

보건분야-연구자료		
연구원	2000-	-
	2000-	-

유해화학물질 취급 사업장 작업환경개선 연구

- 도금공정에서 발생된 공기중 크롬의 산화환원 특성에 관한 연구

2000

한국산업안전공단
산업안전보건연구원

제 출 문

한국산업안전공단 이사장 귀하

본 보고서를 1999년도 산업안전보건연구원의 연구사업 중 “유해
화학물질 취급 사업장 작업환경개선 연구”에 대한 최종 보고서로
제출합니다.

2000. 2

주관 연구부서 : 산업안전보건연구원 산업보건위생연구실
연구책임자 : 기술직 5급 이 광 용

연구책임자 : 인제대학교 산업안전시스템공학부	신 용 철
공동연구자 : 서울대학교 보건대학원	백 남 원
보조연구원 : 인제대학교 산업안전보건학과	정 윤 석
인제대학교 산업안전보건학과	이 지 태
인제대학교 산업안전보건학과	이 병 규
인하대학교 산업의학연구소	장 미

요 약 문

1. 과제명 : 유해화학물질 취급 사업장 작업환경개선 연구
(도금공정에서 발생된 공기중 크롬의 산화환원 특성에 관한 연구)

2. 연구기간 : 1999. 1. 1. - 2000. 1. 31

3. 연구자 :
- 연구책임자 : 기술직 4급 이광용
- 공동연구자 : 인제대학교 신용철

4. 연구목적 :
현장 도금공정에서 발생된 크롬의 산화환원 특성을 파악하고 정확한 근로자의 크롬 노출평가를 위한 시료채취 및 저장, 노출평가 방법을 제안하기 위함.

5. 연구내용 :
- 작업환경 공기중 총크롬 및 6가 크롬 농도 분포 파악
- 총크롬중 6가 크롬의 존재 비율에 영향을 미치는 요인 규명
- 시료채취시간 및 시료채취 방법에 따른 6가 크롬의 환원 양상과 시료 보관방법에 따른 6가 크롬의 환원 양상 비교
- 도금 업체에서의 크롬에 대한 측정방법 및 근로자 노출 평가 방법 제안

6. 활용계획 :
도금 사업장 근로자의 크롬 노출에 대해 정확하게 측정하고 평가함으로써 작업환경 관리 및 도금업 종사 근로자의 직업병 예방에 활용함.

7. 연구개요 :

도금 업체 작업환경에서의 공기중 크롬의 산화환원 특성을 파악하고 공기시료채취 및 저장중 6가 크롬의 환원 양상을 파악하였으며, 이를 위해 현장에서 다음과 같은 연구를 수행하였음.

- 1) 작업환경 공기중 총크롬 및 6가 크롬 농도 분포를 파악하였음.
- 2) 총크롬중 6가 크롬의 존재 비율에 영향을 미치는 요인을 규명하였음.
- 3) 시료채취시간 및 시료채취 방법에 따른 6가 크롬의 환원 양상과 보관방법에 따른 6가 크롬의 환원 양상을 비교하였음.
- 4) 도금 업체에서의 크롬에 대한 측정방법 및 근로자 노출 평가 방법을 제안 하였음.

8. 중심어 : 도금공정, 총크롬, 6가 크롬, 산화·환원

초 록

본 연구는 현장 도금공정에서 발생된 크롬의 산화환원 특성을 파악하고 정확한 근로자의 크롬 노출평가를 위한 시료채취 및 저장, 노출평가방법을 제안하고자 실시하였다. 본 연구를 위해 11개 도금 사업장을 대상으로 공기시료와 도금액 시료를 채취하여 분석하였다. 본 연구결과 얻은 결론은 다음과 같다.

1. 도금 업체에서 사용되고 있는 크롬 화합물은 CrO_3 로서 6가 크롬이지만 공기중에는 다른 산화상태의 크롬이 존재하는 것으로 나타났다. 총크롬에 대한 6가 크롬 농도 비는 0.41로 공기중 존재하는 전체 크롬중에서 약 40%만이 6가 크롬이었다.

2. 다음과 같은 이유 때문에 도금 작업환경 공기중 6가 크롬 농도가 총크롬 농도보다 유의하게 낮았던 것으로 판단된다.

첫째, 도금액을 분석한 결과 6가 크롬이 총크롬량에 비해 약 10 - 15% 정도 낮았는데, 이 결과로 보아 도금액에는 6가 크롬으로부터 환원된 형태의 크롬이 존재한다. 또한 피도금물체로부터 다른 산화상태의 크롬이 유래될 수 있다. 이와 같이 도금액중에는 이미 6가 크롬외에 다른 산화상태의 크롬이 존재하며 이들이 공기중으로 방출되었기 때문이다.

둘째, 연마 등의 공정에서 발생된 금속 크롬이 공기중에 발생되어 측정 결과에 반영되었다. 연마공정에서 채취한 시료에서 총크롬과 6가 크롬이 발생되었으며 총크롬 농도는 도금 공정의 시료보다 훨씬 높았으나 6가 크롬 농도와 상반되는 결과를 보였다. 이와 같은 측정결과로 보아 연마공정에서도 크롬이 발생됨을 알 수 있고 특히 6가 크롬은 인근 도금조에서 발생된 크롬으로부터 유래한 것으로 추정된다.

셋째, 도금조에서 공기중으로 발생된 6가 크롬이 공기중에서 일부 환원되었던 것으로 판단된다. 주로 도금 업무를 수행하는 근로자의 개인시료의 6가 크롬 비율은 약 50%로 나타났는데, 이 값은 도금용액중의 6가 크롬 함량에 비해 유의하게 낮다. 이것은 6가 크롬이 공기중에서 환원되었음을 간접적으로 증명해 주는 결과이다. 시료채취직후 알칼리 용액으로 처리하였기 때문에 시료보관 중 6가 크롬의 환원되었을 가능성은 배제할 수 있으며 시료채취과정에서 PVC 여과지위에 포집된 6가 크롬은 작업환경 공기에 노출된 상태라고 간주할 수 있다.

3. 업체 및 직무에 따라 총크롬중 6가 크롬 농도비는 차이가 있는 것으로 나타났다. 이것은 대상 사업장들의 작업환경 요인(기후, 공존하는 공기오염물질, 피도금물체의 가공 등)의 차이에서 기인된 것으로 추정된다.

4. PVC 여과지로 6가 크롬을 채취시 시료채취시간에 따른 환원 정도를 살펴본 결과, 전체 시료의 경우 시간과 6가 크롬 비율간의 관계는 역상관을 보이거나 상관성이 낮았고($r=-0.32$) 두 변수간의 회귀모델은 유의하지 않았다($p>0.05$). 업체간 변이에 의한 영향을 최소화하기 위해 한 업체에서 채취한 시료만을 가지고 상관분석한 결과, 상관성은 증가하였으나($r=-0.79$) 회귀모델은 통계적으로 유의하지 않았다($p>0.05$). 이와 같은 현장에 존재하는 많은 혼란변수의 영향 및 작은 표본수 때문에 나타난 결과라고 보며, 본 연구결과에 근거했을 때 시료채취과정에서의 6가 크롬 환원여부에 대해서는 명확한 결론을 내릴 수 없었다.

5. PVC 여과지에 채취된 6가 크롬 시료를 저장하는 방법을 비교한 결과, 시료채취즉시 알칼리 용액(2% NaOH/3% Na₂CO₃)으로 처리한 경우 NIOSH 방법에 따라 바이얼에 넣어 상온 보관한 경우보다 6가 크롬 손실이 유의하게 적었다($p<0.05$). 따라서 PVC 여과지에 채취된 6가 크롬 시료의 보관중 환원이 발생할 수 있으므로 이를 방지하기 위해서 시료채취직후 알칼리 용액으로 처리하여야 한다.

6. 임핀저법에 의한 6가 크롬 측정결과가 PVC 여과지에 의한 측정결과보다 유의하게 높았다($p < 0.05$). PVC 여과지에 시료채취중 6가 크롬의 환원이 유의하게 일어나지만 임핀저 용액중에서는 이 물질이 안정화되어 손실이 적었고, 또한 임핀저의 포집효율이 높기 때문에 나타난 결과라고 판단된다.

7. 대상 사업장에 대한 기존 작업환경측정결과를 검토한 결과, 대부분의 업체의 경우 (11개 업체중 10개 업체) 총크롬을 측정한 후 6가 크롬 노출기준과 비교하여 평가하였다. 이와 같은 방법은 6가 크롬에 의한 발암위험성을 정확하게 평가하거나 관리할 수 없으며 법적인 기준에 대해 과대평가하는 결과를 초래한다. 한편, 도금 작업자 외에도 다른 업무를 수행하는 근로자도 6가 크롬에 노출될 가능성이 있었으나 대부분 이들에 대한 노출평가를 실시하지 않았다.

8. 우리나라에서 규정한 크롬에 대한 노출기준에는 일부 오류가 있으므로 이의 개정이 필요하며, 본 연구에서는 이에 대한 개정안을 제안하였다.

9. 도금 작업환경에는 도금조에서 발생된 6가 크롬이 환원되거나 금속 크롬 발생원이 있어 공기중에는 다양한 산화상태의 크롬이 존재하므로 근로자의 노출을 정확하게 평가하기 위해서는 환원상태를 구분하여 측정하여야 한다. 도금 업무를 보조하거나 도금과 관련이 없는 근로자의 경우에도 크롬에 노출될 수 있으므로 이들에 대한 노출평가가 필요하다. 6가 크롬은 환경중에서 불안정하여 시료 보관중 환원에 의해 손실이 일어날 수 있으므로 환원을 방지하기 위해 시료채취직후 2% NaOH/3% Na₂CO₃와 같은 알칼리 용액을 첨가하여야 한다.

목 차

I. 서 론	1
1. 연구배경 및 필요성	1
2. 국내외 연구동향	3
3. 연구목적	7
II. 연구 방법	8
1. 연구대상 사업장	8
2. 방법	8
III. 결과 및 고찰	17
1. 공기중 크롬 농도 분포	17
2. 총크롬 농도와 6가 크롬 농도의 상관관계	23
3. 공기중 총크롬중 6가 크롬 비율에 영향을 미치는 요인	25
4. 시료채취 및 보관중 6가 크롬의 환원	33
5. 도금업체에 대한 크롬 측정 및 평가방법 제안	41
IV. 결 론	51
V. 참고문헌	54

I. 서 론

1. 연구배경 및 필요성

크롬은 여러 산화환원 상태로 존재하나 일반적으로 환경 중에 존재하는 형태는 주로 3가 크롬 (trivalent chromium, Cr(III))과 6가 크롬 (hexavalent chromium, Cr(VI))이다. 3가 크롬은 비교적 독성이 약하지만 6가 크롬은 발암 물질로 밝혀졌다.^{1,2)} 지금까지 6가 크롬의 발암성에 대해 많은 역학 연구가 진행되어 왔으며, International Agency for Research on Cancer (IARC)에서는 6가 크롬 화합물 (hexavalent chromium compounds)을 “인체 발암성이 있는 (carcinogenic to human, group 1)” 물질로 분류하고 있다.³⁾ 미국 Environmental Protection Agency (U.S. EPA)⁴⁾에서는 6가 크롬 화합물을 흡입경로에 의한 (by inhalation route only) 발암물질 (carcinogen group A)로 분류하고 있다.

American Conference of Governmental Industrial Hygienist (ACGIH)에서는 수용성 6가 크롬 (hexavalent chromium, soluble)과 불용성 6가 크롬 (hexavalent chromium, insoluble)으로 구분하여 Threshold Limit Values (TLVs)를 설정하고 있는데, 수용성 6가 크롬의 경우 $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 불용성 6가 크롬의 경우 $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 을 TLVs로 설정하고 있다. 이 기관에서는 두 형태 모두를 “확인된 인체발암물질 (confirmed human carcinogen, A1)”로 규정하고 있다.⁵⁾ National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH)에서는 모든 종류의 6가 크롬 화합물을 발암성 물질로 분류하고 있으며 6가 크롬의 허용기준 (Recommended Exposure Limits, RELs)을 $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 설정하고 있다.⁶⁾ 이와 같이 크롬의 허용기준을 산화상태와 수용성에 따라 다르게 설정되어 있는 것은 이러한 특성이 인체에 대한 독성을 결정하는 중요한 요인이기 때문이다.

크롬에 노출될 수 있는 다양한 업종중 도금 업종은 근로자 수가 많고 건강장해 위험이 높은 것으로 알려져 있다. 이 산업에서 주로 사용되고 있는 크롬

은 무수크롬산(chromic acid, chromium trioxide, chromium(VI))으로 수용성의 6가 크롬이다.^{1,2,7,8)} 1994 년도 노동부 보고에 따르면 우리나라의 도금업체 수는 928 개소이고 근로자 수는 16,225 명이다.⁹⁾ 1993 년에는 크롬 취급 근로자 수 검자 5,661 중 59 명(유소견율 1.04%)이 유소견자로 판명되었다.¹⁰⁾ 따라서 도금 업종은 크롬을 취급하는 근로자 수가 많고 직업병 유소견율도 비교적 높은 업 종임을 알 수 있다.

앞에서 언급한 바와 같이 크롬의 독성은 산화환원 상태에 따라 차이가 있으므로 크롬 노출에 의한 건강위험도(health risk)를 정확하게 예측하거나 평가하기 위해서는 이 점을 반드시 고려하여야 한다. 그러나 6가 크롬은 환경 중에서 비교적 불안정하기 때문에 주위의 환경조건이나 물질 등에 의해 산화환원 상태가 변화할 수 있다^{1,2)} 이와 같이 6가 크롬은 불안정하기 때문에 6가 크롬을 측정할 때 환원될 가능성이 있으며 측정조건에 따라 그 양상은 달라질 수 있다. 만약 측정과정에서 크롬의 산화환원 상태가 변한다면 이 물질에 의한 건강 위험도를 평가할 때 잘못된 결과를 초래할 수 있다. 이러한 문제점을 인식하여 유럽에서는 원래의 산화환원 상태를 유지한 상태로, 산화환원을 방지할 수 있는 측정방법에 대해 많은 연구가 진행되어 왔지만 대부분 용접흡에 한정되어 있다.¹¹⁻¹⁸⁾

도금 업종에서 측정한 크롬의 농도를 고찰해 보면 총크롬 농도가 6가 크롬 농도보다 훨씬 높은 것을 알 수 있다. 백 등¹⁹⁾은 11개 사업장의 총크롬 농도는 0.69 - 792.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이고 6가 크롬 농도는 <0.05 - 37.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 보고하였다. Cohen 등²⁰⁾은 니켈-크롬 도금공정의 총크롬 농도는 평균 7.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이고 6가 크롬의 농도는 2.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 보고하였는데 6가 크롬은 총크롬의 40% 수준이다. NIOSH가 보고한 자료에서는 크롬도금탱크 표면에서 동시에 측정한 총크롬에 대한 6가 크롬의 비가 78 - 100%이었다.⁸⁾ 이와 같은 결과로 보아 도금공정에서 사용되는 크롬은 CrO_3 으로서 6가 크롬이나 도금 중 공기 중에 미스트 형태로 방출된 6가 크롬이 공기 중, 시료 채취, 저장 또는 분석 중에 환원이 일어났다고 추정할 수 있다.

현장모의 도금조(pilot electroplating tank)에서 발생된 6가 크롬이 공기중과 시료채취매체와 공기중에서의 환원 양상에 대한 연구 논문이 보고된 바 있다.²¹⁻²³⁾ 이 논문에서는 도금공정에서 발생된 6가 크롬은 시간이 경과함에 따라

공기중에서 환원되며, 시료채취, 운반 및 저장과정 중에 환원될 수 있음을 지적하고 있다. 또한 도금공정과 용접 공정에서 발생하는 크롬의 물리화화적인 성상과 환경 조건은 서로 상이하기 때문에 산화환원양상은 서로 다르다고 주장하였다. 이 연구는 실험실 조건에서의 산출한 결과이기 때문에 환경조건이 다른 실제 작업 환경에서의 크롬의 산화환원 양상은 차이가 있을 것으로 예측된다.

2. 국내외 연구동향

크롬은 환경 중에서 주위의 환경조건이나 물질 등에 의해 산화환원 상태가 변화한다고 알려져 있다.^{1,2)} 환경 중 크롬의 산화환원 상태의 변화 양상은 크롬이 접하고 있는 환경조건 또는 환경요인에 따라 차이가 있다.

수용액 중에서의 크롬의 산화환원 상태는 산화환원 전위 및 pH에 의해 좌우된다. pH 6 이상에서 chromate(CrO_4^{2-})가 형성되고, pH 2-6 사이에서는 HCrO_4^- 와 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 가 평형상태를 유지한다. pH 1 이하에서는 주요한 형태는 H_2CrO_4 이다. 산성조건 하에서는 수용액 중 CrO_4^{2-} 는 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 으로 전환된다. 이와 같이 형성된 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 은 매우 강한 산화제로 유기물질, Fe(II) 등과 같은 환원물질과 반응함으로써 Cr(V)와 Cr(VI)를 거쳐 Cr(III)로 환원된다.^{1,2,24)} 3가 크롬이 산화되기 위해서는 에너지가 필요하며, 따라서 생체 내에서는 3가 크롬의 산화가 일어나지 않는다고 볼 수 있다.²⁾ 반면, 유기물질과 같은 환원물질이 존재하는 수용액 중에서 6가 크롬의 환원은 점차적으로 진행되는 것으로 알려져 있다. 혈액 중에서 6가 크롬은 3가로 환원되며 쥐에게 주사된 6가 크롬이 급속히 환원되는 것이 증명된 바 있다.²⁵⁾

수중에서 6가 크롬은 혐기 상태에서 유기물질, S^{-2} 또는 Fe^{+2} 와 같은 환원물질에 의해 급속히 환원되며 반감기는 즉시 또는 수일간이라고 알려져 있다. 6가 크롬의 환원은 산소 존재 하에서보다는 혐기 조건하에서 보다 빠르게 진행된다.²⁶⁾ 호수 중의 6가 크롬은 유기물질에 의해 3가로 환원되며 반감기는 4.6 - 18 년으로 추정되고 있다.^{27,28)} 자연수 중의 용존 산소 자체에 의해 3가는 6가로 거의 산화되지 않으며, 3가 크롬을 호수에 첨가했을 때 6가로 매우 느리

게 산화되며 반감기는 9 년이라고 보고되었다.²⁵⁾ 따라서 대부분의 자연수에서는 3가 크롬이 쉽게 환원되지 않는다.

대기 중에서 6가 크롬은 vanadium(V^{2+} , V^{3+} , VO^{2+}), Fe^{+2} , HSO^{3-} 및 AS^{3+} 등의 환원 물질에 의해 유의한 속도로 환원될 수 있다.³¹⁾ 공기 중에서 6가 크롬은 3가보다 불안정하여 무기 또는 유기 환원성 물질 또는 산성조건에서 환원되며 대기환경과 유사한 조건의 실험환경에서 6가 크롬의 반감기는 13시간으로 보고된 바 있다.²⁹⁾ 반면, 공기중의 3가 크롬의 산화는 잘 일어나지 않는 것으로 알려져 있다. 모의 환경에서 potassium permanganate와 오존 존재 하에서도 3가 크롬의 산화가 일어나지 않았다.³⁰⁾ Cr_2O_3 형태가 아닌 염 형태로 존재하는 3가 크롬은 적어도 1% manganese oxide 존재 하에서만 6가 크롬으로 산화될 수 있으나 이러한 반응은 대부분의 환경조건에서는 가능하지 않다.³¹⁾

공기를 포함한 환경 중에서의 크롬의 산화환원 기전은 완전히 규명되지 않았다. 다만 지금까지 용접공정에서의 6가 크롬의 발생과 환원에 대한 연구가 많이 진행되어 왔다. 용접 작업시 흠이 형성되는 온도는 3000 K 이상이다. 6가 크롬은 1300 K 이상에서는 안정하지 않기 때문에 용접 작업시 발생하는 흠 상태의 6가 크롬은 환원되기 쉽다.^{17,18)} 용접종류에 따른 총크롬에 대한 6가 크롬의 비와 공기 중 환원 특성은 차이가 있는 것으로 알려져 있으며, 여러 연구자들이 용접공정에서의 크롬의 산화반응 기전을 공기 중에서의 크롬의 변화, 시료채취매체, 즉 임핀저 용액 또는 여과지 상에서의 변화와 결부시켜 설명하고 있다.

Thomson 및 Stern은¹⁶⁾ MIG 용접 작업시 임핀저 법으로 측정한 6가 크롬 농도가 여과지(filter paper)법에 의한 농도보다 높다고 보고하였다. 저자는 용접시 발생하는 크롬은 대부분 6가 크롬이나 이것은 발생 즉시 환원되며 임핀저의 용액은 6가 크롬의 환원을 방지하는 효과가 있다고 하였다.

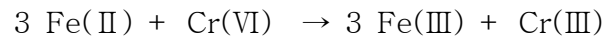
Gray 등¹⁵⁾은 용접작업시 6가 크롬이 어느 정도 환원되나 임핀저 용액과의 화학적인 반응에 의해 6가 크롬이 재발생된다고 주장하였다. 이 연구자들은 metal inert gas (MIG) 용접중 발생하는 총크롬에 대한 6가 크롬의 비율을 임핀저로 측정하였는데, 용접 개시 후 20초 내에 6가 크롬의 비율이 최대에 이르렀고 수분 내에 급격히 감소하여 일정한 수준으로 유지된다고 보고하였다. 그

러나 manual metal arc(MMA) 용접에서는 총크롬에 대한 6가 크롬의 비가 공기 중 발생된 시간에 따라 유의한 차이가 없는 것으로 보고하고 있다.

Gray 등¹⁵⁾은 MIG 용접 작업시 흠 중에 있는 크롬의 산화환원 반응을 다음과 같이 예측하였다. 흠 형성시 초기 단계의 고온에서는 마그네타이트(magnetite, $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) 및 산화 크롬철(iron-chromium oxide, $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$)과 같은 금속 산화물이 생성되는데, 이러한 산화물을 포함한 흠 입자에 의해 다음 식과 같이 6가 크롬이 형성된다.



수용액 중에서는 흠 입자가 급속히 냉각되고 산화성의 대기로부터 흠 입자가 분리되기 때문에 이러한 반응은 저해된다. 한편 6가 크롬은 낮은 산화상태의 금속과 반응하여 다음 식과 같이 환원될 수 있다¹⁵⁾:



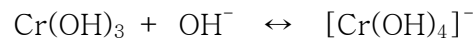
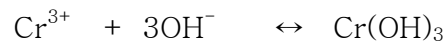
이 반응은 용액 중에서 급속히 일어나지만 수 백도의 온도 하에서는 고체상 태에서도 일어날 수 있다. 따라서 흠이 냉각되기 전에 6가 크롬의 환원이 일어나는 것으로 추정된다.¹⁵⁾

이와 같은 반응에 의해 MIG 용접작업 즉시 6가 크롬이 형성되며, 형성된 6가 크롬은 고체상에서 빠르게 환원될 수 있다. 따라서 필터상에 포집된 6가 크롬은 계속 환원되어 분석할 즈음은 환원 반응이 거의 완료된 상태이므로 6가 크롬의 비가 일정하게 유지된다. 흠이 형성된 직후 20 초까지 생성되는 반응성 성분에 의해 수용액중에서 6가 크롬의 형성이 촉진되므로 임핀저로 시료채취시 6가 크롬의 비율이 높다. 그러나 시간이 경과할 수록 6가 크롬의 비율이 낮아지는 데, 이 것은 반응성 성분이 감소하기 때문이다.¹⁵⁾

한편, MMA 용접의 경우, 흠중의 6가 크롬은 용접 플럭스(flux)에 존재하는 sodium(Na) 및 potassium(K)과 결합된 금속 크롬산 염(metal chromate) 형태로 존재하는데, 이 금속 염은 다른 금속 염에 비해 고온에서도 안정하므로 6가 크롬의 환원이 잘 일어나지 않는다. 따라서 MMA 용접 공정에서 6가 크롬의

비율은 시간에 따라 변화가 거의 없으며 MIG 용접 공정보다 높게 나타난다.¹⁵⁾

Zatka¹¹⁾는 용접공정에서의 6가 크롬은 흠 입자에서의 일차적인 산화환원 반응에 의한 것이 아니라, 처음에 발생된 고반응성의 3가 크롬 산화물이 용액 중 산소에 의한 산화됨으로써 6가 크롬이 발생된다고 주장하였다. 용접중 금속 증기는 산소에 의해 고 반응성의 미세한 산화물로 전환되고, 이 금속 산화물은 수용액 중에 들어갔을 때 반응성이 그대로 유지된다. 크롬도 마찬가지로 반응성이 큰 산화물 형태로 전환되며, 이 산화물은 필터에 포집된 노화된 크롬(Cr_2O_3)보다 2% NaOH/3% Na_2CO_3 용액에서 용해가 더 잘 된다. 용해된 3가 크롬은 알칼리 용액 중에서 hydroxochromate(III) ion, 즉 $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$ 로 존재한다. 이 용액을 가열하면 $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$ 는 대부분 불용성의 hydrous chromium(III) oxide로 전환되지만 공기에 의해 일부가 산화되어 (chromate, CrO_4^{2-})가 형성된다. 3가 크롬을 알칼리 용액 중에서 가열했을 때 6가 크롬이 형성되었다는 연구결과^{32,33)}는 이와 같은 가정을 뒷받침하고 있다.



도금공정에서의 크롬의 산화환원 특성에 대한 연구는 매우 제한되어 있다. 신용철(1997)²¹⁾은 실험실에서 pilot 도금설비를 이용하여 공기중과 용액에서의 크롬의 산화환원상태에 있어서 변화양상을 보고하였고, 또한 원래의 산화환원상태를 유지하면서 측정할 수 있는 방안과 환원에 따른 손실을 보정하기 위한 실험식을 고안하였다. 이 연구에 따르면 도금 공정에서 방출 직후 공기 중의 크롬은 대부분 6가 크롬 형태이지만, 시간이 지날수록 총크롬에 대한 6가 크롬

농도 비는 점점 감소하는 것으로 나타나 공기중 6가 크롬은 시간에 대한 함수로써 환원되는 것을 알 수 있다. 이 논문에서는 총크롬에 대한 6가 크롬 농도 비는 1시간 후 85.9 %, 2시간 23분 후 80.9 %, 3시간 후 77.1 % 그리고 약 8시간 후에는 63.2 %이고 시간과 농도 비(Y)간의 회귀식은 $Y = 102.9 - 1.924\sqrt{X}$ (X =시간, 분; $r^2=0.89$; $p<0.001$)이라고 보고하였다. 이와 같이 공기중 시간과 크롬 환원 사이에는 밀접한 상관성이 있는 것으로 나타났기 때문에 공기중 정체 시간이 6가 크롬의 환원을 결정하는 중요한 요인이라고 보고하였다. 이 연구에서는 공기중 6가 크롬의 반감기는 12.6 시간으로 보고하였고, Research Triangle Institute³⁰⁾에서는 실제 대기과 유사한 실험공기에서 6가 크롬의 평균 반감기가 13시간으로 보고한 바 있다.

3. 연구목적

도금 공정에서의 크롬의 환원에 관해 발표된 연구 논문²¹⁻²³⁾은 pilot 도금조를 이용하여 실험실 조건하에서만 수행되었다는 제한점이 있다. 실험실 조건과 실제 작업현장 조건은 상이하므로 크롬의 산화환원 양상은 서로 차이가 있을 수 있기 때문에 현장 조건하에서의 연구가 필요하다. 그러나 아직까지 현장 도금 공정에서의 6가 크롬의 산화환원 상태의 변화에 관한 연구 자료는 없으며, 환경 중 크롬의 산화환원 기전을 밝히고 크롬의 건강 위험도에 대한 정확한 측정과 평가를 위해서는 실제 현장조건 하에서 크롬의 산화환원 양상을 파악하기 위한 추가적인 연구가 필요하다.

본 연구의 목적은 도금 업체 작업환경에서의 공기중 크롬의 산화환원 특성을 파악하고 공기시료채취 및 시료 저장중 6가 크롬의 환원 양상을 파악하는데 있으며, 이를 위해 현장에서 다음과 같은 연구를 수행하였다.

- 1) 작업환경 공기중 총크롬 및 6가 크롬 농도 분포를 파악하였다.
- 2) 총크롬중 6가 크롬의 존재 비율에 영향을 미치는 요인을 규명하였다.

3) 시료채취시간 및 시료채취 방법에 따른 6가 크롬의 환원 양상과 시료보관 중 보관방법에 따른 6가 크롬의 환원 양상을 비교하였다.

이와 같은 연구를 통해 얻은 결과에 근거하여 시료채취 및 보관중 6가 크롬의 환원을 방지하는 방안과 도금공정에 대한 바람직한 크롬 노출평가 방안을 제시하였다.

II. 연구 방법

1. 연구대상 사업장

본 연구를 위해 11개 도금 업체를 선정하였으며 이들 업체에서 종사하는 근로자의 총크롬 및 6가 크롬 노출 수준을 평가하였고 총크롬중 6가 크롬 비율을 파악하였다. 또한 일부 사업장을 대상으로 현장수준에서 공기중 6가 크롬의 산화환원 특성을 결정하는 인자와 그들의 영향을 규명하기 위한 연구와 시료채취방법을 비교하기 위한 연구를 수행하였다. 본 연구 대상 사업장의 생산품, 작업장 기후 조건 및 도금조건, 그리고 시료채취일, 전처리 및 분석일은 Table 1에 제시하였다.

2. 방법

가. 시료채취기구

1) 시료채취매체

공기중 6가 크롬을 채취하기 위해서 NIOSH 방법 7600³⁴⁾ 또는 7604³⁵⁾에 따라 PVC 여과지 (37 mm dia., 5 µm pore size, Nuclepore Corp.)와 알칼리 용액 (2% NaOH/3% Na₂CO₃)이 담긴 임핀저를 사용하였다. 10 mL의 알칼리 용액을 담은 임핀저 2개를 시리즈로 연결하고 가장 뒤쪽에 PVC 여과지를 부착

하여 임편저를 통과하는 시료를 포집하였다. 공기중 총크롬 시료는 NIOSH Method 7024에³⁶⁾ 따라 mixed cellulose ester membrane (MCE, 37-mm dia., 0.8 µm pore size, Millipore Corp.) 여과지에 채취하였다.

Table 1. The Electroplating Facilities Investigated

Factory	Type of Plating/ Products	Climatic Condition		Electroplating Bath Condition		Sampl- ing Date	Sample Prepar- ation Date	Analysis Date
		Air Temp., ℃	RH, %	Currnt, A	Temp., ℃			
SSG	Hard/Automobile retails	29.0	90	1420	45	09.09	10.08	10.13-14
PJ	Hard/Ship engine	28.5	93	3000	57.5	09.10	10.08	10.13-14
DW	Hard/Roll, ind. machines & mold	22.3	85	5000	45-60	09.19	10.08	10.13-14
DG	Hard/Grinder	22.0				09.20	10.08	10.13-14
MS	Hard/Ship drum	13.4				10.13	10.26	10.30
IK	Decorative/Clips, keys, small mach- inery accessories	14.8				10.14	10.26	10.30
KN	Decorative/Pipe, automobile accessories	18.6	82	2-3 A/cm ²	65-80	10.21	10.26	10.30
SSD	Hard/Mold, auto- mobile & and small machinery accessories	20.6	67	0.3, or 6900	45-50	10.22	10.26	10.30
KA	Decorative/ Ind. machinery, airpla- ne & automobile accessories	10.2		6 mA	50-55	11.25	11.26	12.21-22
HJ	Hard/Molds and roller	9.3	85		52	11.26	11.26	12.21-22
SW	Hard/and small machinery accessories	8.5	80	1200	50	01.20-21	01.24	01.25

RH: Relative humidity

2) 크롬폭로챔버(시료채취 챔버)

현장에서 여러 개의 공기시료를 동시에 채취하기 위해 Fig. 1과 같은 크롬폭로 챔버를 제작하였다. 그림과 같이 30 cm x 30 cm x 25 cm 크기의 챔버의 뒷면에 시료채취매체와 연결된 관을 끼워 넣어 챔버의 안쪽에 시료채취매체가 나란히 설치한 후 일정시간 동안 공기시료를 채취하였다.

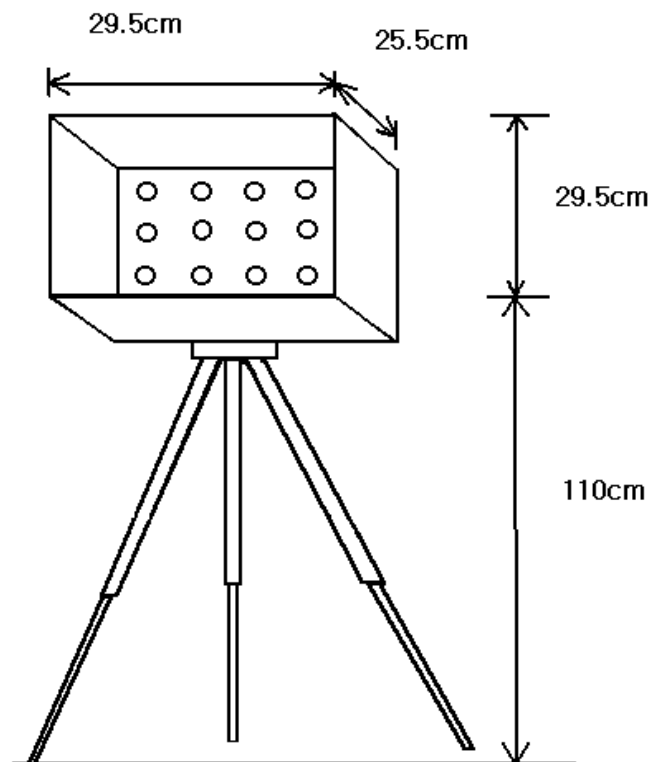


Fig. 1. Exposure chamber for sampling airborne chromium aerosols.

나. 연구내용 및 방법

1) 근로자의 크롬 농도 분포 파악

국내 도금 업체 근로자의 공기중 6가 크롬 노출 상태에 대한 자료가 부족하므로 본 연구에서 얻은 자료를 가지고 근로자의 6가 크롬 및 총크롬 노출 농도 분포를 파악하고 노출기준에 대한 평가를 실시하였다. 자료는 대수변환후 통계분석하였다. 업체간 및 직무간 크롬 농도를 비교하기 위해 분산분석 또는 t-test를 이용하였다.

2) 총크롬 농도와 6가 크롬 농도 비교

공기중 존재하는 크롬의 산화환원 특성에 대한 정보를 얻기 위해 근로자의 호흡위치에서 측정한 총크롬 농도와 6가 크롬 농도를 서로 비교하였다. 총크롬 농도에 대한 6가 크롬 농도 비를 파악하고 사업장간 및 직무간 산화상태별 크롬 비율에 있어 차이가 발생하는 원인과 동일 사업장간 및 직무내에서 변이가 큰 원인에 대해 추정하였다. 업체 및 직무간 총크롬에 대한 6가 크롬 비율의 차이는 분산분석 (ANOVA)을 통해 통계적으로 검정하였다.

총크롬과 6가 크롬시료는 채취하기 위해 PVC 여과지와 MCE 여과지를 side-by-side 상태가 되도록 근로자의 옷깃에 부착시킨 후 거의 유사한 유량으로 동시에 채취하였다. 운반 및 저장중 PVC 여과지에 채취된 6가 크롬의 환원을 방지하기 위해 시료를 채취 즉시 10 mL 바이얼에 옮긴 후 알칼리 용액 (2% NaOH/3% Na₂CO₃) 5 mL를 첨가하였다.²¹⁻²³⁾ 채취한 6가 크롬 시료는 냉장조건 (3.0±1.3 °C)에 일정기간 보관한 후 ion chromatography/visible detection법³⁷⁾으로 6가 크롬 양을 분석하였다. 총크롬은 여과지 홀더에 장착된 상태로 운반 및 보관한 후 6가 크롬 분석 시기와 같은 시기에 분석하였다. 6가 크롬 및 총크롬 여과지 시료의 전처리 및 분석 방법에 관한 자세한 사항은 ‘다’ 절에 언급되어 있다.

3) 도금액중의 6가 크롬의 함량

도금액중에서 6가 크롬이 환원되어 다른 산화상태의 크롬이 존재하는지 확인하기 위해 일부 업체에서 가동중인 도금조에서 도금액 시료를 시간 간격

을 두고 2 - 4회 채취하였다. 시료에 존재하는 총크롬 및 6가 크롬 양간에 차이가 있는지 확인하고 도금액중 6가 크롬의 함량을 결정하였다. 시료의 운반 및 저장과정에서 시료중 6가 크롬의 환원을 방지하기 위해 알칼리 용액중에 저장하였다. 즉, 마이크로피펫으로 일정한 양을 취해 바이얼에 넣고 여기에 알칼리 용액 5 mL를 첨가시켰다. 채취시간별로 도금액중 6가 크롬 함량 차이는 t-test를 이용하여 유의성을 검정하였다.

4) 시료채취시간에 따른 크롬 환원 양상

PVC 여과지에 시료를 채취하는 시간에 따라 환원이 유의하게 발생하는지 살펴보았다. 총크롬과 6가 크롬을 시료채취시간별 (30 - 60 분, 120 분 및 240 - 360 분)로 동시에 측정하여 총크롬에 대한 6가 크롬의 비율을 구하였고 시간에 따른 변화가 있는지 통계검정하였다. 총크롬 및 6가 크롬 시료채취매체를 시료채취챔버 내에 나란히 위치시키고 비슷한 유량으로, 즉 6가 크롬의 경우 1.997 ± 0.010 L/min, 총크롬의 경우 2.011 ± 0.017 L/min으로 시료를 채취하였다. 6가 크롬 시료는 PVC 여과지에 채취한 즉시 알칼리 용액 5 mL를 첨가하여 냉장고 (3.0 ± 1.3 °C)에 보관함으로써 운반 및 저장중 발생할 수 있는 환원을 방지하였다. 시료채취시간과 총크롬 대 6가 크롬 농도 비율간의 상관성을 확인하기 위해 상관분석 및 회귀분석을 실시하였다.

5) 저장방법에 따른 환원양상

두 개 업체 (PJ 및 SW)의 작업환경에서 PVC 여과지에 채취된 6가 크롬 시료의 저장중 환원 여부와 알칼리 용액의 환원 방지효과에 대해 살펴보았다.

한 사업장 (PJ)에서는 도금조에서 1 m 정도 떨어진 위치에서 side-by-side 상태로 한 쌍의 PVC 여과지를 설치하여 2개의 6가 크롬 시료를 2.008 ± 0.008 L/min으로 동시에 채취한 후, 한 여과지 시료는 NIOSH 방법에 따라 바이얼에 넣어 두껍을 닫은 다음 실험실내 (상온조건: $16.9 - 21.4$ °C)에서 보관하였고 다른 시료는 5 mL의 알칼리 용액이 든 바이얼에 넣어 냉장고 (3.0 ± 1.3 °C)에서 보관하였다. 이와 같은 조건하에서 보관한 다음 4주 후 두 분석값간에 차이가 있는지 통계검정하였다. 다른 사업장 (SW)에서 수행된 실험에서는 알칼리 용액과 온도가 PVC 여과지에 채취된 6가 크롬 환원에 미치는 영향을 동시에

살펴보았다. 도금조에서 1m 떨어진 위치에 설치한 시료채취챔버를 이용하여 PVC 여과지에 4개의 6가 크롬 시료를 2.511 ± 0.019 L/min의 유량으로 동시에 채취하였다. 각 시료를 4가지 조건에서 보관한 후 4일 후에 분석하였고 이들 분석값들간의 차이를 paired t-test를 이용하여 통계적으로 검정하였다. 4가지 시료저장 방법은 다음과 같다.

- ① 바이얼에 넣어 밀봉한 후 상온 (8.5 ± 1.0 °C) 저장
- ② 알칼리 용액에 담근 상태로 상온 (8.5 ± 1.0 °C) 저장
- ③ 바이얼에 넣어 밀봉한 후 냉장 (3.0 ± 1.3 °C) 저장
- ④ 알칼리 용액에 담근 상태로 냉장 (3.0 ± 1.3 °C) 저장

6) 시료채취방법간 비교

도금조에서 1m 정도 떨어진 거리에 시료채취챔버를 설치하고 챔버내에서 PVC 여과지, 알칼리 용액이 담긴 임핀저 및 MCE 여과지로 시료를 동시에 채취하였다. PVC 여과지 및 임핀저에 채취된 시료로부터 결정된 6가 크롬 농도를 서로 비교하였다. 이와 함께 임핀저 방법에 의한 6가 크롬 측정값과 MCE 여과지에 의한 총크롬 측정값을 서로 비교하였다. 시료 운반 및 저장중 6가 크롬의 환원을 방지하기 위해 PVC 여과지에 시료를 채취한 즉시 알칼리 용액 5 mL를 첨가하였다. 실험은 두 사업장(SSG 및 SSD)에서 두 번 반복되었으며 PVC 여과지의 경우 1.997 ± 0.010 L/min, 임핀저의 경우 0.420 ± 0.006 L/min, MCE 여과지의 경우 2.011 ± 0.017 L/min의 유량으로 공기 시료를 채취하였다. 다른 실험에서의 평균 시료채취유량은 각각 2.006, 1.046 및 2.010 L/min이었다. 각 시료채취방법에 따른 측정값이 차이를 검정하기 위해 paired t-test를 이용하였다.

7) 기존 노출평가 방법의 문제점 및 타당한 노출평가 방안 제시

우리나라, ACGIH, OSHA, NIOSH의 크롬에 대한 노출기준을 서로 비교하는 한편, 우리나라 노동부에서 제정한 노출기준의 문제점을 확인하고 개선방안을 제시하였다. 또한, 대상 업체에서 보관하고 있는 정기적인 작업환경측정결과보고서를 검토하여 해당 사업장에서 이용한 크롬 측정 방법과 근로자 노출 평가

방법의 타당성을 살펴보았다. 또한 크롬의 산화환원 특성에 근거한 타당한 평가 방법을 제안하고 공기중 6가 크롬의 시료채취, 운반 및 저장중 6가 크롬의 환원을 방지하기 위한 몇 가지 방안을 제시하였다.

다. 시료 분석

1) 총크롬

여과지에 채취된 총크롬 시료는 1 mL 질산 존재 하에서 Table 2와 같은 조건하에서 초음파 회화기(microwave oven, CEM)로 전처리한 후 원자흡광광도계(flame atomic absorption spectrophotometer, AAS)로 분석하였다. 최종 시료 용액의 부피는 검출한계를 고려하여 5 - 10 mL로 맞추었다. AAS에 의한 총크롬 분석조건은 Table 3에 요약되어 있다.

추정 시료량 또는 허용기준의 0.5 - 2배에 해당하는 양을 포함하도록 spiked sample를 제조한 후 시료와 동일하게 전처리 및 분석하여 구한 회수율로 시료량을 보정하였다.

Table 2. The Instrument Parameters of Microwave Digestion System for Digesting Filter Samples

Parameter	Stage		
	1	2	3
Power	70	100	100
Pressure(psig)	80	100	120
Temperature(°C)	100	120	140
Run Time(min)	5	15	20
Tap Time(min)	3	10	15
Fan Speed(m/s)	100	100	100
Volume per Vessel(mL)	1	-	-

Table 3. The Instrument Parameters of Flame Atomic Absorption Spectrophotometer

Instrument Parameter	Flame
Lamp current (mA)	7
Slit width (nm)	0.2
Slit height	Normal
Wavelength (nm)	357.9
Flame	N ₂ O-Acetylene
Sample introduction	Manual
Replicates	3
Measurement time (sec)	1.0
Delay time (sec)	1
Background correction	Off

2) 6가 크롬

시료가 채취된 PVC 여과지를 바이얼에 옮긴 후 2% NaOH/3% Na₂CO₃ 용액을 5 mL 첨가하였다. 이 시료를 NIOSH 방법에 따라 비이커에 옮긴 후 질소로 탈기시킨 후 140 °C의 가열판 위에서 40분 미만의 시간 동안 가열하였다. 가열 도중 간헐적으로 비이커의 상부에 질소를 불어넣었다. 임핀저 용액에 채취된 6가 크롬 시료의 경우 PVC 여과시 시료와 동일한 방법으로 전처리하였다. 최종 시료 용액의 부피는 20 - 25 mL로 맞추었다.

이와 같이 전처리한 시료 용액을 50 µL를 주입하여 ion chromatography(IC)/visible detector를 이용하여 Table 4의 조건하에서 분석하였다. 용액중 6가 크롬은 IC column (IonPac AS7, Dionex Corp.)에 의해 분리된 후 post reagent인 2 mM diphenyl carbohydrazide(DPC)와 반응하여 Cr(VI)-DPC 복합체가 형성되는데, 이 물질의 흡광도를 540 nm에서 측정하였다.

추정 시료량 또는 허용기준의 0.5 - 2배에 해당하는 양을 포함하도록 spiked sample를 제조한 후 시료와 동일하게 전처리 및 분석하여 구한 회수율로 시료량을 보정하였다.

Table 4. The Analytical Condition of Ion Chromatograph/Visible Detector

Parameter	Analytical Condition
Sample loop volume	50 μ l
Guard column	NG1
Separator column	Dionex IonPac AS7
Eluent	250 mM $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + 100 mM NH_4OH
Flow rate	1.5 mL/min
Postcolumn reagent	2 mM diphenylcarbohydrazide 10% v/v CH_3OH
Postcolumn flow rate	0.5 mL/min
Mixing device	Membrane reactor or reaction coil
Detector wavelength	540 nm

III. 결과 및 고찰

1. 공기중 크롬 농도 분포

대상 도금업체에서 측정한 전체 시료의 총크롬 및 농도 분포는 Fig. 2와 같이 대수정규분포를 하는 것으로 나타났다. Table 5 및 Fig. 3은 사업장별로 근로자의 총크롬 및 6가 크롬 농도를 나타낸 것으로 그림에는 각 크롬 종류에 대한 노출기준도 함께 표시하였다.

전체 개인시료의 총크롬 농도의 기하평균 (GM)은 $11.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 기하표준편차 (GSD)는 4.9이고, 6가 크롬의 경우 GM $2.84 \mu\text{g}/\text{m}^3$, GSD 5.2로 나타났다. 근로자의 크롬 노출농도의 기하표준편차는 5를 초과하므로 농도 변이가 크다는 것을 알 수 있다. 총크롬 농도의 범위는 $0.89 - 523.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이고, 6가 크롬 농도 범위는 $<0.09 \mu\text{g}/\text{m}^3 - 113.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 매우 넓은 농도 분포를 보였다.

11개 사업장중 1개 사업장의 평균 6가 크롬 농도는 노동부 노출기준³⁸⁾ 및 ACGIH TLVs $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ⁵⁾에 근접하였고 7개 사업장의 농도는 NIOSH 권고기준(REL)인 $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ⁶⁾를 초과하였다. 전체 48개 시료중 1개 시료만 노동부 기준 및 ACGIH TLVs를 초과하였고 34개 (70.8%) 시료가 NIOSH 권고기준을 초과하였다.

업무별 총크롬 및 6가 크롬 농도는 Table 6 및 Fig. 4와 같다. 통계분석결과 업무에 따라 총크롬 및 6가 크롬 농도는 유의한 차이가 있었다($p < 0.05$). 총크롬 농도는 연마작업이 가장 높았고 (GM= $21.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$, GSD=6.8), 다음으로 도금작업이 높은 농도분포를 보였다 ($13.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$, GSD=4.0). 6가 크롬의 경우 도금작업이 가장 높은 농도 (GM= $4.15 \mu\text{g}/\text{m}^3$, GSD=5.7)를 보였고 다음으로 높은 업무는 연마작업이었다(GM= $1.86 \mu\text{g}/\text{m}^3$, GSD=4.66). 이와 같이 도금 작업자는 6가 크롬 노출농도가 높은 반면, 연마 작업자는 총크롬 농도가 더욱 높은 것으로 나타났다. 이 두 업무를 제외한 다른 작업의 경우 총크롬 및 6가 크롬 농도가 각각 $2.36 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 및 $1.28 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 나타났다.

도금 업무의 평균 6가 크롬 농도는 노동부 노출기준 및 ACGIH TLVs 미만

이었으나 NIOSH Recommended Exposure Limits (RELs) 권고기준을 초과하였다. 다른 업무의 경우에도 6가 크롬의 평균 농도는 NIOSH 기준을 초과하였다.

연마공정에서는 스테인레스강 등의 금속을 연마할 때 크롬 분진이 발생하는 것은 의심할 여지가 없으나 6가 크롬의 함유되어 있는지는 확실하지 않다. 스테인레스강이나 연강에 함유된 크롬은 금속원소라고 판단되나 이 공정 근로자에게서 채취한 시료에 6가 크롬이 검출된 것은 도금조에서 발생된 6가 크롬에 노출되었기 때문이라고 추측된다. 도금 사업장은 대부분 작업장소가 협소하여 설비나 공정이 서로 인접한 상태이므로 이웃 공정으로부터 확산되어 온 오염 물질에 노출될 수 있을 것이다. 또한 연마 작업이 주 업무라고 해도 도금과 관련된 작업을 수행하거나 도금조에 접근하는 경우가 있었을 것이며 이때 6가 크롬에 노출되었으리라 생각된다.

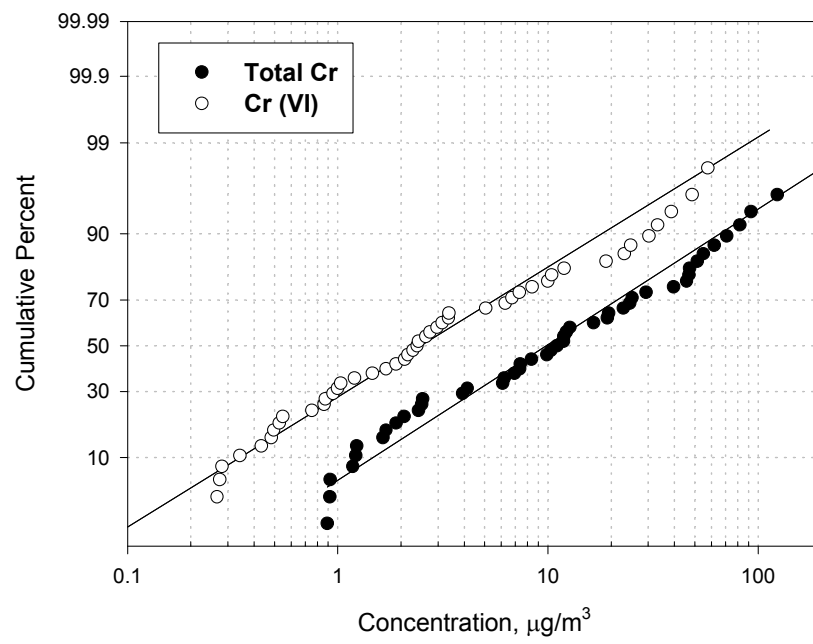


Fig. 2. Distribution of total and hexavalent chromium concentrations in personal samples.

Table 5. Total Cr and Hexavalent Chromium Concentrations in Personal Air Samples by Factory

Factory	N	Total Cr, $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Cr(VI)^A, $\mu\text{g}/\text{m}^3$
SSG	8	31.2 ^B (2.8) ^C	22.3 (2.4)
PJ	5	7.3 (3.5)	1.9 (3.1)
DW	5	6.19 (2.8)	0.52 (3.5)
DG	3	60.1 (1.5)	45.4 (1.3)
MS	2	6.7 (1.1)	2.6 (1.3)
IK	3	3.6 (2.8)	0.92 (2.4)
KN	8	1.4 (1.5)	0.78 (1.7)
SSD	5	94.1 (4.5)	7.3 (2.2)
KA	4	4.1 (2.9)	1.1 (2.3)
HJ	5	26.4 (1.8)	2.0 (3.2)
Overall	48	11.2 (4.9)	2.84 (5.2)

^AThe hexavalent chromium was collected on PVC filter, and immediately after sampling the filter sample was stored in a alkali solution, 2% NaOH/3% Na₂CO₃.

^BGeometric mean

^CGeometric standard deviation

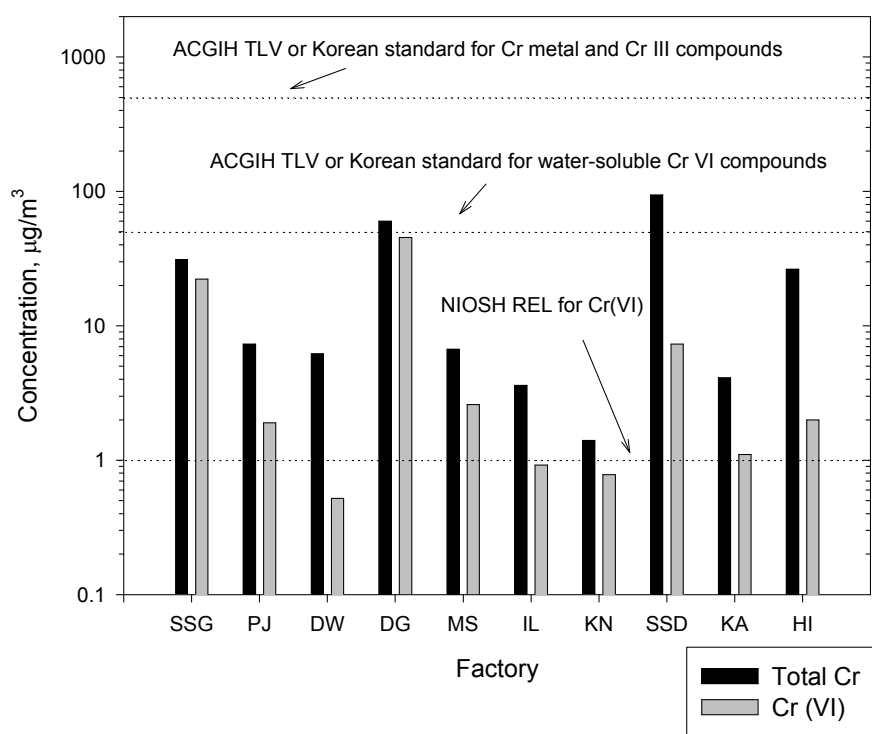


Fig. 3. Average total and hexavalent chromium concentrations in personal air samples by factory.

Table 6. Total and Hexavalent Chromium Concentrations in Personal Air Samples by Job

Job Title	N	Total Cr, $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Cr (VI) ^A , $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Plating	29	13.4 ^B (4.0) ^C	4.15 (5.7)
Buffing with occasional plating	12	21.6 (6.8)	1.86 (4.6)
Carrying workpieces; Cleaning by acid, solvent or water; Packing	7	2.36 (2.6)	1.28 (3.1)

^AThe hexavalent chromium was collected on PVC filter, and immediately after sampling the filter sample was stored in a alkali solution, 2% NaOH/3% Na₂CO₃.

^BGeometric mean; ^CGeometric standard deviation

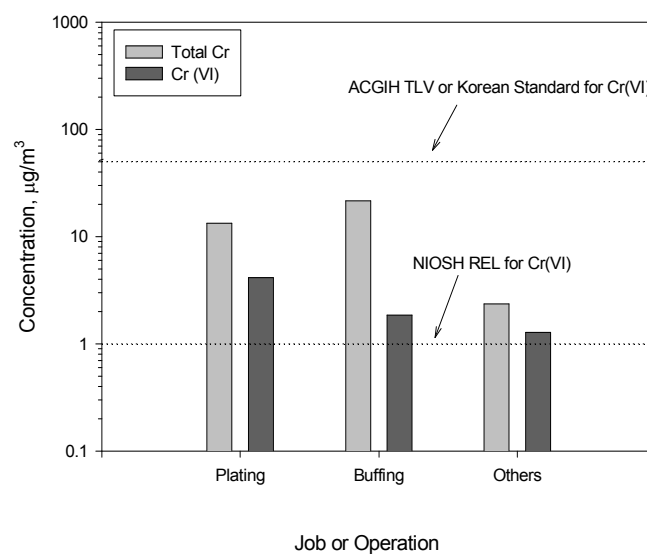


Fig. 4. Average total and hexavalent chromium concentrations in personal air samples by job.

2. 총크롬 농도와 6가 크롬 농도의 상관관계

산업장 근로자에게서 질병이 발생된 경우 질병의 직업관련성을 규명하거나 그 원인을 밝히는데 있어 근로자의 유해 인자 노출력은 중요한 단서 또는 근거가 된다. 역학조사에서 유해요인과 질병과의 인과관계나 양-반응 관계를 정립하는데 믿을만한 근로자 노출력 정보는 필수적이다.

우리나라의 경우 6가 크롬에 특이적인 측정방법이 도입되어 근로자의 노출 평가에 활용된 것은 최근의 일이다. 그러나 측정기관에서는 장비, 기술, 정보 및 인식의 부족으로 인해 이러한 방법을 실제 현장에 적용하는 예는 매우 드물다. 현재 6가 크롬의 노출에 자료가 매우 부족하지만 이 물질에 과거 노출자료는 거의 없는 실정일 것이다. 앞에서 언급한 바와 같이 역학조사처럼 6가 크롬의 과거 노출 정보가 필요한 경우 이 정보를 총크롬 기록으로부터 추정 가능한지 두 변수간의 상관관계를 살펴보았다.

대상 업체에서 측정한 전체 시료($n=48$)를 가지고 상관분석한 결과 상관계수는 0.05로 나타나 거의 상관성이 없었으나 자료를 대수변환한 경우 상관관계는 0.45로 증가하였다. 두 변수간의 상관성이 약한 이유는 시료의 비동질성에 기인하는 것으로 판단된다.

자료의 동질성을 확보하기 위해 자료를 직무별로 세분하였고 세분한 자료를 가지고 상관분석을 실시하였다. 그 결과 연마 공정 시료의 경우 두 변수의 상관계수는 0.07로 낮았으나 대수변환한 자료에서는 상관성이 증가하였다 ($r=0.58$). 도금작업 근로자의 시료($n=29$)의 상관계수는 0.91로 상관성이 현저하게 증가하였다 (Fig. 5.). 두 변수간의 회귀식은 $Y = 0.759 X - 5.683$ ($r^2=0.82$, $p<0.001$, $Y = \text{Cr(VI) 농도}$, $X = \text{총크롬 농도}$)이었다.

본 연구에서는 도금 업무를 수행하는 근로자군의 경우 총크롬과 6가 크롬 농도 사이에는 높은 상관관계가 있는 것으로 나타나 총크롬 자료로부터 과거의 6가 크롬 노출을 추정하는 것이 어느 정도 타당성이 있으리라 본다. 과거의 노출 수준추정하고 편기를 최소화하기 위해서는 한 업체에서 동일노출군을 대상으로 6가 크롬과 총크롬 농도간의 상관관계를 먼저 확인하여야 하고 두 변수간에 높은 상관성이 있어야만 한다.

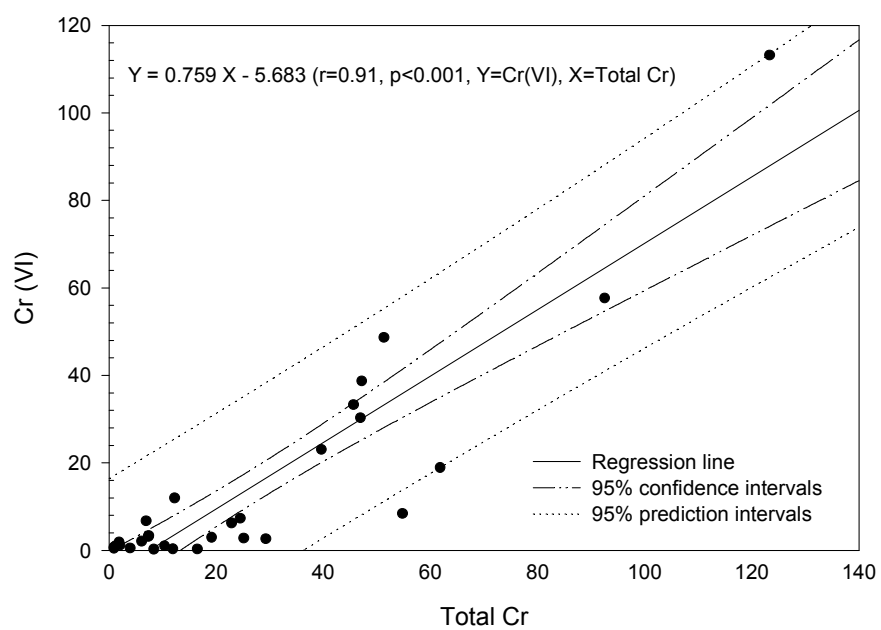


Fig. 5. Regression between total and hexavalent chromium concentrations in air samples from plating operators.

3. 공기중 총크롬중 6가 크롬 비율에 영향을 미치는 요인

가. 총크롬에 대한 6가 크롬 농도비

업체별 근로자의 호흡위치에서 측정된 총크롬 농도에 대한 6가 크롬 농도 비는 Table 7 및 Fig. 6과 같다. 도금공정에서 사용된 크롬은 6가 크롬 화합물 이지만, 업체별 농도 비는 0.095 - 0.767 (전체 평균 = 0.41)로 공기시료에서의 6가 크롬은 총크롬에 비해 낮은 값을 보였다. 사업장에 따라 공기중 산화상태 별 크롬 종류의 구성비는 차이가 있는 것을 알 수 있다.

Table 8과 Fig. 7은 도금, 연마 및 기타 업무 등 직무 또는 업무별 총크롬에 대한 6가 크롬 농도 비를 제시하고 있다. 총크롬에 대한 6가 크롬 농도 비는 모든 군간에 유의한 차이가 있었다 ($p<0.01$). 도금, 연마 업무에서의 농도 비는 각각 0.48 및 0.25이었고 이 두 업무를 제외한 다른 업무의 농도 비는 0.56이었다. 이들 업무중에서 연마 업무의 경우 6가 크롬의 비율이 다른 업무에 비해 유의하게 낮은 특성을 가지고 있었다. 직무에 따라 공기중 산화상태별 크롬 종류의 구성비는 차이가 있는 것을 알 수 있다.

Table 7. Ratio of Hexavalent Chromium to Total Cr Concentrations in Personal Air Samples by Factory

Factory	N	Cr(VI)/Total Cr
SSG	8	0.76±0.23 [#]
PJ	5	0.33±0.31
DW	5	0.10±0.11
DG	3	0.77±0.17
MS	2	0.38±0.06
IK	3	0.54±0.49
KN	8	0.57±0.13
SSD	5	0.18±0.28
KA	4	0.38±0.34
HJ	5	0.12±0.10
Overall	48	0.41±0.25

[#]Arithmetic mean±standard deviation

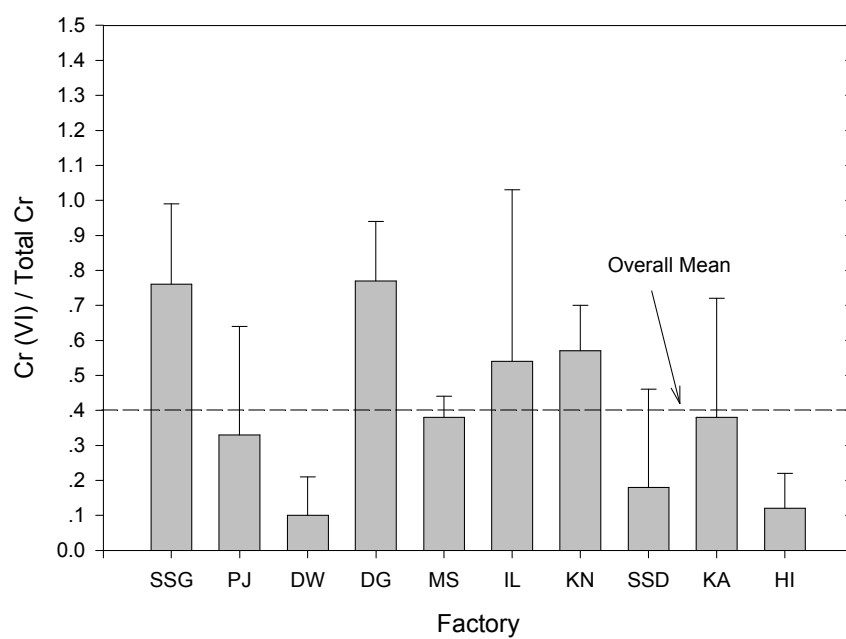


Fig. 6. Ratio of hexavalent chromium to total chromium concentrations by factory.

Table 8. Ratio of Hexavalent Chromium to Total Chromium Concentrations in Personal Air Samples by Job

Job Title	N	Cr (VI)/Total Cr
Plating	29	0.48±0.34 [#]
Buffing with occasional plating	12	0.25±0.27
Carrying workpieces; Cleaning by acid, solvent or water; Packing	7	0.56±1.64

[#]Arithmetic mean±standard deviation

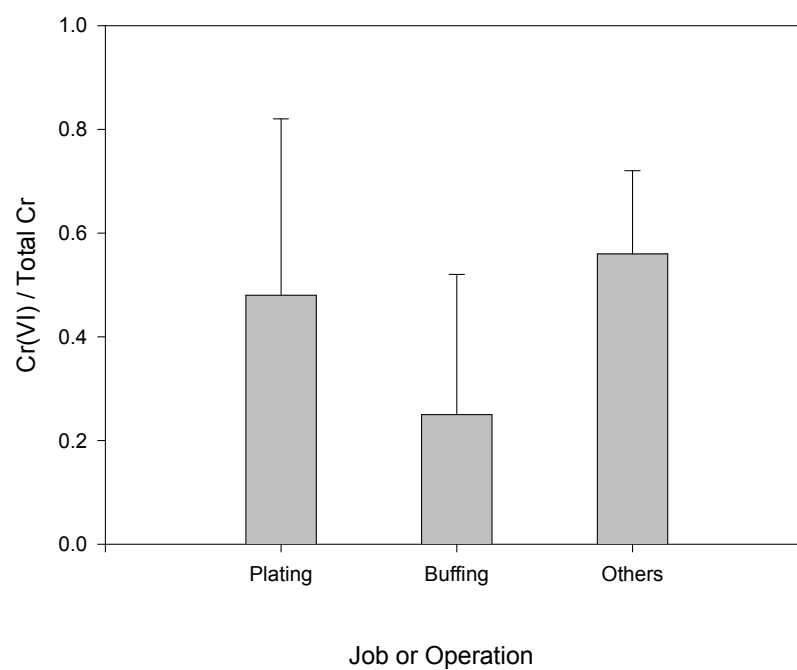


Fig. 7. Ratio of hexavalent chromium to total chromium concentrations by job or operation.

나. 도금액중 6가 크롬의 함량

현장에서는 도금액을 제조한 후 장기간에 걸쳐 사용(간헐적으로 크롬화합물을 보충함)하므로 6가 크롬이 환원되어 용액중에는 다른 산화 상태의 크롬이 존재하리라 생각된다. 이것을 확인하기 위해 도금액중 총크롬과 6가 크롬 농도를 비교하였으며 그 결과는 Table 9에 제시하였다.

Table 9. Comparison of Total and Hexavalent Chromium Concentrations in Plating Solution by Factory

Factory	Sampling Time	N	Total Cr, mg/mL	Cr (VI), mg/mL	Cr(VI)/Total Cr
SSG	Morning	5	591.4± 8.9	544.6±11.6	0.92±0.02
	Noon	5	614.3±15.8	586.9±12.8	0.96±0.02
	Afternoon	5	682.8±13.6	630.2±45.4	0.92±0.07
	End of shift	5	648.9±23.4	634.8±39.3	0.98±0.03
	Overall mean		634.4±40.0	599.1±42.3	0.94±0.03
DW	Morning	5	356.4± 8.7	299.6±29.3	0.84±0.07
	Noon	5	337.8±12.3	315.1±12.6	0.93±0.01
	Afternoon	5	343.9± 8.8	318.8±18.6	0.93±0.06
	End of shift	5	374.5±12.1	358.5±35.5	0.96±0.10
	Overall mean		353.1±16.2	323.0±25.1	0.91±0.05
KN	Morning	5	14.4±0.4	9.9±0.6	0.69±0.03
	Afternoon	5	13.9±0.2	10.6±0.4	0.77±0.04
	Overall mean		14.1±0.36	10.3±0.49	0.73±0.05
SSD	Morning	5	333.5±12.4	298.7±27.5	0.90±0.06
	Afternoon	5	361.0±10.2	320.5±13.3	0.89±0.04
	End of shift	5	358.4± 8.7	287.8± 8.3	0.80±0.02
	Overall mean		351.0±15.2	302.4±16.7	0.86±0.05

Table 9에서 보듯이 4개 사업장의 도금액에 함유되어 있는 총크롬중 6가 크롬이 비율은 0.73 - 0.94로 나타나 전체 크롬량의 17 - 6% 정도는 6가 크롬이 아닌 다른 산화상태로 존재함을 알 수 있다. SSD 업체의 경우 채취시간에 따라 6가 크롬의 함량이 유의하게 감소하였으나($p < 0.01$), KN 업체의 경우 오히려 증가하는 양상을 보였다. 다른 두 업체의 6가 크롬 함량은 시간에 따른 유의한 변화가 없었다($p > 0.05$). 업체에 따라 6가 크롬의 함량 변화는 상반된 결과가 나타났는데, 이것은 도금액의 조성 및 조건 (환원물질의 종류 및 농도, pH, 온도 등)의 차이에 기인한 결과라고 추정된다.

도금액중에 다른 산화상태의 크롬은 6가 크롬이 3가로 환원되었거나 피도금 물체로부터 유래된 것으로 추정되며, 이것은 공기시료중 6가 크롬 비율에 영향을 주리라 본다.

다. 크롬중 6가 크롬 비율 영향 요인 고찰

도금액의 6가 크롬의 함량이 공기 시료에 그대로 반영된다고 가정한다면 공기시료의 6가 크롬의 비율은 도금액에서의 그것과 비슷하여야 한다. 그러나 사업장별로 도금액과 공기 시료의 6가 크롬 함량을 비교했을 때 공기시료에서 얻은 값은 도금액의 값에 비해 훨씬 낮았다. SSG 업체에서 채취한 도금액중 6가 크롬 함량은 평균 0.94, 공기시료의 함량은 평균 0.72이었고, KN 업체의 경우 각각 0.73 및 0.56로 공기시료의 값이 보다 낮게 나타났다. 특히, DW 업체의 공기시료중 함량은 0.08인 반면 도금액중 함량은 평균 0.91로 두 값은 매우 큰 차이가 있었으며, SSD 업체의 경우에도 유사한 양상(각각 0.18 및 0.86)을 보였다. 주로 도금조에서 발생된 크롬에 노출되는 도금 직무에서의 공기중 6가 크롬 비율이 0.48로 도금액중에서의 비율 0.73 - 0.94 보다 유의하게 낮은 것으로 미루어 보아 도금조에서 방출된 6가 크롬이 공기중 부유된 상태에서 계속적으로 환원이 진행되었거나 시료채취중에 PVC 여과지상에서 환원되었을 것으로 짐작할 수 있다.

한편, 공기중에서의 6가 크롬이 환원되었을 가능성 외에도 도금조가 아닌 발생원 또는 공정(buffing 등)에서 발생된 산화상태가 다른 크롬에 의해 영향을

받았을 가능성이 있다. 6가 크롬 비율이 매우 낮은 SSD의 경우 연마 작업 근로자가 많았고 DW 업체의 경우에도 제품을 투입하거나 꺼내는 5 - 10분을 제외한 대부분의 근무시간 동안에 연마 등 다른 작업을 수행하였는데 이때 노출되는 크롬은 도금조보다는 주로 연마에 의해 발생된 크롬 분진으로 도금액의 그것과는 특성이 다르다. Table 8에서 보듯이 연마 작업에서의 6가 크롬의 비율은 평균 0.25로 나타나 이 발생원에서의 크롬 산화환원 특성이 도금공정과 다르며, 6가 크롬의 비율이 매우 낮은 업체(SSD, DW)의 경우 이러한 특성이 반영되어 나타난 결과일 것이다.

대상 크롬도금 업체에서 취급하는 크롬화합물은 모두 6가 크롬인 CrO_3 이었으나 작업장 공기중 총크롬 농도에 비해 6가 크롬 농도 비가 현저히 낮게 나타났다으며 그 이유를 요약하면 다음과 같다.

① 도금조로부터 공기중으로 발생된 6가 크롬이 공기중에 정체되면서 환원이 일어나며 시료채취중에 환원이 일어났을 것으로 추정된다. 시료의 운반, 저장, 분석중에 환원될 가능성을 생각할 수 있으나 시료채취 직후 PVC 여과지 시료를 알칼리 용액에 담가 6가 크롬을 안정화시켰다. 현장모의 연구²¹⁻²³⁾에서 알칼리 용액에서는 6가 크롬의 환원이 방지된다고 보고한 바 있기 때문에 운반 및 저장 과정에서의 환원 가능성은 거의 무시할 수 있다.

② 도금 사업장에는 도금조 외에 다른 형태의 크롬 분진이 발생하는 공정이 있어 여기에서 발생하는 크롬의 영향을 받았기 때문이다. 도금 사업장에는 크롬 도금 공정 외에도 연마 등과 같은 크롬이 발생하는 공정이 있었다. 특히 연마 공정에서 발생하는 크롬 분진은 도금조에서 발생하는 미스트 형태의 크롬과는 화학적 성상(크롬형태, 산화환원상태 등)이 다르다. 크롬 원소가 포함된 금속을 연마할 때 발생하는 크롬의 형태는 고체상의 크롬 원소가 대부분을 차지할 것이다. 다른 한편으로는 연마 공정이 도금조와 인접한 위치에 있다면 도금조로부터 전파된 6가 크롬이 이 공정 주변의 공기중에 존재할 수 있다.

③ 도금조의 도금용액중에는 6가 크롬이 환원될 가능성을 배제할 수 없기

때문에 도금조로부터 발생된 크롬은 모두 6가 크롬이라고 단정할 수 없다. 도금조 표면으로부터 방출되는 미스트에는 6가 크롬이 아닌 다른 형태(3가 크롬, 금속 크롬)이 존재할 수 있을 것으로 추정된다. 도금액의 pH는 산성 상태로 Fe(II)와 같은 환원물질에 의해 6가 크롬의 환원이 일어날 수 있으며, 도금액은 몇일 이상 장기간 계속 사용되므로 환원된 크롬이 축적될 수 있을 것이다. 다른 한편으로는 피도금 물체나 표면에 부착된 분진으로부터 크롬이 용액중으로 유리될 가능성도 있을 것으로 추정된다. 앞 절에 제시한 바와 같이 현장의 도금액을 채취하며 총크롬과 6가 크롬을 분석하여 6가 크롬의 함량은 이러한 가정을 뒷받침한다.

한편, 총크롬중 6가 크롬의 비율이 사업장간, 직무간, 그리고 사업장내 또는 직무내에서도 변이가 비교적 크게 나타난 이유는 다음과 같이 생각된다.

① 실제 현장의 경우 도금 직무라고 해도 일반적으로 도금 작업 외 다른 업무도 병행하고 있는 경우가 많았다. 심지어 어떤 사업장에서는 도금 작업 근로자는 피도금 물체를 도금조에 투입하고 꺼내는 작업을 수분 동안만 실시하고 대부분의 작업시간을 다른 작업에 할당하고 있었다. 다른 업체에 비해 연마 설비와 연마 작업자가 많았던 SSD 업체와 도금 작업은 잠깐 수행하고 다른 작업을 주로 수행하였던 DW, HJ 업체의 경우 두 값간의 비는 각각 0.095 - 0.18로 다른 업체의 경우에 비해 낮은 값을 보이고 있다.

② 크롬의 원래 산화상태에 영향을 미치는 요인으로는 기후(기온, 습도), 도금조 운전조건, 도금액 농도, 도금액의 pH, 공기중에 발생된 경과 시간, 공기중에 존재하는 환원물질 등을 들 수 있으며 업체마다 이러한 요인은 차이가 있을 것이다. 이러한 차이에 의해 6가 크롬의 비율이 업체에 따라 변이가 컸던 것으로 생각된다.

이후 절에서 자세히 다루겠지만 도금조에서 발생되는 크롬 외에 크롬의 다른 발생원이 있으며 여기에서 발생되는 크롬의 산화환원 상태와 물리화학적 성상이 다르므로 근로자 노출평가지 이점을 고려하여야 한다.

라. 다른 연구 자료와 비교

백 등¹⁹⁾은 11개 사업장의 총크롬 농도는 $0.69 - 792.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이고 6가 크롬 농도는 $<0.05 - 37.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 보고하였다. 본 연구에서는 11개 사업장의 농도는 총크롬 $1.4 - 94.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이고 6가 크롬 $0.52 - 45.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 나타났다. 이 두 연구결과를 비교해보면 백 등의 연구결과에서 6가 크롬 농도가 총크롬에 보다 더욱 낮은 경향을 보였다. 두 연구에서의 시료보관, 추출이 다른데서 기인한 차이라고 추정된다.

Cohen 등²⁰⁾은 니켈-크롬 도금공정의 총크롬 농도는 평균 $7.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이고 6가 크롬의 농도는 $2.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 보고하였는데 6가 크롬은 총크롬의 40% 수준이다. 본 연구에서는 총크롬에 대한 6가 크롬 농도비가 전체 시료에서는 41%, 도금 직무에서는 48%로 나타나 Cohen 등이 보고한 결과와 유사하였다.

NIOSH가 보고한 자료에서는 크롬도금탱크 표면에서 동시에 측정한 총크롬에 대한 6가 크롬의 비가 78 - 100%이었다.⁸⁾ NIOSH 연구에서는 6가 크롬의 비율이 높는데 이 연구는 pilot 도금탱크 표면에서 시료를 채취하였기 때문에 다른 발생원에서 방출된 크롬의 영향이 거의 없었기 때문이라고 생각된다.

신용철은 현장모의 도금조에서 발생 8시간 후 공기중 6가 크롬 농도는 총크롬 농도의 63.2 %이었다고 보고하였고 공기중 6가 크롬의 반감기는 12.6 시간으로 추정하였다.²¹⁾ Research Triangle Institute³⁰⁾에서는 실제 대기과 유사한 실험공기에서 6가 크롬의 평균 반감기가 13시간으로 보고한 바 있다. 본 연구에서 도금 직무 근로자에 대한 시료채취시간이 8 시간을 초과하지 않았지만 6가 크롬의 비율이 평균 48%로 나타나 현장에서의 6가 크롬의 환원 속도가 이전의 pilot 연구 결과보다는 빠르다고 볼 수 있다. 그러나 현장에는 다른 산화상태의 크롬 발생원이 있으며 도금액 자체에 다른 산화상태의 크롬이 존재하므로 이들의 영향을 감안하면 이러한 차이는 유의하지 않을 것이다.

마. 공기중 6가 크롬의 환원기전

도금공정에서 크롬은 액체상의 입자(mist, 미스트) 형태로 발생된다. 도금과정에서 기포에 의해 크롬은 미세한 미스트에 포함된 상태로 공기 중으로 방출되기 때문에 발생초기에는 크롬이 존재하는 환경은 도금 용액과 유사하다고 볼 수 있다. 그러나 시간이 경과함에 따라 미스트 중의 수분이 증발되기 때문에 크롬의 접하는 환경은 달라지게 될 것이다. 수분의 증발과 함께 미스트 중의 6가 크롬은 공존하는 환원 물질과 반응하거나 공기중의 환원물질과도 반응함으로써 환원될 것으로 추측된다. 도금 작업환경중에 존재할 수 있는 주요한 환원물질로는 Fe(II), 유기물질 등을 들 수 있다.

4. 시료채취 및 보관중 6가 크롬의 환원

가. 시료채취중 환원

종류가 다른 크롬이 동일한 작업환경에 공존하기 때문에 공기중 크롬의 산화환원 특성을 파악하는데 혼란을 준다. 이외에도 크롬의 산화상태에 영향을 미치는 많은 요인이 존재하기 때문에 현장에서 이러한 요인들을 제어하는 하는 것과 따라서 현장에서 크롬의 환원에 미치는 각 요인들의 영향을 정량적으로 평가하는 것은 거의 불가능하다. 그러나 공기중에 정체하는 시간은 매우 중요한 한 요인으로 생각되므로 도금조에서 발생하는 크롬시료를 PVC 여과지에 크롬 시료를 채취하는 동안의 환원여부를 확인하고자 하였다. 총크롬 측정용인 MCE 여과지와 6가 크롬측정용인 PVC 여과지를 시료채취챔버에 설치하고 시간별로 시료를 채취한 후 시간에 따른 농도 비의 변화를 살펴보았다.

두 개 사업장을 대상으로 얻은 자료는 Table 10 및 Fig. 8에 제시하였다. 시료채취시간이 30분 - 1 시간일 때와 2 시간일 때의 총크롬에 대한 6가 크롬의 농도 비는 각각 0.70 및 0.71로 서로 비슷하였다. 그러나 4시간 이상 시료를 채취했을 때 농도 비는 0.54로 감소하였으나 통계적으로 유의한 차이는 없었다

($p>0.05$). 전체 자료를 가지고 시료채취시간과 농도 비간의 상관관계를 살펴본 결과, 역상관관계를 보이거나 상관성이 낮았다($r=-0.32$). 두 변수간의 회귀모델은 통계적으로 유의하지 않았다($P>0.05$). 한 업체의 자료만을 가지고 통계분석한 결과, 상관계수(r)는 -0.79 로 비교적 높았으나 회귀모델은 통계적으로 유의하지 않았다($p>0.05$).

본 연구결과만으로는 6가 크롬이 시료채취중에 환원된다고 확신할 수 없다. 현장에는 많은 혼란변수가 존재하며 이들의 영향으로 인해 초래된 큰 변이가 두 변수간의 상관성을 약하게 하였을 것으로 판단된다. 본 연구의 경우 표본수가 작은 제한점이 있으며 향후 이에 대한 더욱 추가적인 연구가 필요하리라 본다.

Table 10. Ratio of Cr(VI) to Total Cr Concentrations by Sampling Time

Sampling Time, minute	Sample* Set	Total Cr, $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Cr(VI) [#] , $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Cr(VI)/Total Cr
30 - 60	1	12.8	11.3	0.89
	2	18.9	14.9	0.79
	3	18.1	6.7	0.37
	4	24.8	18.7	0.75
	Mean$\pm$SD	18.7$\pm$4.91	12.9$\pm$5.12	0.70$\pm$0.23
120	1	14.5	14.8	1.02
	2	23.4	6.3	0.27
	3	14.4	12.1	0.84
	Mean$\pm$SD	17.4$\pm$5.17	11.1$\pm$4.34	0.71$\pm$0.39
240 - 360	1	29.4	17.6	0.60
	2	29.3	16.3	0.55
	3	19.9	9.2	0.46
	Mean$\pm$SD	26.2$\pm$5.46	14.4$\pm$4.52	0.54$\pm$0.07

*Chromium samples were collected at a factory, SSG.

[#]Hexavalent chromium was collected on PVC filter, and immediately after sampling the filter sample was stored in a alkali solution, 2% NaOH/3% Na₂CO₃.

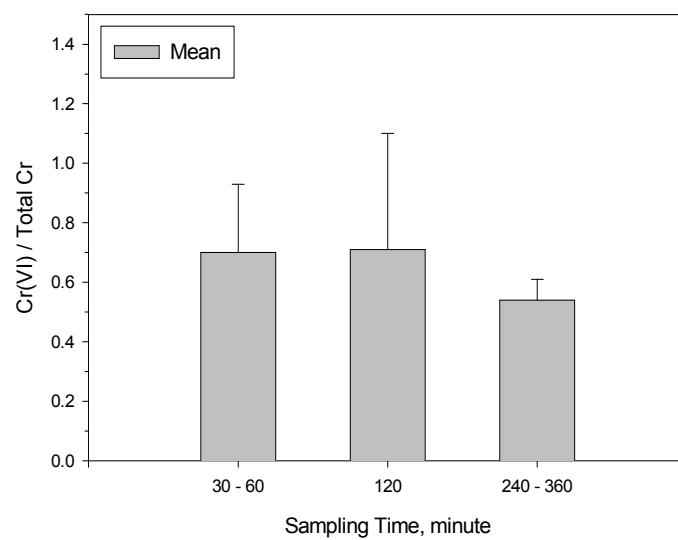


Fig. 8. Ratio of hexavalent chromium to total chromium concentrations by sampling duration.

나. 시료 저장중 환원: 저장 방법 비교

한 쌍의 PVC 여과지를 현장의 공기중에 동일하게 노출시켜 6가 크롬을 채취한 후 이중 한 시료는 시료채취 직후 NIOSH 방법에 따라 바이얼에 넣어 밀봉 한 후 상온에서 보관하였고 다른 시료는 바이얼에 넣고 알칼리 용액을 첨가 한 후 보관하였다. 이렇게 서로 다른 방법으로 4주 동안 시료를 보관한 후 6가 크롬 농도를 비교한 결과는 Table 11과 같다. 이 표에서 보는 바와 같이 알칼리를 첨가하지 않은 시료의 6가 크롬 농도는 알칼리 첨가 시료의 값에 비해 평균 30% (48 - 104%) 정도 낮았다. 두 값간에 차이가 있는지 paired t-test한 결과 유의한 차이는 없었다($p=0.06$). 그러나 자료를 대수변환 후 통계검정한 결과 유의한 차이가 있는 것으로 나타났다($p<0.05$).

Table 11. Comparison of Hexavalent Chromium Concentrations between Storage Method

Set	Sampling Time, min	Cr (VI), $\mu\text{g}/\text{m}^3$		A/B
		PVC filter & vial/room ^A (A)	PVC filter & alkali ^B (B)	
1	10	8.16	13.8	0.59
2	15	17.2	21.1	0.82
3	20	1.91	3.94	0.48
4	40	1.80	3.15	0.57
5	120	1.17	1.12	1.04
Mean$\pm$SD		0.70$\pm$0.20		

The samples were collected from a factory, PJ, and stored for 4 weeks.

^AThe hexavalent chromium was collected on PVC filter and stored in a vial at room temperature.

^BThe hexavalent chromium was collected on PVC filter and stored in a refrigerator, with soaked in a alkali solution, 2% NaOH/3% Na₂CO₃.

앞의 두 가지 보관방법에 대한 실험 결과만으로는 명확한 결론을 내리기가 어려워 충분한 표본 수를 얻기 위해 실험을 다시 반복하였으며 이 실험결과 얻은 자료는 Table 12와 같다. 이 실험에서는 앞의 두 가지 보관 방법의 차이를 비교함과 동시에 온도의 영향도 함께 살펴보았다. 즉 시료를 상온(8.5 ℃) 및 냉장조건(3.0 ℃)하에 보관한 후 6가 크롬의 안정성을 평가하고 서로의 결과를 비교하였다.

Table 12에서 보듯이 바이얼에 넣어 상온 및 냉장고에 보관한 시료의 6가 크롬 양은 알칼리 용액중에 보관한 시료의 경우의 0.63 - 0.69배로 나타나 환원에 의한 손실이 유의하였다($p < 0.05$). 그러나 어떤 시료든지 온도에 따른 차이는 없는 것으로 나타났다($p > 0.05$). 이와 같이 온도에 따른 유의한 차이가 없는 것은 실험이 겨울철에 실시되었으므로 실내 온도가 냉장고의 온도에 비해 조금 높지만 큰 차이가 없기 때문에 두 결과간의 차이가 뚜렷하게 나타나지 않은 것으로 여겨진다. 이러한 실험을 하절기에 수행하거나 온도 조절 장치를 이용함으로써 온도의 영향에 대한 추가적인 연구가 필요하리라 본다.

Table 11은 시료를 거의 1 개월 동안 보관한 후 분석한 결과이나 Table 12는 4일 보관후 분석한 결과로 시료보관기간은 큰 차이가 있다. 그러나 알칼리 용액에 보관한 시료 분석값에 대한 바이얼에 보관한 시료의 값의 비는 각각 0.70 및 0.69로 거의 비슷하였다. 이와 같이 결과로 보아 PVC 여과지에 포집된 6가 크롬은 4일 이내에 비교적 바른 속도로 환원되며 이후 매우 완만하게 환원되는 것으로 추측된다. 본 연구 결과 현장에서 6가 크롬 시료를 채취한 즉시 알칼리 용액을 첨가한 후 운반하거나 보관하여야 화원에 따른 손실을 방지할 수 있으며 보관온도는 냉장이나 상온 모두 적합한 것으로 나타났다.

신용철 및 백남원^{22,23)}이 수행한 pilot 연구에서 알칼리 용액중에서 6가 크롬의 환원이 방지된다는 연구결과를 발표하였는데, 본 연구에서는 현장에서도 같은 결과를 확인하였다.

Table 12. Comparison of Hexavalent Chromium Concentrations among Storage Conditions

Set	Sampling Time, min	Cr (VI) Concentration, $\mu\text{g}/\text{m}^3$				A/D	B/D	C/D
		PVC filter & vial/room ^A (A)	PVC filter & vial/refrigerator ^B (B)	PVC filter & alkali/room ^C (C)	PVC filter & alkali/refrigerator ^D (D)			
1	210	11.6	14.9	missing	12.4	0.93	1.20	-
2	210	28.8	17.5	29.7	34.3	0.84	0.51	0.87
3	210	11.6	15.2	28.9	27.4	0.42	0.56	1.05
4	210	0.46	19.6	20.9	23.4	0.02	0.84	0.89
5	210	4.32	5.06	20.1	15.6	0.28	0.32	1.28
6	210	6.85	5.26	9.62	10.3	0.67	0.51	0.93
7	210	7.19	5.58	8.81	6.06	1.19	0.92	1.45
8	210	6.92	6.64	10.6	9.38	0.74	0.71	1.13
Mean						0.63	0.69	1.09
±SD						±0.38	±0.28	±0.22

The samples were collected on PVC filters from a factory, SW, and stored for 4 days.

^ASample filter was stored in a vial at room temperature. ^BSample filter was stored in a refrigerator. ^CSample filter was stored at room temperature with a alkali solution. ^DSample filter was stored in a refrigerator with a alkali solution.

그러나 이들은 알칼리 용액중에서는 6가 크롬의 양은 온도에 따른 차이가 없으나 알칼리를 첨가하지 않은 시료의 경우 상온에서 유의한 손실이 발생한다고 보고하였는데 본 연구결과와 차이가 있다. 이러한 차이는 두 연구에서 시료를 보관한 실내 온도가 다른 데서 기인한 것으로 추측된다. 이들이 연구를 수행한 기간은 여름 - 가을철로 실내온도가 25 - 33 °C이나 본 연구는 겨울철에 수행하여 실내의 온도가 평균 8.5 °C로 두 연구에서의 시료를 보관한 실내 온도에 큰 차이가 있다. 현장에서 PVC 여과지에 채취된 6가 크롬의 환원에 미치는 온도의 영향에 대한 추가적인 연구가 필요하리라 본다.

하수슬러지 소각공정에서 발생된 6가 크롬의 시료채취 및 저장중 환원에 관

한 연구가 있다. Ara et al.³⁹⁾ 및 Ehman et al.⁴⁰⁾은 하수슬러지 소각시 방출되는 6가 크롬 시료의 채취 도중/후(during and after collection of samples)에 6가 크롬은 환원되었다고 보고하였다. 이들은 연소가스의 높은 반응성질 결과 6가 크롬은 대부분 3가로 환원되기 쉽다고 결론내렸다. Esman et al.⁴⁰⁾은 유리 섬유여과지(glass fiber filter)에 5 µg의 6가 크롬을 첨가했을 때 1개월후 약 40%의 손실이 있었으며 다음 3개월 동안의 손실은 무시할 수준이었다고 보고하였다. Arar et al.³⁹⁾은 슬러지 소각로에서 석영 섬유 여과지(quartz fiber filter)에 6가 크롬을 채취하는 중에 급속한 환원이 일어났으며(반감기는 약 60분), 이 시료를 보관하는 중에는 완만한 환원이 일어났다고(반감기는 약 21일) 보고하였다. 시료채취 및 보관중 6가 크롬의 환원 속도는 발생원, 시료채취매체의 종류, 보관조건 등에 따라 큰 차이가 있을 것으로 생각된다. 특히 6가 크롬이 접촉하고 있는 환경의 차이는 매우 중요한 요인이다.

다. 시료 채취방법 비교

Table 13은 SSG 업체에서 PVC 여과지법 및 임핀저법으로 측정한 결과를 비교한 것이다. 표에서 보는 바와 같이 임핀저법에 의한 측정결과가 PVC 여과지법에 의한 결과보다 평균 2.2 배 높게 나타났다($p < 0.05$). 임핀저법에 의한 측정결과가 높게 나타난 이유는 임핀저 용액에 포집된 6가 크롬이 안정화되거나 여과지중에 채취된 크롬은 환원되었기 때문이라고 추정할 수 있다. 그러나 임핀저에 의한 결과가 총크롬 측정결과 보다 높게 나타나 환원에 의한 손실만으로는 이와 같은 현상을 충분히 설명할 수 없다. Katz and Salen⁴¹⁾ NIOSH에서 권고하는 PVC 여과지의 공극은 5 µm로 이보다 작은 입자의 손실 가능성이 있다고 주장하였다. 이러한 요인외에도 유량의 영향도 있을 것으로 추측된다. 본 연구에서는 여과지의 시료는 약 2 L/min으로, 임핀저 시료는 약 0.4 L/min으로 채취하였다. 임핀저와 여과지의 포집효율은 차이가 있으리라 본다. Table 14에서 보는 바와 같이 이 업체에서 다른 사업장의 반복 실험을 한 결과 앞의 경우와 비슷한 결과가 나타났다. 이 실험에서는 PVC 여과지의 시료채취유량은 2.006 L/min이고 임핀저의 채취유량은 1.046 L/min이었다. 이 실험에

서는 임핀저법에 의한 값이 여과지에 의한 값보다 평균 2.01배 높게 나타났으며 통계적으로 유의한 차이가 있었다($p<0.05$).

Table 13. Comparison of Hexavalent Chromium Concentrations among Sampling Methods

Set	Sampling Time, min	Cr (VI), $\mu\text{g}/\text{m}^3$		Total Cr, $\mu\text{g}/\text{m}^3$ by MCE Filter (C)	B/A	B/C
		PVC filter & alkali (A)	Impinger (B)			
1	30	11.3	25.8	12.8	2.3	2.0
2	60	14.9	27.0	18.9	1.8	1.4
3	120	14.8	28.6	14.5	1.9	2.0
4	240	17.6	44.3	29.4	2.5	2.0
5	360	16.3	41.7	29.3	2.6	1.6
Mean$\pm$SD					2.2$\pm$0.3	1.8$\pm$0.3

The samples were collected on PVC filters from a factory, SSG.

Table 14. Comparison of Chromium Concentrations among Sampling Methods

Set	Sampling Time, min	Cr (VI), $\mu\text{g}/\text{m}^3$		Total Cr, $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (C)	B/A	B/C
		PVC filter & alkali (A)	Impinger (B)			
1-1	60	6.7	21.1	18.1	3.2	1.2
1-2	60	18.7	57.8	24.8	3.1	2.3
2-1	120	6.3	17.0	23.4	2.7	0.7
2-2	120	12.1	18.2	14.4	1.5	1.3
3-1	242	9.2	25.4	19.9	2.8	1.3
Mean$\pm$SD					2.63$\pm$0.66	1.35$\pm$0.59

The samples were collected on PVC filters from a factory, SSD.

5. 도금업체에 대한 크롬 측정 및 평가방법 제안

가. 현행 크롬화합물 노출기준

우리나라 노동부³⁸⁾, ACGIH TLVs⁵⁾, OSHA⁴²⁾ 및 NIOSH⁶⁾에서 설정하고 있는 크롬이 포함된 물질에 대한 허용농도는 Table 15 - 17과 같다.

노동부의 노출기준은 1986년 12월 12일에 제정된 후 1998년 1월 5일까지 3번 개정하였다. 이 기준은 ACGIH의 TLVs에 근거하였으나 현재의 ACGIH TLVs와 일부 차이가 있다. Table 15는 노동부에 고시 제97-65호에 있는 크롬 노출기준을 그대로 인용하였으나 다음과 같은 많은 오류가 있는 점이 확인되었다.

① 크롬화합물에 대한 CAS 번호가 잘못 부여되었다. 크롬광 가공공정에서 발생하는 크롬산에 대한 CAS 번호를 크롬원소 또는 금속크롬 (elemental chromium, chromium metal)의 CAS 번호인 '7440-47-3'으로 명시하고 있다. 수용성 및 불용성 6가 크롬화합물, 2가 및 3가 크롬화합물의 CAS 번호가 '7440-47-3'인데 이것 또한 적합하지 않다. 수용성 및 불용성 6가 크롬화합물에는 다양한 물질이 포함되며 각 물질에는 고유한 CAS 번호가 지정될 것이다. 예를 들면 도금공정에서 사용되는 무수크롬산(chromic anhydride)의 CAS 번호는 1333-82-0이며, 무수크롬산이 물에 용해되어 있는 크롬산의 CAS 번호는 7738-94-5이고 potassium chromate는 7789-00-6이다. 2가 및 3가 크롬화합물에 존재하는 크롬은 금속크롬과 동일하게 취급될 수 있으므로 금속크롬의 CAS 번호를 부여할 수 있다. 이러한 경우 화합물 성분 중 금속성분에 대한 CAS 번호임을 명시하여야 한다. OSHA는 허용기준에는 이와 같이 명시되어 있다.

② chromite ore processing (chromate), 크롬 (6가) 화합물, 크롬(2가) 화합물의 화학식을 Cr로 표기하는 것은 옳지 않다. Cr은 원소기호이지 이들 물질의 화학식이 아니다. 화학식에는 크롬과 결합하고 있는 다른 원소가 포함되어야 하고 이들 원소간의 구성비도 포함되어야 한다.

Table 15. Korean Ministry Office of Labor Occupational Exposure Limit for Chromium and its Compounds

일련 번호 No.	유해물질 Substance	CAS 번호 CAS No.	화학식 Chemical Formula	노출기준(OEL), mg/m ³		비고 Notation
				TWA	STEL	
500	크롬광 가공품(크롬산) Chromite ore processing(chromate), as Cr	7440-47-3	Cr	0.05	-	A1
501	크롬(금속) Chromium (metal)	7440-47-3	Cr	0.05	-	
502	크롬(6가) 화합물(불용성) Chromium(VI) compounds (water insoluble)	7440-47-3	Cr	0.05	-	A1
503	크롬(6가) 화합물(수용성) Chromium(VI) compounds (water soluble)	7440-47-3	Cr	0.05	-	
504	크롬산 연 Lead chromate. as Cr	7758-97-6	PbCrO ₄	0.05	-	A2
505	크롬산 아연 Zinc chromate. as Cr	13530-65-9	ZnCrO ₄ /ZnCr ₂ O ₄ /ZnCr ₂ O ₇	0.01	-	A1
506	크롬(2가) 화합물 Chromium(II) compounds, as Cr	7440-47-3	Cr	0.5	-	
507	크롬(2가) 화합물 Chromium(II) compounds, as Cr	7440-47-3	Cr	0.5	-	

OEL: Occupational exposure limit

Table 16. ACGIH TLVs for Chromium and its Compounds

Substance [CAS No.]	CAS No.	TLV, $\mu\text{g}/\text{m}^3$		Notation	TLV basis
		TWA	STEL		
Calcium chromate, as Cr	13765-19-0	1		A2	Cancer
Chromite ore processing (Chromate), as Cr		50	-	A1	Cancer(lung)
Chromium, metal [7440-47-3] and inorganic compounds, as Cr		50		A4	Irritation; dermatitis
Metal and Cr III compounds		10	-	A1	cancer;liver; kidney
Water-insoluble Cr VI compounds		50		A1	cancer; irritation
Water-insoluble Cr VI compounds					
Lead chromate. as Cr	7758-97-6	12	-	A2	cancer;CVS; reproductive
as Pb		50		A2	
Zinc chromate. as Cr	13530-65-9; 11103-86-9; 37300-23-5	10	-	A1	cancer(lung)

Table 17. OSHA PELs and NIOSH RELs for Chromium and Its Compounds

Substance	CAS No.	PEL, $\mu\text{g}/\text{m}^3$		Carcinogenic effect
		TWA	Ceiling	
OSHA				
Chromic acid and chromates (as CrO_3)*			100	Carcinogen
General industry standard		100		Carcinogen
Construction industry standard				
Chromium II compounds (as Cr)	7440-47-3	500		
Chromium III compounds (as Cr)	7440-47-3	500		
Chromium metal and insoluble salts (as Cr)	7440-47-3	1000	-	
NIOSH				
Hexavalent chromium		1 [#]		Carcinogen

*The concentration is measured as chromium VI and reported as chromic anhydride (CrO_3). The amount of chromium VI in the compound equates to a PEL of $52 \mu\text{g}/\text{m}^3$. These TWA and Ceiling limit applies to all forms of hexavalent chromium, including chromic acid and chromate, lead chromate, and zinc chromate.

[#]10-hr TWA

③ 크롬산 아연(zinc chromate)의 화학식이 틀리다. 고시에는 이 화합물의 화학식이 “ $\text{ZnCrO}_4/\text{ZnCr}_2\text{O}_4/\text{ZnCr}_2\text{O}_7$ ”으로 표기되어 있는데 “ ZnCr_2O_4 ”은 이론적으로 성립되지 않는다. ACGIH TLVs에 명시되어 있는 zinc chromates에는 zinc chromate(CAS No.: 13530-65-9), zinc potassium chromate(CAS No.: 11103-86-9), zinc yellow(CAS No.: 37300-23-5) 이 세 가지 물질이 포함된다. ZnCr_2O_7 의 경우 산업적으로 이용되지 않은 형태로 여겨진다.

④ 일련번호 506번과 507번이 동일하다. 인쇄상의 오류가 있었으며 둘중 하나는 ‘크롬(3가) 화합물(Chromium III compounds)’로 수정해야 한다.

⑤ 수용성 및 불용성 6가 크롬 화합물에 대한 노출기준이 불명확하다. 노출기준 $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 은 이들 화합물에 포함된 크롬을 분석한 값을 의미하는 ‘as Cr’이 누락되어 있는데 이것을 반드시 표시하여야 한다.

⑥ 크롬광 가공품(chromite ore processing(chromate)), 크롬(6가) 불용성화합물은 <별표 1-2>에 노출기준이 제정된 발암성물질중 발암성물질로 확인된 물질(A1)로 분류하고 있으며 크롬 납(lead chromate)은 발암성 물질로 확인된 물질(A2)로 분류하고 있는데 이것은 표기상의 오류이다. 두 번째 항목을 발암성물질로 의심되는 물질(A2)로 수정하여야 한다.

⑦ 개별 노출기준 목록과 별표 1-2 목록에 있는 lead chromate의 한글 명칭이 크롬산 연과 크롬 납으로 되어 있어 서로 다르다. 명칭을 통일시키는 것이 바람직하고 크롬산 연 또는 크롬산 납이 올바른 명칭이다.

⑧ Chromite ore processing(chromate)를 크롬광 가공품으로 번역하였는데 이것은 크롬광으로 만든 생산품이라기 보다는 크롬광 가공공정에서 발생되는 크롬산이란 의미로 ‘크롬광 가공공정의 크롬산’으로 번역하는 것이 타당하리라 본다.

다음으로 노동부 고시상의 명시된 크롬의 발암성 고찰해 보고 다른 기준과

비교해 보기로 한다.

① 노동부 고시에 따르면 불용성의 6가 크롬 화합물만 발암물질이고 수용성의 6가 크롬 화합물(크롬산 등)의 발암성에 대해서는 명시되어 있지 않다(단, 개별적인 노출기준이 설정되어 있는 크롬산 연, 크롬산 아연은 각각 A2 및 A1으로 규정하고 있음). 그러나 현재 6가 크롬 화합물은 수용성이든 불용성이든 모두 발암물질로 인정되고 있다. ACGIH, OSHA, NIOSH, IARC 등 대부분의 기관에서는 수용성 6가 크롬을 발암물질로 분류하고 있다. ACGIH에서는 약 10년 전에 불용성 6가 크롬 화합물만 발암물질로 규정하였으나 지금은 수용성 형태도 발암물질로 규정하고 있다. 다만 불용성 형태의 TLVs는 $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 수용성 형태 ($50 \mu\text{g}/\text{m}^3$)에 비해 1/5배 낮게 설정되어 있다. 이러한 차이는 발암성 크기에 차이에 근거하여 설정하였기 때문으로 판단된다. 우리나라 노동부의 노출기준은 10년 전의 ACGIH TLVs를 지금까지 그대로 채택하고 있는 실정이다.

② ACGIH에서는 크롬산 칼슘(calcium chromate)에 대한 TLVs를 $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 설정하고 있는데 우리나라 개별 물질 노출기준에는 이물질이 누락되어 있다. 크롬산 칼슘의 다른 크롬화합물에 비해 낮은 농도에서도 건강 장애를 유발할 수 있으므로 이 물질에 대한 노출기준을 따로 설정하여 관리하는 것이 바람직하다.

나. 크롬도금 작업자의 크롬 노출기준 및 평가 방법

크롬 도금과 직접적으로 관련된 작업, 예를 들면 피도금 물체를 도금조에 담그거나 꺼내는 작업등을 수행하는 근로자에 대해 크롬 노출은 다음과 같이 평가하여야 한다. 이 공정에서 사용되는 크롬화합물은 무수크롬산(수용성)이며 이를 물에 녹이는 경우 크롬산이 되므로 근로자의 경우 노출되는 크롬은 무수크롬산 분말 또는 크롬산 미스트이다. 공기중에 발생된 크롬의 용해도 특성이 변화가 없다고 가정한다면 수용성 6가 크롬 화합물에 대한 우리나라 노출기준

및 ACGIH TLVs인 $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 과 비교하여 평가하면 된다. 이 노출기준은 6가 크롬 형태에 대한 노출기준이므로 측정방법에 대해 규정되어 있지 않더라도 6가 크롬을 특이적인 방법을 사용하여 측정하는 것이 타당하다. 만약 작업환경 중에 존재하는 크롬이 전부 6가 크롬 형태라고 가정하여 AAS 등의 비특이적인 방법에 의해 결정된 총크롬 값으로 평가할 수 있으나 이러한 가정은 맞지 않는다.

한편, 크롬산 및 크롬산 화합물에 대한 OSHA의 PELs $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 은 CrO_3 값으로 설정되어 있다. 이 기준에 적용하기 위해서는 먼저 6가 크롬에 대한 특이적인 방법으로 구한 6가 크롬 농도에 6가 크롬 양을 CrO_3 으로 변환시키는 지수 1.923을 곱한 값을 산출한다. OSHA의 기준에 적용하기 위해 총분진이나 총크롬을 측정하여 OSHA PELs과 비교하는 것은 잘못된 방법이다. NIOSH의 허용기준 $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 에 비교 평가하기 위해서는 6가 크롬에 특이적인 방법으로 이 형태만을 측정하여야 한다.

다. 도금 사업장 근로자의 크롬 노출 평가 방법

1) 크롬 노출평가지 고려사항

크롬의 노출기준은 산화형태에 따라 다르게 설정되어 있고 그 측정방법도 측정하고자 하는 산화형태 및 수용성에 따라 다르다. 이러한 점 외에도 특히 본 연구대상과 같은 업체를 측정 및 평가하고자 하는 경우 다음 사항을 고려하여야 한다.

- ① 실제 현장에는 크롬 도금과 직접 관련된 작업을 수행하는 근로자뿐 만 아니라 다른 공정에서 작업하는 근로자가 있는데 이들의 간접적인 노출 가능성이 있다.
- ② 크롬의 발생원은 도금 공정뿐 만 아니라 연마 등의 다른 공정도 있을 수 있다.
- ③ 도금 공정에서 공기중에 방출된 6가 크롬은 낮은 산화환원 상태로 환원

될 수 있다.

특히 두 번째 및 세 번째의 이유 때문에 작업환경에는 6가 크롬과 다른 산화상태의 크롬이 공존하며 근로자는 산화상태가 다양한 크롬에 노출된다는 점은 노출평가에 있어 중요한 고려사항이다. 이러한 사항들을 고려하지 않거나 공기중 존재하는 크롬에 대한 특성을 잘못 파악하는 경우 노출평가지 오류를 범할 수 있다.

2) 사업장의 작업환경측정보고서 검토 결과

실제로 현장에서 이루어지고 있는 평가방법에 대한 현황을 파악하고자 가장 최근에 실시한 작업환경측정결과보고서를 검토한 결과, 대부분의 조사대상 사업장은 6가 크롬에 비특이적인 측정방법 (MCE 여과지에 크롬 채취후 AAS로 분석하는 방법)으로 얻은 총크롬 농도를 6가 크롬 기준과 비교하였다. 이 평가방법은 작업환경중에 존재하는 크롬은 모두 6가 크롬이라고 가정하고 평가한 것으로 실제 작업환경중에는 6가 크롬외에 다른 산화형태의 크롬이 존재하므로 정확한 평가방법이 아니다.

본 연구에서 얻은 총크롬 측정값을 6가 크롬 노출기준에 비교하여 평가한 결과, 도금 작업 근로자의 노출수준은 1 - 59 배, 연마작업자의 경우 1.2 -136 배정도 과대평가 되었다. 실제 6가 크롬 노출 농도는 연마작업자에 비해 도금 작업자가 더 높았다.

어떤 업체에서는 도금작업자와 다른 업무 근로자의 크롬 노출에 대해 평가한 기록이 없었다. 이들도 크롬에 노출될 수 있다는 사실에 유의하여야 한다. 연마작업자의 크롬 노출을 평가한 업체가 있었는데, 이 공정에서 발생하는 크롬을 금속 크롬으로 간주하여 금속크롬 기준과 비교하여 평가하였다. 그러나 현장의 작업 조건상 연마 작업자도 작업장 및 작업조건에 따라 6가 크롬에 간접적으로 노출될 우려가 있었으나 이러한 점이 고려되지 않았다.

도금 작업자에 대해 6가 크롬을 측정한 업체는 1개 사업장으로 이 업체만이 6가 크롬 측정값을 6가 크롬 기준에 대해 평가하였다. 그러나 이 사업장의 경우 가장 최근의 측정결과보고서에만 6가 크롬 측정기록이 있었으며 이전 보고서에는 이 물질을 측정한 기록이 없었다.

조사대상 사업장에는 해당되지 않았지만 실제 현장에서는 다음과 같은 측정 및 평가방법이 사용될 가능성이 있으리라 추정된다.

① 중량법에 의해 총분진을 측정하여 크롬(크롬 금속 및 3가 크롬) 기준 또는 6가 크롬 노출기준과 비교 평가한다. 이 방법은 산업위생 또는 작업환경 측정·평가에 대한 기본 개념이 없는 사람이 범할 수 있는 실수이다. 노동부 노출기준에 'as Cr'이란 표시가 되어 있지 않아 이를 잘못 오인하여 총분진으로 측정하게 되는 경우이다.

② MCE 여과지에 크롬시료를 채취하여 AAS나 ICP로 분석한 후 크롬(크롬 금속 및 3가 크롬) 기준인 $500 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 과 비교하여 평가한다. 이것은 산화상태를 구분하지 않고 총크롬을 측정하였다고 해서 높게 설정되어 있는 금속크롬, 3가 및 2가 크롬의 노출기준에 대해 평가하는 경우로 산업위생에 대한 기본 개념이 부족하면 이와 같은 방법으로 평가할 수 있을 것이다.

3) 작업환경 측정 및 평가 방법의 개선점

실제로 실시되고 있는 평가 방법 중에서도 총크롬을 측정하여 이 결과를 총크롬 노출기준과 비교하는 것은 근로자의 노출 위험을 과소평가하기 때문에 가장 바람직하지 못하다. 다른 한편으로는, 총크롬 측정 결과를 6가 크롬 기준에 적용하는 경우가 있는데 이런 경우 크롬 노출을 과대 평가하게 된다. 비록, 도금공정에서 6가 크롬 화합물을 취급하더라도 작업환경에서는 다른 종류의 크롬이 공존하기 때문에 근로자가 노출되는 크롬은 모두 6가 형태라고 단정지을 수 없다.

이미 언급한 바와 같이 6가 크롬외 다른 산화상태의 크롬은 금속 제품을 가공(연마)하는 공정으로부터 발생될 수 있으며 도금조에서 발생된 크롬이 장시간 공기중에 체류하면서 일부 환원되므로 발생되는 것으로 판단된다. 이외에도 도금용액중에서도 6가 크롬이 일부 환원되어 도금작업시 환원된 형태의 크롬이 공기중에 발생될 수 있다. 작업환경에 존재하는 6가 크롬의 함량은 다양한 요인들의 영향으로 인해 사업장, 직무 또는 시료마다 일정하지 않을 것이다.

앞에서 언급한 여러 사항들을 고려하여 크롬 도금 작업환경에 근무하는 근로

로자의 크롬 노출평가 방법에 있어 개선 사항 또는 유의할 점을 요약하면 다음과 같다.

① 크롬 도금 업체 근로자의 정확한 노출량을 평가하기 위해서는 크롬의 산화상태를 고려하여야 한다. 크롬 도금과 직접적으로 관련이 있는 근로자의 경우 6가 크롬에 특이적인 방법을 사용하여 측정하고 6가 크롬 기준과 비교하여 평가하여야 한다.

② 연마 작업 근로자가 노출되는 크롬 형태는 금속 크롬이므로 이 근로자에 대해서는 총크롬을 측정해서 총크롬 기준을 적용하는 것이 보다 바람직하다고 판단된다. 그러나 작업공간이 협소하거나 이 작업 근로자가 도금조와 인접하여 있는 경우 도금조에서 발생된 6가 크롬에 영향 받을 수 있다. 본 연구에서도 일부 근로자의 시료에서 비교적 높은 6가 크롬 농도를 보였다. 그러므로 연마작업이 주 업무라고 해도 도금조에 인접한 상태이거나 도금 작업을 보조하는 경우 6가 크롬 노출을 평가하여야 한다. 한편, 연마 공정 근로자의 총크롬 노출 농도는 도금작업 근로자보다 더 높게 나타날 수 있는데, 이 공정에서 발생하는 크롬 분진에는 6가 크롬의 함량이 낮다는 사실을 고려하지 않고 총크롬 농도만을 가지고 평가한다면 이 작업의 건강위험도를 도금작업보다 더 높게 평가하는 오류를 범할 수 있다.

③ 도금조 및 연마 공정과 인접한 위치에서 세척, 도금물체 운반, 포장 등의 작업을 수행하는 근로자가 있는데, 이들 근로자의 경우 도금조로부터 발생되는 6가 크롬에 노출될 위험이 있는 것으로 판단된다면 6가 크롬 노출 수준을 평가하도록 한다. 노출 가능성 여부를 판단하기 어려우면 측정을 통해 이를 확인하여야 한다.

④ 역학조사 목적 등 정확한 노출량에 대한 자료를 확보하기 위한 목적이 라면 반드시 발암물질인 6가 크롬을 측정하여야 하며 이때 이 물질에 특이적인 방법을 이용하여야 한다.

⑤ 발암을 예방하기 위한 기준인 $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 을 적용하여 작업환경을 관리하고자 한다면 AAS나 ICP에 의한 분석법으로 한계가 있을 것이고 이런 경우 6가 크롬에 특이적이고 감도가 좋은 IC/visible detector, visible absorption spectrophotometer 등을 사용하는 것이 적합하다. 낮은 농도로 노출되는 인접 부서 근로자에 대한 평가에도 이 방법이 적합할 것이다.

라. 환원방지를 위한 시료채취 및 보관방법

본 연구결과, 크롬 시료가 포집된 PVC 여과지의 보관 조건에 따른 환원 정도의 차이는 유의하게 나타났다. NIOSH 방법과 같이 바이얼에 여과지를 그대로 보관하는 방법과 알칼리 용액에 보관하는 방법간에는 6가 크롬의 환원 정도에 있어 유의한 차이가 있었다. 바이얼에 시료를 넣은 상태에서 4일 후 유의한 환원이 발생하였으나 알칼리 용액중에는 안정하였다. 따라서 보관중 크롬의 환원을 방지하기 위해 시료채취 직후 시료를 바이얼에 넣고 알칼리 용액을 첨가하기를 권한다. 알칼리 용액을 첨가한 경우 온도의 영향은 크지 않으리라 보며 따라서 보관온도는 상온 또는 냉장 모두 적합하다.

PVC 여과지에 시료를 채취하는 시간동안 여과지에 포집된 크롬이 환원되는 경우를 생각해 볼 수 있다. 본 연구에서는 현장에서 PVC 여과지에서의 환원 정도를 시료채취시간에 따라 살펴보았는데, 채취시간이 길어질수록 6가 크롬 비율이 약간 감소한 경향이 있으나 통계적으로 유의한 결과를 얻지 못했다. 이러한 결과는 다른 혼란변수의 영향을 받았거나 불충분한 실험자료에 기인한 것으로 보인다. 그러나 임핀저로 채취한 값이 PVC 여과지로 채취한 값보다 유의하게 높은 경향이 있는 것으로 나타나 시료 채취중에도 환원이 일어날 가능성을 배제할 수 없다. 이에 대한 추가적인 연구 결과가 보고되기까지는 PVC 여과지로 시료채취시간 동안의 여과지상에서의 환원여부에 대한 결론을 내릴 수 없다. 현재까지 개인시료채취를 위해 PVC 여과지를 대체할 수 있는 시료채취매체에 대해 보고된바 없다. 그러므로 현재로서는 PVC 여과지가 근로자의 6가 크롬 노출 평가를 위해 이용할 수 있는 가장 적합한 시료채취매체라고 볼 수 있다.

IV. 결 론

본 연구는 현장 도금공정에서 발생된 크롬의 산화환원 특성을 파악하고 정확한 근로자의 크롬 노출평가를 위한 시료채취 및 저장, 노출평가방법을 제안하고자 실시하였다. 본 연구를 위해 11개 도금 사업장을 대상으로 공기사료와 도금액 시료를 채취하여 분석하였다. 본 연구결과 얻은 결론은 다음과 같다.

1. 도금 업체에서 사용되고 있는 크롬 화합물은 CrO_3 로서 6가 크롬이지만 공기중에는 다른 산화상태의 크롬이 존재하는 것으로 나타났다. 총크롬에 대한 6가 크롬 농도 비는 0.41로 공기중 존재하는 전체 크롬중에서 약 40%만이 6가 크롬이었다.

2. 다음과 같은 이유 때문에 도금 작업환경 공기중 6가 크롬 농도가 총크롬 농도보다 유의하게 낮았던 것으로 판단된다.

첫째, 도금액을 분석한 결과 6가 크롬이 총크롬량에 비해 약 10 - 15% 정도 낮았는데, 이 결과로 보아 도금액에는 6가 크롬으로부터 환원된 형태의 크롬이 존재한다. 또한 피도금물체로부터 다른 산화상태의 크롬이 유래될 수 있다. 이와 같이 도금액중에는 이미 6가 크롬외에 다른 산화상태의 크롬이 존재하며 이들이 공기중으로 방출되었기 때문이다.

둘째, 연마 등의 공정에서 발생된 금속 크롬이 공기중에 발생되어 측정 결과에 반영되었다. 연마공정에서 채취한 시료에서 총크롬과 6가 크롬이 발생되었으며 총크롬 농도는 도금 공정의 시료보다 훨씬 높았으나 6가 크롬 농도와 상반되는 결과를 보였다. 이와 같은 측정결과로 보아 연마공정에서도 크롬이 발생됨을 알 수 있고 특히 6가 크롬은 인근 도금조에서 발생된 크롬으로부터 유래한 것으로 추정된다.

셋째, 도금조에서 공기중으로 발생된 6가 크롬이 공기중에서 일부 환원되었

던 것으로 판단된다. 주로 도금 업무를 수행하는 근로자의 개인시료의 6가 크롬 비율은 약 50%로 나타났는데, 이 값은 도금용액중의 6가 크롬 함량에 비해 유의하게 낮다. 이것은 6가 크롬이 공기중에서 환원되었음을 간접적으로 증명해 주는 결과이다. 시료채취직후 알칼리 용액으로 처리하였기 때문에 시료보관 중 6가 크롬의 환원되었을 가능성은 배제할 수 있으며 시료채취과정에서 PVC 여과지위에 포집된 6가 크롬은 작업환경 공기에 노출된 상태라고 간주할 수 있다.

3. 업체 및 직무에 따라 총크롬중 6가 크롬 농도비는 차이가 있는 것으로 나타났다. 이것은 대상 사업장들의 작업환경 요인(기후, 공존하는 공기오염물질, 피도금물체의 가공 등)의 차이에서 기인된 것으로 추정된다.

4. PVC 여과지로 6가 크롬을 채취시 시료채취시간에 따른 환원 정도를 살펴본 결과, 전체 시료의 경우 시간과 6가 크롬 비율간의 관계는 역상관을 보이거나 상관성이 낮았고($r=-0.32$) 두 변수간의 회귀모델은 유의하지 않았다($p>0.05$). 업체간 변이에 의한 영향을 최소화하기 위해 한 업체에서 채취한 시료만을 가지고 상관분석한 결과, 상관성은 증가하였으나($r=-0.79$) 회귀모델은 통계적으로 유의하지 않았다($p>0.05$). 이와 같은 현장에 존재하는 많은 혼란변수의 영향 및 작은 표본수 때문에 나타난 결과라고 보며, 본 연구결과에 근거했을 때 시료채취과정에서의 6가 크롬 환원여부에 대해서는 명확한 결론을 내릴 수 없었다.

5. PVC 여과지에 채취된 6가 크롬 시료를 저장하는 방법을 비교한 결과, 시료채취즉시 알칼리 용액(2% NaOH/3% Na₂CO₃)으로 처리한 경우 NIOSH 방법에 따라 바이얼에 넣어 상온 보관한 경우보다 6가 크롬 손실이 유의하게 적었다($p<0.05$). 따라서 PVC 여과지에 채취된 6가 크롬 시료의 보관중 환원이 발생할 수 있으므로 이를 방지하기 위해서 시료채취직후 알칼리 용액으로 처리하여야 한다.

6. 임핀저법에 의한 6가 크롬 측정결과가 PVC 여과지에 의한 측정결과보다

유의하게 높았다($p < 0.05$). PVC 여과지에 시료채취중 6가 크롬의 환원이 유의하게 일어나지만 임핀저 용액중에서는 이 물질이 안정화되어 손실이 적었고, 또한 임핀저의 포집효율이 높기 때문에 나타난 결과라고 판단된다.

7. 대상 사업장에 대한 기존 작업환경측정결과를 검토한 결과, 대부분의 업체의 경우 (11개 업체중 10개 업체) 총크롬을 측정한 후 6가 크롬 노출기준과 비교하여 평가하였다. 이와 같은 방법은 6가 크롬에 의한 발암위험성을 정확하게 평가하거나 관리할 수 없으며 법적인 기준에 대해 과대 평가하는 결과를 초래한다. 한편, 도금 작업자 외에도 다른 업무를 수행하는 근로자도 6가 크롬에 노출될 가능성이 있었으나 대부분 이들에 대한 노출평가를 실시하지 않았다.

8. 우리나라에서 규정한 크롬에 대한 노출기준에는 일부 오류가 있으므로 이의 개정이 필요하며, 본 연구에서는 이에 대한 개정안을 제안하였다.

9. 도금 작업환경에는 도금조에서 발생된 6가 크롬이 환원되거나 금속 크롬 발생원이 있어 공기중에는 다양한 산화상태의 크롬이 존재하므로 근로자의 노출을 정확하게 평가하기 위해서는 환원상태를 구분하여 측정하여야 한다. 도금 업무를 보조하거나 도금과 관련이 없는 근로자의 경우에도 크롬에 노출될 수 있으므로 이들에 대한 노출평가가 필요하다. 6가 크롬은 환경중에서 불안정하여 시료 보관중 환원에 의해 손실이 일어날 수 있으므로 환원을 방지하기 위해 시료채취직후 2% NaOH/3% Na_2CO_3 와 같은 알칼리 용액을 첨가하여야 한다.

V. 참고문헌

1. U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry.: Toxicological Profile for Chromium. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, 1987
2. World Health Organization: Environmental Health Criteria 61: Chromium. WHO, Geneva, 1988.
3. International Agency for Research on Cancer (IARC): IARC Monograph on the Evaluation of Carcinogenic Risk to Humans, Chromium, Nickel and Welding, Vol. 49, IARC, Lyons, France, 1990, pp. 213-214.
4. U.S. Environmental Protection Agency: Health Effects Assessment for Hexavalent Chromium, U.S. EPA, Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington, DC, 1984.
5. American Conference of Governmental Industrial Hygienist(ACGIH) : Threshold Limit Values for Chemical and Physical Agents, and Biological Exposure Indices, ACGIH, Cincinnati, Oh, 1999.
6. National Institute for Occupational Safety and Health(NIOSH) : NIOSH Recommendations for Occupational Safety and Health. Compendium of Policy Document and Statements. NIOSH, Cincinnati, OH, pp. 63-64, 1992.
7. National Institute for Occupational Safety and Health(NIOSH) : NIOSH Technical Report - Control Technology Assessment : Metal Plating and Cleaning Operations. DHHS(NIOSH) Pub. No. 85-102. NIOSH, Cincinnati,

OH (1984)

8. National Institute for Occupational Safety and Health: Criteria for a Recommended Standard - Occupational Exposure to Chromic Acid. NIOSH, Cincinnati, OH (1976)
9. 노동부: 산업재해분석. 서울, 노동부, 1994.
10. 노동부. : '92 근로자 건강진단 실시결과 분석. 노동부, 1994.
11. Zatka, V.J. : Speciation of Hexavalent Chromium in Welding Fumes Interference by Air Oxidation of Chromium. Am. Ind. Hyg. Assoc. J., 46(6):327-331 (1985)
12. Lautner, G.M., J.C. Carver, and R.B. Konzen : Measurement of Chromium VI and Chromium III in Stainless Steel Welding Fumes with Electron Spectroscopy for Chemical Analysis and Neutron Activation Analysis. Am. Ind. Hyg. Assoc. J., 39(8):651-660 (1978)
13. Denis, J.H, M.J. French, P.J. Hewitt, S.R. Mortazavi, and C.A.J. Redding : Reduction of Hexavalent Chromium Concentration in Fumes from Metal Cored Arc Welding by Addition of Reactive Metals. Ann. occup. Hyg. 40(3):339-344 (1996)
14. Pedersen, B., E. Thomsen, and R.M. Stern : Some Problems in Sampling, Analysis and Evaluation of Welding Fumes Containing Cr(VI). Ann. occup. Hyg., 31(3):325-338 (1987)
15. Gray, C.N., A.M. Goldstone, P.R.M. Dare, and P.J. Hewitt : The Evolution of Hexavalent Chromium in Metallic Aerosols. Am. Ind. Hyg. Assoc. J.,

44(6): 384-388 (1983)

16. Thomsen, E. and R.M. Stern : Collection, Analysis and Composition of Welding Fumes. Danish Welding Institute Report 81.09. The Danish Welding Institute, DK-2605, Brøndby (1981)
17. Udy, M.J. : Chemistry of Chromium and its Compounds. In Chromium. American Chemical Society Monograph Series. Reinhold Pub. Co., New York, pp. 113-251 (1956)
18. Gray, C.N., P.J. Hewitt, and R. Hicks : The Prediction of Fume Compositions in Stainless Steel Metal Inert Gas Welding. In Weld Pool Chemistry and Metallurgy. The Welding Institute, London, pp. 197-203 (1980)
19. 백남원, 정문식, 이홍근, 윤충식, 정회경, 이경희 이나루 : 우리나라 중소기업 도금공정 근로자의 크롬 및 세척제 폭로에 관한 연구. 한국산업위생학회지, 3(1):110-126 (1993)
20. Cohen, S.R. and R.S. Kramkowski : Health Hazard Evaluation Determination Report, Marsh Plating Corporation, Ypsilanti, Michigan. NIOSH Pub. No. 72-118-104. NIOSH, Cincinnati, OH (1973)
21. 신용철, 도금공정 공기중 6가 크롬의 환원 및 보정에 관한 연구. 서울대학교 보건대학원 박사학위논문, 1997.
22. Shin, Y.C, N.W. Paik: Reduction of Hexavalent Chromium Collected on PVC Filters. Am. Ind. Hyg. Assoc. J 61(0):00-00, 2000 (In press).
23. 신용철, 백남원: 도금공정 Cr(VI) 시료의 저장 및 분석중 Cr(VI) 환원에 관한

- 연구. 한국환경위생학회지 25(2):1-10, 1999
24. Cotton, F.A. and G. Wilkinson : Chemisty of the Transition Elements - The Elements of the First Series. In Advanced Inorganic Chemistry. John-Wiely & Sons, Inc., New York, pp. 719-736 (1980)
 25. Feldman, F.J. : The State of Chromium in Biological Materials. Fed. Proc., 27:482 (1968)
 26. Saleh, F.Y., T.F. Parkerton, and R.V. Lewis : Kinetics of Chromium Transformations in the Environment. Sci. Total Environ., 86:25-41 (1989)
 27. Schmidt, J.A. and A.W. Andren : Deposition of Airborne Metals into the Great Lakes. An Evaluation of Past and Present Estimates. Advances in Environmental Science Technology, 14:81-103 (1984)
 28. Fishbein, L. : Sources, Transport and Alterations of Metal Compounds - An Overview. I. Arsenic, Berillium, Cadmium, Chromium and Nickel. Environ. Health Perspect., 40:43-64 (1981)
 29. U.S. Environmental Protection Agency: Extremely Hazardous Substances List and Threshold Planning Quantities, Emergency Planning and Release Notification Requirements. Fedral Register 52:13378-13410, U.S. Environmental Protection Agency, Washington D.C. (1987)
 30. Research Triangle Institute : The Fate of Hexavalent Chromiun in the Atmosphere. RTI/37/98/00-01F. Prepared for the California Air Resources Board. Research Triangle Institute, Research Triangle Park, N.C. (1988)

31. U.S. Environmental Protection Agency : Noncarcinogenic Effects of Chromium, Update to Health Assessment Document. EPA 600/8-87/048F. Environmental Criteria and Assessment Office, Office of Health and Environmental Assessment, U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, N.C. (1990)
32. Thomsen, E. and R.M. Stern: A Simple Analytical Technique for the Determination of Hexavalent Chromium in Welding Fumes and Other Complex Matrices. Scand. J. Work Environ. Health, 5: 386-403 (1979)
33. Ferguson, W.S.: Letter to the Editor. Am. Ind. Hyg. Assoc. J., 44(11): B-16, (1983)
34. National Institute for Occupational Safety and Health : Method 7600: Chromium, Hexavalent. In NIOSH Manual of Analytical Methods(NMAM), 4th Ed., Edited by P.M Eller, DHHS/NIOSH Pub. No. 94-113. NIOSH, Cincinnati, OH (1994)
35. National Institute for Occupational Safety and Health : Method 7604: Chromium, Hexavalent. In NIOSH Manual of Analytical Methods(NMAM), 4th Ed., Edited by P.M Eller, DHHS/NIOSH Pub. No. 94-113. NIOSH, Cincinnati, OH (1994)
36. National Institute for Occupational Safety and Health : Method 7024, Chromium, Hexavalent. In NIOSH Manual of Analytical Methods(NMAM), 4th Ed., Edited by P.M Eller, DHHS/NIOSH Pub. No. 94-113. NIOSH, Cincinnati, OH (1994)
37. 신용철, 오세민, 백남원: Ion Chromatography/Visible Absorbance

- Detection을 이용한 Cr(VI) 분석의 정확도 및 정밀도 평가. 한국산업위생학회지 7(2):223-232, 1997.
38. 노동부. 화학물질 및 물리적인자의 노출기준. 노동부 고시 제97-65호, 노동부, 1998.
39. Arar, E.J., S.E. Long, T.D. Martin and S. Gold: Determination of Hexavalent Chromium in Sludge Incinerator Emission using Ion Chromatography and Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, Environ Sci. Technol., 26: 1944-1950, 1992.
40. Ehman, D.L., V.C. Anselmo, and J.M. Jenks: Determination of Low Levels of Airborne Chromium(VI) by Anion Exchange Treatment and Inductively Coupled Plasma Spectroscopy. Spectroscopy 3:32-35, 1987.
41. Katz, S.A. and H. Salem: The Biological and Environmental Chemistry of Chromium. VCH Publishers, Inc., New York, 1994.
42. Occupational Safety and Health Administration (OSHA): Limits for Air Contaminants. OSHA Regulations (Standards - 29 CFR), 1910.1000. OSHA. 1997.