

용해도에 따라 노출기준이 다른 금속화합물의 정량방법 고찰

박승현* · 노지원 · 장미연

한국산업안전보건공단 산업안전보건연구원

Review of the Determination Methods for Metal Compounds with Different Occupational Exposure Limits Depending on Solubility

Seung-Hyun Park* · Jiwon Ro · Miyeon Jang

*Occupational Safety and Health Research Institute(OSHRI),
Korea Occupational Safety and Health Agency(KOSHA)*

ABSTRACT

Objective: The purpose of this study was to propose a sequential procedure for the simultaneous analysis of soluble and insoluble metal compounds.

Methods: Methods for sampling and analyzing metal compounds such as ISO standards, NIOSH methods, HSE methods, and OSHA methods were reviewed.

Results: Some metals have different OELs depending on the solubility of the compound. Therefore, we should take into account these characteristics and perform an exposure assessment. Soluble metal compounds are first extracted from the filter, and then the filter is digested by acids to analyze residual insoluble components. The extraction of soluble compounds can be completed by agitation for about 60 minutes with a leach solution (water) in a water bath at 37°C. For the analysis of insoluble compounds, the sample filter and the filtration filter remaining after the extraction of the soluble compounds are analyzed. This allows simultaneous determination of soluble and insoluble metal compounds. For hexavalent chromium compounds, soluble hexavalent chromium can first be extracted from the filter by using sulfate buffer. The insoluble hexavalent chromium remaining in the filter can then be extracted using carbonate buffer.

Conclusion: Workers are often exposed to many hazardous substances with different exposure limits at industrial sites. The OELs for compounds of the same metal can be set differently depending on solubility. This study can help evaluate a worker's exposure to metal compounds by suggesting methods for the simultaneous determination of soluble and insoluble metal compounds.

Key words: Determination, metal compound, occupational exposure limits, solubility


I. 서 론

니켈, 크롬 등 일부 금속은 가용성화합물(또는 수용성 화합물)과 불용성화합물로 구분하여 노출기준이 설정되어 있다. 여기서 가용성(soluble)이란 수용성(water soluble)과는 구별될 수 있는 것으로 금속 화합물이 체액(body fluids)이나 표적장기(target organ)에서 물을


비롯하여 산이나 알칼리 등에 용해되어 건강영향을 나타낼 수 있는지를 고려한 의미라 할 수 있다(Fairfax & Blotzer, 1994; NOSH, 2016b). 우리나라의 니켈화합물에 대한 노출기준은 가용성화합물(soluble compounds)이 0.1 mg/m³이고 불용성무기화합물(insoluble inorganic compounds)은 0.2 mg/m³이며, 6가크롬 화합물에 대한 노출기준은 수용성화합물(water soluble compounds)

*Corresponding author: Seung-Hyun Park, Tel: 052-7030-880, E-mail: sh903park@kosha.or.kr
400, Jongga-ro, Jung-gu, Ulsan 44429

Received: April 21, 2020, Revised: May 18, 2020, Accepted: June 12, 2020

 Seung-Hyun Park <https://orcid.org/0000-0002-6515-4428>

 Jiwon Ro <https://orcid.org/0000-0002-5946-0429>

 Miyeon Jang <https://orcid.org/0000-0002-3534-3279>

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

이 0.05 mg/m³이고 불용성무기화합물은 0.01 mg/m³이다(MoEL, 2020). 이렇게 용해도에 따라 노출기준이 달리 설정되어 있는 물질에 복합적으로 노출되는 경우에는 그 특성에 따라 물질을 분리하여 평가를 해야 한다.

우리나라 작업환경측정대상 금속 가운데 화합물의 용해도 특성을 고려하여 노출기준이 설정된 물질은 니켈, 바륨, 백금, 알루미늄, 은, 크롬, 텅스텐 등이다. 니켈의 경우 금속원소, 가용성화합물, 불용성무기화합물 등으로 구분하여 노출기준이 설정되어 있다. 그리고 바륨, 백금, 은의 경우는 금속과 그 가용성화합물에 대해서만 노출기준이 설정되어 있다. 알루미늄의 경우는 금속분진, 피로파우더, 용접흙, 가용성 염, 알킬화합물에 대해 노출기준이 설정되어 있다. 크롬의 경우는 크롬 금속을 비롯하여 크롬2가, 크롬3가, 크롬6가 화합물에 대한 노출기준이 설정되어 있는데 크롬6가 화합물의 경우는 수용성과 불용성이 구분되어 있다. 노출기준이 용해도에 따라 다르게 설정되어 있는 것은 같은 금속의 화합물일지라도 인체에 미치는 영향에 차이가 있기 때문이다. 따라서 이들 금속화합물에 대해서는 용해도를 고려하여 작업환경평가가 이루어져야 한다(Park et al., 2013).

금속화합물의 용해도에 관한 문제는 미국 산업위생전문가협회(American Conference of Governmental Industrial Hygienists, ACGIH)의 화학물질 TLV (Threshold Limit Values) 위원회의 분진 및 무기물질분과위원회(dusts and inorganics subcommittee)에서도 다루어진 바 있다. 1994-1995년의 TLV에서는 알루미늄, 니켈, 백금, 텅스텐 등 일부금속의 가용성화합물의 TLV는 불용성화합물의 TLV에 비해 수배에서 최고 수 백배까지 낮다(Fairfax & Blotzer, 1994). 일반적으로 가용성화합물의 노출기준이 낮은 것은 불용성화합물에 비해 인체로 들어올 수 있는 가능성과 그로 인한 건강영향 때문이다(Mullins & Norman, 1994). Fairfax & Blotzer(1994)에 의하면 당시 ACGIH에서 의미하고 있는 가용성(soluble)과 불용성(insoluble)에 대한 충분한 정의 및 이해가 부족하다는 점이 지적되었고, 가용성 화합물에 대한 분석절차 또한 실험실들마다 차이가 있었다.

미국 국립산업안전보건연구원(National Institute for Occupational Safety and Health, NIOSH), 영국 보건안전청(Health and Safety Executive, HSE), 유럽규격 등에서 가용성 금속화합물에 대한 분석 방법을 제시하고 있다(Ashley, 2001; NIOSH, 2016b). 이

러한 방법들에 의하면 가용성 금속화합물의 분석을 위해 순수한 물로 추출하거나 묽은(0.1 M 이하) 염산으로 추출한다. 가용성 금속화합물의 분석에 있어 순수한 물로 추출하는 것은 “soluble”의 화학적 정의를 반영한 것이고, 묽은 염산으로 추출하는 것은 위산의 pH를 반영한 것이다. 그리고 인체 온도를 고려하여 추출 온도는 37°C를 권장하고 있다(Ashley, 2001; NIOSH, 2016b).

이렇게 같은 금속의 화합물이라 할지라도 용해도에 따라 노출기준이 다른 물질들이 공존할 경우 그 특성에 따라 분리하여 평가하는 방법에 대해 국제사회에서는 많은 고민과 연구들이 있어왔다. 그러나 최근까지 이러한 측정분석기술이 국내에는 많이 소개되지 않아 작업환경평가에 어려움이 있었다. 본 연구에서는 작업환경 측정분석에 있어 많이 활용되고 있는 NIOSH, HSE, 미국 산업안전보건청(Occupational Safety & Health Administration, OSHA)의 측정분석방법을 비롯하여 국제표준화기구(International Organization for Standardization, ISO) 국제규격 등에 대한 문헌 고찰을 통해 가용성 및 불용성 금속화합물을 정량하는 방법을 제시하고자 한다.

II. 연구방법

우리나라 작업환경측정대상 유해인자 가운데 용해도에 따라 노출기준이 다른 금속화합물의 노출기준 현황 및 ACGIH TLV 현황을 살펴보고, NIOSH, OSHA, HSE, ISO 등에서 권고하고 있는 가용성 및 불용성 금속화합물의 측정분석 방법을 고찰하였다.

1. 용해도에 따라 노출기준이 다른 금속화합물 현황

우리나라 작업환경측정대상 금속 및 그 화합물 가운데 가용성화합물, 불용성화합물 등과 같이 화합물의 용해도에 따라 노출기준이 달리 설정된 물질의 종류, 노출기준, ACGIH의 TLV에 대해 비교 검토하였다(ACGIH, 2019a, 2019b; MoEL, 2020).

2. 가용성 및 불용성 금속화합물의 측정분석 방법

NIOSH, OSHA, HSE, ISO 등에서 권고하고 있는 가용성 및 불용성 금속화합물에 대한 측정분석 방법을 비교하여 고찰하였다(NIOSH, 1994a, 1994b; HSE, 1996a, 1996b; OSHA, 2002; ISO, 2004, 2012a, 2012b).

3. 6가크롬 화합물의 측정분석 방법

6가크롬 화합물에 대해 각 기관별로 제시하고 있는 측정분석방법의 차이점을 살펴보고, 가용성 및 불용성 6가크롬 화합물을 분리하여 분석할 수 있는 방법에 대해 고찰하였다(ISO, 2005; HSE, 2005, 2020; OSHA, 2006, 2020; Ashley et al., 2009; IRSST, 2009; NIOSH, 2016a, 2020).

4. 가용성 및 불용성 금속화합물의 정량을 위한 전처리 절차

이상의 검토결과를 종합하여 용해도에 따라 노출기준이 다른 금속화합물의 종류별로 가용성, 불용성 화합물을 분리하여 정량할 수 있는 전처리 절차를 제시하였다.

III. 결 과

1. 용해도에 따라 노출기준이 다른 금속화합물 현황

작업환경측정대상 금속 및 그 화합물 가운데는 Table 1과 같이 화합물의 용해도를 고려하여 노출기준이 설정된 물질들이 있다. Table 1에서 보는 바와 같이 니켈, 바륨, 백금, 알루미늄, 은, 크롬, 텅스텐 등의 금속 화합물이 이에 해당된다. 니켈은 금속원소, 가용성화합물, 불용성무기화합물, 니켈카르보닐, 아황화니켈 등으로 구분하여 노출기준이 설정되어 있다. 그리고 바륨, 백금, 은의 경우는 금속과 그 가용성 화합물에 대해서 노출기준이 설정되어 있다. 알루미늄의 경우는 금속분진, 피로파우더, 용접흙, 가용성 염, 알킬화합물, 불용성

Table 1. Metal compounds with different OELs according to solubility

Metal and its compounds		Occupational exposure limits(OELs)	
Metal	Compounds	MoEL	ACGIH
Aluminum	Aluminum(Metal dust)	10 mg/m ³	1 mg/m ³ (R)
	Aluminum(Pyropowders)	5 mg/m ³	-
	Aluminum(Welding Fume)	5 mg/m ³	-
	Aluminum(Soluble salts)	2 mg/m ³	-
	Aluminum(Alkyls)	2 mg/m ³	-
	Aluminum(Insoluble compounds)	-	1 mg/m ³ (R)
Barium	Barium and soluble compounds	0.5 mg/m ³	0.5 mg/m ³
Chromium	Chromium(Metal)	0.5 mg/m ³	0.5 mg/m ³ (I)
	Chromium(II) compounds	0.5 mg/m ³	-
	Chromium(III) compounds	0.5 mg/m ³	0.003 mg/m ³ (I)
	Chromium(VI) compounds(Water soluble)	0.05 mg/m ³	0.0002 mg/m ³ (I)
	Chromium(VI) compounds(Water insoluble inorganic)	0.01 mg/m ³	0.0002 mg/m ³ (I)
Nickel	Nickel(Element, metal)	1 mg/m ³	1.5 mg/m ³ (I)
	Nickel(Soluble compounds)	0.1 mg/m ³	0.1 mg/m ³ (I)
	Nickel(Insoluble inorganic compounds)	0.2 mg/m ³	0.2 mg/m ³ (I)
	Nickel carbonyl	0.001 ppm	C0.05 ppm
	Nickel subsulfide	0.1 mg/m ³ (I)	0.1 mg/m ³ (I)
Platinum	Platinum(Metal)	1 mg/m ³	1 mg/m ³
	Platinum(Soluble salts)	0.002 mg/m ³	0.002 mg/m ³
Silver	Silver(Metal, dust and fume)	0.1 mg/m ³	0.1 mg/m ³
	Silver(Soluble compounds)	0.01 mg/m ³	0.01 mg/m ³
Tungsten	Tungsten(Metal and insoluble compounds)	5 mg/m ³ (R)	
	Tungsten(Soluble compounds)	1 mg/m ³ (R)	3 mg/m ³ (R)

* MoEL: Ministry of Employment and Labor, (I): Inhalable, (R): Respirable.

화합물에 대해 노출기준이 설정되어 있다. 다만 알루미늄의 경우 ACGIH에서는 기준에 우리나라와 같이 화합물의 특성에 따라 노출기준을 분류하였던 것을 2008년 전면개정을 통해 알루미늄 금속과 불용성화합물에 대한 TLV만을 남겨 두었다(ACGIH, 2019b). 크롬의 경우는 크롬 금속을 비롯하여 크롬2가, 크롬3가, 크롬6가 화합물에 대한 노출기준을 설정하고 있는데 크롬6가 화합물의 경우는 수용성과 불용성을 구분하고 있다. 최근 ACGIH에서는 크롬3가 화합물에 대한 TLV를 0.003 mg/m³(흡입성)으로 개정한 바 있고, 6가 화합물에 대해서는 수용성과 불용성 모두 0.0002 mg/m³(흡입성)으로 개정하였다(ACGIH, 2019b). 이는 미국 NIOSH의 권고기준(Recommended Exposure Limit, REL)인 0.0002 mg/m³과 같은 수준을 유지한 것이다(NIOSH, 2020). 한편 텅스텐의 경우 우리나라는 텅스텐 금속 및 불용성화합물에 대한 노출기준(5 mg/m³, 호흡성)과 가용성화합물에 대한 노출기준(1 mg/m³, 호흡성)을 구분하고 있으나, ACGIH는 우리나라와 같이 TLV를 권고하다가 2017년부터는 가용성과 불용성에 대한 구분 없이 텅스텐 및 그 화합물에 대해 3 mg/m³(호흡성)을 권고하고 있다(ACGIH, 2019b).

금속 및 그 화합물의 용해도는 어떠한 용매를 사용하는가에 따라 차이가 크다. 건강상의 관점에서 보면 용해도의 문제는 물이나 산, 알칼리 용액 등 용매에서의 용해도 보다 금속이온이 체액(body fluids)이나 표적장기(target organ)에서 독성영향을 나타내는지가 중요하다(Fairfax & Blotzer, 1994; NIOSH, 2016b). 금속 및 그 화합물의 용해도에 관한 논의는 NIOSH의 분석 방법에서도 언급되어 있다. NIOSH에서도 노출기준이 있는 일부 금속화합물의 경우 “soluble”에 대한 정확한 정의가 없음을 언급하고 NIOSH 분석방법 chapter SM에 가용성 금속화합물의 측정 및 분석(sampling and analysis of soluble metal compounds)방법에 관하여 정리해 놓았다(NIOSH, 2016b). 여기서 기술하고 있는 내용에 의하면 가용성화합물의 직업적 노출기준이 불용성화합물에 비해 최고 500배까지도 낮는데 금속의 종류, 추출액, 용해도 조건이 직업적 노출기준에서 특정되어 있지 않거나 관련 자료에서 언급이 없는 경우 가용성에 관해서 전문가들 간에 논란이 있다. 그리고 금속 및 그 화합물은 시료채취 매체와 화학적 및 물리적으로 상호 반응한다. 따라서 이러한 문제는 작업환경 평가에 있어 점차 중요한 고려 요소가 되고 있다.

2. 가용성 및 불용성 금속화합물의 측정분석 방법

Table 2는 가용성 금속화합물의 분석에 관한 사항을 포함하고 있는 각 기관별 측정분석방법을 정리해 놓은 것이다. 영국 HSE의 유해물질 측정방법(Methods for the determination of hazardous substances, MDHS)에서는 가용성 니켈(Ni) 화합물과 백금(Pt) 화합물을 추출하는 방법이 기술되어 있다. MDHS 42/2(1996a)에서는 시료 중에 가용성 니켈 화합물을 분석하기 위해 구연산암모늄(ammonium citrate) 용액으로 60분간 추출하여 여과장치를 사용하여 분리해 내는 방법을 기술하고 있다. 그리고 MDHS 46/2(1996b)에서는 가용성 백금 화합물을 분석하기 위해 0.07 M HCl 용액을 이용하여 30분간 추출한 다음 역시 여과장치를 이용하여 분리해 내는 방법을 기술하고 있다. 여기서 0.07 M HCl을 사용한 것은 위산의 pH를 고려한 것이라 할 수 있다(Ashley, 2001; NIOSH, 2016b). NIOSH 측정분석방법(NIOSH manual of analytical methods, NMAM) 7056에서는 가용성 바륨(Ba) 화합물의 분석을 위해 끓는 물을 가한 후 10분간 추출한 후 염산 3방울을 가하고 증발시킨 다음 HCl/NaOH 용액으로 잔유물을 용해하도록 기술하고 있다(NIOSH, 1994a). 또한 NIOSH NMAM 7074에서는 가용성 텅스텐(W) 화합물의 분석을 위해 여과장치에 시료 필터를 올려놓고 탈이온수 3 mL를 가한 후 3분간 기다린 후 추출하는 절차를 2회 반복하도록 기술하고 있다(NIOSH, 1994b). 한편 미국 OSHA 측정분석 방법 ID-121에서는 알루미늄(Al), 바륨(Ba), 크롬(Cr II, III), 철(Fe), 몰리브덴(Mo), 니켈(Ni), 탈륨(Tl), 아연(Zn) 등의 가용성 금속화합물의 분석을 위해 탈이온수(deionized water)를 가한 후 초음파 수조에서 10분간 추출하도록 기술하고 있다(OSHA, 2002). 그리고 ISO 국제표준 15202-2에서는 작업환경공기중의 가용성 금속 화합물의 분석을 위한 방법을 기술하고 있다(ISO, 2012b). 동 방법에 의하면 37°C ± 2°C 온도의 물 중탕조(water bath)에서 약 60분 동안 교반하여 가용성 금속화합물을 추출한다. 그리고 추출된 용액에서 녹지 않은 성분은 여과 과정(filtration 기구나 syringe 필터를 이용)을 통해 제거하고, 용해된 금속화합물의 안정화를 위해 시료용액은 질산으로 산성화한다. 여기서 중요한 점은 추출온도를 인체 온도인 37°C 내외로 설정하였다는 것이며, 추출시간을 단축하기 위해 초음파 처리를 하지 말아야 한다.

Table 2. Sampling & analytical methods for the soluble metal compounds

Reference method	Element	Sampling media	Extraction solution	Preparation	Analysis
HSE MDHS 42/2, (1996)	Ni	MCE	Ammonium citrate, 60 min	Filter with filtration apparatus	Analyze filtrate by AAS (FM or GF)
HSE MDHS 46/2, (1996)	Pt	MCE	0.07 M HCl, shaking or ultrasonic bath, 30 min	Filter with filtration apparatus	Analyze filtrate by GFAAS or ICP
NIOSH NMAM 7056 (1994)	Ba	MCE	Boiling water, 10 min	HCl 3 drops, evaporate, dissolve residue with HCl/Na ⁺	Analyze the solution by AAS (N ₂ O-acet)
NIOSH NMAM 7074 (1994)	W	MCE	DI water, filtration 3 mL, 3 min, twice	Filter with filtration apparatus	Analyze filtrate by AAS (N ₂ O-acet)
OSHA Method ID-121 (2002)	Al, Ba, Cr(II, III), Fe, Mo, Ni, Ti, Zn	MCE	DI water, ultrasonic bath, 10 min	Filter with filtration apparatus	Analyze filtrate by AAS or ICP
ISO 15202-2 (2012)	Ag, Al, Ba, Mo, Ni, Pt, Rh, Ti, U, W	Suitable filter (MCE, etc.)	DI water, agitate, 37°C ± 2°C, 60 min	Filter with filtration apparatus, add HNO ₃	Analyze filtrate by ICP

* MCE: Mixed cellulose ester membrane filters, DI: Deionized, AAS: Atomic absorption spectrometer, FM: Flame, GF: Graphite furnace, ICP: Inductively coupled plasma atomic emission spectrometer.

3. 6가크롬 화합물의 측정분석 방법

Table 3은 각 기관별로 6가크롬 화합물에 대해 제시하고 있는 측정분석방법을 정리해 놓은 것이다. 먼저 NIOSH NMAM 7605(NIOSH, 2016a)의 경우는 PVC(polyvinyl chloride) 멤브레인 필터를 이용하여 측정을 하고, 2% NaOH/3% Na₂CO₃ 용액을 가한 다음 끓는점의 온도에서 45분간 가열하여 6가크롬 화합물을 추출한다. 그리고 이온크로마토그래피를 이용하여 6가크롬을 분리해 낸 다음 1,5-디페닐카바자이드(1,5-Diphenylcarbazine, 1,5-DPC)와 유도체를 형성한 다음 UV/Vis 검출기를 이용하여 정량한다. 여기서 분석된 6가크롬은 총 6가크롬의 농도이고 수용성과 불용성 6가크롬 화합물을 분리하여 분석하는 방법은 아니다. 이는 NIOSH의 6가크롬 화합물에 대한 권고기준(REL)과 관련이 있다. 즉 NIOSH에서는 수용성 6가크롬 화합물과 불용성 6가크롬 화합물의 권고기준이 다르지 않다. 6가크롬 화합물에 대한 권고기준이 용해도에 따른 차이 없이 0.0002 mg/m³이다(NIOSH, 2020). 영국 HSE MDHS 52/4(HSE, 2020)에서는 NaOH가 코팅된 PVDF(polyvinylidene fluoride) 필터로 시료를 채취한 다음 0.25 M 황산용액으로 20분간 추출하여 1,5-

DPC와 유도체를 형성한 후 분광광도계를 이용하여 분석하도록 기술하고 있다. 여기서 분석된 6가크롬 화합물은 수용성, 불용성 구분 없이 총 6가크롬 화합물의 농도를 정량하는 것이다. 영국 HSE의 경우도 6가크롬 화합물의 노출기준이 수용성, 불용성에 대한 구분 없이 0.05 mg/m³을 권고하고 있다(HSE, 2005). 미국 OSHA 측정분석방법의 경우는 NaOH가 코팅된 quartz fiber를 이용하여 시료를 채취하고, 10% Na₂CO₃/2% NaHCO₃ 용액과 phosphate buffer/MgSO₄ 용액을 이용하여 30~90분 동안 가열하면서 추출한다. 그리고 이온크로마토그래피를 이용하여 6가크롬을 분리해 낸 다음 1,5-DPC와의 유도체를 형성하여 UV/Vis 검출기를 이용하여 정량한다. 미국 OSHA의 경우도 6가크롬 화합물의 허용기준(Permissible Exposure Limits, PEL)은 수용성, 불용성 화합물에 대한 구분이 없이 0.005 mg/m³이다(OSHA, 2020).

우리나라를 비롯하여 세계 각국에서 노출기준을 설정함에 있어 많이 참고하고 있는 미국 ACGIH의 TLV의 경우 최근 6가크롬 화합물에 대한 TLV를 용해도에 따른 구별 없이 총 6가크롬 화합물 0.0002 mg/m³으로 변경하였다. 그러나 그 전까지 오랫동안 수용성, 불용성

Table 3. Sampling & analytical methods for Cr(VI) compounds

Reference method	Sampling media	Analyte	Extraction solution	Analysis
NIOSH NMAM 7605 (2016)	PVC	Total Cr(VI)	2% NaOH/3% Na ₂ CO ₃ , heat at bp, 45 min	IC-UV/Vis (post-column derivatization with 1,5-DPC)
HSE MDHS 52/4 (2020)	PVDF (NaOH coated)	Total Cr(VI)	0.25 M H ₂ SO ₄ , 20 min	Spectrophotometer, (derivatization with 1,5-DPC)
OSHA ID 215 (2006)	Quartz fiber (NaOH coated)	Total Cr(VI)	10% Na ₂ CO ₃ /2% NaHCO ₃ & phosphate buffer/MgSO ₄ solution, heat, 30~90 min	IC-UV/Vis (post-column derivatization with 1,5-DPC)
ISO 16740 (2005)	PVC, PVF, PTFE, PVC/acrylic, Quartz fiber	Soluble Cr(VI)	0.05 M (NH ₄) ₂ SO ₄ /0.05 M NH ₄ OH, allow 60 min, agitating *Do not use ultrasonic agitation	IC-UV/Vis (post-column derivatization with 1,5-DPC)
		Insoluble Cr(VI)	2% NaOH/3% Na ₂ CO ₃ , heat, 45~60 min, swirling	IC-UV/Vis (post-column derivatization with 1,5-DPC)
IRSST (2009)	Vinyl/acrylic copolymer	Soluble Cr(VI)	0.05 M (NH ₄) ₂ SO ₄ /0.05 M NH ₄ OH, shake mechanically, 60 min	IC-UV/Vis (post-column derivatization with 1,5-DPC)
		Insoluble Cr(VI)	0.2% NaOH/0.3% Na ₂ CO ₃ , ultrasonic bath, 60 min	IC-UV/Vis (post-column derivatization with 1,5-DPC)
Ashley et al. (2009)	PVC	Soluble Cr(VI)	0.05 M (NH ₄) ₂ SO ₄ /0.05 M NH ₄ OH, agitate mechanically, 60 min	Spectrophotometer or IC-UV/Vis (derivatization with 1,5-DPC)
		Insoluble Cr(VI)	2% NaOH/3% Na ₂ CO ₃ , ultrasonic bath at ~40°C, 30 min	Spectrophotometer or IC-UV/Vis (derivatization with 1,5-DPC)

* PVC: Polyvinyl chloride, PVDF: Polyvinylidene fluoride, PVF: Polyvinyl fluoride, PTFE: Polytetrafluoroethylene, IC-UV/Vis: Ion Chromatograph-Ultraviolet/Visible detector, 1,5-DPC: 1,5-Diphenylcarbazine.

화합물 각각에 대한 노출기준을 달리 권고해왔던 관계로 많은 전문가들이 수용성 6가크롬 화합물과 불용성 6가크롬 화합물이 같이 존재하는 경우 어떻게 분리하여 평가할 수 있을지에 대해 많은 연구를 해왔다. ISO 16740 국제규격(ISO, 2005)에서는 시료채취를 위해 PVC 멤브레인 필터를 비롯하여 PVF(polyvinyl fluoride) 멤브레인 필터, PTFE(polytetrafluoroethylene) 멤브레인 필터, PVC/acrylic 공중합 멤브레인 필터, quartz fiber 필터 등이 사용될 수 있다고 기술하고 있다. 그리고 가용성 6가크롬 화합물에 대한 추출을 위해 시료필터를 비이커에 옮겨 담은 다음 물이나 0.05 M (NH₄)₂SO₄/0.05 M NH₄OH 용액을 가하고 상온에서 흔들어주면서 1시간 동안 추출하는 방법을 사용한다. 추출용액으로 물을 사용할 경우 일부 조건에서는 가용

성 6가크롬 화합물의 추출률이 낮을 수도 있다. 시료에 3가크롬 화합물이 존재하거나 용접흡내에 2가의 철(Fe)과 같이 6가크롬을 환원시킬 수 있는 물질이 공존할 경우에는 물로 추출하는 것보다는 0.05 M (NH₄)₂SO₄/0.05 M NH₄OH 용액의 사용을 권고하고 있다. 이로 인해 동 국제규격에서는 “가용성”이라는 표현을 사용하여 추출방법을 기술하고 있다고 판단된다. 한편 추출과정에서 시료를 여과장치를 이용하여 추출하도록 권고하고 있다. 따라서 이후 불용성화합물에 대한 추출을 위해서는 시료필터와 여과과정에서 사용된 필터 모두를 보관하여야 한다. 불용성 6가크롬 화합물에 대한 분석을 위해 2% NaOH/3% Na₂CO₃ 용액을 가한 후 가열하면서 45~60분간 추출한 다음 이온크로마토그래피를 이용하여 6가크롬을 분리해 내고 1,5-DPC와

의 유도체를 형성하여 UV/Vis 검출기로 정량한다. 이때 주의할 점은 가열할 때 용액이 건조될 때까지 끓이거나 증발시키지 말아야 한다는 것이다. 캐나다의 연구기관인 IRSST의 경우 vinyl/acrylic 공중합 멤브레인 필터를 이용하여 시료채취한 후 추출용액을 이용하여 6가크롬 화합물을 추출하여 분석하도록 하고 있다 (IRSST, 2009). 먼저 수용성 6가크롬 화합물을 추출하기 위해 시료필터가 들어있는 필터카세트에 추출용액인 0.05 M (NH₄)₂SO₄/0.05 M NH₄OH을 가한 다음 기계적인 방법으로 60분간 흔들어준다. 특이한 점은 필터카세트에서 필터를 분리하지 않고 측정에 사용된 카세트를 그대로 사용하여 시료손실을 최소화 했다는 점이다. 그리고 이렇게 수용성 성분만을 추출한 후에 불용성 6가크롬 화합물에 대한 분석이 필요한 경우는 추가적인 전처리를 위해 시료필터를 보관해야 한다. 불용성 6가크롬 화합물을 분석하기 위해서는 시료필터를 비이커에 담고 0.2% NaOH/0.3% Na₂CO₃ 용액을 가한 후 초음파 수조에서 60분간 추출한 다음 이온크로마토그래피를 이용하여 6가크롬을 분리해 내고 1,5-DPC와의 유도체를 형성하여 UV/Vis 검출기를 이용하여 정량한다. 한편 Ashley et al.(2009)은 가용성 및 불용성 6가크롬 화합물에 대한 연속적인 추출 절차에 대한 평가 연구를 수행한 바 있다. 시료채취를 위해 PVC 멤브레인 필터가 사용되었고, 가용성 6가크롬 화합물에 대한 추출을 위해 시료필터를 필터카세트에 그대로 두거나 원심분리

튜브에 옮겨 담은 다음 0.05 M (NH₄)₂SO₄/0.05 M NH₄OH 용액을 가하고 37℃에서 기계적인 방법으로 흔들어주면서 1시간 추출하는 방법을 사용하였다. 여기서 주목할 부분은 인체의 온도인 37℃에서 추출을 하였다는 것이다. 이는 앞서 설명한 다른 가용성 금속화합물을 분석하기 위해 인체 온도인 37℃ ± 2℃ 조건에서 추출을 한 방법과 같다. 이후 불용성 6가크롬 화합물에 대한 추출을 위해 2% NaOH/3% Na₂CO₃ 용액을 가한 후 40℃ 이하의 초음파 수조에서 30분간 추출하였다.

4. 가용성 및 불용성 금속화합물의 정량을 위한 전처리 절차

우리나라 작업환경측정대상 금속류 가운데 가용성 금속화합물에 대한 노출기준을 가지고 있는 것은 니켈, 바륨, 백금, 알루미늄, 은, 크롬, 텅스텐이다. 이 가운데 6가크롬 화합물을 제외하면 나머지 물질의 경우는 순수한 물로 추출하는 방법을 선택할 수가 있다. Figure 1은 우리나라 작업환경측정대상 금속류 가운데 6가크롬 화합물을 제외하고 가용성 금속화합물에 대한 노출기준을 가지고 있는 니켈, 바륨 등 6종의 금속화합물의 용해도 특성에 따라 가용성, 불용성 화합물을 순차적으로 분석할 수 있는 방법을 정리해 놓은 절차도이다. 먼저 작업환경공기중의 금속화합물은 MCE 멤브레인 필터를 이용하여 측정할 수 있다. 앞에서 설명한 Table 2의 결과를 살펴보면 모든 측정분석방법에서 MCE 멤브레인

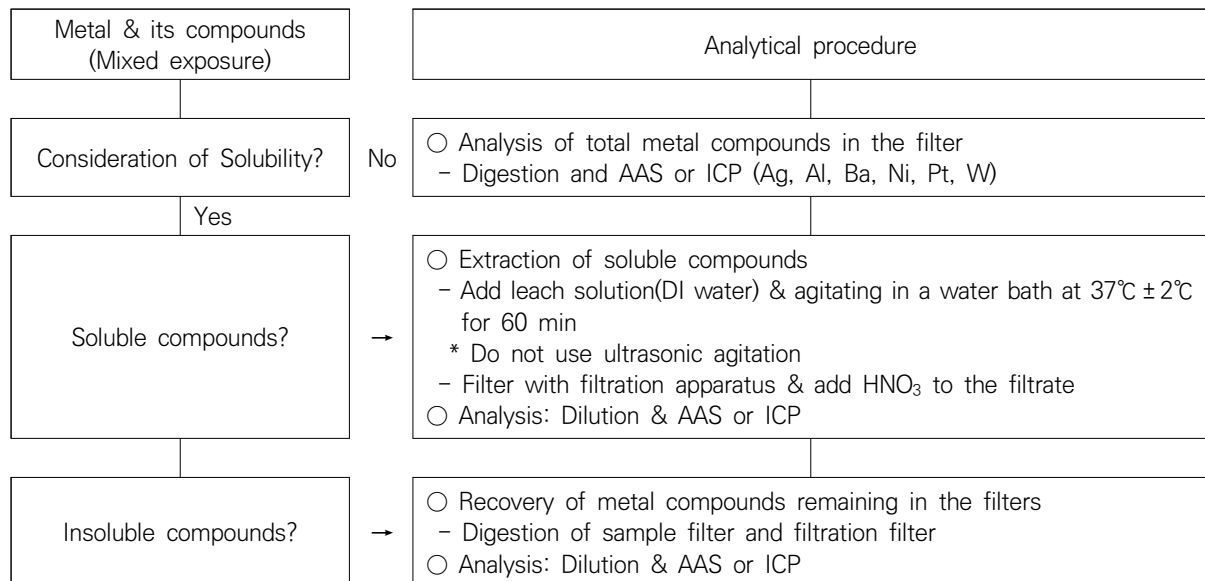


Figure 1. Sequential determination of soluble and insoluble metal compounds.

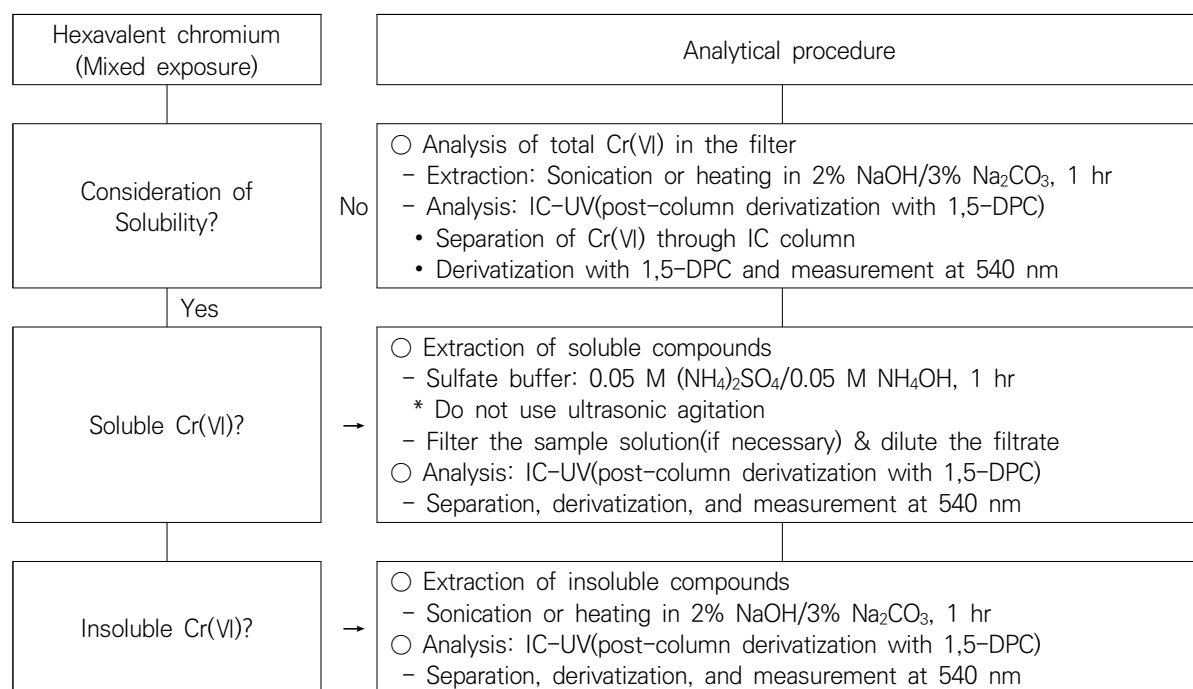


Figure 2. Sequential determination of soluble and insoluble Cr(VI) compounds.

필터를 사용하도록 권고하고 있다. 그리고 용해도에 따른 노출기준에 차이가 없다면 필터를 산에 회화 후 희석하여 AAS 또는 ICP를 이용하여 분석하면 될 것이다. 만약 용해도에 따라 노출기준이 달라서 가용성 화합물과 불용성 화합물을 구분하여 정량할 필요가 있는 경우는 먼저 가용성 화합물을 추출하여 정량한다. 가용성 금속화합물의 분석을 위해 시료필터를 비이커에 옮긴 다음 추출용액(leach solution)으로 탈이온수(DI water)를 가하고 37°C ± 2°C 온도의 물 중탕조(water bath)에서 약 60분 동안 교반하면서 추출한다. 이때 추출시간을 단축하기 위해 초음파 처리를 하지 말아야 한다. 그리고 추출된 용액에서 녹지 않은 성분은 여과 과정(filtration 기구나 syringe 필터를 이용)을 통해 제거하고, 용해된 금속화합물의 안정화를 위해 시료용액은 질산으로 산성화한다. 이렇게 추출한 가용성 금속화합물은 희석하여 AAS 또는 ICP를 이용하여 분석한다. 다음으로 불용성 금속화합물을 분석하기 위해서는 가용성 금속화합물을 추출하고 남은 시료필터와 여과과정에서 사용한 멤브레인 필터 모두를 산에 회화 후 희석하여 AAS 또는 ICP를 이용하여 분석한다.

Figure 2는 가용성 및 불용성 6가크롬 화합물이 공존할 경우 용해도 특성에 따라 가용성, 불용성 6가크롬

화합물을 순차적으로 측정분석 할 수 있는 방법을 정리해 놓은 절차도이다. 먼저 작업환경공기중의 금속화합물은 PVC 멤브레인 필터를 이용하여 측정하는 것이 보편적이다. Table 3에서 보면 NIOSH 등 많은 방법에서 PVC 멤브레인 필터를 사용하는 것을 권고하고 있다. 다만 PVC 멤브레인 필터 이외에도 PVF, PTFE, PVC/acrylic, quartz fiber 등의 필터를 사용할 수 있다. 먼저 NIOSH, HSE, OSHA와 같이 6가크롬 화합물의 용해도에 따른 노출기준에 차이가 없다면 2% NaOH/3% Na₂CO₃ 용액으로 6가크롬 화합물을 추출하여 이온크로마토그래프를 이용하여 6가크롬 화합물을 분리한 다음 1,5-DPC를 이용하여 유도체를 형성하여 UV/Vis 검출기를 이용하여 총 6가크롬 화합물의 농도를 정량한다. 만약 용해도에 따라 노출기준이 달라서 가용성 6가크롬 화합물과 불용성 6가크롬 화합물을 구분하여 정량할 필요가 있는 경우는 먼저 가용성 6가크롬 화합물을 추출하여 정량한다. 가용성 6가크롬 화합물은 시료필터를 비이커에 옮겨 담은 다음 0.05 M (NH₄)₂SO₄/0.05 M NH₄OH 용액을 가하고 상온에서 흔들어주면서 1시간 동안 추출한다. 이때 추출시간을 단축하기 위해 초음파 처리를 하지 말아야 한다. 그리고 비이커 내의 용액을 진공여과장치를 이용하여 여과한 다음 여과액을 희

석하여 이온크로마토그래피를 이용하여 6가크롬 화합물을 분리해 내고 1,5-DPC와의 유도체를 형성하여 UV/Vis 검출기를 이용하여 정량한다. 다음으로 불용성 6가크롬 화합물은 시료필터와 여과과정에서 사용된 필터 모듈을 분석하여야 한다. 불용성 6가크롬 화합물은 2% NaOH/3% Na₂CO₃ 용액을 가한 후 가열하거나 초음파 수조에서 60분간 추출하여 이온크로마토그래피를 이용하여 6가크롬을 분리해 내고 1,5-DPC와의 유도체를 형성하여 UV/Vis 검출기를 이용하여 정량한다.

IV. 고 찰

우리나라 작업환경측정대상 금속류 가운데 니켈, 바륨, 백금, 알루미늄, 은, 크롬, 텅스텐은 금속 화합물의 노출기준이 용해도에 따라 달리 설정되어 있다. 즉, 같은 금속의 화합물이라 할지라도 가용성 금속화합물과 불용성 금속화합물의 노출기준이 다르다. 노출기준은 작업환경측정결과의 평가 기준이다. 따라서 노출기준이 다른 화합물이 공존하는 경우에는 각각의 용해도 특성에 따라 가용성과 불용성 화합물을 분리하여 평가를 해야 한다. 물론 노출기준을 가용성과 불용성에 대한 구분 없이 동일하게 설정하는 것도 복잡한 전처리 없이 평가할 수 있는 방법일 수도 있다. 그러나 그러기 위해서는 화합물의 건강영향에 따라 달리 설정되어 있는 노출기준을 인위적으로 낮추거나 높여야 한다. 그리고 향후 추가적인 건강영향에 대한 증거가 발견되어 용해도에 따라 노출기준을 달리 설정할 필요가 생길 경우에는 또 다시 노출기준을 개정해야하는 문제가 생길 수 있다. 그러므로 가용성 금속화합물과 불용성 금속화합물을 분리하여 평가하는 기술이 필요하고 일선 기관에서는 그러한 평가 기술에 익숙해질 필요가 있다.

가용성 금속화합물에 대한 노출기준을 가지고 있는 물질의 경우 6가크롬 화합물을 제외하면 나머지 물질은 순수한 물로 추출할 수 있다. 물론 6가크롬 화합물의 경우도 물로만 추출하는 방법이 있기는 하나 공존하는 물질에 따라 전처리 과정에서 추출에 영향을 줄 가능성이 있으므로 권고할만하지 않다(ISO, 2005). 만약 시료에 가용성 3가크롬 화합물이 존재할 경우 물로만 추출을 하면 가용성 6가크롬 화합물의 추출에 영향을 주는 것으로 알려졌다. 따라서 크롬 도금작업과 같이 3가 및 6가크롬이 도금용액으로 함께 사용되는 경우에는 0.05 M (NH₄)₂SO₄/0.05 M NH₄OH 용액으로 추출하는 것

이 권장된다. 그리고 2가의 철이 존재하는 경우에는 6가크롬이 환원될 수 있으므로 용접흡과 같이 2가의 철이 존재할 수 있는 시료의 경우는 물로 추출하는 것보다는 0.05 M (NH₄)₂SO₄/0.05 M NH₄OH 용액으로 추출하는 것이 권장된다(ISO, 2005).

가용성 금속화합물을 추출함에 있어서 구연산암모늄(ammonium citrate)이나, 0.07 M HCl 등과 같은 화학물질을 사용하는 경우도 있었지만 상대적으로 최근에 개발된 방법에서는 순수한 물로 추출하는 경우가 많았다. 그리고 추출과정에서 초음파를 사용하는 것은 불용성 성분이 추출될 수 있으므로 사용하지 않는 것이 좋다. 현재로서는 ISO 15202-2(시료전처리) 방법에 따라 추출하는 것이 가장 적절한 방법으로 여겨진다. 동 방법에서는 순수한 물을 사용하여 가용성 금속화합물을 추출하되 인체 온도인 37℃에서 흔들어 주면서 1시간 정도 추출하는 방법을 사용하고 있다(ISO, 2012b). 이는 가용성 금속화합물 추출 방법에 대해 많은 전문가들의 논의를 통해 결론에 도달하게 된 방법으로 미국 NIOSH의 측정분석방법에서도 언급되어 있다(NIOSH, 2016b). 금속화합물의 정량을 위한 시료전처리 방법에 대한 국제규격인 ISO 15202-2의 개발을 위해 ISO의 작업그룹(working group)이 1995년 9월부터 논의를 시작하였다. 이러한 ISO 작업그룹의 논의가 시작된 것은 1994년에 Fairfax & Blotzer(1994)가 가용성 및 불용성 금속화합물의 TLV에 대한 논문을 발표한 다음이다. 동 논문에서는 알루미늄, 크롬, 철, 니켈 등의 금속이 가용성 화합물인지 불용성 화합물인지에 따라 노출기준이 달리 설정되어 있고 가용성 화합물이 불용성 화합물보다 노출기준이 낮게 설정되어 있는 것을 주목하였다. 그리고 ACGIH가 TLV를 설정함에 있어서 가용성과 불용성에 대한 충분한 정의와 이해가 부족하였다는 점을 지적하였고 가용성 화합물의 추출용매, 온도 조건 등에 대해 적절한 절차가 있어야 한다는 점도 지적하였다. ISO 작업그룹에서는 “가용성(soluble)”에 대한 다양한 조작적 정의로 인해 가용성 금속화합물 추출을 위한 절차를 마련함에 있어 상당한 어려움이 있었다. 순수한 물로 추출하는 방법과 0.1 M HCl로 추출하는 방법에 대한 논의가 있었고 화학적인 의미의 정의를 선택하여 순수한 물로 추출하는 것이 미국, 영국, 독일, 우리나라 등 13개국의 회원국들의 동의로 결정되었다. 다만 각국에서 가용성 금속화합물의 측정에 있어 대체할 만한 방법이 있는 경우는 예외를 인정할 수 있도록 하

였다. ISO 15202-2에서는 $37^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 온도의 물 중탕조(Water bath)에서 약 60분 동안 교반하여 가용성 금속화합물을 추출한다. 그리고 추출된 용액에서 녹지 않은 성분은 여과기구나 시린지 필터를 이용하여 제거하고, 금속화합물의 안정화를 위해 추출된 시료용액은 질산으로 산성화 하는 것을 권고하게 되었다(ISO, 2012b).

6가크롬 화합물의 측정분석방법을 고찰하기에 앞서 각 방법에서 사용하는 수용성(water soluble)과 가용성(soluble)이라는 용어를 먼저 정리할 필요가 있다. 개정전의 ACGIH의 6가크롬 화합물에 대한 TLV는 수용성과 불용성으로 구분되어 있었다. 따라서 시료에서 수용성 6가크롬 화합물을 추출하기 위해서는 순수한 물을 사용하는 것이 타당해 보인다. 그러나 순수한 물만을 사용하게 되면 시료에 따라서는 6가크롬 화합물의 환원 등으로 인해 시료의 농도를 제대로 평가하지 못할 수 있다. 그래서 ISO 국제규격 등에서는 추출용액으로 순수한 물보다는 황산암모늄 완충용액(ammonium sulfate buffer)을 사용하는 것을 권고하고 있다(ISO, 2005; Ashley et al., 2009). 이로 인해 각 측정분석방법에서는 수용성이 아닌 “가용성”이라는 표현을 사용하여 추출방법을 기술하고 있다고 판단된다.

6가크롬 화합물은 각 기관에서 권고하는 노출기준에 따라 전처리 방법에 차이가 있었다. 수용성 6가크롬과 불용성 6가크롬의 노출기준이 동일한 NIOSH, OSHA, HSE의 경우는 수용성과 불용성을 구분하지 않고 총 6가크롬 화합물에 대한 측정분석방법을 제시하고 있다. 다만 미국 NIOSH의 경우는 수용성 6가크롬을 추출할 필요가 있는 경우는 황산암모늄 완충용액을 사용하도록 권고하고 있다. NIOSH의 6가크롬 화합물에 대한 권고 기준은 총 6가크롬 화합물의 농도로 $0.0002 \text{ mg}/\text{m}^3$ 이고(NIOSH, 2020), 영국 HSE의 노출기준은 총 6가크롬 화합물의 농도로 $0.05 \text{ mg}/\text{m}^3$ 이며(HSE, 2005), 미국 OSHA의 경우는 총 6가크롬 화합물의 허용기준(PEL)이 $0.005 \text{ mg}/\text{m}^3$ 이다(OSHA, 2020). 따라서 이들 기관에서는 기본적으로 시료에 존재하는 총 6가크롬 화합물을 추출하여 1,5-DPC와 유도체를 형성한 다음 UV/Vis 검출기를 이용하여 정량하는 방법을 사용하고 있다. 다만 각 기관마다 시료포집 매체, 전처리 방법에는 차이가 있다. 먼저 HSE에서 권고하고 있는 MDHS 52/4 방법은 크롬 도금 미스트내의 6가크롬 화합물을 분석하는 방법으로 NaOH가 코팅된 PVDF 필터로 시료를 채취하고, 0.25 M의 황산용액으로 추출한 다음 1,5-DPC를

이용하여 유도체를 형성하여 분광광도계로 분석하는 방법이다(HSE, 2020). 이렇게 묶은 황산용액으로 추출하여 1,5-DPC와 유도체를 형성하여 분석하는 방법은 널리 사용되어 왔던 방법이기도 하다(ISO, 2005). 그러나 이 방법은 6가크롬과 반응하여 산화상태를 변경시킬 수 있는 다른 물질이 존재하지 않는 경우에 사용 가능한 방법이다. 용접흡과 같은 시료중에서 6가크롬 화합물을 정량하는 경우에는 사용하는 것이 적합하지 않다. 그리고 낮은 pH는 1,5-DPC와의 유도체 반응에는 좋은 조건이기도 하지만 6가크롬의 환원에 의한 손실이 발생할 수 있다(ISO, 2005). 그래서 HSE 방법에서는 크롬 도금 미스트중의 6가크롬 화합물의 정량 방법으로 한정하고 있는 것으로 여겨진다. 다음으로 미국 OSHA의 측정 분석방법의 경우는 NaOH가 코팅된 quartz fiber 필터를 이용하여 시료를 채취하고, 10% Na_2CO_3 /2% NaHCO_3 용액과 phosphate buffer/ MgSO_4 용액을 이용하여 30~90분 동안 가열하면서 추출하는 방법을 사용하고 있다. 이는 시료포집 단계에서부터 염기성 조건을 유지하여 6가크롬의 환원을 방지하고 있고 여러 시약을 사용하여 6가크롬의 손실을 최소화하기 위한 방법들이 사용되기는 하였으나 전처리 과정이 복잡한 단점이 있다. 그리고 비교적 최근에 마련된 NIOSH NMAM 7605의 경우는 PVC 멤브레인 필터를 이용하여 측정을 하고, 2% NaOH/3% Na_2CO_3 용액을 가한 다음 끓는점의 온도에서 가열하여 6가크롬 화합물을 추출한다. 이 방법은 비록 가용성 6가크롬 화합물의 추출 과정에 대한 세부적인 설명은 없지만 가용성 6가크롬 화합물의 추출절차를 포함하고 있는 ISO 국제표준 등의 불용성 6가크롬 화합물 분석과 유사한 방법으로 총 6가크롬 화합물을 분석하는 방법을 권고하고 있다. NIOSH에서 가용성 6가크롬 화합물의 추출절차를 생각한 것은 NIOSH의 권고기준이 가용성과 불용성을 구분하고 있지 않기 때문으로 여겨진다.

한편 가용성 6가크롬 화합물과 불용성 6가크롬 화합물을 구분하여 분석을 할 수 있는 방법으로는 ISO 16740 국제규격을 비롯하여 캐나다 IRSST의 방법, Ashley 등이 제안한 방법 등이 있다(ISO, 2005; IRSST 2009; Ashley 2009). 먼저 시료채취를 위한 여과지의 경우 ISO에서는 PVC를 비롯하여 PVF, PVC/acrylic 필터 등 여러 가지 필터를 사용할 수 있다고 기술하고 있고, Ashley et al.(2009)은 PVC 필터를 사용하여 연구를 하였으며, 캐나다 IRSST에서는 vinyl/

acrylic 공중합 필터를 사용하였다. 따라서 우리나라에서는 일반적으로 많이 사용되고 있는 PVC 필터를 사용하여 6가크롬 화합물을 측정할 수 있을 것으로 여겨진다. 6가크롬 화합물을 가용성과 불용성으로 분리하기 위해 시료필터로부터 가용성 6가크롬 화합물을 추출하는 방법은 상기 세가지 방법들이 거의 유사하다. 모두 황산암모늄 완충용액인 0.05M (NH₄)₂SO₄/0.05M NH₄OH 용액을 이용하여 60분정도 흔들어주는 등 기계적인 방법으로 추출을 한다. 그리고 모두 초음파를 사용한 추출방법을 권고하고 있지 않다. 또한 불용성 6가크롬 화합물의 추출을 위해 사용하는 시약도 모두 같다. 차이가 있다면 추출용액의 농도에 차이가 있는데 ISO 16740과 Ashley 등에 의한 방법은 2% NaOH/3% Na₂CO₃ 용액을 사용하고 있고 캐나다 IRSST 방법에서는 0.2% NaOH/ 0.3% Na₂CO₃ 용액을 사용하여 추출을 한다. 그리고 추출을 돕기 위해 IRSST 방법에서는 초음파 수조에서 60분간 추출을 하고, Ashley 등은 40℃이내의 초음파 수조에서 30분간 추출을 한다. 그리고 ISO 16740의 경우는 가열하면서 45~60분간 추출을 한다. 이는 NIOSH가 총 6가크롬 화합물의 분석을 위해 2% NaOH/3% Na₂CO₃ 추출용액을 사용하여 가열하면서 45분정도 추출을 하는 것과 유사하다. 그리고 모든 방법에서 6가크롬 화합물 정량을 위해 1,5-DPC와 유도체를 형성한 다음 540 nm에서의 흡광도를 측정하여 분석하는 방법을 사용하고 있다. 종합적으로 살펴보면 PVC 필터 또는 동등 이상의 필터를 사용하여 측정을 하고 시료필터에서 가용성 6가크롬 화합물을 분리하기 위해 황산암모늄 완충용액인 0.05M (NH₄)₂SO₄/0.05M NH₄OH 용액을 이용하여 기계적인 방법으로 추출을 하여 분석을 한 다음, 불용성 6가크롬 화합물은 2% NaOH/3% Na₂CO₃ 용액을 이용하여 초음파 수조에서 추출하거나 가열하면서 60분정도 추출하여 분석하면 될 것으로 여겨진다. 물론 용해도에 따라 분리 추출된 가용성 6가크롬 화합물 시료나 불용성 6가크롬 화합물 시료 모두 이온크로마토그래피를 이용하여 6가크롬을 분리한 후 1,5-DPC와 유도체를 형성시킨 다음 540 nm에서 흡광도를 측정하여 정량하면 될 것이다.

V. 결 론

근로자들은 산업현장에서 노출기준이 다른 유해물질에 복합적으로 노출되는 경우가 있다. 특히 같은 금속의

화합물인 경우도 용해도에 따라 노출기준이 다르게 설정되어 있는 경우도 있다. 우리나라 작업환경측정대상 금속류 가운데는 니켈, 바륨, 백금, 알루미늄, 은, 크롬, 텅스텐 등의 금속화합물이 이에 해당한다. 이러한 물질들이 근로자에게 동시에 노출될 경우 물질의 용해도에 따라 가용성 화합물과 불용성 화합물로 분리하여 평가를 해야 한다. 본 연구에서는 NIOSH, OSHA, HSE, ISO 등이 권고하고 있는 금속화합물 측정분석방법 등에 대한 종합적인 고찰을 통해 같은 금속의 화합물이라도 노출기준이 다른 가용성 및 불용성 금속화합물을 정량할 수 있는 방법을 제시하였다. 이번 연구결과는 우리나라 산업보건기관 등이 금속화합물의 작업환경평가에 있어 용해도 특성에 따라 가용성과 불용성 화합물을 구분하여 평가할 수 있도록 도움을 줄 수 있을 것이다.

References

- American Conference of Governmental Industrial Hygienists(ACGIH). Threshold limit values(TLVs) for chemical substances and physical agents & biological exposure indices(BEIs). ACGIH, Cincinnati(OH); 2019a
- American Conference of Governmental Industrial Hygienists(ACGIH). Documentations of the threshold limit values and biological exposure indices, 7th Ed. ACGIH, Cincinnati(OH); 2019b
- Ashley K. International standard procedure for the extraction of metal compounds having soluble threshold limit values. Appl occup environ hyg 2001; 16(9):850-853, DOI:10.1080/10473220118454
- Ashley K, Applegate GT, Marcy AD, et al. Evaluation of sequential extraction procedures for soluble and insoluble hexavalent chromium compounds in workplace air samples. J Environ Monit 2009;11(2): 318-325, DOI: 10.1039/b812236a
- Fairfax R, Blotzer M. Horizons: TLVs: Soluble and insoluble metal compounds. Appl occup environ hyg 1994;9(10):683-686, DOI:10.1080/1047322X.1994.10388393
- Health and Safety Executive(HSE). Methods for the determination of hazardous substances(MDHS) 42/2: Nickel and inorganic compounds of nickel in air (except nickel carbonyl). HSE Books 1996a ISBN 0 7176 1094 2
- Health and Safety Executive(HSE). Methods for the determination of hazardous substances(MDHS) 46/2: Platinum metal and soluble platinum

- compounds in air. HSE Books 1996b ISBN 0 7176 1094 2
- Health and Safety Executive(HSE). Methods for the determination of hazardous substances(MDHS) 52/4: Hexavalent chromium in chromium plating mists. [Accessed 16 March 2020] Available from: <https://www.hse.gov.uk/pubns/mdhs/pdfs/mdhs52-4.pdf>
- Health and Safety Executive(HSE). EH40/2005 Workplace exposure limits. [Accessed 27 March 2020] Available from: <https://www.hse.gov.uk>
- Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail(IRSST). Analytical method 365: Determination of water-soluble and water-insoluble inorganic compounds of hexavalent chromium in workplace air. IRSST, Québec; 2009
- International Organization for Standardization(ISO). ISO 16740:2005, Workplace air-Determination of hexavalent chromium in airborne particulate matter-Method by Ion chromatography and spectrophotometric measurement using diphenyl carbazide. ISO, Geneva, Switzerland; 2005
- International Organization for Standardization(ISO). ISO 15202-1:2012, Workplace air-Determination of metals and metalloids in airborne particulate matter by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry-Part 1: Sampling. ISO, Geneva, Switzerland; 2012a
- International Organization for Standardization(ISO). ISO 15202-2:2012, Workplace air-Determination of metals and metalloids in airborne particulate matter by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry-Part 2: Sample preparation. ISO, Geneva, Switzerland; 2012b
- International Organization for Standardization(ISO). ISO 15202-3:2004, Workplace air-Determination of metals and metalloids in airborne particulate matter by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry-Part 3: Analysis. ISO, Geneva, Switzerland; 2004
- Ministry of Employment and Labor(MoEL). Occupational exposure limits of chemical substances and physical agents. MoEL Notice of Korea 2020-48, 2020
- Mullins MJP, Norman JB. Solubility of metals in windblown dust from mine waste dump sites. Appl Occup Environ Hyg 1994;9(3):218-223, DOI:10.1080/1047322X.1994.10388301
- National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH). NIOSH manual of analytical methods. 4th Ed., 7056(1994a): Barium, soluble compounds. [Accessed 7 April 2020] Available from: <http://www.cdc.gov/niosh>
- National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH). NIOSH manual of analytical methods. 4th Ed., 7074(1994b): Tungsten(soluble and insoluble) [Accessed 7 April 2020] Available from: <http://www.cdc.gov/niosh>
- National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH). NIOSH manual of analytical methods. 5th Ed., 7605(2016a): Chromium, hexavalent by ion chromatography. [Accessed 7 April 2020] Available from: <http://www.cdc.gov/niosh>
- National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH). NIOSH manual of analytical methods. 5th Ed., Chapter SM: Sampling and analysis of soluble metal compounds. NIOSH, 2016b
- National Institute for Occupational Safety and Health. NIOSH pocket guide to chemical hazards. [Accessed 24 March 2020] Available from <https://www.cdc.gov/niosh>
- Occupational Safety & Health Administration(OSHA). Sampling and analytical methods, ID-121: Metal & metalloid particulates in workplace atmospheres (atomic absorption). OSHA, 2002
- Occupational Safety & Health Administration(OSHA). Sampling and analytical methods, ID-215(version 2): Hexavalent chromium. OSHA, 2006
- Occupational Safety & Health Administration(OSHA). Permissible Exposure Limits/OSHA Annotated Table Z-1. [Accessed 27 March 2020] <https://www.osha.gov/dsg/annotated-pels/tablez-1.html>
- Park SH, Kim KB, Shin JA, Park CY. Reasonable application of occupational exposure limits in exposure monitoring for metals and their compounds. Research Report 2013-967, Occupational Safety and Health Research Institute(OSHRI) of Korea Occupational Safety & Health Agency(KOSHA), 2013

<저자정보>

박승현(실장), 노지원(연구원), 장미연(연구원)