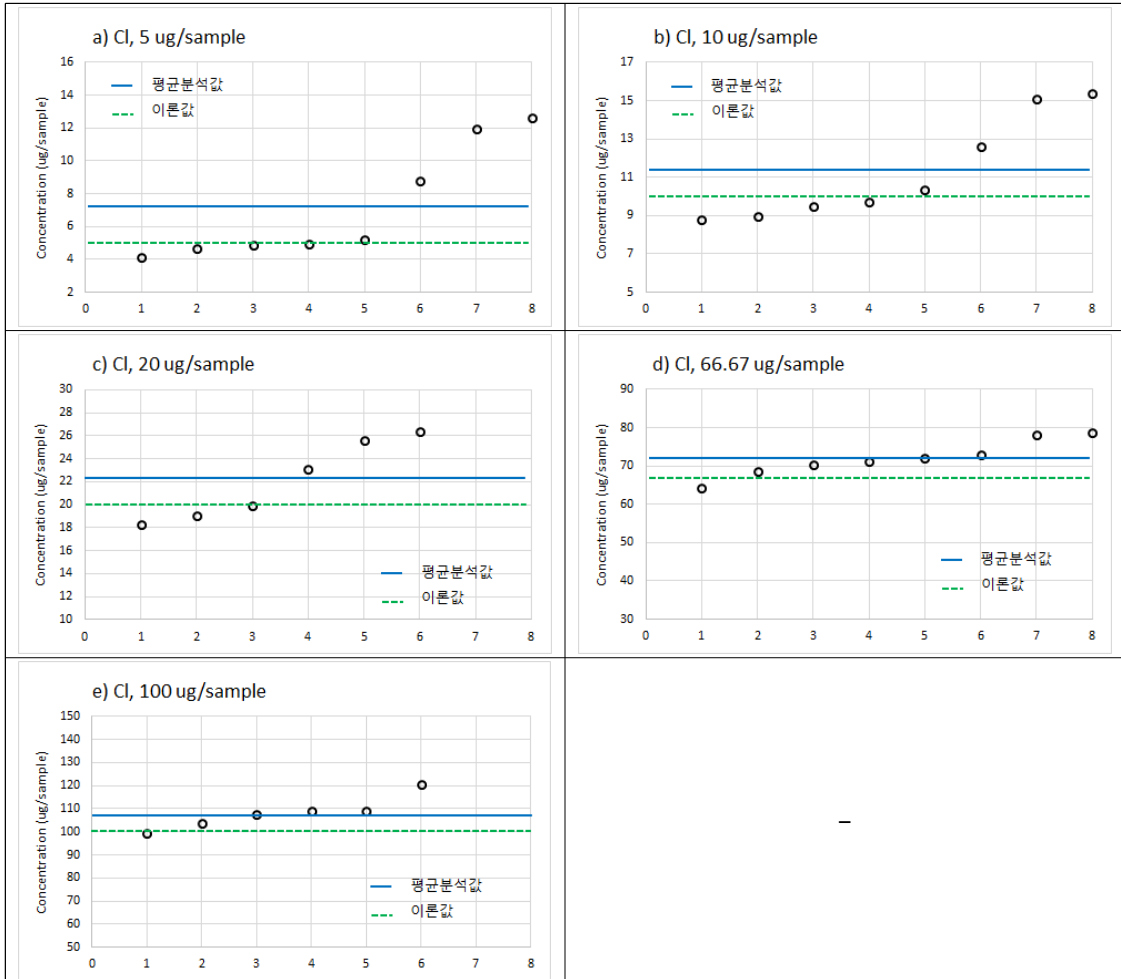


그림 IV-9. 염소이온의 1차 분석숙련도평가 분석값의 분포

질산이온은 이론값에 비해서 높은 평균 분석값이 제출되었으며, 일부 기관에서 제출한 총 4개의 값이 이상값으로 처리되었다. 이상값을 제외하면 전반적으로 비슷한 수준으로 분석값이 제출되었다.

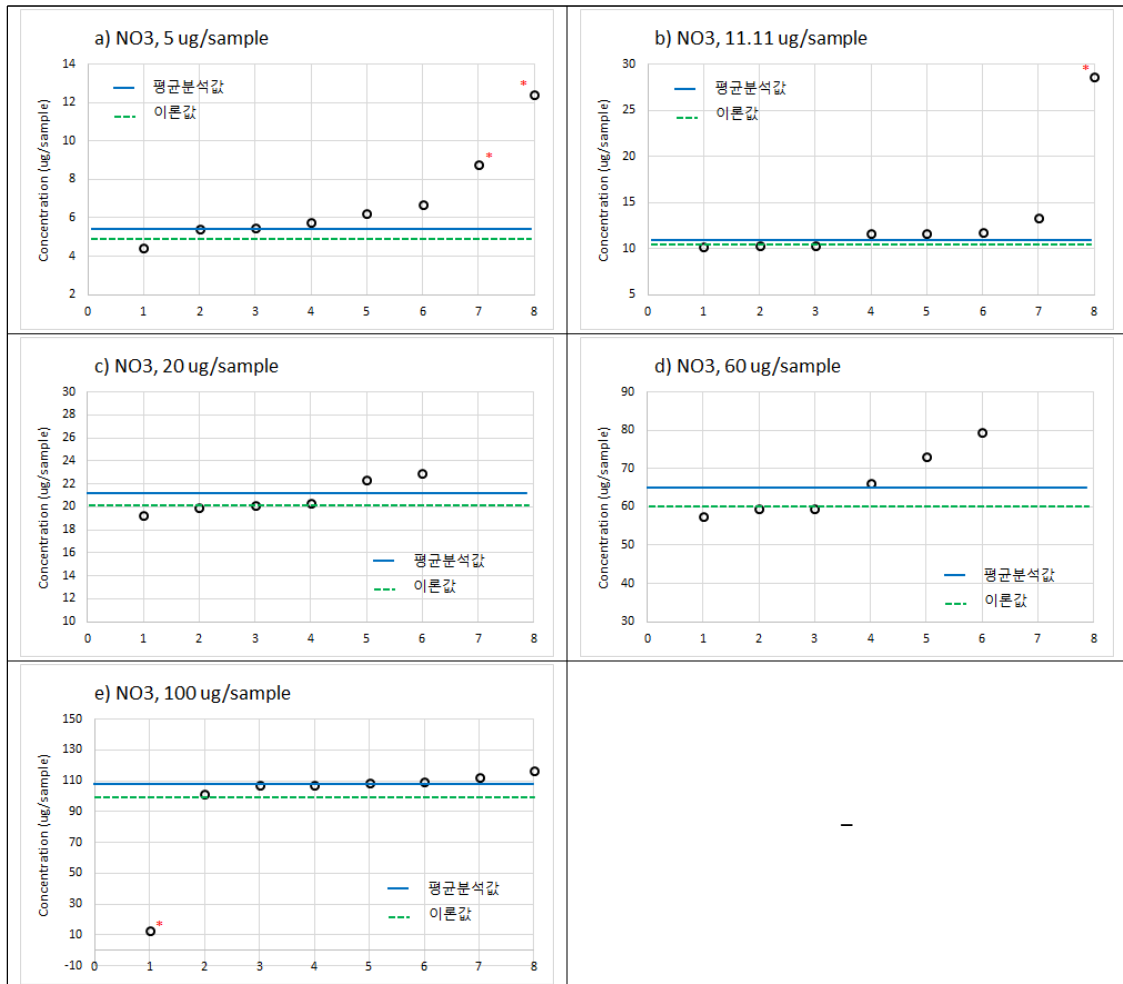


그림 IV-10. 질산이온의 1차 분석숙련도평가 분석값의 분포 (\* : 이상값)

황산이온은 이론값에 비해서 높은 평균 분석값이 제출되었으며, 일부 기관에서 제출한 총 3개의 값이 이상값으로 처리되었다. 20  $\mu\text{g}/\text{sample}$  이상의 농도에서는 분석값들이 비슷한 수준으로 제출되었다.

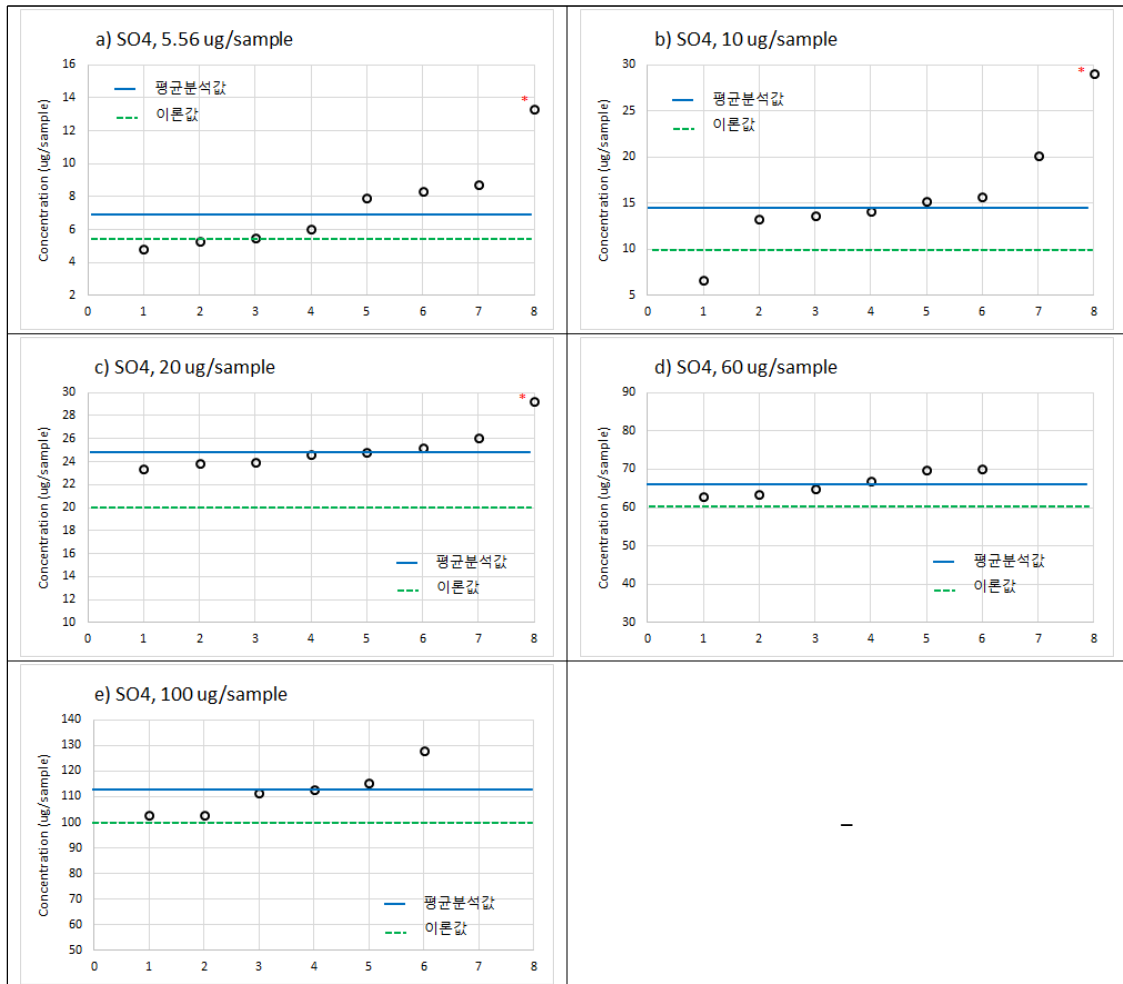


그림 IV-11. 황산이온의 1차 분석숙련도평가 분석값의 분포 (\* : 이상값)

## 2) 2차 분석속련도평가

1차 분석속련도평가 후에 저농도 시료의 분석시 변이계수가 컸던 점을 고려하여 2차 분석속련도평가에서는 10~60 µg/sample 수준으로 시료를 조제하여 배포하였다. 참여기관에서 분석하여 제출한 값을 이용하여 통계 처리한 결과는 아래 표Ⅳ-7과 같았다. 이상값의 개수는 염소이온 5개, 질산이온 13개, 황산이온 8개 였다. 이상값을 제외한 분석값의 평균은 이론값에 비해서 0.80~1.02 수준으로 평가되었다. 황산이온 1개 시료에서 0.80인 것을 제외하면 대부분 이론값에 근접하였다. 변이계수는 염소이온 6.14~16.75% 였으며, 질산이온 6.39~13.26%, 황산이온 5.46~12.94% 수준이었다. 평균분석값의 이론값 대비 비율과 변이계수 모두 1차 분석속련도평가에 비해서 낮아졌으나, 참여기관의 수에 따라 각 분석값이 통계량에 미치는 영향이 다르므로 직접적인 비교는 어렵다.

표Ⅳ-7. 2차 분석속련도평가 시행결과 (Park, 2020b)

시료	n	음이온	기준농도 (µg/sample)	AM <sup>†</sup> ± SD <sup>‡</sup> (CV <sup>§</sup> ) (µg/sample) (%)	비율 (평균/기준)	이상값(개)	
						Low	High
A	38	Chloride	58.82	58.54 ± 4.93 (8.42)	1.00	0	0
		Nitrate	23.53	23.02 ± 2.68 (11.64)	0.98	0	1
		Sulfate	11.76	11.59 ± 1.50 (12.94)	0.99	0	1
B	37	Chloride	11.76	11.52 ± 1.93 (16.75)	0.98	1	0
		Nitrate	35.29	35.04 ± 2.24 (6.39)	0.99	3	2
		Sulfate	35.29	34.93 ± 4.13 (11.82)	0.99	0	0
C	42	Chloride	21.05	19.67 ± 2.10 (10.68)	0.93	1	1
		Nitrate	15.79	15.01 ± 1.99 (13.26)	0.95	0	2
		Sulfate	42.11	41.38 ± 4.49 (10.85)	0.98	1	0
D	31	Chloride	29.20	29.01 ± 2.44 (8.41)	0.99	0	1
		Nitrate	43.80	43.05 ± 3.84 (8.92)	0.98	1	0
		Sulfate	51.09	51.48 ± 2.81 (5.46)	1.01	2	0
E	36	Chloride	37.56	36.95 ± 4.64 (6.14)	0.98	0	1
		Nitrate	56.34	57.44 ± 3.80 (6.62)	1.02	3	1
		Sulfate	23.47	18.68 ± 1.34 (7.17)	0.80	2	2

AM<sup>†</sup>: 산술평균, SD<sup>‡</sup>: 표준편차, CV<sup>§</sup>: 변이계수



각 시료별 참여기관에서 제출한 값의 분포는 아래의 그림 IV-12, 13, 14, 15, 16 과 같았다.

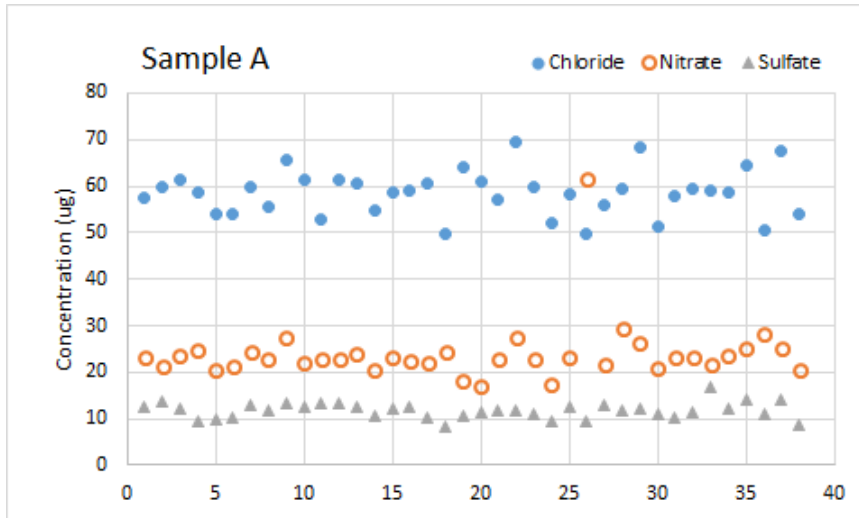


그림 IV-12. 시료 A의 음이온별 분석결과 분포

시료 A에서, 결과 제출한 26번째 기관은 질산이온만 높은 값으로 제출하였으며, 다른 이온은 대체적으로 낮은 값을 제출하였다.

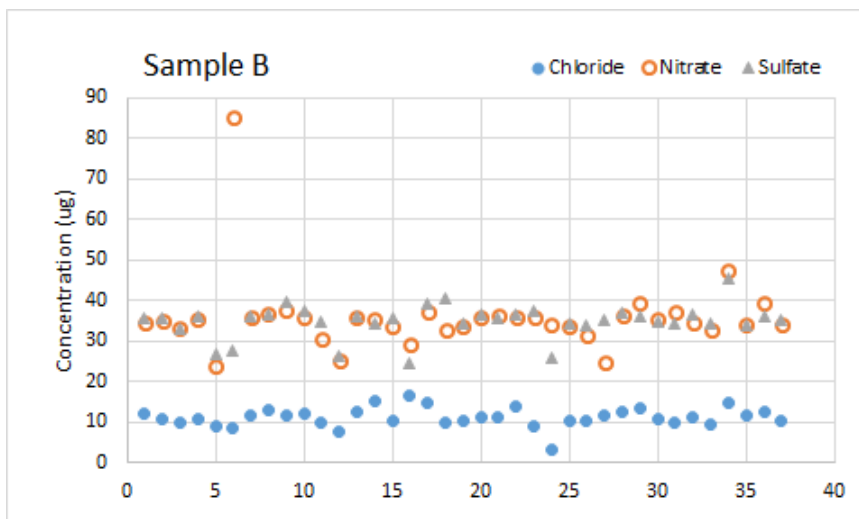


그림 IV-13. 시료 B의 음이온별 분석결과 분포

시료 B에서, 결과 제출한 6번째 기관은 질산이온만 높은 값으로 제출하였으며, 다른 이온은 다른 기관이 제출한 값에 비해서 대체적으로 낮은 값을 보고했다. 34번째 기관은 3개 물질 모두 대체로 높은 값을 보고하였다.

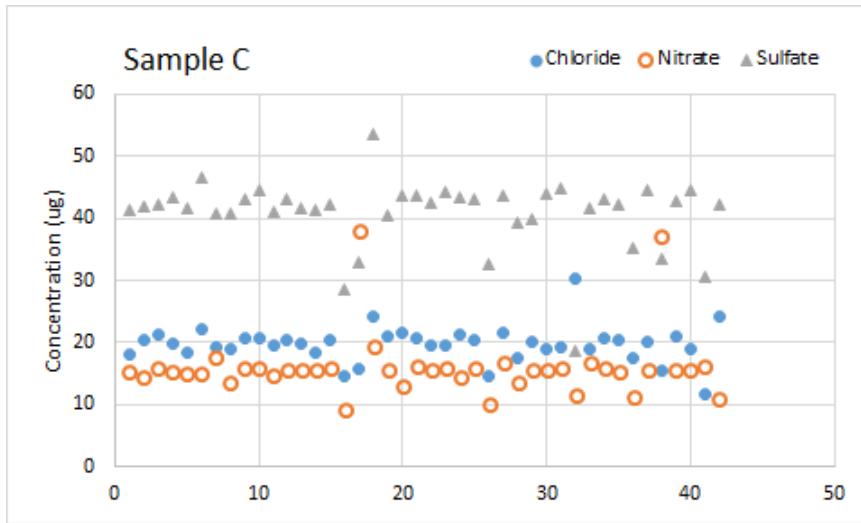


그림 IV-14. 시료 C의 음이온별 분석결과 분포

시료 C에서, 결과 제출한 17, 38번째 기관은 질산이온만 높은 값으로 제출하였으며, 33번째 기관은 황산이온에서 낮은 값을 보이면서 염소이온은 높은 값을 보였다. 황산이온의 값들이 평균값에 비해서 낮은 점들이 관찰된다.

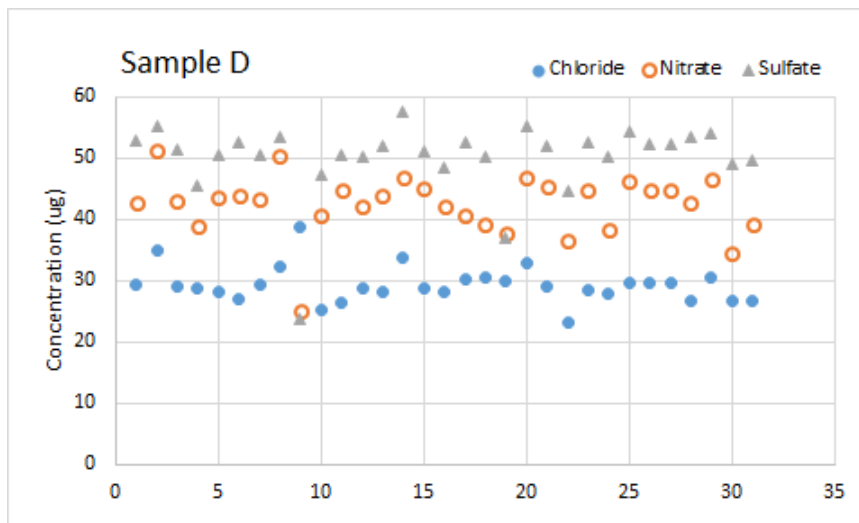


그림 IV-15. 시료 D의 음이온별 분석결과 분포

시료 D에서, 결과 제출한 9번째 기관은 질산이온과 황산이온이 낮게 제출된 반면 염소이온은 비교적 높은 값으로 보고되었다.

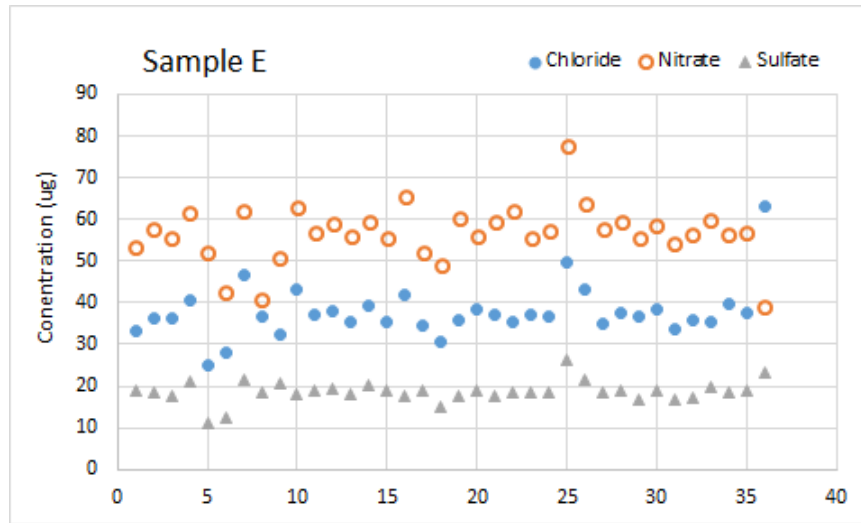


그림 IV-16. 시료 E의 음이온별 분석결과 분포

시료 E에서, 결과 제출한 25번째 기관은 3개 물질이 모두 높은 수준으로 보고되었으며, 36번째 기관은 염소이온은 높게, 질산이온은 낮게 보고되었다.

작업환경측정 정도관리에서는 적합범위를 기준값에서 표준편차의 3배를 가감한 범위로 하고 있으며, 분석값의 75%이상인 경우 적합으로 판정한다. 기준값은 제출된 분석값에서 이상값을 제외한 후 산술평균을 구하여 사용한다.

기존의 작업환경측정 정도관리의 기준에 따르면, 총 12개의 값(시료 4개 × 3개 음이온)에서 9개 이상이 적합범위 이내인 경우 적합으로 판정될 수 있다. 이에 따라 평가했을 경우, 46개 기관 중 2개 기관이 부적합이며, 44개(95.6%)기관이 적합으로 판정되었고, 적합기관 중에서 37개 기관이 모두 적합 값을 보고하였다. 부적합 기관의 원인을 분석해 본 결과, 1개 기관은 질산이온 분석값이 모두 기준값의 2.4~2.7배로 높았으나, 염소이온과 황산이온의 z-score 값이 ±2미만이었다. 이는 질산이온의 검량선 작성의 문제일 가능성이 높음을 알 수 있다. 다른 부적합 기관은 3개 음이온 모두에서 고르게 부적합 값을 제출하였으며, 원인을 찾기가 어려웠는데 이는 비계통적오류로 해당실험실은 전반적인 실험절차에 대한 검토가 필요할 것으로 생각된다.

### 3. 무기산 정도관리 방안에 대한 고찰

무기산류 중에서 국내 작업환경측정대상물질은 6종이며, 이 중 국내의 작업환경 측정에서 측정건수와 국외 정도관리(영국, 독일)에서 사용하고 있는 물질을 고려하여 황산, 염산, 질산을 정도관리 대상물질로 선정하였다. 또한, 영국에서 시행하는 정도관리에서 시료를 제조하는 방법(47 mm 여과지에 3종 음이온 주입)을 참조하여, 국내 정도관리용 시료를 제조하고 시료의 균질성과 저장안정성을 시험하였다. 또한, 분석숙련도평가를 실시하여 정도관리 운영의 가능성을 확인하고자 하였다.

제조된 시료의 균질성은 변이계수로 판단할 수 있는데, 기존 정도관리 시료 제조시 변이계수 5%이하를 기준으로 하고 있으며, 일반적으로 유기화합물 및 금속 정도관리시료에서 변이계수는 3%미만이였다(Park, 2020a). 이번 연구에서는 저장안정성 시험 및 두 차례의 분석숙련도평가를 위해 시료를 제조하였다. 저장안정성 시험을 위해 제조된 시료의 염소이온의 농도수준별 변이계수는 1.54~2.24%로 기존의 유기화합물 등의 변이계수와 유사한 수준이었다. 질산이온은 2.79~4.24%, 황산이온은 2.73~3.62%로 기존 정도관리 시료의 변이계수보다 약간 높은 수준이었으나, 모두 5% 미만으로 평가되어 적합하였다. 1차 분석숙련도평가를 위하여 제조된 시료에서 황산이온의 이론값이 5.56  $\mu\text{g}/\text{sample}$ 인 시료를 제외하고, 대부분은 2% 미만 수준으로 5% 기준을 만족하였다. 황산이온의 변이계수가 12.42%로 평가되었으나, 시료 제조시 3종의 음이온을 혼한 후 주입하였고 동일 시료의 염소이온 및 질산이온은 2% 미만의 변이계수를 보였으므로 황산이온의 큰 변이계수는 시료제조보다 분석의 오차에서 기인한 것으로 판단된다. 연구원에서 보유한 기기 및 환경에서 분석시간을 단축하기 위하여 분석조건을 수정하였으며, 이때 추출용액에 포함된 카보네이트 이온의 작지만 넓게 퍼진 피크가 황산 및 질산이온의 피크를 적분할 때 영향을 준 것으로 판단된다. 2차 분석숙련도평가에서는 앞의 실험들을 참고하여 이온별 농도수준을 10~60  $\mu\text{g}/\text{sample}$  로 하였으며, 변이계수는 0.48~3.51%로 평가되어 모두 적정하였다. 이상의 3회 시료조제에서 변이계수를 분석하였을 때 균일한 시료의 조제는 문제가 없는 것으로 평가되었다.

현행 작업환경측정 정도관리는 공고에서부터 결과발표까지 약 4개월 정도 소요되며, 연구원에서 시료를 조제하는 시기와 참여기관에서 시료를 분석하는 시기와의 최대 2개월의 간격이 있을 수 있다. 그러므로 정도관리용 시료의 저장안정성은 필수적으로 확보되어야 한다. 동 연구에서는 112일(16주)간 상온 및 냉장보관하며 평가하였으며, 질산이온의 100  $\mu\text{g}/\text{sample}$  시료는 98일(14주)간 보관하면서 평가하였다. 16주 보관 후 대부분의 시료들은 시료 제조 다음날 분석한 값에서 10% 이내로 낮아지는 경향을 보였다. 질산이온 5  $\mu\text{g}/\text{sample}$  농도의 시료는 분석값의 변이가 높게 나타났는데, 적분조건 및 바탕선의 설정에 의해서 농도 값이 크게 영향을 받았던 것으로 생각된다. 특히, 84일(12주) 보관된 시료에서 각 분석값의 분포가 넓고, 냉장보관의 경우 높은 회수율을 보였는데, 이 시료의 염소이온 농도(60  $\mu\text{g}/\text{sample}$ )는 분

석값의 분포범위가 크지 않았다. 그러므로 시료자체의 문제라기보다는 전처리 및 분석상의 오차에 의한 것으로 판단된다. 3종의 음이온 중 황산이온이 저장기간동안 분석된 표준오차가 크며, 분석값의 분포도 넓게 분포하는 경향이 있었다. 이는 전처리 과정에서 발생할 수 있는 오염 및 피크 적분시 발생하는 에러 등의 영향일 것으로 추정된다. 실리카겔 흡착관을 이용한 전처리에서 무기산의 오염정도를 평가한 연구(Won, 2016)에서 세척된 유리용기보다 세척된 폴리프로필렌 용기에서 오염도가 낮은 것으로 평가되었으며, 종이필터와 실린지필터 비교에서는 종이필터에서 약 3배 이상 높은 오염도를 나타냈다. 동 연구에서는 처음 개봉한 폴리프로필렌 용기와 실린지필터를 사용하여 오염의 정도는 낮을 것으로 생각되므로 오염원에 대한 구체적인 평가는 별도로 필요할 것으로 생각된다.

1차 분석숙련도평가에는 무기산의 분석경험이 많은 6개 기관이 참여하였다. 배포된 시료의 분석값을 통계 처리한 결과, 이상값을 제외한 변이계수는 3.77~48.56%였다. 참여기관이 적고 시료수(n)가 적었으며, 중복시료를 포함시켜 배포하였으므로 중복시료를 분석한 기관이 제출한 값에 가중치가 부여되는 구조였다. 이에 대한 통계적인 분석은 큰 의미를 갖기는 어려우나, 제출된 분석값에서 상당한 변이를 가진 것은 명백하다. 즉, 숙련된 분석자간에도 분석 값 사이에 큰 차이가 있었던 것인데, 이는 일정부분 정도관리의 필요성을 의미한다고 생각한다. 자율적으로 참여한 46개 기관을 대상으로 실시한 2차 분석숙련도평가에서, 이상값을 제외한 후의 변이계수는 5.46~16.75% 수준이었다. 포름알데히드 정도관리와 관련된 연구에서, 자율 참여한 36개 기관을 대상으로 실시한 2차 분석숙련도평가에서 변이계수는 5.82~32.97%로 평가되었다(Park 등, 2018). 또한, 정도관리에서 자율항목으로 도입되어 운영된 포름알데히드항목의 변이계수는 2019년 평균 6.71(범위:4.04~8.26)%, 2020년 평균 5.82(범위:3.25~8.91)%로 점차 낮아졌다(OSHRI, 2019; 2020). 기존의 정도관리에서 나타난 평균 변이계수는 유기화합물 평균 4.53% 및 금속 평균 4.03% 수준이었다(Park, 2020a). 포름알데히드 초기 연구과제에서 나타난 변이계수와 동 연구의 변이계수는 비슷한 수준으로 보이나, 이후의 변이계수와 유기화합물 및 금속의 변이계수에 비해서 동 연구의 변이계수는 높은 값이었다. 제출된 값들의 변이계수는 참여기관 전체의 분석능력을 유추해 볼 수 있는 근거가 된다. 즉, 낮은 변이계수는 참여기관들의 분석값이 유사함을 나타내며 이는 분석능력이 좋은 것으로 판단할 수 있다. 포름알데히드와 같이 무기산류도 정도관리 항목으로 도입하여 운영할 경우 변이계수는 지속적으로 향상될 것으로 예상된다.

현재 작업환경측정 정도관리의 적합범위는 제출된 분석값에서 이상값을 제거한 후 산술평균과 표준편차를 구한다. 산출된 산술평균을 기준값으로 하고, 기준값에 3배의 표준편차를 가감하여 적합범위를 결정한다(MoEL, 2020b). 그러나 1992년 정도관리를 도입하여 처음 시행하였을 때는 연구원 및 기준분석실에서 분석한 값으로만 기준값과 적합범위를 산정하였다(Park, 1992). 또한, 포름알데히드 정도관리 도입을 위한 연구과제에서, 변이계수 값이 크게 나타나 적합범위가 비정상적으로 넓게 나

타났을 때 연구원에서 분석한 값을 기준으로 기준 값과 적합범위를 산정하였다 (Park, 2018). 이 방법은 많은 비숙련 분석기관이 참여하는 경우 이들의 분석값에 의하여 통계처리에서 왜곡을 가져오게 되고 이는 비정상적으로 넓은 적합범위를 산출하게 되기 때문이다. 그러므로 정도관리에서 무기산을 도입하여 운영할 경우 제출된 분석값의 분포를 파악한 후, 적절한 기준값 및 적합범위 산정방법을 고려하여야 할 것이다.

# V. 결 론

## 결론

작업환경에서 중요하고 광범위하게 사용되고 있는 무기산의 노출기준과 측정분석 방법을 고찰하였고, 국내 측정현황을 분석하였으며, 정도관리 시행을 위한 기초실험과 분석숙련도평가를 수행하였다.

무기산의 노출평가방법을 고찰한 결과, 실리카겔 흡착관을 이용하던 방법에서 국제적으로 여과지를 이용한 방법으로 변경되고 있으며, 이는 비휘발성산을 입자상물질로 보기 때문이기도 하다. 무기산에 대한 여과채취방법을 도입하는 경우 채취매체 및 분석건수가 증가할 가능성이 높다. 또한, 황산의 경우 흡광성 분율을 기준으로 노출기준이 설정되어 있으므로, 별도의 측정이 이루어져야 한다. 세분화된 측정 분석방법에 의해, 현장에서 측정의 편의성과 측정결과의 신뢰성 측면에서 배치되는 점이 있을 수 있는데, 이에 대한 추가적인 연구가 필요하다고 생각된다.

2017년부터 2019년까지 무기산의 작업환경측정결과를 분석하였다. 측정건수는 매년 증가하고 있으며, 불검출로 보고된 값이 전체의 67%로 높은 비중을 구성하였다. 불검출을 제외한 8시간 시간가중평균 노출수준은 황산이 기하평균 3.91%로 가장 높았으며, 나머지 산은 1% 미만이었다. 대분류 업종 중 제조업이 약 80%였으며, 대분류 업종별 및 제조업의 중분류 업종별 노출수준에는 일부 물질에서 유의한 차이가 있었다. 사업장의 규모가 작을수록 불화수소, 염화수소, 질산의 시간가중평균 측정값이 높았으며, 불화수소, 브롬화수소, 염화수소는 사업자의 규모가 큰 경우 단시간 노출 평가 값의 수준이 높았다. 연도별 노출수준은 추세를 보이지는 않았으나, 일부 물질에서 유의한 차이가 있었다.

무기산을 이용한 이온크로마토그래프에 대한 정도관리를 위하여 염화수소, 질산 및 황산에 해당하는 음이온 표준용액을 석영여과지에 도포하여 시료를 조제하였다. 제조된 시료는 변이계수가 0.48~4.2% 수준으로 균질성은 양호하였다. 16주간 냉장 및 상온에서 시료를 보관하면서 안정성을 평가하였는데, 낮은 농도(5 µg/sample) 또는 상온 보관 시 분석변이가 크거나 회수율이 16주 후 90%수준까지 감소하는 시료들이 있었으나, 냉장보관의 경우 회수율은 95% 이상을 유지하여 정도관리 시료로 적정한 것으로 판단된다. 46개 기관이 자율적으로 참여한 분석숙련도평가에서 변이계수는 5.46~16.75%로 평가되었으며, 이는 유기화합물 및 금속에 대한 정도관리에서 일반적으로 변이계수가 5% 미만으로 평가되는 것에 비해서 높았다. 참여기관에서 제출된 값의 변이계수가 높다는 것은 정도관리의 필요성을 간접적으로 보여주고 있다. 이온크로마토그래프에 대한 정도관리를 위하여 무기산(음이온) 시료의 적용 가능성을 확인하였다. 향후, 작업환경측정 정도관리에서 자율항목으로 무기산을 도입하여 운영하는 것이 필요하며, 지정측정기관의 분석능력에 대한 지속적인 모니터링이 필요하다.

이번 연구를 통하여 무기산의 측정분석방법을 고찰하고, 측정결과자료를 분석하



였으며, 정도관리를 위한 기초실험과 분석숙련도평가를 실시하였다. 측정분석방법의 검토와 정도관리 도입을 통하여 무기산의 작업환경측정결과에 대한 신뢰성을 향상 시키는데 기여할 것으로 생각된다.

## 참 고 문 헌

- ACGIH(American Conference of Governmental Industrial Hygienists). TLV and BEI Documentation : Hydrogen fluoride, Hydrogen bromide, Hydrogen chloride, Phosphoric acid, Nitric acid, Sulfuric acid.
- Baek KH, Park DU, Ha KC. Benzene exposure matrices using employees' s exposure assessment data. J Korean Soc Occup Environ Hyg 2015;25(2):146-155 (doi:10.15269/JKSOEH.2015.25.2.146)
- Breuer D, Ashley K. New NIOSH Methods for Sampling and Analysis of Airborne Inorganic Acids. J Occup Environ Hyg. 2014;11(11):D208-D211 (doi: 10.1080/15459624.2014.955183)
- Breuer D, Howe A. Performance of Methods for Measurement of Exposure to Inorganic Acids in Workplace Air. J Environ Monit. 2006;8:120-126 (doi: 10.1039/b511505c)
- Breuer D, Heckmann P, Gusbeth K, Schwab G, Blaskowitz M., Moritz A. Sulfuric acid at workplaces-applicability of the new indicative occupational exposure limit value(IOELV) to thoracic particles. J. Environ. Monit. 2012;14:440-445 (doi: 10.1039/1c2em10659k)
- Chio SJ. Assessment on work environment monitoring program in Korea. J Korea Soc Occup Environ Hyg. 2008;18(4):282-292
- Chio SJ, Jeong YH. Exposure to styrene in the lamination processes with fiberglass-reinforced plastics : health diagnosis case report. J Korean Soc Occup Environ Hyg 2015;25(2):126-133 (doi:10.15269/JKSOEH.2015.25.2.126)
- Chio SJ, Jeong JY, Im SG, Lim DS, Koh DH, Park DU, Park YK, Kim SY, Chung EK. Standardization of work environment measurement information for constructing exposure surveillance system. J Korean Soc Occup Environ Hyg 2019;29(3):322-335 (doi:10.15269/JKSOEH.2019.29.3.322)
- Demange M., Oury V., Rousset D. Evaluation of sampling methods for measuring exposure to volatile inorganic acids in workplace air. part2 : sampling capacity and breakthrough tests for sodium carbonate-impregnated filters. Journal of Occupational and Environmental Hygiene. 2011;8:642-651 (doi:10.1080/15459624.2011.617250)
- Ha KC, Yoon CS, Kim SW, Lee JH, Ahn JS, Kim YS. A study on the improvement of specification requirements and efficiency of evaluation system of legally designated agency for employee' s exposure assessment. Occupational Safety and Health Research Institute Research Report 2017

- Han HJ, Woo KH, Choi SY, Jeon BH, Choi SJ. MCS/IEI Prevalence Rate of Workers Around and Accidental Release of Hydrogen Fluoride in Gumi Industrial Complex. J Korean Soc Occup Environ Hyg 2015;25(4):534-541 (doi:10.15269/JKSOEH.2015.25.4.534)
- ISO (International organization for standardization). 21438-1, Workplace atmospheres - Determination of inorganic acids by ion chromatography - Part 1 : Non-volatile acids (sulfuric acid and phosphoric acid). 2007
- ISO (International organization for standardization). 21438-2, Workplace atmospheres - Determination of inorganic acids by ion chromatography - Part 2 : Volatile acids except hydrofluoric acid (hydrochloric acid, hydrobromic acid and nitric acid). 2009
- ISO (International organization for standardization). 21438-3, Workplace atmospheres - Determination of inorganic acids by ion chromatography - Part 3 : Hydrofluoric acid and particulate fluorides. 2010
- ISO (International organization for standardization). Workplace atmospheres. Available from <http://iso.org/committee/52736.html>
- Japan. Recommendation of Occupational Exposure Limits(2021-2022), Environ Occup Health Practice 2021;3
- KATS (Korean Agency for Technology and Standards). KS I ISO 21438-1. Workplace atmospheres - Determination of inorganic acids by ion chromatography - Part 1 : Non-volatile acids (sulfuric acid and phosphoric acid). 2019a
- KATS. KS I ISO 21438-2. Workplace atmospheres - Determination of inorganic acids by ion chromatography - Part 2 : Volatile acids except hydrofluoric acid (hydrochloric acid, hydrobromic acid and nitric acid). 2019b
- KATS. KS I ISO 21438-3. Workplace atmospheres - Determination of inorganic acids by ion chromatography - Part 3 : Hydrofluoric acid and particulate fluorides. 2017
- KOHAA (Korea occupational health analyst association). Training materials for the analyst of occupational health. 2017;1:20-37
- KOSHA (Korea Occupational Safety and Health Agency). Guide for sampling and analysis for hydrogen fluoride. KOSHA guide A-154. 2018a
- KOSHA. Guide for sampling and analysis for hydrogen bromide. KOSHA guide A-155. 2018b
- KOSHA. Guide for sampling and analysis for sulfuric acid. KOSHA guide A-179. 2019
- KOSHA. Guide for sampling and analysis for hydrogen chloride. KOSHA guide

A-A-183. 2020a

KOSHA. Guide for sampling and analysis for phosphoric acid. KOSHA guide A-A-184. 2020b

KOSHA. Guide for sampling and analysis for nitric acid. KOSHA guide A-A-185. 2020c

Kwon JW, Jang KH, Hwang ES, Kim KW. A study on the reliability of respirable crystalline silica measurements. OSHRI Research Report. 2017

Lee HS, Shin CH. A study on the case analysis of Nitric acid chemical accident and establishment of preventive measures. J Korea Academia-Industrial cooperation Society. 2020;21(3):488-496 (doi: 10.5762/KAIS.2020.21.3.488)

Lee JH, Park DU, Ha KC. Exposure characteristics of chemical hazards in metalworking operations using an employee exposure assessment database. J Korean Soc Occup Environ Hyg 2018;28(2):230-239 (doi:10.15269/JKSOEH.2018.28.2.230)

Lee SW, Kim TH, Kim JM. A study on the necessity in establishment of STEL of dimethylformamide (DMF)-on the focus of the exposure in synthetic leather factories. J Korean Soc Occup Environ Hyg 2008;18(1):80-90

NICS (National institute of Chemical Safety). Chemical database. Available from : <http://icis.me.go.kr/pageLink.do>. 2021

MoE (Ministry of Environment). Chemical accident case. Available from: URL: <https://icis.me.go.kr/search/searchType2.do>

MoEL (Ministry of Employment and Labor). Notice No.2011-55. Notice for work environment monitoring and assessment of designated monitoring service provider. 2011

MoEL. Notice No.2017-27. Notice for work environment monitoring and assessment of designated monitoring service provider. 2017a

MoEL. Notice No.2020-44. Notice for work environment monitoring and quality control. 2020a

MoEL. Notice No.2020-48. Notice for exposure limits of chemical substances and physical agents. 2020b

MoEL. Report of Work Environment monitoring at 2017b

MoEL. Report of Work Environment monitoring at 2018

MoEL. Report of Work Environment monitoring at 2019a

MoEL. Report of work environment survey. 2019b

MoEL. Occupational Safety and Health Acts. 2021

NIOSH (The national institute for occupational safety and health). Pocket guide to chemical hazards. available from : [cdc.gov/niosh/npg/default.html](http://cdc.gov/niosh/npg/default.html)

NIOSH. Manual of analytical methods 7902 Fluorides, aerosol and gas by ISE. 1994a

NIOSH. Manual of analytical methods 7903 Acids inorganic. 1994b

NIOSH. Manual of analytical methods 3800 Organic and inorganic gases by extractive FTIR spectrometry. 2016

NIOSH. Manual of analytical methods 7906 Particulate fluorides and hydrofluoric acid by Ion chromatography. 2014a

NIOSH. Manual of analytical methods 7907 Volatile acids by Ion chromatography. 2014b

NIOSH. Manual of analytical methods 7908 Non-volatile acids (sulfuric acid and phosphoric acid). 2014c

OSHA (Occupational Safety and Health Administration). Chemical exposure health data. Available from: URL: <http://osha.gov/opengov/helathsamples.html>, IMIS=2310, 2021.

OSHA. Permissible Exposure Limits. (29 CFR 1926.55) Available from: URL: <http://osha.gov/annotated-pels>

OSHA sampling and analytical methods ID-110. Fluoride (F<sup>-</sup> & HF) in workplace atmospheres. 1991a

OSHA sampling and analytical methods ID-111. Phosphoric acid in workplace atmospheres. 1991b

OSHA sampling and analytical methods ID-113. Sulfuric acid in workplace atmospheres. 1991c

OSHA sampling and analytical methods ID-165SG. Acid mist. 1985

OSHA sampling and analytical methods ID-174SG. Hydrogen chloride in workplace atmospheres. 1986

OSHRI (Occupational Safety and Health Research Institute). A study on the autonomous items of quality control for management of analysis entrusted organizations according to the revision of the OSH Act-Inorganic acids. Research report 2020a

OSHRI. Documents for quality control steering committee of work environment monitoring in 2019(1st half). 2019

OSHRI. Documents for quality control steering committee of work environment monitoring in 2020(2nd half). 2020b

Park DY, Shin YC, Park DU, Oh SM, Chung KC. Report on the first industrial hygiene laboratory quality control. J Korea Soc Occup Environ Hyg 1992:87-104

Park HD, Jang MY, Park SH. A study to introduce an autonomous items for the quality control program in the industrial hygiene (1) - Formaldehyde. OSHRI

- Reserch Report. 2018
- Park HD, Jang MY, Park SH. Sample development for quality control for formaldehyde and proficiency analytical testing. J Korea Soc Occup Environ Hyg. 2020;30(1):58-66. 2020a
- Park HD, Park SH. A study on the autonomous items of quality control for management of analysis entrusted organizations according to the revision of the OSH Act - Inorganic acids. OSHRI Reserch Report. 2020b
- Park HD, Park SH, Jung KH. A study on quality control of inorganic acids using ion chromatograph. J Korea Soc Occup Environ Hyg. 2021;31(1):22-30. 2021a
- Park HD, Park SH, Jung KH. Analysis of exposure levels for inorganic acids in Korea. J Korea Soc Occup Environ Hyg. 2021;31(3):255-265 2021b
- Ro JW, Park SH, Jang MY, Jo HM. A study to introduce an autonomous item for the quality control program in the industrial hygiene (2) - Passive sampler. OSHRI Research Report. 2019
- Szewczynska M., Posniak M., Pagowska E. Determination of thoracic and inhalable fraction of sulfuric acid(6) in workplace air. Medycyna Pracy 2016;67(4):509-515 (doi:10.13075/mp.5893.00402)
- Won HJ, Park DY. Research on the contamination of acids(sulfuric acid, chloric acid, nitric acid, phosphoric acid, Fluoric acid) in silica-gel tube for work environment monitoring and pre-treat process. Occupational Health No. 334, 2016;45-51

# Abstract

## Analysis of work environment monitoring data and proficiency analytical testing program for inorganic acids

Hae Dong Park

Work environment measurement is the most basic means to protect the health of workers, and it plays an important role in the occupational health system along with medical examination. The system related to work environment measurement has been developed according to the demands of the times and social changes. Various efforts have been made, including the introduction of the reliability evaluation system and the designation for permissible exposure limits. In particular, the quality control system for measuring the working environment (hereinafter referred to as quality control) was introduced and operated for about 30 years to ensure the reliability of the analysis.

Quality control has greatly contributed to the improvement of analysis ability, and more than 90% of participants have been judged as appropriate and are being operated stably. Quality control also faced various trials and changes, a major example being the introduction and implementation of an on-site evaluation system close to comprehensive laboratory accreditation. Afterwards, it was rewarded to a system focused on the verification of analytical proficiency, and the materials (metals and organic compounds) and analytical instruments (gas chromatography and atomic absorption spectrometry (or inductively coupled plasma)) were limited in the quality control program. Efforts have been made to extend quality control program to other materials and instruments. Through this, quality control was introduced for crystalline silica (Fourier transform infrared spectroscopy), formaldehyde (liquid chromatography), and asbestos in the air (phase contrast microscope).

Inorganic acids are highly corrosive and irritating to the skin, eyes, and respiratory tract. Six inorganic acids are legally subject to work environment measurement and exposure standards are set. In addition, as of 2018, it is used in about 13,000 places. According to industrial accident statistics, the number of people who were injured by acid was 18.8 people per year (2016-2020), and according to the status of chemical accidents, a total of 217 accidents over 7

years has occurred.

This study considered the characteristics of exposure and sampling and analytical methods of inorganic acids in order to improve the reliability of the work environment measurement for inorganic acids that are widely used in the workplace.

For the sampling and analysis of inorganic acids, the method using silica gel tubes has been mainly used in Korea. This has the advantage of sampling six inorganic acids at once. On the other hand, in the international standard (ISO, 2007~2010), six inorganic acids were classified into three for sampling and analysis. The analysis method can be said to be almost the same, but the collection medium is different with hydrogen fluoride, volatile acids, and nonvolatile acids. This method was also accepted by the National Institute for Occupational Safety and Health, and three sampling and analysis methods were established, and the method of collecting with silica gel tube was left as a historical record. On the other hand, the U.S. Occupational Safety and Health Administration still uses the silica gel tube as sampler. In response to the international trend, the Kosha Guide introduced the filtration method from 2019, and hydrogen fluoride and hydrogen bromide remain as silica gel sampling methods.

It is necessary to think about the conflict of methods to increase the effectiveness of sampling in the field and the reliability of measurement. For example, in the case of sulfuric acid, when the thoracic fraction value of 0.05 mg/m<sup>3</sup> was proposed in the European Union, which was 0.1 mg/m<sup>3</sup> for inhalable fraction, a German study evaluated the particle size distribution of sulfuric acid in the work environment. They concluded that the proposed thoracic fraction value could be satisfied as old inhalable fraction value, and it would be more advantageous from a regulatory standpoint. Korea's legal work environment measurement system is very different from autonomous measurement in other countries. It is necessary to secure a method that can be conveniently used in the field while ensuring the reliability of the measurement result.

In Korea, about 360,000 measurements of inorganic acids were made between 2017 and 2019, with an 8-hour time-weighted average(TWA) of 91%. The TWA evaluation value of less than 1% was 82.4%, and the rate of not detectable values in the short-time exposure evaluation was 91%. The number of cases measured in the manufacturing industry was about 80%, and the smaller the business size, the higher the TWA measurement values for hydrogen fluoride, hydrogen chloride, and nitric acid.

Sample preparation for quality control and stability tests of inorganic acids were



conducted with ion chromatography. Samples were prepared by injecting anions corresponding to inorganic acids into a quartz filter referring to the sample preparation method of the quality control system implemented in the UK. The homogeneity of the sample was good, with a coefficient of variation of 0.48 to 4.2%. The storage stability was evaluated while the samples were refrigerated and stored at room temperature for up to 16 weeks. There were samples with large analytical variability at low concentration (5 µg/sample) or storage at room temperature or the recovery rate decreased to 90% level after 16 weeks.

Analytical proficiency was evaluated for 6 and 46 institutions in two rounds. In the collected analysis results, the coefficient of variation was evaluated as 5.46 to 16.75% in the second round, which was higher than that of organic compounds and metals of less than 5% in the existing quality control. Such a high coefficient of variation can be taken as a sign that quality control is necessary. When introduced into actual quality control, if the coefficient of variation is large, the appropriate range may be too wide.

Through this study, the sampling and analytical methods of inorganic acids were considered, statistical data were provided by analyzing the exposure data, and basic experiments and analytical proficiency evaluation for quality control were conducted. It was intended to contribute to improving the reliability of the measurement of inorganic acids through the review of sampling and analytical methods and the introduction of quality control.

Key word : inorganic acid, work environment monitoring, quality control, analytical proficiency testing