

KOSHA GUIDE

H - 149 - 2021

망간의 생물학적 노출지표 물질 분석에 관한
기술지침

2021. 10.

한 국 산 업 안 전 보 건 공 단

안전보건기술지침의 개요

○ 제정자 : 한국산업안전보건공단 산업안전보건연구원 유계묵

○ 제정 경과

- 2014년 11월 산업의학분야 제정위원회 심의
- 2021년 8월 산업의학분야 표준제정위원회 심의(법령 및 규격 최신화)

○ 관련규격 및 자료

- 한국산업안전보건공단 산업안전보건연구원. 근로자 건강진단 실무지침: 제1권 특수건강진단 개요. 2020-산업안전보건연구원-349
- 한국산업안전보건공단 산업안전보건연구원. 생물학적 노출평가 기준 및 분석방법 연구 III: 납 등 중금속 10종. 보건분야-연구자료 연구원 2010-66-882. 2010
- Christensen JM, Poulsen OM and Anglov T. Protocol for the design and interpretation of method evaluation in atomic absorption spectrometric analysis. Application to the determination of lead and manganese in blood. J Anal At Spectrom 1992;7:329-334

○ 관련법규·규칙·고시 등

- 산업안전보건법 시행규칙 [별표 24] 특수건강진단·배치전건강진단·수시건강진단의 검사항목(제206조 관련)
- 고용노동부고시 제2020-61호(특수건강진단기관의 정도관리에 관한 고시)
- 고용노동부고시 제2020-60호(근로자 건강진단 실시기준)
- 한국산업안전보건공단 산업안전보건연구원. 「근로자건강진단 실무지침」 제1권 특수건강진단 개요. 2020-산업안전보건연구원-349

○ 기술지침의 적용 및 문의

이 기술지침에 대한 의견 또는 문의는 한국산업안전보건공단 홈페이지(<http://kosha.or.kr>) 안전보건기술지침 소관 분야별 문의처 안내를 참고하시기 바랍니다.

공표일자 : 2021년 10월

제정자 : 한국산업안전보건공단 이사장

망간의 생물학적 노출지표 물질 분석에 관한 기술지침 제안 개요

I. 제정이유

이 지침은 산업안전보건법(이하 “법”이라고 한다) 제130조 및 같은 법 시행규칙(이하 “시행규칙”이라고 한다) 제206조(특수건강진단 등의 검사항목 및 실시방법 등) 별표 24, 고용노동부고시 제2020-61호(특수건강진단기관의 정도관리에 관한 고시) 및 고용노동부고시 제2020-60호(근로자 건강진단 실시기준)에 따라 망간과 그 화합물에 노출된 근로자의 생물학적 노출평가와 관련된 노출지표 물질의 분석 방법을 제시함을 목적으로 함

II. 제정(안)의 주요내용

- 혈액 중 망간의 분석을 위해 시료 및 표준용액 전처리, 기기의 조건 및 분석방법 등에 대해 기술함
- 산업안전보건법 시행규칙 제206조 관련 별표 24의 유해인자인 망간과 그 화합물의 생물학적 노출지표검사에 대한 분석 지침 반영

III. 관련 법규정 및 규격

- 「산업안전보건법 시행규칙」 제206조(특수건강진단 등의 검사항목 및 실시방법 등) 별표 24
- 고용노동부고시 제2020-61호(특수건강진단기관의 정도관리에 관한 고시)
- 고용노동부고시 제2020-60호(근로자 건강진단 실시기준)
- 한국산업안전보건공단 산업안전보건연구원, 「근로자건강진단 실무지침」 제1권 특수건강진단 개요, 2020-산업안전보건연구원-349

IV. 제정위원회 심의개요

- 제 안 자 : 산업안전보건연구원 유계묵
- 심 의 일 : 2014년 11월 18일
- 참석인원 : 재적위원 14명 중 8명 참석
- 심의결과 : 제출안에 동의함

망간의 생물학적 노출지표 물질 분석에 관한 기술지침

1. 목 적

이 지침은 산업안전보건법(이하 “법”이라고 한다) 제130조 및 같은 법 시행규칙(이하 “시행규칙”이라고 한다) 제206조(특수건강진단 등의 검사항목 및 실시방법 등) 별표 24, 고용노동부고시 제2020-61호(특수건강진단기관의 정도관리에 관한 고시) 및 고용노동부고시 제2020-60호(근로자 건강진단 실시기준)에 따라 망간 및 그 화합물에 노출된 근로자의 생물학적 노출평가와 관련된 생물학적 노출지표 물질의 분석 방법을 제시함을 목적으로 한다.

2. 적용범위

이 지침은 법, 시행규칙 및 고용노동부고시에 따라 실시하는 근로자 건강진단 중 망간 및 그 화합물에 노출되는 근로자의 생물학적 노출평가에 적용한다.

3. 정 의

(1) 이 지침에서 사용하는 용어의 뜻은 다음과 같다.

- (가) “생물학적 노출평가”란 혈액, 소변 등 생체시료로부터 유해물질 자체 또는 유해물질의 대사산물이나 생화학적 변화산물 등을 분석하여 유해물질 노출에 의한 체내 흡수정도나 건강영향 가능성 등을 평가하는 것을 말한다.
- (나) “생물학적 노출지표 물질”이란 생물학적 노출평가를 실시함에 있어 체내 흡수정도를 반영하는 물질로서 유해물질 자체나 그 대사산물, 생화학적 변화물 등을 말한다.
- (다) “정밀도(Precision)”란 일정한 물질에 대하여 반복측정·분석을 했을 때 나타나는 자료분석치의 변동크기가 얼마나 되는가를 나타낸다. 이 경우 같은 조건에서 측정했을 때 일어나는 우연오차(Random error)에 의한 분산(Dispersion)의 정도를 측정값의 변이계수(Coefficient of variation)로 표시한다.

(라) “정확도(Accuracy)”란 분석치가 참값에 얼마나 접근하였는지를 수치로 표현한 것이다. 다만, 인증표준물질이 있는 경우는 상대오차로 표시하고, 인증표준물질이 없는 경우는 시료에 첨가한 값으로부터 구한 평균회수율로 표시한다.

(마) “검출한계(Limit of detection: LOD)”란 공시료 신호값(Blank signal, background signal)과 통계적으로 유의하게 다른 신호값(Signal)을 나타낼 수 있는 최소의 농도를 말한다. 이 경우 가장 널리 사용하는 공시료 신호값과의 차이가 공시료 신호값 표준편차의 3배인 경우로 한다.

(2) 그밖에 용어의 뜻은 이 지침에서 특별히 규정하는 경우를 제외하고는 법, 같은 법 시행령, 같은 법 시행규칙 및 「산업안전보건기준에 관한 규칙」에서 정하는 바에 따른다.

4. 분석장비

분석장비는 비불꽃 원자흡광광도기(Graphite furnace atomic absorption spectrometer, GF-AAS)를 사용한다.

5. 분석방법

(1) 분석 원리

망간 및 그 무기화합물은 직업적으로 먼지나 흡을 통해 주로 흡수되며, 흡수된 망간 중 10-30%가 간에 저장되었다가 담즙으로 분비되어 배설되고 0.1-1.3%가 소변으로 배설된다. 망간 노출 시 생체 시료 중 망간 농도가 증가하나, 소변 중 망간은 배설량이 적고 개인차가 커서 망간 및 무기화합물의 생물학적 노출 평가에 적절하지 않으므로 혈액 중 망간을 비불꽃 원자흡광광도기로 분석한다.

(2) 시료의 채취

(가) 시료 채취 시기

혈액 시료는 당일 작업종료 2 시간 전부터 작업종료 사이에 채취한다.

(나) 시료채취 요령

- ① 근로자의 정맥혈을 EDTA(Ethylenediaminetetraacetic acid) 또는 헤파린이 미리 처리된 튜브와 1 회용 주사기 또는 진공 채혈관을 이용하여 2 mL 이상 채취한다.
- ② 채취한 시료는 시료 채취 용기에 밀봉하여 채취 후 5일 이전에 분석하면 4 ℃(2~8 ℃)에서 냉장 보관한다. 단, 분석까지 보관 기간이 5일 이상 걸리는 경우에는 시료를 냉동보관용 저온바이알에 옮겨 -20 ℃이하에서 냉동 보관한다.

(3) 기구 및 시약

(가) 기구

- ① 용량플라스크 500, 100, 10 mL
- ② 마이크로피펫 10-100, 200-1000 μ L
- ③ 마개달린 폴리에틸렌 시험관 5 mL
- ④ 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌 시료컵
- ⑤ 롤러 믹서
- ⑥ 화학 저울

(나) 시약

- ① 망간 1000 ppm(1000 μ g/mL) 표준용액
- ② 질산(검사 관련 중금속의 함량이 적은 것)
- ③ 트리톤 X-100(Triton X-100)
- ④ 기포방지제(Antifoam)
- ⑤ 탈이온수(18 M Ω /cm 이상)

(다) 주의 사항

- ① 사용하는 모든 초자기구는 20% 질산에 4 시간 이상 담가두었다가 탈이온수로 5 회 행구어 사용한다.
- ② 트리톤 X-100, 망간 표준용액, 질산과 기포방지제는 최초 개봉일로부터 3 년 이내의 것을 사용하도록 하며, 초과 시는 새로운 시약과 비교실험을 실시하여

오차가 10% 이내일 경우 1 년간 연장 사용할 수 있다.

- ③ 산을 취급할 때는 보호안경, 장갑, 마스크를 착용 후 후드에서 작업한다.

(4) 시약 조제

(가) 표준용액

- ① 100 mL 용량플라스크에 1% 질산을 반쯤 넣고 망간 표준용액을 1 mL 주입한 후 1% 질산으로 표선을 맞추어 망간 10,000 µg/L 용액을 조제한다.
- ② 10 mL 용량플라스크에 1% 질산을 반쯤 넣고 망간 10,000 µg/L 용액을 1 mL 주입한 후 1% 질산으로 표선을 맞추어 망간 1,000 µg/L 용액을 조제한다.
- ③ 망간 1,000 µg/L 용액을 각각 0.1, 0.3, 0.5, 0.7 mL를 취하고 이를 10 mL 용량플라스크에서 1% 질산으로 희석하여 10, 30, 50, 70 µg/L의 검량선용 표준용액을 조제한다. 이 4 가지 농도의 표준용액을 검량선용 표준용액으로 사용한다. 1% 질산을 공시료로 사용한다.

(나) 희석액

- ① 500 mL 용량플라스크에 트리톤 X-100 및 기포방지제를 각각 0.5 mL씩 넣고 탈이온수로 표선을 맞추어 0.1% 트리톤 X-100 용액을 조제한다.

(5) 시료 및 표준용액 전처리

(가) 모든 시료는 거품이 발생하지 않도록 40분간 롤러 믹서로 균질화시킨다.

(나) 산처리가 끝난 시험관에 <표 1>과 같이 시료를 순서대로 주입 후 마개로 막은 후 롤러 믹서로 30초간 혼합한다.

<표 1>표준물 첨가법에 의한 시료 및 표준용액 전처리 (단위 : mL)

순서	물 질	공시료	첨가1	첨가2	첨가3	첨가4	첨가0	시료
1	희석액	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
2	혈액 시료	0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
4	탈이온수	0.1	0	0	0	0	0	0
5	표준용액	0	0.1	0.1	0.1	0.1	0	0
6	1% 질산	0.1	0	0	0	0	0.1	0.1

(6) 원자흡광광도기 분석 조건 예시

<표 2> 분석 조건

AA condition	
Type	Furnace / Zeeman
Instrument mode	Absorbance
Calibration mode	Standard Additions
Measurement mode	Peak Area
Wavelength	279.5 nm
ETH	481 V
Slit Width	0.2 nm
Lamp Current	5.0 mA
Background Correction	BC ON

<표 3> 온도 프로그램

Step	Temp (°C)	Time (s)	Flow (L/min)
1	90	10	3
2	90	10	3
3	110	15	3
4	110	10	3
5	1150	15	3
6	1150	15	3
7	1150	2	0
8	2400	0.7	0
9	2400	2	0
10	2500	2	3
11	2500	5	3

※ 분석 조건은 장비제조회사의 권고 방법을 사용한다

(7) 농도 계산

검량선용 표준용액의 농도를 가로(x)축으로 하고, 망간 피크 면적을 세로(y)축으로 하여 검량선을 작성하고, $y=ax+b$ 의 회귀방정식을 통해 망간의 농도($\mu\text{g/L}$)를 구한 후 이를 요 비중으로 보정한다.

(8) 생물학적 노출 평가 기준

KOSHA GUIDE
H - 149 - 2021

36 µg/L

(9) 정밀도(보건분야-연구자료 연구원 2010-66-882 자료 예시)

11 µg/L 농도 수준에서 변이계수 9.1 %

(10) 정확도(보건분야-연구자료 연구원 2010-66-882 자료 예시)

11 µg/L 농도 수준에서 회수율 91-109 %

(11) 검출 한계(보건분야-연구자료 연구원 2010-66-882 자료 예시)

(가) 검출한계

0.2 µg/L

(나) 산출방법

$$\text{LOD} = 3 \times \text{SD}$$

(LOD : 검출한계, SD : 표준편차)

미첨가 소변을 6회 반복 측정하여 검출된 반응값의 표준편차의 3배를 검출한계로 한다.