

무기산류에 대한 국내 작업환경측정 현황 분석

박해동^{1,2} · 박승현¹ · 정기효^{2,3*}

¹한국산업안전보건공단 산업안전보건연구원, ²울산대학교 안전보건전문학과, ³울산대학교 산업경영공학부

Analysis of Exposure Levels for Inorganic Acids in Korea

Hae Dong Park^{1,2} · Seung-Hyun Park¹ · Kihyo Jung^{2,3*}

¹Occupational Safety and Health Research Institute, KOSHA

²Department of Safety and Health, University of Ulsan

³School of Industrial Engineering, University of Ulsan

ABSTRACT

Objectives: The purpose of this study is to analyze the exposure characteristics of inorganic acids.

Methods: We analyzed exposure data (n = 363,146) for six inorganic acids (hydrogen fluoride, hydrogen bromide, hydrogen chloride, phosphoric acid, nitric acid, and sulfuric acid) collected between 2017 and 2019 in South Korea. Measurement characteristics and exposure levels (ELs) were analyzed by inorganic acid, industry category, enterprise size, and measurement year.

Results: Measurement percentage dominated in time-weighted average (TWA, 91%) compared to short term exposure limit (STEL) and Ceiling. Most of the measurements (79.7%) were collected from the manufacturing category of industry. Medians of ELs were mostly low ($\leq 3\%$ of the threshold limit), with the exception of sulfuric acid (4.6% of TWA and 10.5% of STEL). The percentages of exceeding 1% of the occupational exposure limits (OELs) in TWA were relatively high for sulfuric acid (35.8%) and hydrogen chloride (16.5%) compared to the other acids (4.2%–6.6%). In addition, the percentages of exceeding 1% of OELs in STEL or Ceiling were higher for sulfuric acid (22.9%), hydrogen chloride (12.3%), and nitric acid (8.2%) compared to the other acids (1.2%–1.9%). The small-sized enterprises showed higher ELs in TWA; contrarily, the large-sized enterprises had higher ELs in STEL or Ceiling.

Conclusions: The measurement characteristics and ELs identified in this study could be useful for establishing safety and health policies for inorganic acids.

Key words: Ceiling, exposure level, inorganic acids, short term exposure limit, time-weighted average

I. 서 론

무기산(inorganic acid 또는 mineral acid)은 작업자의 피부, 눈, 호흡기 등에 자극을 최소화하기 위해 노출기준이 설정되어 있다. 무기산은 암석에서 인을 추출하거나 금속 가공, 도금, 그리고 화학공정의 시약 등으로 사용되고 있다. 산 미스트 또는 증기는 부식성이 강

하고, 낮은 농도에서도 눈, 코 및 호흡기 점막 등에 매우 자극적인 것으로 알려져 있다(Breuer & Howe, 2006). 현재까지 무기산은 발암성이 없는 것으로 보고되고 있으나, 황산은 후두암과 일부 상관관계가 있는 것으로 연구되어 미국산업위생전문가협회(American Conference of Industrial Hygienists, ACGIH)에서 인간 발암성 의심물질(A2)로 구분하고 있다. ACGIH는

*Corresponding author: Kihyo Jung, Tel: 052-259-2709, E-mail: kjung@ulsan.ac.kr

93 Daehak-ro, Nam-gu, Ulsan, 44610

Received: August 12, 2021, Revised: September 13, 2021, Accepted: September 27, 2021

 Hae Dong Park <https://orcid.org/0000-0002-3497-0369>

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

 Kihyo Jung <https://orcid.org/0000-0003-3316-2762>

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.

불화수소, 염화수소, 브롬화수소는 증기의 부식성을 고려하여 노출기준을 천장값(Ceiling)으로 설정하고 있으며, 인산, 질산, 염산 및 황산은 8시간 시간중평균 노출기준(time weighted average, TWA)과 단시간 노출기준(short-term exposure limit, STEL)을 설정하고 있다.

작업환경측정 대상물질인 무기산은 국내 사업장에서 대량으로 광범위하게 사용되고 있는 실정이다. 무기산을 취급하는 사업장은 2018년 기준 총 13,515개소(무기산별 취급업체 수의 단순 합계; NICS, 2021)이며, 2019년 기준 산 및 알칼리를 측정하는 사업장 수는 13,585개소로 조사되었다(MoEL, 2019a). 한편, 2019년에 실시된 작업환경실태조사에서 산 및 알칼리를 제조하는 5인 이상의 사업장은 175개소(2009년)에서 55개소(2019년)로 감소한 것으로 나타났으나, 산 및 알칼리를 취급하는 사업장은 4,174개소(2009년)에서 8,038개소(2019년)로 증가하였다. 산 및 알칼리의 연간 국내 생산량은 19,821 kton에 이르는 것으로 추정되고 있다(MoEL, 2019b).

무기산에 대한 정책 수립을 위해서는 무기산을 취급하는 기업체가 의무적으로 실시하는 작업환경측정을 통해 수집된 무기산 농도수준에 대한 통계적 분석이 필요하다. 국내 산업재해통계에서 기인물이 산류로 분류된 재해자는 2016년부터 2020년까지 평균적으로 연간 18.8명(범위: 10~24명)이었다(KOSHA, 2021). 또한, 화학물질안전원의 화학물질 사고현황에 따르면 2014년부터 2020년까지 무기산과 관련된 화학사고는 총 217건(염산(염화수소 포함) 80건, 질산 71건, 황산 58건, 불산(불화수소 포함) 5건, 인산 3건)으로 알려지고 있다(MoE, 2021). 특히, 화학사고는 사업장내 근로자뿐만 아니라 지역사회에도 상당한 영향을 미칠 수 있어 사회적인 문제를 야기할 수 있다. 그러나 무기산에 대한 연구는 무기산 측정 및 분석 방법을 개선하기 위한 연구(Breuer & Howe, 2006; Howe et al., 2011; Demange et al., 2011; Breuer & Ashley 2014)와 황산에 대한 작업현장의 노출수준에 대한 연구(Breuer et al., 2012; Szweczyńska et al., 2016)에 국한되어 있다. 한편, 미국산업안전보건청(OSHA, 2021)은 감독과정에서 수집하여 구축한 작업환경측정 데이터베이스를 통해 무기산 일부에 대한 자료를 제공하고 있으나, 무기산에 대한 종합적인 정보를 제공하지 못하고 있는 한계가 있다.

본 연구는 무기산에 대한 국내 사업장의 최근 3년간

의 측정 현황과 노출수준을 통계적으로 분석하였다. 본 연구의 대상은 산업안전보건법의 작업환경측정 대상물질인 무기산 6종(황산, 염산, 질산, 불화수소, 인산, 그리고 브롬화수소)으로 선정되었다. 본 연구는 무기산 측정 현황 및 노출수준에 대한 심층적 특성을 파악하기 위해 무기산 종류별, 업종별, 기업규모별, 그리고 연도별 무기산 측정 건수와 노출수준의 차이 및 변화 경향성을 분석하였다. 본 연구의 무기산 측정 현황과 노출수준 분석 자료는 무기산에 대한 안전보건 정책 수립 시 유용하게 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

II. 연구 대상 및 방법

1. 무기산 측정 자료

무기산 측정현황을 분석하기 위한 자료는 2017년부터 2019년까지 국내에서 실시한 작업환경측정결과로부터 수집되었으며, 산업안전보건법에 따라 상반기와 하반기에 정기적으로 한 차례씩 측정된 자료만 포함되도록 하였다. 또한, 수집된 자료에서 유해인자명과 노출기준을 고려하여 입력오류로 판단되는 자료는 분석에서 제외하였다. 본 연구의 현황분석에 활용된 무기산 6종의 최근 3년간 측정건수는 총 363,146건으로 나타났으며, 8시간 시간가중평균 측정 자료는 330,493건이고 단시간노출 측정자료(STEL과 Ceiling)는 32,653건으로 파악되었다.

2. 연구 방법

본 연구는 국내 무기산에 대한 측정 현황을 분석하기 위해 무기산 종류별 측정 건수와 노출 수준을 분석하였다. 무기산 노출기준은 8시간 시간가중평균 노출기준과 단시간노출기준(STEL 또는 Ceiling)을 활용하였으며, 노출수준(%)은 노출농도를 노출기준으로 나누어 계산하는 식 1을 사용하여 계산되었다.

$$\text{노출수준(\%)} = (\text{노출농도} / \text{노출기준}) \times 100 \quad (\text{식 1})$$

본 연구는 무기산에 대한 측정 특성을 파악하기 위해 업종, 기업규모, 연도에 따른 측정 현황을 분석하였다. 먼저, 업종은 표준산업분류(10차)의 대분류 9개 업종(총 21개 대분류 업종 중에서 측정 건수가 있는 업종)를 기준으로 정의되었으며, 대분류 중에서 측정 건수가 현저히 많았던 제조업은 중분류 14개 업종(총 35개 중분류

업종 중에서 측정 건수가 많은 13개 업종과 나머지 측정 건수가 적은 업종을 기타 업종으로 통합)에 대해 무기산의 측정 건수와 노출 수준을 분석하였다. 그리고 기업규모는 총 근로자수를 기준으로 하였으며, 5인 미만, 5인 이상~50인 미만, 50인 이상~300인 미만, 300인 이상으로 구분하여 분석되었다. 마지막으로, 연도별 측정 현황은 2017~2019년을 대상으로 측정 건수와 노출 수준의 추세적 변화로 분석되었다.

3. 통계 분석

본 연구의 통계 분석은 PASW 18.0(IBM SPSS Inc. USA)을 사용하였고, 유의수준 0.05를 적용하였다. 통계적 검정은 분산분석의 등분산성 가정을 충족하지 못하는 경우가 많아 비모수적 분석 방법(Kruskal-Wallis)을 적용하였다. 또한, Kolmogorov-Smirnov 검정을 적용한 결과 무기산 측정값이 대수정규분포를 따르는 것으로 나타나 무기산에 대한 기초통계량은 중위수를 사용하여 분석되었다. 마지막으로, 무기산 측정값이 검출되지 않은 데이터는 통계 분석 시 제외하였다.

III. 결 과

1. 무기산 종류별 측정 현황

무기산에 대한 측정 건수는 연도에 따라 통계적으로 유의한 차이가 없었으나($H(2) = 2.0, p = 0.368$), Figure 1에 나타낸 것과 같이 2017년(110,190건)에서

2019년(133,503건)으로 갈수록 증가하는 경향을 보이는 것으로 나타났다. 한편, 무기산의 측정 건수는 무기산의 종류에 따라 유의한 차이가 있는 것으로 분석되었다($H(5) = 15.83, p = 0.007$). 사후 분석 결과, 황산(37,603건, 31.5%)과 염산(27,948건, 23.3%)은 질산(20,237건, 16.9%), 불화수소(15,490건, 13.5%), 인산(16,190건, 13.1%), 브롬화수소(1,985건, 1.7%)보다 상대적으로 높은 측정 빈도를 보이는 것으로 조사되었다.

무기산에 대한 시간가중평균 노출수준은 Figure 2에 나타낸 것과 같이 평균적으로 64.6%의 불검출 비율을 보이는 것으로 파악되었다. 특히, 인산(90.7%)과 불화수소(88.1%)는 불검출 비율이 다른 무기산(57.2%~58.0%)에 비해 상대적으로 더욱 높은 것으로 분석되었다. 한편, 황산과 염산은 노출기준의 0.01배(1%)를 초과하는 비율이 35.8%와 16.5%로 다른 무기산류(4.2%~6.6%)보다 상대적으로 높은 것으로 파악되었다.

무기산류에 대한 단시간 노출수준은 Figure 2에 나타낸 것과 같이 불검출이 전체의 91.9%로 높게 조사되었다. 불검출 비율이 높았던 무기산은 브롬화수소(97.0%)와 인산(96.8%)으로 파악되었다. 반면, 황산, 염산, 질산은 노출기준의 0.01배를 초과하는 비율이 22.9%, 12.3%, 8.2%로 나타나 다른 무기산(1.2%~1.9%)에 비해 높은 것으로 분석되었다.

불검출을 제외한 무기산 종류별 노출수준은 Table 1과 같았다. 시간가중평균 노출수준은 황산에서 가장 높은 4.63%의 중위수를 보이는 것으로 나타났으며, 나머

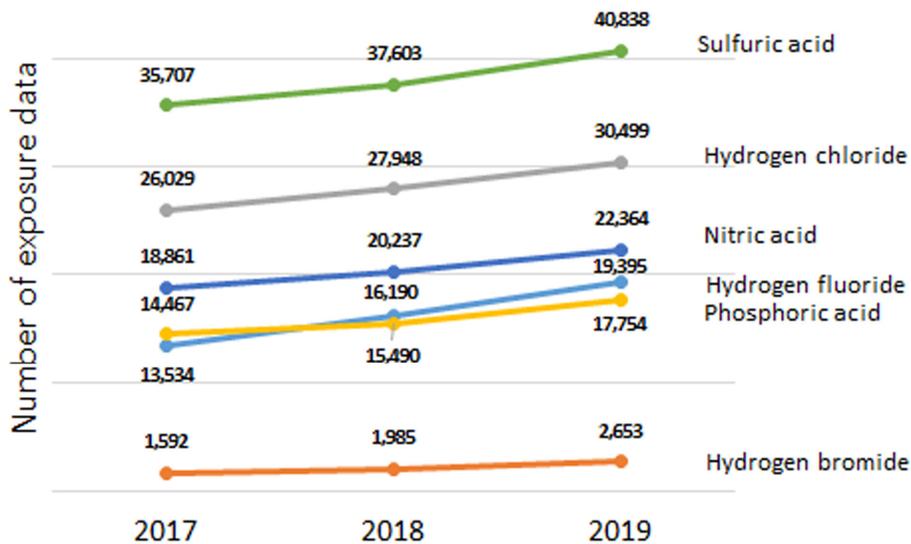


Figure 1. Number of exposure data for inorganic acids

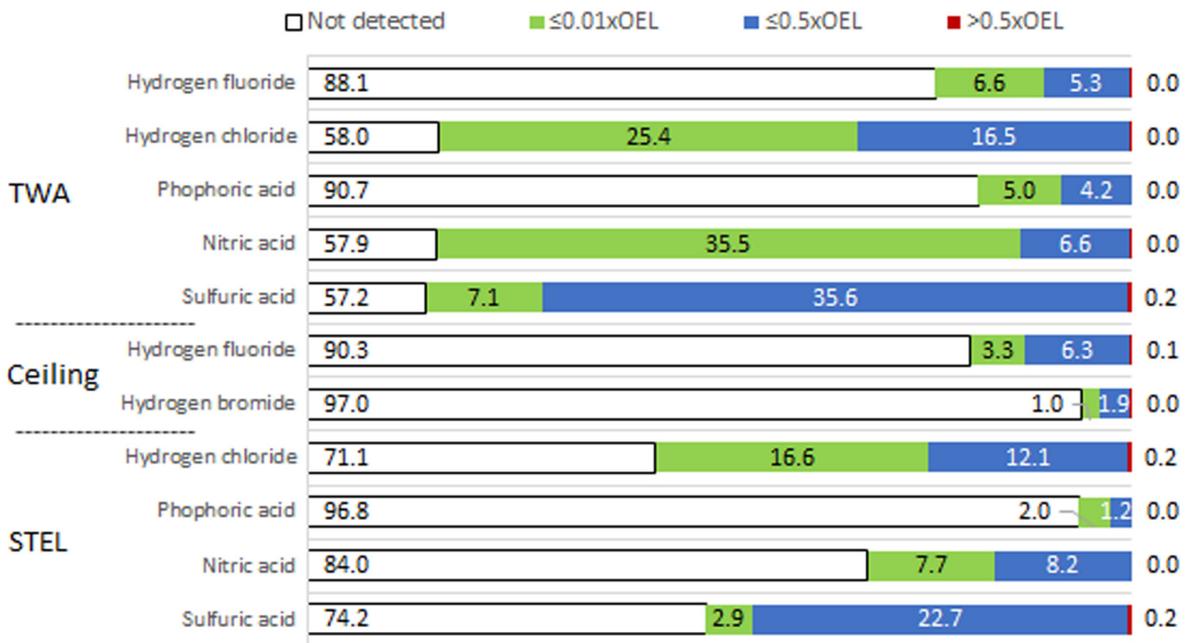


Figure 2. Proportions of Exposure levels for 8-hour time weighted average (TWA), Ceiling, and short term exposure (STEL) as compared to occupational exposure limit (OEL)

Table 1. Exposure levels of inorganic acids by occupational exposure limits (OELs)

| Classification | Inorganic acid | OELs | Number | Exposure level (%) | | |
|----------------|-------------------|-----------|--------|--------------------|-------|-------------|
| | | | | Median | G.M.* | Range |
| TWA | Hydrogen fluoride | 0.5 ppm | 2,858 | 0.82 | 0.82 | 0.00~501.10 |
| | Hydrogen chloride | 1 ppm | 35,289 | 0.60 | 0.55 | 0.00~123.95 |
| | Phosphoric acid | 1 mg/m³ | 4,394 | 0.89 | 0.74 | 0.00~93.84 |
| | Nitric acid | 2 ppm | 25,824 | 0.25 | 0.24 | 0.00~188.89 |
| | Sulfuric acid | 0.2 mg/m³ | 48,687 | 4.63 | 3.91 | 0.00~174.50 |
| Ceiling | Hydrogen fluoride | 3 ppm | 2,435 | 2.06 | 1.68 | 0.00~235.91 |
| | Hydrogen bromide | 2 ppm | 186 | 2.59 | 1.57 | 0.00~64.79 |
| STEL | Hydrogen chloride | 2 ppm | 134 | 0.69 | 0.81 | 0.00~67.07 |
| | Phosphoric acid | 3 mg/m³ | 8 | 0.66 | 0.62 | 0.20~1.97 |
| | Nitric acid | 4 ppm | 31 | 1.30 | 0.65 | 0.00~40.19 |
| | Sulfuric acid | 0.6 mg/m³ | 126 | 10.49 | 8.39 | 0.02~55.48 |

*G.M.: Geometric Mean

지 무기산은 중위수가 1% 미만으로 낮은 것으로 분석되었다. 천장값은 불화수소와 브롬화수소에서만 측정값이 있었으며 중위수는 약 2%대인 것으로 파악되었다. 마지막으로, 단시간노출은 황산이 가장 높은 중위수(10.49%)를 보였으며, 나머지 무기산은 매우 낮은(1.3% 이하) 것으로 파악되었다.

2. 업종별 측정 현황

1) 시간가중평균 노출수준

표준산업 대분류 업종별 측정 건수는 제조업이 260,516건(78.8%)으로 다른 업종의 전체 건수인 69,977건(21.2%)에 비해 현저히 높은 것으로 파악되었다. 한편, 제조업에 대한 중분류 업종별 측정 건수는 기타 금속

가공제품 제조업(21.5%), 전자 부품 제조업(10.4%), 반도체 제조업(10.2%), 기타 화학제품 제조업 (8.6%), 기초 화학물질 제조업(6.5%)이 다른 중분류 업종(0.0~4.2%)에 비해 높은 것으로 조사되었다.

시간가중평균 노출수준은 모든 무기산에서 대분류 업종에 따라 통계적으로 유의한 차이가 있는 것으로 분석되었다(불화수소: $H(9) = 20.0, p = 0.018$; 염산: $H(9) = 187.3, p < 0.001$; 인산: $H(9) = 19.5, p = 0.021$; 질산: $H(9) = 334.9, p < 0.001$; 황산: $H(9) = 289.4, p < 0.001$). 사후 검정을 통해 노출수준이 높은 집단과 낮은 집단으로 분류한 결과(Table 2 참조), 제조업은 염산, 인산, 질산, 황산이 다른 대분류 업종에 비해 높은 것으로 파악되었다. 또한, 수도, 하수 및 폐기물처리, 원료재생업은 제조업과 함께 염산, 질산, 황산이 다른 대분류 업종에 비해 높은 것으로 분석되었다. 한편, 불화

수소는 기타 업종에서 다른 대분류 업종에 비해 높게 나타났다.

제조업의 중분류 업종별 시간가중평균 노출수준은 모든 무기산에서 통계적으로 유의한 차이가 있는 것으로 분석되었다(불화수소: $H(12) = 54.5, p < 0.001$; 염산: $H(13) = 1991.6, p < 0.001$; 인산: $H(13) = 133.3, p < 0.001$; 질산: $H(13) = 1103.0, p < 0.001$; 황산: $H(13) = 2255.1, p < 0.001$). 사후 검정을 통해 노출수준이 높은 집단과 낮은 집단으로 분류한 결과(Table 3 참조), 기타 금속가공제품 제조업과 기초 화학물질 제조업은 다른 업종에 비해서 염산, 질산 및 황산의 노출수준이 높았다. 또한, 반도체 제조업, 의약품 제조업, 특수 목적용 기계 제조업 및 기초 의약품 및 생물학적 제제 제조업은 불화수소를 제외한 4종의 무기산이 다른 업종에 비해서 낮은 수준이었다.

Table 2. Median exposure levels of 8-hour time weighted average by large category of industry*

| Inorganic acid | Higher group | Lower group |
|-------------------|--|--|
| Hydrogen fluoride | Others (1.85%) | PS (0.68%) |
| Hydrogen chloride | Mf (0.65%), PS (0.56%), WS (0.62%), WR (0.60%), EG (0.63%) | HS (0.41%), Co (0.37%), PD(0.36%) |
| Phosphoric acid | Mf (0.90%) | BM (0.14%) |
| Nitric acid | Mf (0.27%), WS (0.28%) | PS (0.17%), HS (0.14%), BM (0.18%), PD (0.15%), EG (0.13%), Others (0.15%) |
| Sulfuric acid | Mf (5.00%), WS (5.00%) | PS (3.50%), HS (3.65%), Co (3.00%), BM (4.00%), PD (3.35%), WR (3.55%), EG (3.67%), Others (3.63%) |

*Mf(Manufacturing), PS(Professional, scientific and technical activities), WS(Water supply; sewage, waste management, materials recovery), HS(Human health and social work activities), Co(Construction), BM(Business facilities management and business support services; rental and leasing activities), PD(Public administration and defense; compulsory social security), WR(Wholesale and retail trade), EG(Electricity, gas, steam and air conditioning supply)

Table 3. Median exposure levels of 8-hour time weighted average by manufacturing category of industry*

| Inorganic acid | Higher group | Lower group |
|-------------------|---|---|
| Hydrogen fluoride | OM(2.90%), Me(1.73%), BC(1.50%) | Se(0.68%), EC(0.60%), OC(0.52%) |
| Hydrogen chloride | OF(1.60%), PS(1.01%), BC(0.91%) | MC(0.43%), Me(0.35%), SM(0.30%), Se(0.16%) |
| Phosphoric acid | EC(1.34%), PS(1.37%) | OC(0.81%), Others(0.90%), BC(0.65%), SM(0.43%), Se(0.49%), MC(0.41%), Me(0.55%) |
| Nitric acid | OF(0.40%), OM(0.35%), BP(0.29%), BC(0.30%), BI(0.24%) | PS(0.16%), Se(0.13%), SM(0.14%), Me(0.13%), MC(0.13%) |
| Sulfuric acid | OF(8.00%), BP(7.80%), OM(6.05%), BC(5.44%), PS(5.00%) | Others(4.00%), OC(4.00%), MC(3.70%), Me(3.73%), SM(2.75%), Se(1.60%) |

*OF(Manufacture of other fabricated metal products; metalworking service activities), Se(M. of semiconductor), EC(M. of electronic components), OC(M. of other chemical products), BC(M. of basic chemicals), Me(M. of medicaments), BI(M. of basic iron and steel), SM(M. of special-purpose machinery), OM(Other manufacturing n.e.c.), PA(M. of parts and accessories for motor vehicles(new products)), BP(M. of basic precious and non-ferrous metals), PS(M. of plastics and synthetic rubber in primary forms), MC(M. of medicinal chemicals, antibiotics and biological products)

2) 단시간 노출수준

대분류 업종별 단시간노출수준 측정 건수는 제조업이 28,928건(88.6%)로 다른 업종의 전체 건수인 3,725 (11.4%)에 비해 현저히 높았다. 제조업 중분류 업종별 측정 건수는 반도체 제조업(37.0%), 기타 금속 가공제품 제조업(14.2%), 전자 부품 제조업(6.8%)이 다른 중분류 업종(0.0~6.2%)에 비해 높은 것으로 조사되었다. 한편, 단기노출수준에 대한 측정값 중에서 노출수준이 0%가 아닌 경우는 불화수소(2,435건, 83.4%), 브롬화수소(186건, 6.4%), 염산(134건, 4.6%), 황산(126건, 4.3%), 질산(31건, 1.1%), 그리고 인산(8건, 0.274%) 순으로 높게 나타났다. 본 연구는 노출수준이 0%가 아닌 측정 건수가 충분한 불화수소에 대해 대분류 업종에

따른 단기노출수준의 차이를 통계적으로 검정하였다. 불화수소는 대분류 업종에 따라 근소한 통계적 유의성이 있는 것으로 분석되었으나($H(9) = 17.225, p = 0.045$), 사후 검정에서 대분류 업종 간에는 유의한 차이가 없는 것으로 파악되었다.

3. 기업규모별 측정 현황

1) 시간가중평균 노출수준

기업규모에 따른 측정건수는 5인 미만(14,260건, 4.3%)이 5인 이상~50인 미만(102,561건, 31.0%), 50인 이상~300인 미만(110,629건, 33.5%), 그리고 300인 이상(103,043건, 31.2%)에 비해 현저히 적은 것으로 나타났다. 그러나 불화수소($H(3) = 15.2, p = 0.002$),

Table 4. Exposure Levels of inorganic acids by enterprise size (worker)

| Compound | Workers | TWA | | | STEL or Ceiling | | |
|-------------------|---------|--------|----------------|---------|-----------------|--------|---------|
| | | Number | Median | p-value | N [†] | Median | p-value |
| Hydrogen fluoride | < 5 | 162 | 0.87 | | 128 | 1.49 | |
| | 5~49 | 733 | 0.99 | | 654 | 1.86 | |
| | 50~299 | 745 | 0.80 | 0.002 | 603 | 1.91 | 0.016 |
| | >= 300 | 1,218 | 0.73 | | 1,050 | 2.35 | |
| | Total | 2,858 | 0.82 | | 2,435 | 2.06 | |
| Hydrogen bromide | < 5 | | | | 3 | 1.52 | |
| | 5~49 | | | | 42 | 0.28 | |
| | 50~299 | | Not applicable | | 58 | 5.14 | <0.001 |
| | >= 300 | | | | 83 | 3.33 | |
| | Total | | | | 186 | 2.59 | |
| Hydrogen chloride | < 5 | 2,203 | 1.31 | | 3 | 0.31 | |
| | 5~49 | 12,770 | 0.87 | | 22 | 0.29 | |
| | 50~299 | 11,072 | 0.54 | <0.001 | 41 | 0.24 | 0.001 |
| | >= 300 | 9,244 | 0.39 | | 68 | 1.48 | |
| | Total | 35,289 | 0.60 | | 134 | 0.69 | |
| Phosphoric acid | < 5 | 277 | 0.89 | | | | |
| | 5~49 | 1,646 | 0.88 | | 5 | 0.55 | |
| | 50~299 | 1,383 | 0.91 | 0.407 | 3 | 0.78 | 0.655 |
| | >= 300 | 1,088 | 0.91 | | | | |
| | Total | 4,394 | 0.89 | | 8 | 0.65 | |
| Nitric acid | < 5 | 2,150 | 0.38 | | | | |
| | 5~49 | 10,572 | 0.32 | | 3 | 0.50 | |
| | 50~299 | 7,383 | 0.20 | <0.001 | 19 | 0.47 | 0.451 |
| | >= 300 | 5,719 | 0.19 | | 9 | 6.50 | |
| | Total | 25,824 | 0.25 | | 31 | 1.29 | |
| Sulfuric acid | < 5 | 2,815 | 7.00 | | 1 | | |
| | 5~49 | 18,202 | 5.62 | | 27 | 18.60 | |
| | 50~299 | 16,022 | 4.38 | <0.001 | 38 | 19.63 | 0.028 |
| | >= 300 | 11,648 | 3.45 | | 60 | 7.36 | |
| | Total | 48,687 | 4.63 | | 126 | 10.49 | |

염화수소($H(3) = 952.8, p < 0.001$), 질산($H(3) = 757.8, p < 0.001$), 황산($H(3) = 812.9, p < 0.001$)에 대한 노출수준은 기업규모가 작을수록 유의하게 큰 것으로 분석되었다(Table 4). 한편, 인산($H(3) = 2.9, p = 0.407$)에 대한 노출수준은 0.88~0.91%로 기업의 규모에 따라 유의한 차이가 없는 것으로 파악되었다.

2) 단시간 노출수준

기업규모에 따른 단시간노출 측정건수는 300인 이상(17,338건, 53.1%)에서 가장 많았으며, 50인 이상~300인 미만(8,260건, 25.3%), 5인 이상~50인 미만(6,188건, 19.0%), 5인 미만(867건, 2.7%)의 순이었다. 단시간노출수준은 Table 3과 같이 불화수소($H(3) = 10.3, p = 0.016$), 브롬화수소($H(3) = 32.9, p < 0.001$), 염화수소($H(3) = 18.4, p = 0.001$) 및 황산($H(2) = 9.1, p = 0.028$)에서 기업규모에 따른 차이가 유의한 것으로 나타났다. 불화수소(중위수 = 2.35%)와 염화수

소(중위수 = 1.48%)는 300인 이상에서 가장 높은 노출수준을 보였으며, 브롬화수소(중위수 = 5.14%)와 황산(중위수 = 19.63%)은 50인 이상~300인 미만에서 가장 높은 노출수준을 보였다. 인산($H(1) = 0.2, p = 0.655$)과 질산($H(2) = 1.6, p = 0.451$)은 단시간노출 측정건수가 각각 8건 및 31건으로 적었으며, 규모에 따른 유의한 차이는 없었다.

4. 연도별 노출수준 변화

1) 시간가중평균 노출수준

모든 무기산은 Table 5에 나타난 것과 같이 연도에 따라 노출수준에 유의한 차이가 있는 것으로 분석되었다(불화수소: $H(2) = 92.3, p < 0.001$; 염화수소: $H(2) = 101.9, p < 0.001$; 인산: $H(2) = 42.8, p < 0.001$; 질산: $H(2) = 21.9, p < 0.001$; 황산: $H(2) = 9.0, p = 0.011$). 불화수소와 인산은 2017년에 노출수준이 낮았다가 2018년과 2019년에 높아졌다. 반면, 염화수소는

Table 5. Exposure Levels of inorganic acids by year

| Compound | Year | TWA | | | STEL or Ceiling | | |
|-------------------|-------|--------|----------------|------------------|-----------------|--------|------------------|
| | | Number | Median | p-value | Number | Median | p-value |
| Hydrogen fluoride | 2017 | 1,279 | 0.62 | <i><0.001</i> | 1,149 | 1.78 | <i><0.001</i> |
| | 2018 | 835 | 1.14 | | 608 | 2.73 | |
| | 2019 | 744 | 1.13 | | 678 | 2.33 | |
| | Total | 2,858 | 0.82 | | 2,435 | 2.06 | |
| Hydrogen bromide | 2017 | | | | 75 | 1.18 | <i>0.043</i> |
| | 2018 | | | | 77 | 3.92 | |
| | 2019 | | Not applicable | | 34 | 2.63 | |
| | Total | | | | 186 | 2.59 | |
| Hydrogen chloride | 2017 | 10,968 | 0.76 | <i><0.001</i> | 52 | 1.32 | <i>0.191</i> |
| | 2018 | 12,226 | 0.62 | | 58 | 0.50 | |
| | 2019 | 12,095 | 0.48 | | 24 | 0.79 | |
| | Total | 35,289 | 0.60 | | 134 | 0.69 | |
| Phosphoric acid | 2017 | 1,952 | 0.69 | <i><0.001</i> | 3 | 0.55 | <i>0.881</i> |
| | 2018 | 1,451 | 1.04 | | - | - | |
| | 2019 | 991 | 1.02 | | 5 | 0.78 | |
| | Total | 4,394 | 0.89 | | 8 | 0.65 | |
| Nitric acid | 2017 | 8,418 | 0.25 | <i><0.001</i> | - | - | <i>0.499</i> |
| | 2018 | 8,833 | 0.26 | | 21 | 0.21 | |
| | 2019 | 8,573 | 0.24 | | 10 | 1.64 | |
| | Total | 25,824 | 0.25 | | 31 | 1.29 | |
| Sulfuric acid | 2017 | 8,573 | 0.24 | <i>0.011</i> | 70 | 13.33 | <i>0.280</i> |
| | 2018 | 25,824 | 0.25 | | 48 | 9.39 | |
| | 2019 | 16,194 | 4.75 | | 8 | 2.79 | |
| | Total | 16,888 | 4.75 | | 126 | 10.49 | |

2017년과 2018년에 노출수준이 높았다가 2019년에 노출수준이 낮아졌다. 질산은 2018년에 높은 값을 보였다가 2019년에 노출수준이 낮아졌다.

2) 단시간 노출수준

Table 5에 나타난 것과 같이 무기산 중에서 불화수소(H_2) = 25.9, $p < 0.001$)와 브롬화수소(H_2) = 6.3, $p = 0.043$)가 연도에 따른 단기노출수준에 유의한 차이가 있는 것으로 분석되었다. 불화수소는 2017년에 가장 낮은 단기노출수준을 보였으며, 2018년과 2019년에 다소 증가하는 경향을 보였다. 그와 유사하게 브롬화수소도 2018년과 2019년에 비해 2017년에 상대적으로 낮은 단기노출수준을 보이는 것으로 나타났다.

IV. 고 찰

본 연구는 무기산이 검출한계 미만이어서 불검출된 비율(8시간 시간가중평균: 67%, 단시간 노출평가: 91.1%)이 높은 것으로 나타났다. Lee et al. (2018)은 CNC 가공공정의 전체 유해인자 불검출 비율을 32.9%로 보고하였으며, 개별 물질에 대한 불검출 비율은 디에탄올아민(98.9%), 에탄올아민(95.6%), 메탄올 및 톨루엔(49%), 구리, 아연, 알루미늄(31%)로 편차가 큰 것으로 발표하였다. 또한, 2002년부터 2011년까지의 작업환경측정결과에 따르면 벤젠의 검출한계 미만은 59.8%로 분석되었다(Baek et al., 2015). 따라서 불검출 비율은 측정 대상 물질의 특성, 시료채취방법, 분석기기의 성능 등에 따라 편차가 발생할 수 있다.

무기산의 경우 2019년까지 대부분의 기관들이 실리카겔 흡착관을 이용하여 측정을 실시해왔으나, 2020년 황산의 측정분석방법이 KOSHA 가이드로 제정되면서 일부 기관에서 여과지를 이용한 채취법을 적용하고 있다(OSHRI, 2020). 흡착관과 여과지를 이용한 측정법은 무기산의 검출한계와 직접적으로 관련된 시료채취유량에서 큰 차이가 있다. 일반적으로 무기산의 채취에서 흡착관 0.2~0.5 l/min으로 3~100 l를 포집하나(OSHA, 1985; NIOSH, 1994), 여과지는 1~2 l/min으로 30~600 l를 포집한다(NIOSH, 2014a; 2014b; 2014c). 권장되는 총 포집유량의 최대값이 6배 차이가 있으므로 다른 측정환경이 동일하다면 여과지를 이용할 경우 흡착관보다 검출한계를 1/6로 낮출 수 있다. 즉, 국제 및 미국 표준(ISO 21438-1, 2, 3, NIOSH NMAM 7906,

7907, 7908)으로 인해 사용 비중이 늘고 있는 여과지 채취법을 무기산 측정에 도입하면 보다 낮은 농도까지 검출할 수 있을 것으로 예상된다. 그러나 여과지 채취법이 어느 수준의 저농도까지 검출할 수 있는지에 대해서는 후속 연구가 필요하다.

불검출 비율은 8시간 시간가중평균 평가(67%)보다 단시간 노출평가(91.1%)에서 더욱 높은 것으로 나타났으며, 이러한 경향성은 단시간 노출평가 시 고농도로 노출되는 시점에 측정이 이루어지지 않았을 때 발생할 수 있다. 단시간 노출평가는 고농도로 노출되는 시점에 측정이 이루어져야 하므로 일반적으로 8시간 시간가중평균에 비해 노출 농도가 높은 것으로 보고되고 있다. 예를 들면, 합성피혁공장의 디메틸포름아미드는 8시간 시간가중평균 노출수준이 4.67 ppm이었으나 고농도 단시간 노출수준은 63.95 ppm으로 보고되어 단시간 노출수준이 약 14배 높은 농도를 보였다(Lee et al., 2008). 또한, 유리섬유강화플라스틱 적층공정의 스티렌은 8시간 시간가중평균 농도가 27~29 ppm이었으나, 단시간 노출 수준은 45.9~86.1 ppm으로 단시간 노출수준이 2배 이상 큰 것으로 보고되었다(Choi & Jeong, 2015). 따라서 보다 정확하게 단시간 노출수준을 측정하기 위해서는 공정에 대한 충분한 이해를 기반으로 고농도 노출시점을 특정하여 측정하는 것이 필요하다.

본 연구의 무기산에 대한 8시간 시간가중평균 노출수준은 1% 이하인 경우가 81.3%(268,559건)로 가장 높은 것으로 나타났다. 이러한 결과는 작업환경측정제도에 대한 다양한 시각 중에서 노출수준이 현저히 낮은데도 불구하고 측정만 지속하고 있다는 산업현장의 개선 의견에 대한 근거가 될 수 있다. 일반적으로 작업환경측정대상 유해인자를 1% 이상 함유하는 물질을 취급하고, 노출되는 근로자가 있는 경우 작업환경측정을 실시하여야 한다(MoEL, 2020). 측정주기는 기본 6개월이나, 작업환경측정결과에서 2회 연속 노출기준 미만인 경우 측정주기를 연 1회로 완화할 수 있다. 그러나 노출수준이 현저히 낮은 경우 측정주기의 적정성에 대한 보다 심도 있는 논의가 필요하다고 사료된다.

본 연구의 측정 건수는 단시간 노출평가가 8시간 시간가중평균 평가에 비해 현저히 낮은 것으로 조사되었으나, 무기산은 자극성과 부식성에 의한 건강영향이 우려되므로 단시간 고농도 노출에 대한 평가가 중요하다고 판단된다. 작업환경측정은 8시간 시간가중평균 노출기준과 STEL (단시간 노출기준)이 설정되어 있는 경우

시간가중평균 평가를 기본적으로 수행하게 된다. STEL 평가는 단시간 고농도 노출이 우려되는 경우 작업환경 측정자의 판단에 의해서 추가적으로 실시한다. 이로 인해, 무기산은 STEL 평가가 8시간 시간가중평균 측정 건수의 약 0.4%로 매우 낮은 것으로 나타났다.

미국 산업안전보건청의 데이터베이스에서 1984년부터 2020년까지 황산에 대한 측정값 중 개인시료채취 및 mg/m³ 단위로 기재된 값 2,181개에서 불검출은 1,565개(71.8%)였다. 미국의 불검출 비율은 우리나라의 황산 시간가중평균 평가값의 불검출 비율(57.2%)보다 약 14.6% 높았으나, 중위수는 0.17 mg/m³으로 본 연구의 중위수인 0.009 mg/m³보다 높았다(OSHA, 2021). 이러한 결과는 미국과 우리나라의 측정 상황에 따른 2가지 측면의 차이로 인한 것으로 해석된다. 미국의 경우는 산업안전보건청의 표준(OSHA ID-113)에 따라 MCE 여과지를 이용하여 황산을 측정했을 것으로 추정되나, 우리나라의 경우는 실리카겔을 이용한 측정 방법을 사용하였다는 차이가 있다. 또한, 우리나라는 황산을 사용하는 대다수의 일반 사업장에서 측정된 데이터이며, 미국은 산업안전보건청에서 선정된 감독과정에서 측정된 것이라는 차이점이 있다.

본 연구는 무기산에 대한 방대한 측정 자료를 분석하였다는 측면에서 의의가 있으나 연구 결과의 일반화에 3가지 측면의 제한점이 있었다. 첫째, 무기산 노출을 통제하기 위해서는 무기산 노출이 높은 공정을 파악하는 것이 필요하다. 그러나 본 연구는 표준화된 공정코드의 부재로 공정에 따른 무기산 노출 특성을 분석할 수 없었다. 다만, 2020년부터 공정표준화 코드가 도입되면서 향후에는 공정에 따른 무기산의 노출 특성을 분석할 수 있을 것으로 예상된다(Choi et al., 2019). 둘째, 기존 연구(Baek et al., 2015)에서는 불검출 값을 검출한계 값으로 추정하여 사용하는 경우가 있으나, 본 연구는 불검출 비율이 매우 높아 이를 인위적으로 추정해서 사용할 경우 연구 결과에 왜곡을 유발할 수 있어 불검출 데이터를 제외하고 분석하였다. 마지막으로, 무기산에 대한 측정 건수는 연도에 따라 다소 변하는 경향이 관찰되었으나, 최근 3년에 대한 측정 데이터만으로는 연도에 따른 추세적 변화를 일반화하는데 제약이 있다. 따라서 보다 다양한 연도에 대한 후속 연구를 통해 연도에 따른 무기산 측정 및 노출 농도의 추세적 특성을 분석하는 것이 필요하다.

V. 결 론

본 연구는 국내에서 2017년부터 2019년까지 실시된 무기산의 작업환경측정현황을 종합적으로 분석하여 3가지 국내 무기산의 현황 특성을 파악하였다. 첫째, 최근 3년간 측정된 자료(총 363,146건)의 91%가 8시간 시간가중평균 노출평가이고 나머지 9%(STEL 1,398건, Ceiling 31,255건)가 단시간 노출평가였다. 황산과 염산에 대한 측정 건수가 전체 무기산 측정의 약 55%로 과반을 차지하였고, 측정 건수의 증가 비율은 브롬화수소 및 불화수소가 상대적으로 높았다. 불검출을 제외할 경우 황산의 노출수준 중위수(시간가중평균 노출기준의 4.63%, 단시간 노출기준의 10.49%)가 다른 무기산보다 높았다. 둘째, 무기산 측정 건수는 79.7%가 제조업에 집중되어 있으며, 제조업 중에서는 기타 금속가공제품 제조업과 기초 화학물질 제조업에서 염산, 질산, 그리고 황산에 대한 8시간 시간가중평균 노출평가 빈도가 상대적으로 높은 것으로 나타났다. 마지막으로, 사업장의 규모가 작을수록 불화수소, 염화수소, 질산에 대한 8시간 시간가중평균 노출수준이 높았으나, 단시간 노출수준은 사업장의 규모가 클수록 불화수소, 브롬화수소, 염화수소, 그리고 황산에 대해 높게 나타났다.

감사의 글

본 연구는 산업안전보건연구원의 자재연구과제로 수행한 결과입니다.

References

- American Conference of Governmental Industrial Hygienists(ACGIH). 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, 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)
- 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)
- Chio SJ, Jeong JY, Im SG, Lim DS, Koh DH, et al. 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)
- 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)
- 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. *J Occup Environ Hygiene.* 2011;8:642-651 (doi:10.1080/15459624.2011.617250)
- 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)
- Howe A, Musgrove D, Breuer D, Gusbeth K, Moritz A, et al. Evaluation of sampling methods for measuring exposure to volatile inorganic acids in workplace air. part 1 : sampling hydrochloric acid(HCl) and Nitric acid(HNO₃) from a test gas atmosphere. *J Occup Environ Hyg.* 2011;8:492-502 (doi:10.1080/15459624.2011.596465)
- International Organization for Standardization (ISO). 21438-1 Workplace atmospheres - Determination of inorganic acids by ion chromatography - Part 1 : Non-volatile acids(sulfuric acid and phosphoric acid). 2007
- International Organization for Standardization (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). 2009
- International Organization for Standardization (ISO). 21438-3 Workplace atmospheres - Determination of inorganic acids by ion chromatography - Part 3 : Hydrofluoric acid and particulate fluorides. 2010
- 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
- Ministry of Environment (MoE). Chemical accident case. Available from: URL: <https://icis.me.go.kr/search/searchType2.do>
- Ministry of Employment and Labor (MoEL). Report of Work Environment monitoring at 2017
- Ministry of Employment and Labor (MoEL). Report of Work Environment monitoring at 2018
- Ministry of Employment and Labor (MoEL). Report of Work Environment monitoring at 2019a
- Ministry of Employment and Labor (MoEL). Report of Work Environment survey at 2019b
- Ministry of Employment and Labor (MoEL). Occupational safety and health act. 2020
- National Institute of Chemical Safety (NICS). Chemical database. Available from: URL: <http://icis.me.go.kr/pageLink.do>, 2021
- National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH). NIOSH manual of analytical methods 7903 : Iorganic acids. 1994
- National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH). NIOSH manual of analytical methods 7906 : Particulate fluorides and hydrofluoric acid by ion chromatography. 2014a
- National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH). NIOSH manual of analytical methods 7907 : volatile acids by ion chromatography. 2014b
- National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH). NIOSH manual of analytical methods 7908 : Non-volatile acids(sulfuric acid and phosphoric acid). 2014c
- Occupational Safety and Health Administration (OSHA). Sampling and analytical method 165SG : Acid mist in workplace atmosphere. 1985
- Occupational Safety and Health Administration(OSHA). Chemical exposure health data. Available from: URL:

<http://osha.gov/opengov/helathsamples.html>,
IMIS=2310, 2021

Occupational Safety and Health Research Institute (OSHRI). 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 2020
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)

<저자정보>

박해동(연구위원), 박승현(실장), 정기효(교수)