

우리 나라에서 제조/사용되는 일부 무기 안료중 ICP-AES를 이용한 주요 중금속 농도와 MSDS 비치율 및 일치율 비교

가톨릭대학교 의과대학 예방의학교실, 가톨릭대학교 산업보건대학원*

김형아 · 이경주 · 김용우* · 김현욱†*

— Abstract —

Metal Concentrations Analysed in the Inorganic Bulk Pigment Samples by ICP-AES and the Provision Rate of MSDS and Agreement Rate with MSDS

Hyoung-Ah Kim, Kyoung-Joo Lee, Yong-Woo Kim* and Hyun Wook Kim*†

Dept. of Preventive Medicine, College of Medicine, and Dept. of Occupational Hygiene,
Graduate School of Occupational Health*, The Catholic University of Korea

To improve the quality of environmental measurements and evaluation of the workplace air in the pigment manufacturing industries, we analyzed metal(chromium, cadmium, lead, iron, cobalt, manganese, antimony, titanium, arsenic, and selenium) concentrations by ICP-AES in sixty seven samples of inorganic bulk pigments which are produced and/or used in Korea. We also collected MSDS which has to be supplied by manufacturer and/or supplier and posted in the workplace according to the Hazard Communication Standards, and compared the number of metals listed in each MSDS with the number of metals determined by ICP-AES. Results were as followed;

1. Among seventeen yellowish-colored samples, chromium(2~19%) and lead(0.1~61%) were the two major metals. In thirteen reddish-colored samples, iron was the major component with 37~81%. Cobalt and manganese were detected in blue-colored samples with less than 1%, while antimony and titanium were the major two metals in white-colored pigments with 178~300 ppm and with 36~65%, respectively.
2. In area samples collected in workplace air(one pigments producing factory and five retailer stores), iron and manganese were detected but the concentrations not exceeded the TLVs(1 and 5 mg/m³, respectively). In three of fifteen samples, the concentrations of lead exceeded the TLV (0.05mg/m³).

* 이 연구는 1997년 작업환경측정기술협의회의 연구용역지원으로 이루어졌음.

† 교신저자

3. Two out of seven companies provided MSDS, and the average provision rate was 22.4%. And the coincidence rate of the number of metals referenced in MSDS and determined by ICP-AES mostly accorded, but in one sample, different metal was detected from MSDS.

In summary, metals have to be concerned in evaluation of the workplace air dealing with compounds of inorganic pigments dust are cobalt, chromium, iron, manganese, lead and antimony, and these are simultaneously determined by ICP-AES. Taking this opportunity, it is needed to reinforce that the personnel is to be concerned about prevention of workers' ill health regarding to provision of MSDS.

Key Words : Metal, Inorganic pigments, Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, ICP-AES, Material safety data sheet, MSDS

I. 서 론

안료(Pigments)란 물 또는 그 밖의 용매에 녹지 않는 입자로 이루어진 물질로 물리·화학적으로 안정하며 주로 색채 물질로 사용된다. 항부식성(anti-corrosion)이나 magnetic pigments 같은 특별한 목적을 위해 사용되기도 한다. 안료는 색, 화학구조, 형태, 용도 등 다양한 기준에 따라 나뉘어지는데, 화학구조에 따라서는 무기안료(inorganic pigments)와 유기안료(organic pigments)로 나눌 수 있으며, 그 기원(origin)에 따라 천연안료(natural pigments)와 합성안료(synthetic pigments)로 나눌 수 있다(이기만, 1995; Volz, 1995). 용도에 따라 도료용, 플라스틱용, 화장품용, 염료용, 제지용, 문구용, 고무용, 건축용, 기타(피혁, 안료수지프린트 등)로 나뉘어진다.

무기안료는 무기물질로 만들어진 안료를 말하며, 유기 안료와 비교하여 대체로 안정하며 색이 변하지 않는 것이 특징이다(이화학사전, 1990). 백색안료는 이산화티탄, 황화아연, 백 연(lead white) 등이 있으며, 흑색안료는 산화철 등이 있다. 색상을 나타내는 안료는 카드뮴, 크롬, 코발트 등의 중금속을 함유하고 있다(Volz, 1995). 이처럼 대부분의 안료분말은 전이금속 산화물의 불용성 입자로 되어 있다(Arai, 1996).

우리 나라의 안료 생산업체는 한국 염료안료 공업 협동조합에 등록된 회원을 기준으로 보면 약 20개 소이며(한국 염료안료공업협동조합, 1995; 매일경제신문사, 1996), 주요 무기안료의 생산량은 1997년

현재 34,000 톤 정도이고 유기안료는 7,400 톤 정도이다(한국 염료안료 공업협동조합, 미발표자료). 안료의 상당부분은 수입에 의존하고 있는 실정으로, 수입량은 22만 톤 정도에 이른다(한국무역협회, 1996).

무기안료 혼합물에는 연(Pb), 코발트(Co), 크롬(Cr), 망간(Mn), 지르코늄(Zr), 철(Fe), 아연(Zn), 니켈(Ni), 구리(Cu) 등의 중금속이 함유되어 있으나, 무기안료를 취급하는 작업이나 공정은 따로 분리가 되어 있지 않고 제조업 중 한 작업공정에 속하게 된다. 그러므로 이들 업종/공정에 종사하는 근로자는 안료의 투입·혼합 작업뿐 아니라 운반·포장 등 안료 취급 작업시 중금속 분진에의 노출을 피할 수 없다. 따라서, 무기 안료 취급작업에 대한 작업환경 측정도 각각의 중금속에 대한 농도를 측정하여 평가하여야 한다.

1996년 중금속에 관한 작업환경측정 결과를 보면, 섬유 의복 및 모피제조업, 가죽·가방·마구류 및 신발제조업, 목재 및 나무제품 제조업(가구제외), 펄프·종이 및 종이제품제조업, 출판·인쇄 및 기록매체 복제업, 화학물 및 화학제품과 고무 및 플라스틱제품 제조업 등에서 10,385개 사업장을 대상으로 아연, 망간, 구리, 연, 크롬, 카드뮴(Cd), 수은(Hg), 니켈 등 중금속이 3,018건이 측정되었고 노출기준이 초과된 건수는 64건(0.02%)이었다(작업환경측정기술협의회, 1996). 그러나, 이 자료로는 단일 중금속의 측정 결과인지 여러 가지 중금속에 대한 동시측정 결과인 지를 알 수 없을 뿐 만 아니라 현재까지 무기안료 분말 취급작업장에서의 혼합 중금속에 대한 동시측정 보고는 없다.

본 연구에서는 유도결합플라즈마 원자분광광도계(ICP-AES, inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry)를 이용하여 우리나라 일부 무기안료 물질시료(bulk samples)중의 일부 중금속 성분을 정량 분석함으로써 중금속이 함유된 물질의 분진이 발생하는 작업장의 작업환경 측정이 고려하여야 할 주요 중금속의 성분과 농도를 제시하여 앞으로의 작업환경 측정 및 평가의 질을 높이는데 자료를 제공하고자 하였으며 무기안료 취급 작업장에서 공기를 포집하여 비산되는 분진중의 중금속 농도를 측정하여 그 측정값을 현행 노출기준과 비교하여 그 폭로정도를 평가하였다. 또한 화학 물질 또는 화학물질을 함유한 제제를 제조·수입·사용·운반 또는 저장하고자 할 때는 미리 물질안전보건자료(MSDS, material safety data sheet)를 작성하여 취급근로자가 쉽게 볼 수 있는 장소에 게시 또는 비치하도록 되어 있는데(노동부, 1994), 실제 작업현장에서 MSDS를 얼마나 비치하고 있는지 비치율과, 그리고 MSDS에 수록되어야 할 1% 이상의 주요 중금속과 본 연구결과를 비교하여 내용 일치율을 비교하였다.

II. 시료수집 및 분석방법

1. 물질시료 수집

1997년 8월부터 1998년 3월까지 서울과 경기도 지역에서 물질시료를 수집하였다. 대상은 페인트 제조업체 3개 사업장, 플라스틱 사출업체 1개 사업장, 안료 수입상 1개소 및 안료 판매상 2개소 등 총 7개 사업장/판매상으로 이곳에서 판매하거나 사용하는 안료를 수집하였다. 총 67개의 시료를 색상에 따라 분류하여 크게 황색, 적색, 청색, 녹색, 연두색, 보라색, 흑색, 흰색, 기타색으로 나누어, 이들 시료에 대해 크롬, 카드뮴, 연, 철, 코발트, 망간, 안티몬(Sb), 티타늄(Ti), 비소(As), 셀레늄(Se) 등 10종의 중금속을 분석하였다.

2. 공기중 시료 채취

서울지역의 안료 제조회사 1개소의 포장투입구(H1)와 회전집진기(H2), 회전용해로(H3), 및 일반용해로(H4)에서 각각 지역시료를 채취하였고 안료 판매상 5개소(N1, T1, F1, Hy1, Hw1)에서 작업장의 분진중 중금속을 측정하기 위해 지역시료를 채취하였다.

37mm closed-face 카세트에 필터(0.8 μ m pore size, cellulose acetate membrane filter, SKC, USA)를 부착하여 개인시료 포집기(personal air sampler, Gilian 513A형, USA)로 안료 분말을 운반·포장하는 작업동안 지상 1.2~1.5m 높이에서 2 l/분의 유속으로 300~400분간 포집하였다.

3. 시료의 전처리 및 ICP-AES 분석

Microwave oven에 의한 시료 전처리시의 회수율이 낮아, 물질시료의 전처리는 습식산화법(wet digestion/acid mineralization)으로 하였다. 즉, 시료 200mg을 테프론 용기에 넣고 왕수 2ml, 불산(HF) 2ml, 과염소산(HClO₄) 1ml를 넣은 후 뚜껑을 닫아 190℃의 hot plate에서 가열시킨 후 1차 반응이 끝나면 용기의 뚜껑을 열고 산을 휘발시켰다. 같은 과정을 3회 반복하여 반응시킨 후 휘발이 끝난 시료는 증류수를 첨가하여 산의 농도를 낮추고 다시 증류수로 최종무게를 50g으로 맞추어 분석에 사용하였다.

필터의 전처리는 테프론 용기에 공기가 포집된 필터를 넣고 황산 3ml, 질산 1ml를 넣어 뚜껑을 닫고 190℃의 hot plate에서 가열한 후 비이커에 옮겼다. hot plate의 온도를 380℃로 높여서 비이커에 증류수를 첨가하며 산을 휘발시켜 농도를 낮춘 후 최종 무게를 40g으로 맞추었다. ICP-AES(JOBIN YVON/JY 138, Ultrac, France)를 이용하여 전처리된 시료중 중금속 성분을 정량분석하였다. 분석조건은 다음과 같다.

ICP-AES의 분석조건

Source : Argon Plasma(6,000 K)
Spectral Range : 160-800 nm
Focal Length : 1,000 mm
Resolution : 0.005 nm in UV
Rf Frequency : 40.68 MHz
Output Power : 2.3 kW

테프론 용기를 이용하여 hot plate에 의한 습식산화 방법의 안정성을 확인하기 위해 테프론 용기에 5종의 중금속 표준물질(Cd, Pb, Co, Sb, Ti, 각각

1,000 ppm 용액)을 넣고 시료와 똑같이 처리하여 중금속의 회수율을 알아 본 결과, Cd이 99.5%, Pb이 101.3%, Co가 105.0%, Sb이 101.5%, 그리고 Ti은 105.0%로 평균 102.6%의 회수율을 나타내었다.

III. 결 과

1. 물질시료별 중금속 농도

7개 사업장/판매상에서 수집된 물질시료는 총 67개로 A사 7개, B사 9개, C사 9개, D사 6개, E사 10개, F사 14개 및 G사 12개이었다. 물질시료를 색상에 따라 분류한 결과 황색은 대상 7개 사업장/판매상 모두에서 수집되었으며, 시료는 17개로 가장 많았다. 적색, 청색, 녹색 및 흰색은 대상 6개 사업장/판매상에서 수집되었고 시료는 각각 13개, 8개, 7개, 및 6개이었다. 흑색과 보라색이 각각 4개 사업장 및 3개 사업장에서 수집되었고, 시료 수는 각각 4개씩이었다. 분홍색 시료가 3개로 2개 사업장에서 수집되었고 기타색(연두색, 오렌지색, 주황색) 시료가 5개로

3개 사업장에서 수집되었다. 색상에 따른 시료의 중금속 농도 측정결과 Table 1~Table 9와 같다.

황색으로 분류된 A사의 1개 시료와 B, C사 시료의 주요 중금속 성분은 크롬이 2.2~18.8%이었으며 연은 0.1~61.3%의 범위로 연과 크롬이 대부분을 차지하였다. A사의 다른 1개 시료와 D, E, F사의 시료는 코발트가 6.3~7.6%, 철이 44.3~74.3%로 두 중금속이 주성분으로 50.6~81.9%를 차지하였다. 기타 시료에서는 크롬이 36.4~200.0 ppm, 철이 142.9~492.0 ppm이었으며 코발트는 13.9~40.0 ppm이었다. 연은 3개의 시료에서는 검출되지 않았다. 망간은 16개 시료에서 검출되었으며 (1.3~2,199.0 ppm), C사의 7개 시료 모두에서는 안티몬이 검출되었고 그 농도는 791.8~9,101.0 ppm으로 비교적 함유량이 적었다. 비소, 카드뮴, 티타늄은 미량 검출되었으며 세레늄은 2개의 시료에서 극미량 검출되었다(Table 1).

적색으로 분류된 13개의 시료는 철과 코발트가 대부분을 차지하고 있었다. A사의 1개 시료와 D, E, F, G사의 경우 코발트가 적게는 3.9%부터 많게는

Table 1. Concentration of metal in yellowish-colored samples by ICP-AES(ppm)

Metal Samples	Sb	As	Cd	Co	Cr	Fe	Mn	Pb	Se	Ti
A5	*	*	130.0	76020	200.0	743400	394.8	**	*	262.0
A6	8684	118.0	**	40.0	151200	492.0	7.00	613200	5.4	28.0
B1					188000	150		141000		90.4
C1	791.8	*	*	*	84510	160.5	61.9	259100	*	*
C2	1386	*	*	*	140600	78.9	5.7	205200		*
C3	9101	*	*	*	146800	103	2.0	224200	*	22.1
C4	923.5	*	*	*	103500	160.5	3.0	955.8	*	11.0
C5	2001	*	6.8	*	21600	74.8	1.3	4377	*	*
C6	4300	*	*	*	142600	123.7	3.1	496900	*	61.2
C7	977.4	*	*	*	99700	185.2	23.3	396200	*	*
D3	*	*	121.4	68040	468.0	667800	319.2	**	*	214.0
E6	1428	163.0	**	13.9	49600	223.3	4.8	31280	*	2.0
E7	*	19.2	106.6	75930	196.3	525800	1573	28.3	*	1206
E10	*	*	**	14.3	36.4	142.9	3.1	7.3	*	5.1
F8	*	*	**	24.5	71.9	245.1	8.1	45.8	*	25.4
F13	*	21.8	92.0	62580	115.0	442800	2199	**	*	554.1
G8	*	*	0.6	30.9	68.8	305.5	7.2	88.0	2.3	10.4

§ Assigned alphabet and number for each sample represents the name of company and different products, respectively

* Denotes concentration of less than 1 ppm

** Denotes concentration of less than 0.1 ppm

8.4%를 차지하고 있었으며, 철은 37.0~80.6%를 차지하였다. 그 외에는 망간이 2개 시료에서 10.0%와 7.1%를 나타내었다. 카드뮴이 10개 시료에서 검출되었으며(0.4~140.6 ppm), 연은 7개 시료에서 0.5~137.2 ppm으로 검출되었다. 안티몬, 비소와 티타늄이 미량 검출되었으며 세레늄은 2개 시료에서만 검출되었다(Table 2).

청색 시료에서는 크롬, 철, 망간 그리고 티타늄이 모든 시료에서 검출되었으며 그 농도범위는 크롬이 25.2~594.0 ppm, 철은 121.0~95,280.0 ppm,

망간 2.4~150.0 ppm, 그리고 티타늄 7.1~2,453.0 ppm이었다. 1개의 시료에서 안티몬이 검출되었으며(5.0 ppm), 연은 5개의 시료에서 2.2~211.6 ppm이었다. 카드뮴이 4개의 시료에서 미량 검출되었으며, 비소와 세레늄이 각각 3개 및 2개의 시료에서 검출되었다(Table 3).

녹색시료는 D사의 경우, 크롬이 42.4%로 가장 많았고 C, E사의 시료는 약 9%의 크롬과 10.8% 및 6.7%의 연이 함유되어 두 중금속이 약 20%정도를 차지하였다. 크롬, 철과 연은 모든 시료에서 검

Table 2. Concentration of metal in reddish-colored samples by ICP-AES(ppm)

Metal Samples	Sb	As	Cd	Co	Cr	Fe	Mn	Pb	Se	Ti
A4	*	*	0.8	48.6	62.0	444.0	99960	11.2	29.8	52.0
A8	10.0	*	140.6	84420	962.0	806400	1877	**	*	240.0
B2						29.7				
B6	43.9	*	**	20.6	21.4	216.0	7.6	0.5	*	4.8
B8	*	*	1.2	60.0	84.4	566.0	12.8	30.4	*	44.0
D4	17.4	*	138.0	76440	982.0	735000	651.0	**	*	118.0
E3	*	6.8	112.2	81350	403.1	539100	2574	**	*	327.8
E4	*	2.0	**	10.3	17.4	103.8	8.8	6.4	*	7.3
F1	28.7	19.7	107.6	72380	733.3	497900	619.4	**	*	111.2
G5	*	*	1.6	492.0	107.0	4980	41.0	11.8	*	78.0
G7	*	350.0	71.6	38600	83.6	369800	70560	137.2	*	1062
G9	*	*	98.0	51240	147.4	499800	1231	**	*	720.0
G10	*	*	0.4	65.2	55.4	676.0	8.0	6.6	3.2	34.0

§ Assigned alphabet and number for each sample represents the name of company and different products, respectively

* Denotes concentration of less than 1 ppm

** Denotes concentration of less than 0.1 ppm

Table 3. Concentration of metal in blue-colored samples by ICP-AES(ppm)

Metal Samples	Sb	As	Cd	Co	Cr	Fe	Mn	Pb	Se	Ti
A3	*	*	0.3	21.3	42.6	212.8	3.1	3.3	2.4	20.8
C9	5.0	*	12.5	*	189.2	95280	150	211.6	*	1351
D6	*	*	**	162.6	594.0	484.0	18.6	**	*	1630
E9	*	75.9	**	621.8	72.1	6197	23.7	**	*	2453
F6	*	1.7	**	12.2	25.2	121	2.4	9.5	*	7.1
F9	*	138.8	**	471.9	57.5	4695	26.8	**	*	2052
G3	*	*	0.2	51.8	67.2	508.0	13.8	2.2	*	50.0
G6	*	*	0.6	28.6	50.6	290.4	6.3	2.6	2.0	11.2

§ Assigned alphabet and number for each sample represents the name of company and different products, respectively

* Denotes concentration of less than 1 ppm

** Denotes concentration of less than 0.1 ppm

출되었으며 철은 많게는 0.1%, 적게는 230.4 ppm, 연의 경우는 많게는 10.8%, 적게는 4.2 ppm 함유되어 있었다. 6개의 시료에서 티타늄이 검출되었고(5.6~46.0 ppm), 비소, 카드뮴, 세레늄이 미량 검출되었다. 3개의 시료에서 검출된 안티몬은 0.5%~900 ppm정도이었다(Table 4).

흰색시료는 35.5~64.8%가 티타늄이며 코발트, 크롬, 철, 망간이 각각 27.2~46.2 ppm, 60.0~4040.0 ppm, 142.5~352.0 ppm, 그리고 3.2~10.8 ppm으로 모든 시료에서 검출되었다. 카드뮴은 전혀 검출되지 않았고, 연과 비소가 각각 2개와 1개 시료(1.9%)에서 검출되었고, 안티몬과 세레늄이 미량 검출되었다(Table 5).

흑색으로 분류된 시료에서 측정된 중금속은 2개의 시료에서 철이 약 77%를 차지하였고 코발트가 8% 정도이었다. 크롬, 망간, 티타늄이 모든 시료에서

검출되었고, 안티몬, 비소, 카드뮴, 연 그리고 세레늄은 미량이었다(Table 6).

보라색의 경우는 4개 시료 모두에서 철이 검출되었으며 농도는 142.3~604.0 ppm이었다. 코발트, 크롬, 망간, 연, 티타늄이 3개 시료에서 측정되었으며 그 농도는 코발트가 14.1~60.8 ppm, 크롬이 20.9~88.0 ppm, 망간이 2.9~15.4 ppm, 그리고 연이 3.8~22.2 ppm이었다. 티타늄은 8.1~88.0 ppm이었다(Table 7).

분홍색 시료중에는 안티몬, 비소, 카드뮴, 세레늄은 검출되지 않았으며, 코발트(11.1~37.9 ppm), 크롬(25.9~36.8 ppm), 철(115.8~387.0 ppm), 망간(2.6~4.3 ppm), 그리고 티타늄(15.2~107.5 ppm)이 3개 시료 모두에서 검출되었고, 2개의 시료에서 연(12.4 ppm과 19.5 ppm)이 검출되었다(Table 8).

Table 4. Concentration of metal in greenish-colored samples by ICP-AES(ppm)

Metal Samples	Sb	As	Cd	Co	Cr	Fe	Mn	Pb	Se	Ti
A7	*	*	0.4	104.8	151.0	1028	8.4	86.8	*	46.0
B3					14.4	480		15.6		420
C8	905.2	*	*	*	90050	286	2.6	108000	*	5.6
D1	4944	404.0	**	28.2	424200	498.0	22.8	24.2	*	**
E1	897.8	99.6	**	18.4	90760	230.4	3.9	66540	*	12.2
E2	*	*	**	83.2	41.7	836.4	8.4	18.9	*	48.2
G11	*	*	**	65.4	5.0	634.0	9.2	4.2	10.6	36.0

§ Assigned alphabet and number for each sample represents the name of company and different products, respectively

* Denotes concentration of less than 1 ppm

** Denotes concentration of less than 0.1 ppm

Table 5. Concentration of metal in white-colored samples by ICP-AES(ppm)

Metal Samples	Sb	As	Cd	Co	Cr	Fe	Mn	Pb	Se	Ti
A2	300.4	*	**	46.2	66.0	352.0	8.4	12.8	4.0	535400
B10	260.4	*	**	40.6	66.0	350.0	10.8	**	21.8	386300
D5	*	*	**	40.8	76.0	296.0	5.2	**	*	559300
F3	*	27.74	**	27.2	60.7	142.5	3.2	**	*	647700
G1	278.4	*	**	33.6	4040	248.0	8.2	19152	*	536400
G4	178.4	*	**	29.6	66.0	216.0	5.2	**	66.4	355200

§ Assigned alphabet and number for each sample represents the name of company and different products, respectively

* Denotes concentration of less than 1 ppm

** Denotes concentration of less than 0.1 ppm

Table 6. Concentration of metal in black-colored samples by ICP-AES(ppm)

Metal Samples	Sb	As	Cd	Co	Cr	Fe	Mn	Pb	Se	Ti
B9	18.2	86.4	130.2	78120	774.0	768600	4662	**	*	342.0
D2	*	*	130.0	78120	854.0	764400	27720	**	*	3954
F10	546.8	57.9	**	32.5	58370	349.7	4.4	4.4	*	6.7
G12	*	*	1.0	35.4	54.6	326.0	7.8	8.0	8.0	60.0

§ Assigned alphabet and number for each sample represents the name of company and different products, respectively

* Denotes concentration of less than 1 ppm

** Denotes concentration of less than 0.1 ppm

Table 7. Concentration of metal in purple-colored samples by ICP-AES(ppm)

Metal Samples	Sb	As	Cd	Co	Cr	Fe	Mn	Pb	Se	Ti
B4						408				
F7	*	*	**	30.9	39.2	309.2	3.7	22.2	*	17.8
F14	*	*	**	14.1	20.9	142.3	2.9	3.8	*	8.1
G2	*	*	1.0	60.8	88.0	604.0	15.4	16.4	*	88.0

§ Assigned alphabet and number for each sample represents the name of company and different products, respectively

* Denotes concentration of less than 1 ppm

** Denotes concentration of less than 0.1 ppm

Table 8. Concentration of metal in pink-colored samples by ICP-AES(ppm)

Metal Samples	Sb	As	Cd	Co	Cr	Fe	Mn	Pb	Se	Ti
E5	*	*	**	37.9	32.9	387.0	4.3	12.4	*	15.2
F2	*	*	**	18	36.8	178.2	3.5	19.5	*	107.5
F11	*	*	**	11.2	25.9	115.8	2.6	**	*	19.1

§ Assigned alphabet and number for each sample represents the name of company and different products, respectively

* Denotes concentration of less than 1 ppm

** Denotes concentration of less than 0.1 ppm

Table 9. Concentration of metal in other-colored samples by ICP-AES(ppm)

Metal Samples	Sb	As	Cd	Co	Cr	Fe	Mn	Pb	Se	Ti
B7	2064	115.8	**	46.2	13150	567.0	8.4	592200	*	202.0
E8	*	*	**	23.6	42.3	241.4	5.3	14.3	*	34.2
F4	*	*	**	18.3	36.3	190.2	3.8	9.3	*	46.8
F5	*	*	**	20.7	38.9	206.4	7.5	17.5	*	17.7
F12	*	2.0	**	11.5	21.2	115.0	2.8	2.0	*	6.2

§ Assigned alphabet and number for each sample represents the name of company and different products, respectively

* Denotes concentration of less than 1 ppm

** Denotes concentration of less than 0.1 ppm

Table 10. Metal concentrations of the air of workplaces by area sampling(mg/m³)

Metal Samples	Sb	As	Cd	Co	Cr	Fe	Mn	Pb	Se	Ti
H1	**	**	**	**	**	0.25	0.05	0.14	**	**
H2	**	**	**	**	**	0.55	0.14	0.15	**	**
H3	**	**	**	**	**	0.64	0.38	0.09	**	**
H4	**	**	**	**	**	0.32	0.07	**	**	**
N1	**	**	**	**	**	0.56	0.02	**	**	0.01
T1	**	**	**	**	**	0.20	0.01	**	**	0.10
F1	**	**	**	**	**	0.19	0.01	**	**	**
Hy1	**	**	**	**	**	**	0.01	**	**	**
Hw1	**	**	**	**	**	0.21	0.001	**	**	**

§ Alphabet and number mean the name of company and different products, respectively

** Means less than 0.01 ppm before calculating air concentration(mg/m³)

기타색으로 분류된 시료는 2개의 연두색 시료와 2개의 주황색, 1개의 오렌지 색으로 카드뮴과 세레늄은 검출되지 않았으며, 코발트, 크롬, 철, 망간, 연, 그리고 티타늄이 5개 시료 모두에서 검출되었다. 그 농도범위는 코발트가 11.5~46.2 ppm, 크롬이 21.2~13,150 ppm, 철이 115.0~567.0 ppm, 망간이 2.8~8.4 ppm, 연이 2.0~17.5 ppm, 그리고 티타늄이 6.2~202.0 ppm이었다. B사의 경우는 연이 59% 함유되어 있었다(Table 9).

2. 공기시료중 중금속 농도

Table 10은 1개의 안료제조회사와 5개의 판매작업장에서 공기를 포집하여 중금속을 측정 한 결과로서, 안티몬, 비소, 카드뮴, 코발트, 크롬, 세레늄은 9개 시료 모두에서 검출되지 않았으며, 망간이 9개 시료 모두에서 검출되었고 그 농도범위는 0.001~0.38 mg/m³로 노동부의 노출기준(분진 및 화합물, 5 mg/m³)을 넘지 않았다. 철은 8개 시료에서 검출되었고 0.19~0.64 mg/m³로 역시 노출기준(가용성 철염, 1 mg/m³)을 넘지 않았다. 연은 3개의 시료에서 검출되었는데 0.09~0.15 mg/m³로 모두 노출기준(무기분진 및 흙, 0.05 mg/m³)을 초과하였다. 티타늄이 2개 시료에서 검출되었으나 노출기준(이산화티타늄, 10 mg/m³)을 넘지 않았다.

3. MSDS 비치율 및 내용 일치율

수집된 MSDS는 모두 15개로 C사와 D사가 각각 수집된 9개 및 6개 물질시료에 대한 MSDS를 갖추

Table 11. Agreement rate between the number of metals listed in the MSDS and those detected by ICP-AES

Samples	Metals listed in MSDS	Metals* in samples	Agreement rate**
C 1	Lead, chrome	Lead, chrome	100%
C 2	Lead, chrome	Lead, chrome	100%
C 3	Lead, chrome	Lead, chrome	100%
C 4	Zinc, chrome	Chrome	200% [§]
C 5	Zinc, chrome	Chrome	200% [§]
C 6	Lead, chrome	Lead, chrome	100%
C 7	Lead, chrome	Lead, chrome	100%
C 8	Lead, chrome	Lead, chrome	100%
C 9	Iron	Iron	100%
D 1	Chrome	Chrome	100%
D 2	Iron	Iron, Manganese	50%
D 3	Iron	Iron, cobalt	50%
D 4	Iron	Chrome	•
D 5	Titanium	Titanium	100%
D 6	Cobalt, Aluminium		•

* Metals over 1%(w/w) are listed

** Agreement rate(%) =

Number of metals listed in the MSDS

Number of metals over 1% quantified by ICP-AES × 100

§ Zinc was not analyzed by ICP-AES in this study

고 있어 비치율은 100%이었으나, 나머지 대상 사업장인 A, B, E, F, 및 G사에서는 MSDS를 비치하지 않고 있어 전체 평균 비치율은 22.4%에 불과하였다.

내용면에서 보면 무게비로 1%이상을 함유한 중금속은 C사의 경우 4, 5번 시료는 아연과 크롬이 MSDS에는 나와 있으나 본 연구에서는 아연이 측정되지 않았다. D사의 경우는 2, 3번 시료의 MSDS에는 철 만이 나와 있으나 본 실험의 결과 각각 망간과 코발트가 측정되어 다른 결과를 나타내었다. MSDS에는 철화합물에 관한 것이 있는 4번 시료의 경우 본 연구에서는 크롬이 측정되어 다른 결과를 보였으며, 6번 시료는 본 실험에서는 알루미늄이 측정되지 않았다(Table 11).

IV. 고 찰

유해 중금속에 대한 연구는 주로 단일 금속 폭로에 대한 연구로 연과 수은, 크롬에 대해 많이 이루어져 왔다(Bencko들, 1990; Fukaya들, 1993; 방신희들, 1994; 최호춘, 1995; 이은정 들, 1996; Nelson과 Kaufman, 1998). 우리 나라에서 용접 작업장의 공기중 흙이나 금속제품 제조시 공기중 금속농도 등 복합 중금속 폭로에 대해 각각의 성분과 농도를 측정하기 시작한 것은 비교적 최근의 일이다(이권섭과 백남원, 1994; 변상훈 들, 1995; 강용선들, 1996; 광영순과 백남원, 1997). 그러나, 도료용, 인쇄용, 폴리비닐용, 문구용, 화장품용 등으로 사용되는 무기안료 제조업체에서 사용하는 중금속 혼합물질 분진에 관한 연구는 없다.

현재 노동부에서는 36종의 중금속에 관한 노출기준을 정하고 있으나(노동부, 1998), 작업형태와 사용물질의 양 등으로 미루어 작업장에서의 측정전수를 보면 연이 가장 많아 855건이며, 크롬이 712건으로 그 다음을 차지하고 있다(작업환경측정기술협의회, 1996). 그러나 이 자료로는 혼합 중금속 폭로로서 2가지 이상에 대해 측정되었는 지를 확인할 수는 없다.

무기안료중 백색안료는 무색투명한 고굴절을 광물 분말로 이산화 티탄(titanium dioxide), 백 아연(zinc white), 황화 아연(zinc sulfide), lithopone (ZnS+BaSO₄), 백 연(white lead)등이 있으며, 흑색안료의 광학적 효과는 비선택적 빛의 흡수에 기초를 둔 carbon black과 산화철(black iron oxide)이 있다. 색상을 나타내는 안료는 종종 선택적 산란을 동반한 빛의 선택적 흡수에 따라 작용하며

산화철, 카드뮴, 크롬, 코발트 등이 첨가된다. 방청 안료는 금속성 입자 또는 고굴절율의 입자로 주로 연이나 비스무스(Bi), 티타늄 등이 함유되며, 형광이나 인광을 내는 luminescent 안료는 아연이 함유된 것이 있다(Volz, 1995). 이와 같이 무기안료의 주요 화학적 조성은 연, 아연, 바륨, 티타늄, 코발트, 마그네슘, 주석, 알루미늄, 철, 크롬, 카드뮴, 세레늄, 망간, 몰리브덴, 니켈, 안티몬, 비소 등의 산화물(oxides), 황화물(sulfides), 산화 수산화물(oxide hydroxides), 규산염(silicates), 황산염(sulfates), 탄산염(carbonates)의 형태로 존재하며 예외적으로 아황산염(sulphite)이나 시안화합물(cyanide) 형태로 존재하기도 한다. 같은 계통의 색을 내기 위한 2가지 화학물질의 조성비에 따라 색이 달라진다. 즉 망간 22.5%와 철 0%인 순도 48.5%의 안료혼합물은 붉은 보라색을 나타내며, 반면 망간 3.1%와 철 13.7%인 순도 23%의 혼합물은 보라색을 띤 붉은 청색을 나타낸다(Arai, 1996).

본 연구에서는 무기안료 물질시료와 작업장 공기 중에서 안료중 함유될 수 있는 안티몬, 비소, 카드뮴, 코발트, 크롬, 철, 망간, 연, 세레늄 및 티타늄 등 10종의 중금속 농도를 ICP-AES를 이용하여 분석하고 MSDS의 비치율을 조사하였다.

수집된 물질시료는 황색으로 분류된 시료가 가장 많았으며(25%, 17개). 그 다음은 적색(19%, 13개), 청색(12%, 8개), 녹색(10%, 7개), 흰색(9%, 6개) 순이었다. 흑색과 보라색이 각각 4개씩(6%)이었으며 분홍색 3개(4%), 기타색이 5개이었다.

황색은 17개 모든 시료에서 크롬(2.2~18.8%)과 연(0.1~61.3%, 14개 시료)이 측정되어 이는 크롬, 연 계통이 황색을 나타내는 주성분인 것과 철과 코발트가 각각 44.3~74.3% 및 6.3~7.6%로 철이 주성분인 안료의 성분과 일치한다(이기만, 1995; Volz, 1995). 적색의 경우는 철이 37~81%로 적색 안료가 산화철 등이 주성분인 것과 일치하였으나(Volz, 1995), 카드뮴은 10개 시료에서 0.4~140.6 ppm정도로 측정되어 카드뮴 레드와 같이 카드뮴이 주성분인 것(이기만, 1995)과는 다른 결과를 나타내었다. 황화수은이나 몰리브덴 염과 같이 적색을 나타내는 중금속 화합물이 있으나, 본 연구에서는 수은과 몰리브덴이 측정되지 않았고, 카드뮴이 주원료로 된 시료는 포함되지 않은 것으로 보인다.

청색안료는 코발트와 망간이 주성분인 것이 있지만(이기만, 1995; Volz, 1995), 본 연구에서 수집된 시료는 7개에서 코발트가 측정되었으나 그 함량은 높지 않았다(21.3~621.8 ppm). 망간은 8개 시료 모두 측정되었으나 역시 그 농도가 높지 않았고(2.4~150.0 ppm) 철이 9.5% 함유된 시료가 있었다. 녹색안료는 크롬이 42.4% 함유되어 있는 시료가 있었으며 연이 6.7%와 10.8% 함유된 시료는 크롬이 각각 9.0%씩 함유되어 있었다. 녹색안료는 크롬그린, 산화크롬 등이 주성분인 안료가 있어(이기만, 1995) 본 연구에서 수집된 시료는 이에 해당하는 것으로 보인다. 흰색안료는 이산화티탄과 아연화(산화아연)가 주성분이나(이기만, 1995; Volz, 1995) 본 연구에서는 아연이 측정되지 않았다. 본 연구에서 수집된 시료는 35.5~64.8%의 티타늄이 측정되어 주성분이 티타늄화합물임을 확인할 수 있었다. 흑색안료는 2개의 시료에서 철이 76.6% 및 76.4%로 측정되어 철흑, 흑연이 주성분인 것과 일치한다. 그 외에 Table 7~Table 9에서 보는 바와 같이 보라색, 분홍색, 연두색, 주황색, 및 오렌지색의 주성분은 물리브덴, 망간, 크롬, 철 등이 주성분으로 되어 있으나(Volz, 1995; 이기만, 1995) 본 연구에서는 코발트, 철, 망간, 연, 티탄이 보라색과 분홍색에서 미량 검출되었으며 기타색으로 분류된 연두색, 주황색, 오렌지색 시료에서 안티몬과 비소가 미량검출되었다.

1개 안료 제조회사와 5개 안료 판매상에서 지역시료로 채취한 공기중에서 측정된 중금속은 철과 망간이 9개 시료중 각각 8개와 9개에서 측정되었으며 그 농도는 철이 0.19~0.64 mg/m³로 노출기준(1 mg/m³)을 넘지 않았으며, 망간도 0.001~0.38 mg/m³로 노출기준(5 mg/m³)을 초과하지 않았다. 그러나, 연은 측정된 3개 시료 모두가 0.09~0.15 mg/m³로 노출기준 0.05 mg/m³를 초과하였다. 2개의 시료에서 티탄이 측정되었으며 나머지 중금속은 측정되지 않았다. 공기중 중금속 측정 결과는 무기안료 분말을 취급하는 작업장에서 분진을 포집함으로써 이루어진 것으로 실제 사용하는 안료가 여러 가지 혼합되어 있는 상태로서 특정 안료만이 포집되었다고 보기 어렵다. 이와 같이 작업장 공기중 혼합 중금속 분말의 측정시는 존재가능한 중금속을 가능한 한 모두 포함시켜 측정하는 것이 바람직하다 할 것이다.

이러한 중금속 염의 형태로 존재하는 안료가 주요 재료인 크레용과 수성물감에서 안티몬, 비소, 바륨(Ba), 카드뮴, 크롬, 수은, 연, 세레늄의 migration을 조사한 Rastori와 Pritzl(1996)의 연구에 의하면 적색, 청색, 녹색, 황색 및 흰색 크레용/수성물감 시료중 35~81%에서 비소/바륨/수은/연이 측정되었으며, 같은 색의 시료중 0~37%에서 안티몬/카드뮴/크롬/세레늄이 측정되었다. 흰색 시료중에는 카드뮴, 크롬, 세레늄이 전혀 측정되지 않았다고 하였다. 본 연구에서는 흰색안료 시료중 카드뮴은 6개 시료 모두에서 측정되지 않았으나 크롬은 6개 시료 모두에서 측정되어 그 농도가 60.7~4,040 ppm, 세레늄은 3개 시료에서 66.4 ppm까지 측정되었다. 이와 같이 중금속염을 함유한 재료물질로 만들어진 장난감 등을 가지고 놀 때, 특히 장난감을 빨거나 핥는, 어린이들의 중금속 폭로는 문제가 될 수 있다. 유럽시장의 경우 장난감은 EEC Directive의 장난감에 대한 안전조건을 만족해야 한다(Council Directive, 1988). 그러나, 현재까지 우리 나라에서는 중금속을 함유한 원료물질로 만들어진 장난감, 크레용 등에 대한 중금속 측정은 이루어진 일이 없어 앞으로는 완제품중의 중금속의 migration에 대한 연구가 수행되어야 할 것이다.

현행 산업안전보건법에 의하면 화학물질 또는 화학물질을 함유한 제제를 제조·수입·사용·운반 또는 저장하고자 할 때는 미리 MSDS를 작성하여 취급근로자가 쉽게 볼 수 있는 장소에 게시 또는 비치하도록 되어 있어(노동부, 1994), 실제 작업현장에서 MSDS를 얼마나 비치하고 있는 지를 확인하고 MSDS의 내용과 측정된 중금속 결과와의 일치율을 비교해 보았다. 그 결과, 7개 대상 사업장/판매상중 2 곳에서 수집된 물질시료에 대한 MSDS를 갖추고 있었으나(비치율 100%), 나머지 5개 사업장은 전혀 갖추고 있지 않았으며 평균 비치율은 22.4%이었다. 이처럼 비치율이 낮은 것은 화학물질에 대한 MSDS를 갖추어야 하는 사업장들의 사업주와 근로자 건강관리/작업환경 측정을 담당하고 있는 실무자들의 인식부족이 그 원인으로 추정된다. 따라서 유해화학물질에 대한 근로자 건강보호의 중요성을 다시 한번 일깨워 줄 수 있는 계기가 마련되어야 할 것이다. 또한 혼합물인 경우 혼합물에 건강장해물질이 전체의 1%(무게비) 이상을 차지하고 있는 경우

당해 혼합물은 건강장해 물질과 동일한 건강장해를 나타내는 것으로 보는 물질안전보건자료의 작성·비치등에 관한 기준(노동부, 1997)을 근거로 그 내용 일치율(MSDS의 중금속 개수/본 실험에서 측정된 중금속 개수 $\times 100\%$)을 본 결과, C사의 경우는 본 연구에서는 아연이 측정되지 않아 200%를 나타내는 시료가 있었으나 대체로 일치하는 것으로 나타났다. D사의 경우는 6개 시료중 2개의 시료에서 MSDS에 있는 철 이외에 본 연구결과, 망간과 코발트가 측정되었으며 한 개의 시료는 MSDS는 철로 되어 있으나 본 실험에서는 크롬으로 측정되어 전혀 다른 결과를 나타내었다. 따라서 산업장에서 MSDS를 갖추는 것 뿐만 아니라 각 유해화학물질에 대한 정확한 자료를 근로자들이 보고 알 수 있도록 내용면에서도 충실한 MSDS를 비치하는 것이 중요하다 하겠다.

중금속 폭로로 인한 근로자의 건강장해를 예방하기 위해 작업환경측정 뿐 아니라 생물학적 폭로지표로 사용할 수 있는 요중 및 혈액중 중금속 농도를 정확하게 측정하는 것은 무엇보다 중요하다. 산업 및 환경분야에서 원자흡광광도법(atomic absorption spectrometry, AAS)이 지금까지 독보적으로 사용되어 오고 있으나 많은 경우, AAS 기법의 검출한계는 환경중 발생하는 금속의 생체시료중 농도를 측정하기에는 민감하지 못하다. ICP-AES나 유도결합플라즈마-질량분석계(inductively coupled plasma - mass spectrometry, ICP-MS)는 다원소(multi-element)의 동시측정이 가능한 방법으로(Paudyn들, 1989; Templeton들, 1989; Kumar들, 1995) 직업적으로 폭로되지 않은 사람에서 발견되는 정도의 낮은 농도의 중금속 측정가능성을 제시해 준다. Schramel들(1997)은 직업적으로 폭로되지 않은 사람의 소변중 중금속을 ICP-MS로 측정하여 검출한계 5-50 ng/l를 보고한 바 있다. 따라서 무기안료중 중금속 측정과 같은 다원소를 동시에 측정해야 할 때는 ICP-AES 또는 ICP-MS는 매우 유용한 방법이 될 것이며, 앞으로는 이들 중금속에 폭로되는 근로자들의 생체시료에서 존재 가능한 중금속을 측정하여 생물학적 모니터링을 함으로써 근로자의 작업장 환경중의 과다한 중금속 폭로를 방지할 수 있을 것이다.

V. 맺 음 말

1997년 8월부터 1998년 3월까지 서울과 경기도 지역의 페인트 제조업체 3개 사업장, 플라스틱 사출업체 1개 사업장, 안료 수입상 1개소 및 안료 판매상 2개소 등 총 7개 사업장/판매상에서 판매하거나 사용하는 안료의 물질시료를 총 67개 수집하여 시료를 색상에 따라 분류하여 크게 황색(17개), 적색(13개), 청색(8개), 녹색(7개), 흰색(6개), 보라색(4개), 흑색(4개), 분홍색(3개) 기타색(5개)으로 나누어, 이들 시료에 대해 크롬(Cr), 카드뮴(Cd), 연(Pb), 철(Fe), 코발트(Co), 망간(Mn), 안티몬(Sb), 티타늄(Ti), 비소(As), 셀레늄(Se) 등 10종의 중금속을 ICP-AES를 이용하여 분석하였다. 시료의 전처리하는 습식산화법으로 하였으며 시료와 똑같이 처리한 표준 중금속 용액의 회수율은 Cd이 99.5%, Pb이 101.3%, Co가 105.0%, Sb이 101.5%, 그리고 Ti은 105.0%로 평균 102.6%이었다.

서울지역의 안료 제조회사 1개소와 안료 판매상 5개소에서 작업장의 분진중 중금속을 측정하기 위해 공기시료를 채취하여 분진중의 중금속 농도를 측정하고 그 측정값을 현행 노출기준과 비교하였다. 물질시료를 수집할 때 MSDS를 수거하여 작업현장에서의 MSDS 비치율과 MSDS내용중 중금속과 본 연구결과의 중금속일치율을 알아보았다. 결과는 다음과 같다.

1. 황색시료는 17개 모두에서 크롬(2.2~18.8%)과 연(0.1~61.3%, 14개 시료)이 가장 함유율이 높았다. 적색의 경우는 철이 37.0~80.6%로 주성분이었으며, 카드뮴은 10개 시료에서 0.4~140.6 ppm으로 측정되어 본 연구에서 수집된 시료에서는 카드뮴이 주원료인 것은 포함되지 않았다. 청색안료는 7개에서 코발트가 측정되었으나 그 함량은 높지 않았으며(21.3~621.8 ppm), 망간도 8개 시료 모두 측정되었으나 역시 그 농도가 높지 않았고(2.4~150.0 ppm) 철이 9.5% 함유된 시료가 있었다. 녹색안료는 크롬이 42.4% 함유되어 있는 시료가 있었으며, 연이 6.6%와 10.8% 함유된 시료는 크롬이 각각 9.0%씩 함유되어 있었다. 흰색안료는 6개 시

료 모두에서 35.5~64.8%의 티탄이 측정되어 주성분이 티탄화합물임을 확인할 수 있었다. 흑색안료는 2개의 시료에서 철이 76.9% 및 76.4%로 측정되었다. 그 외에 코발트, 철, 망간, 연, 티탄이 보라색과 분홍색에서 미량 검출되었으며 기타색으로 분류된 연두색, 주황색, 오렌지색 시료에서 안티몬과 비소가 미량 검출되었다.

2. 지역시료로 채취한 공기중에서 측정된 중금속은 철과 망간이 9개 시료중 각각 8개와 9개에서 측정되었으며 그 농도는 철이 0.19~0.64 mg/m³로 노출기준(1 mg/m³)을 넘지 않았고, 망간도 0.001~0.38 mg/m³로 노출기준(5 mg/m³)을 초과하지 않았다. 그러나, 연은 측정된 3개 시료 모두가 0.09~0.15 mg/m³로 노출기준 0.05 mg/m³를 초과하였다. 2개의 시료에서 티탄이 측정되었다.

3. MSDS 비치율을 확인한 결과, 2 곳에서만 수집된 물질시료에 대한 MSDS를 갖추고 있었으며(비치율 100%), 나머지 5개 사업장은 전혀 갖추고 있지 않아 평균 비치율은 22.4%이었다. MSDS 내용 중 중금속과 시료에서 측정된 중금속과의 내용 일치율은 C사의 경우는 대체로 일치했으나, D사의 경우는 1개의 시료에서 전혀 다른 중금속이 측정되었다.

이상의 결과로 무기안료 물질시료중 중금속 측정과 공기중 비산하는 분진측정을 통한 작업환경측정 및 평가시 반드시 고려하여야 할 유해 중금속 성분은 코발트(Co), 크롬(Cr), 철(Fe), 망간(Mn), 연(Pb), 안티몬(Sb) 등이며 이들은 ICP-AES를 이용함으로써 동시 측정이 가능하다. 또한 유해화학물질에 대한 MSDS의 비치의 중요성을 일깨우기 위한 새로운 전기가 마련되어야 할 것이다.

REFERENCES

- 강용선, 김세동, 구태형, 윤형렬, 문덕환, 한용수 : 금속제품 제조 산업장내 공기중 금속농도에 관한 연구. 한국산업위생학회지 1996;6(2):249-264.
- 곽영순, 백남원 : 모조선소의 밀폐된 작업장에서의 공기중 용접흄 및 중금속 농도에 관한 조사 연구. 한국산업위생학회지 1997;7(1):113-131.
- 노동부 : 산업위생업무편람. 노동부. 1994.
- 노동부 : 고시 제97-27호 물질안전보건자료의 작성·비치등에 관한 기준. 노동부. 1997.
- 노동부 : 고시 제97-65호 화학물질 및 물리적인자의 노출기준. 노동부. 1998.
- 매일경제신문사 : 회사연감 1996.
- 방신호, 김광중, 박종태 : 모 수은폭로 사업장의 작업환경 개선에 의한 근로자의 요중 수은 및 공기중 수은 농도의 추적조사 연구. 한국산업위생학회지 1994;4(2):198-207.
- 변상훈, 박승현, 김창일, 박인정, 양정선, 오세민, 문영한 : 일부 업종의 용접흄 분석 및 폭로 농도에 관한 연구. 한국산업위생학회지 1995;5(2):172-183.
- 한국 염료안료공업협동조합 : 염료·안료. 통권 16호 1995. 4.
- 이권섭, 백남원 : 용접작업 형태별 공기중 용접흄 농도와 금속성분에 관한 조사연구. 한국산업위생학회지 1994;4(1):71-80.
- 이기만 : 안료입문. 한국플라스틱기술정보. 1995.
- 이은정, 노재훈, 원종욱, 전미령, 조명화, 김치년 : 전처리 방법에 따른 불용성 6가 크롬 분석에 관한 연구. 한국산업위생학회지 1996;6(2):292-300.
- 이화학사전 : 제 2판, 대광서림, 1990.
- 작업환경측정기술협의회 : 작업환경측정 종합연보 1996.
- 최호준 : 정산인과 도금업 근로자의 요 및 혈청중 크롬 및 니켈농도. 한국산업위생학회지 1995;5(1):1-7.
- 한국무역협회 : 무역통계. 1996.
- Arai Y : Chemistry of Powder Production. Chapman & Hall, London, 1996; pp. 15-23.
- Bencko V, Wagner V, Wagnerova M, Ondrejcek V : Immunological profiles in workers occupationally exposed to inorganic mercury. J Hyg Epidemiol Microbiol Immunol 1990; 34(1): 9-15.
- Council Directive 88/378/EEC : On the approximation of the laws of Member States concerning safety of toys. Official Journal of European Communities, No. L187. 1988; pp 1-6.
- Fukaya Y, Matsumoto T, Gotoh M, Ohno Y, Okutani H : Lead exposure of workers in the ceramics industry and relevant factors. Nippon Eiseigaku Zasshi 1993;48(5):980-991.
- Kumar UT, Vela NP, Caruso JA : Multi-element detection of organometals by supercritical fluid chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometric detection. J Chromatogr Sci 1995;33:606-610.
- Nelson NA, Kaufman JD : Employees exposed to lead in Washington state construction workplaces: a starting point for hazard surveillance. Am Ind Hyg Assoc J 1998;59(4):269-277.
- Paudyn A, Templeton DM, Baines AD : Use of inductively coupled plasma-mass spectrometry(ICP-MS) for assessing trace element contamination in blood sampling devices. Sci Total Environ 1989;89:343-352.

Rastori SC, Pritzl G : Migration of some toxic metals from crayons and water colors. *Bull Environ Contam Toxicol* 1996;56:527-533.

Schramel P, Wendler I, Angerer J : The determination of metals(antimony, bismuth, lead, cadmium, mercury, palladium, platinum, tellurium, thallium, tin and tungsten) in urine samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Int Arch Occup Environ Health*

1997;69:219-223.

Templeton DM, Paudyn A, Baines AD : Multielement analysis of biological samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry I. Preliminary considerations and analysis of rat liver and serum. *Biological Trace Element Research* 1989;22:17-33.

Volz HG : Industrial Coloring Testing. Verlagsgesellschaft mbh, Weinheim 1995;pp. 3-13.