

## 도금업체 근로자의 공기중 크롬 노출 농도와 요 및 혈중 크롬 농도간의 상관성

이지태 · 신용철<sup>†</sup>  
인제대학교 산업안전보건학과

### Relationship between Workers' Exposure to Airborne Chromium and Blood and Urine Chromium Levels in Plating Process

Ji Tae Lee and Yong Chul Shin<sup>†</sup>

Department of Industrial Safety and Health, Inje University  
(Received 17 August 2001 ; Accepted 17 September 2001)

#### ABSTRACT

This study was performed to evaluate chromium in air and chromium concentrations in whole blood and urine of workers at chrome plating factories, and to determine the correlation between environmental and biological chromium levels. This study involved 29 workers as study group and 24 undergraduate students as control group. The geometric means(GM) of airborne hexavalent chromium and total chromium concentrations in the plating factories were  $3.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$  and  $10.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , respectively. Hexavalent chromium levels in two of total 29 measurements exceeded the Korean occupational exposure limit and the American Conference of Governmental Industrial Hygienists Threshold Limit Value(ACGIH-TLV<sup>®</sup>) of  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Only one sample for total chromium exceeded the Korea occupational exposure limits, the ACGIH-TLV<sup>®</sup>, and the National Institute for Occupational Safety and Health Recommended Exposure Limits(NIOSH-REL) of  $500 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . The GM of chromium concentrations in blood and urine of workers exposed to chromium were  $8.4 \mu\text{g}/\text{L}$  and  $11.9 \mu\text{g}/\text{L}$ , respectively, whereas the chromium concentrations in blood and urine of the controls were  $1.5 \mu\text{g}/\text{L}$  and  $3.8 \mu\text{g}/\text{L}$ , respectively. There were statistically significant differences of blood and urine concentrations between study group and control group( $p < 0.01$ ). The chromium concentrations in urine were most highly related to hexavalent chromium concentrations in air( $r = 0.642$ ,  $p < 0.01$ ). Also, there was a relatively high correlation between the hexavalent chromium concentrations in air and chromium concentrations in whole blood( $r = 0.557$ ,  $p < 0.05$ ). These results indicate that whole-blood chromium with urinary chromium could be an indicator of chromium body burden caused by exposure to chromic acid mist in plating operation.

**Keywords** : Plating, hexavalent and total chromium, biological exposure indices, Cr in whole blood and urine

#### I. 서 론

크롬에 노출되는 공정으로는 채광, 제련, 크롬색소 제조, 용접, 도금 등이 있다. 고농도( $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$  이상)의 크롬에 폭로되었을 경우 코의 자극, 콧물, 재채기, 가려움, 비출혈, 궤양, 비중격 천공이 유발될 수 있으며 장기간 폭로된 근로자의 경우 일반환경의 사람보다 폐암의 발생이 100에서 1000배 높다고 보고되고 있다.<sup>1)</sup>

다양한 산화상태의 크롬 형태 중에서 미국 보건복지부(Department of Health and Human Services, U.S. HHS)에서는 6가 크롬 화합물(calcium chromate, chromium trioxide, lead chromate, sodium dichromate, strontium chromate, chromate 등)을 발암물질로 규정하고 있다.<sup>1)</sup> 국제암연구기구(International Agency for Research on Cancer, IARC)에서는 6가 크롬(chromium VI)을 인간에 대한 발암물질로 분류하고 있으며<sup>2)</sup> 미국 환경보호청(Environmental Protection Agency, U.S. EPA)에서도 6가 크롬 화합물을 인체 발암물질로 분류하고 있다.<sup>3)</sup> 미국 산업위생전문가협회(American

<sup>†</sup>Corresponding author : Department of Industrial Safety and Health, Inje University.  
Tel : 055-320-3676, Fax : 055-325-2471  
E-mail : ycshin@ijnc.inje.ac.kr

Conference of Governmental Industrial Hygienists, ACGIH)에서는 수용성 6가 크롬(hexavalent chromium, soluble)과 불용성 6가 크롬(hexavalent chromium, insoluble)으로 구분하여 Threshold Limit Value(TLV)를 설정하고 있으며 이 두 형태의 물질 모두 인체 발암성 물질로 규정하고 있다.<sup>4)</sup>

미국 국립산업안전보건연구원(National Institute for Occupational Safety and Health, NIOSH)에서는 모든 6가 크롬 화합물에 대한 Recommended Exposure Limit(REL)값으로  $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (10-hour TWA)<sup>5)</sup>, 그 외 금속 크롬, 2가 크롬, 3가 크롬 화합물(chromic acid, tert-butyl chromate, chromyl chloride)에 대해서는  $500 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (8-hour TWA)으로 규정하고 있다.<sup>5)</sup> 그리고, ACGIH<sup>4)</sup>와 우리나라 노동부<sup>6)</sup>에서는 6가 크롬에 대한 허용기준을  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 제시하고 있으며 그 외 크롬 화합물에 대해서는 NIOSH와 마찬가지로  $500 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 규정하고 있다.

크롬에 대한 생물학적 지표로 ACGIH에서는 요중 총크롬에 대해  $10 \mu\text{g}/\text{g}$  creatinine(end of shift),  $30 \mu\text{g}/\text{g}$  creatinine(end of shift at end of workweek)으로 제시하고 있으며<sup>4)</sup>, 우리나라에서는 노동부의 근로자 건강진단 실시기준<sup>7)</sup>에 의해 한국산업안전공단이 노동부 장관의 승인을 얻어 정하는 근로자 건강진단 실무지침에 따라 당일 요중 크롬의 농도와 주말 요중 크롬의 농도를 각각  $10 \mu\text{g}/\text{g}$  creatinine,  $30 \mu\text{g}/\text{g}$  creatinine으로 규정하고 있다. 우리나라의 노출 기준값은 ACGIH의 생물학적 노출기준(BEI)과 독일의 생물학적허용농도(BAT) 및 국내 연구결과를 참조하여 산업안전보건연구원 소속 '생물학적 노출기준 제정위원회'에서 제시한 값이다.<sup>8)</sup> 하지만 우리나라에서는 지금까지 크롬에 대한 생물학적 모니터링 자료가 부족하고 이에 대한 연구가 더욱 필요한 실정이다.

본 연구의 목적은 도금공정에서 발생하는 크롬의 공기중 농도와 도금공정 작업자들의 전혈중 및 요중 크롬 농도를 평가하고, 공기중 크롬 농도를 포함한 여러 요인들과 전혈 및 요중 크롬 수준간의 상관관계를 분석함으로써 전혈중 크롬이 생체 지표로서의 타당성을 고찰하는데 있다.

## II. 재료 및 방법

### 1. 연구 대상

본 연구를 위해 7개의 크롬 도금업체가 선정되었으며 이들 업체에서 도금공정에 종사하는 근로자 29명을 대상으로 총크롬 및 6가 크롬에 대한 노출 수준

을 평가하기 위해 공기중 시료채취와 작업시간이 끝난 후 근로자들의 혈액과 소변을 채취하였다. 그리고 이들 근로자들에 대한 생체시료 자료의 대조군을 확보하기 위해 I 대학교 학생 24명을 대상으로 혈액과 소변을 채취했다.

### 2. 공기중 시료채취 및 분석

6가 크롬 및 총크롬 시료를 채취하기 위해 공기시료채취기(Quiet-Flow Area Sampler, MSA Corp.; 17G9 GilAir Sampler, Gilian Instrument Corp.)가 사용되었다. 시료채취에 사용한 여과지는 6가 크롬의 경우 NIOSH Method 7604 방법<sup>9)</sup>에 따라 polyvinyl chloride(PVC) 여과지(37 mm dia., 5  $\mu\text{m}$  pore size, Nuclepore Corp.)를 사용하였으며, 총크롬 시료는 NIOSH Method 7024<sup>10)</sup>에 따라 mixed cellulose ester membrane(MCE) 여과지(37-mm dia., 0.8  $\mu\text{m}$  pore size, Millipore Corp.)를 사용하였다. MCE 여과지에 채취된 총크롬 분석은 1 mL 질산을 여과지가 담긴 vessel에 가하고 microwave oven(MDS-2100, CEM Corp.)으로 전처리한 후 원자흡광광도계(flame atomic absorption spectrophotometer, AAS, Varian AAS-300 Plus)로 분석하였다. 6가 크롬은 NIOSH Method 7604 방법에 따른 시료 전처리 과정을 거친 후, Ion Chromatography(IC)(Model ED-40, Dionex Corp.)/ visible detector(Model SC100, Thermoseparation Products Co.)를 이용하여 분석하였다.<sup>11)</sup> 6가 크롬의 환원을 방지하기 위해 시료채취 즉시 2% NaOH/3% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 용액을 첨가하였다.<sup>11)</sup>

### 3. 전혈 중 크롬의 분석

전혈 중 크롬의 분석은 한국산업안전공단<sup>7,12)</sup>에서 권고하는 방법을 이용하였다. 시료분석에 사용된 시약은 분석용 초특급 시약이었고 시료는 0.1% TritonX-100 용액으로 10배 희석하였다. 검량선 작성을 위한 표준용액은 크롬 표준용액(Cr standard solution, 995  $\mu\text{g}/\text{mL}$ , Aldrich Chemical Corp.)을 사용하여 제조하였다. 수정액으로는 0.05%의 Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (99% Aldrich Chemical Corp.)을 사용하였다.<sup>13,14)</sup> 전혈중 크롬 분석은 비불꽃원자흡광광도계(Analyst 100, Perkin Elmer Corp.)를 사용하였다.

### 4. 요중 크롬의 분석

요중 크롬분석을 위해 한국산업안전공단<sup>7,12)</sup>에서 권고하는 방법을 이용하였으며, 분석에 사용된 시약

은 분석용 초특급 시약이었다. 시료 2 mL에 질산 1 mL를 가한 후 microwave oven으로 전처리한 다음 0.1% TritonX-100 용액으로 2배 희석하였다. 수정액으로는 0.05%의 Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (99% Aldrich Chemical Corp.)을 사용하였다.<sup>13,14)</sup> 요중 크롬 분석은 비불꽃원자흡광도계(AAnalyst 100, Perkin Elmer Corp.)를 사용하였다.

5. 통계분석 방법

모든 자료의 통계분석은 SAS System, Release 6.12(SAS Institute Inc.)를 이용하여 수행하였다. 전혈 중 크롬의 농도 및 요중 크롬의 농도와 관련 요인(흡연, 나이, 근무경력)들과의 상관성을 검증하였다. 그리고 노출군과 비노출군간의 차이에 대한 유의성 검증은 t-test를 이용하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 연구 대상의 일반적 특성

조사 대상 사업장은 크롬도금 사업장이며 이들 사업장 근로자들의 일반적인 특징은 Table 1과 같다. 도금작업장의 근로자의 평균 나이는 35.6세(19~59세)였고, 하루 흡연량(개피)의 평균은 14.1개피(0~25개피), 평균 근무월수는 99.5개월(1~372개월)로 나타났다.

크롬에 노출 경력이 없는 대조군은 남성 12명(50%), 여성 12명(50%)이었으며 평균 나이는 25세(20~28세)였다. 여성 대조군은 흡연자가 없었으며 남성 대조군의 하루 평균 흡연량은 16.7개피(10~20개피)이었다.

2. 공기 중 크롬 농도 분포

조사대상 도금업체에서 채취한 시료의 6가 크롬 및 총크롬의 농도는 Table 2 및 Fig. 1과 같다. 총 29개 시료에 대한 6가 크롬의 기하평균은 3.39 µg/m<sup>3</sup>, 기하표준편차는 5.25이었으며, 총크롬 농도는 기하평균 10.8 µg/m<sup>3</sup>, 기하표준편차 7.06으로 나타났다. 6가 크롬과 총크롬의 농도 범위는 각각 0.28~90.2 µg/m<sup>3</sup>, 0.28~523.7 µg/m<sup>3</sup>으로 아주 넓은 범위로 분포하였다.

7개 도금 사업장에서 채취한 6가 크롬 시료 중 2개는 노동부 노출기준과 ACGIH TLV 50 µg/m<sup>3</sup>을 초과하였다. 총 29개 시료중 21개(72.4%)가 NIOSH의 6가 크롬 권고기준 1 µg/m<sup>3</sup>를 초과하거나 근접하였다. 총크롬 농도는 1개 시료 외에는 노동부 노출기준, ACGIH TLV 또는 NIOSH REL을 초과하지 않았다.

크롬에 노출되는 근로자들의 작업 형태별 공기중 6가 크롬과 총크롬의 농도는 Table 2와 같다. 도금작업자의 6가 크롬 농도는 기하평균 4.30 µg/m<sup>3</sup>(0.28~90.2 µg/m<sup>3</sup>)이었고 기타 작업자의 경우 2.01

Table 1. General characteristics of the exposed workers and non-exposed group

|                                | Exposed worker<br>(N=29) <sup>a</sup>           | Non-exposed group     |                       |                                    |
|--------------------------------|---|-----------------------|-----------------------|------------------------------------|
|                                |   | Male(N=12)            | Female(N=12)          | Total(N=24)                        |
| Age(year)                      | 35.8 ± 9.2 <sup>b</sup><br>19 - 59 <sup>c</sup> | 25 ± 2.9<br>20 - 28   | 20.7 ± 1.2<br>20 - 24 | 22.8 ± 3.1<br>20 - 28              |
| Smoking amount(cigarettes/day) | 14.1 ± 7.6<br>0 - 25                            | 16.7 ± 4.3<br>10 - 20 | No smokers            | 16.7 ± 4.3 <sup>d</sup><br>10 - 20 |
| Working duration(month)        | 99.5 ± 91.1<br>1 - 372                          | - <sup>e</sup>        | -                     | -                                  |

N: Number of subjects; <sup>a</sup>All workers were male. <sup>b</sup>Mean ± standard deviation; <sup>c</sup>Range; <sup>d</sup>Female data were excluded; <sup>e</sup>Not applicable

Table 2. Total and hexavalent chromium concentrations in personal air samples by job

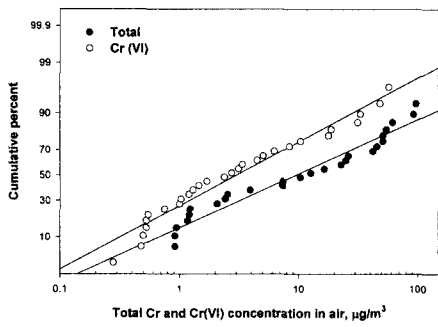
| Job           | Cr(VI) (µg/m <sup>3</sup> ) |           |           | Total Cr (µg/m <sup>3</sup> ) |            |           |
|---------------|-----------------------------|-----------|-----------|-------------------------------|------------|-----------|
|               | GM(GSD)                     | Range     | P-value * | GM(GSD)                       | Range      | P-value * |
| Plating(N=20) | 4.30(6.39)                  | 0.28-90.2 | 0.03      | 11.2(5.73)                    | 0.28-97.1  | 0.28      |
| Others(N=9)   | 2.01(2.72)                  | 1.30-10.4 |           | 9.94(11.9)                    | 0.95-523.7 |           |
| Total(29)     | 3.39(5.25)                  | 0.28-90.2 |           | 10.8(7.06)                    | 0.28-523.7 |           |

GM: Geometric mean

GSD: Geometric standard deviation

N: Number of samples

\* : t-test



**Fig. 1.** Distribution of total and hexavalent chromium concentrations in personal air samples.

µg/m<sup>3</sup>(1.30~10.4 µg/m<sup>3</sup>)이었다. 도금작업자와 기타 작업자의 총크롬 농도(기하평균)는 각각 11.2 µg/m<sup>3</sup>(0.28~97.2 µg/m<sup>3</sup>), 9.94 µg/m<sup>3</sup>(0.95~523.7 µg/m<sup>3</sup>)으로 나타났다. 이 두 집단간 공기중 6가 크롬의 평균농도는 통계적으로 유의한 차이가 있었으나 (p<0.05), 공기중 총크롬에 대한 평균농도는 통계적으로 유의한 차이가 없었다(p>0.05).

기타 작업의 경우 총크롬 농도가 특이하게 매우 넓은 분포를 가지고 있었다. 기타 작업은 연마작업, 산 세척작업 및 처리작업과 도금 준비작업으로 분류된다. 연마작업에서 다른 작업보다 총크롬이 고농도로 검출되었는데 이는 연마작업 업무의 특성상 작업시 분진 형태의 금속 크롬이 현저하게 발생되었기 때문이라고 생각된다.

**3. 전혈 및 요중 크롬 농도 분포**

크롬 노출 전체 근로자의 전혈중 및 요중 크롬농도 분포는 Table 3 및 Fig. 2와 같다. 도금업체 근로자의 전혈중 크롬 농도는 17.1±22.1 µg/L(GM 8.38 µg/L)이었으며 요중 크롬 농도는 19.0±19.5 µg/L(GM 11.9 µg/L)로 나타났다. 전체 근로자중 도금작업을 수행하는 근로자의 전혈중 크롬 농도는 20.4±25.3 µg/L로 나타났다. 한편, 전체 비노출군(대조군)의 혈중 및 뇨중 크롬 농도는 각각 2.05±1.4 µg/L 및 5.14

±4.03 µg/L로 나타났다. 전체 노출군과 대조군간에 전혈중 및 요중 크롬 농도 모두 t-test 결과 유의한 차이가 있었다(p<0.01).

노출군과 대조군의 혈중 및 뇨중 크롬 농도를 성과 나이에 대해 층화한 후 비교하여 보았다. 대조군이 연령이 모두 20대이므로 노출군도 같은 연령대의 혈중 및 뇨중 크롬 수준을 구분하여 산출하였다. 20대 노출군 및 20대 대조군의 혈중 크롬 농도는 각각 25.7 ±33.4 µg/L 및 2.01±1.43 µg/L 이었고 요중 크롬 농도는 각각 24.9±17.0 µg/L 및 5.14±5.37 µg/L이었다. 이들 두 군의 혈중 및 뇨중 크롬 농도는 통계적으로 유의한 차이를 보였다(p<0.05).

국내 연구 중 최호춘<sup>15)</sup>은 도금작업만 하는 근로자의 혈청중 크롬의 농도를 2.39±1.21 µg/L로 보고하였다. 혈청은 혈액의 구성 요소중 일부로서 전혈에 포함되기 때문에 전혈의 크롬농도보다 낮게 나타난 것으로 생각된다. 따라서 분석하는 매체에 따라 혈액 내 크롬의 농도가 다르므로 적절한 시료채취 전략을 선택하여 시료를 채취하고 분석하여야 한다. Miksche와 Lewalter<sup>16)</sup>는 6가 크롬의 생물학적 모니터링을 할 경우 6가 크롬이 적혈구로 직접적으로 들어간다는 것과 적혈구의 수명이 길다는 장점으로 생물학적 모니터링의 지표로 적혈구를 권고하고 있다. 그리고, 국내의 다른 연구<sup>17)</sup>에서는 크롬 폭로군의 요중 크롬의 농도를 13.97±4.12 µg/L로 보고하고 있어 본 연구 결과의 19.0 µg/L보다 낮게 나타났다.

Huang 등<sup>18)</sup>은 도금 작업자의 전혈중 평균 크롬농도를 5.98 µg/L로 보고하였고, Edme 등<sup>19)</sup>은 스테인레스강 용접을 하는 작업자의 전혈중 크롬의 농도를 기하평균 3.6 µg/L, 연강 용접을 하는 작업자는 1.8 µg/L로 보고하였다. 본 연구대상 도금 근로자의 혈중 크롬 농도는 이들 연구에서 보고한 값에 비해 높은 결과를 나타냈다. 이는 폭로원에서 발생하는 크롬 형태의 차이와 작업환경의 차이로 인한 것으로 판단된다.

혈액은 적혈구, 백혈구, 과립구, 혈소판 등의 세포 성분과 혈장이라고 불리는 액체 성분으로 구성되어

**Table 3.** Chromium concentrations in whole blood and urine in the exposed and non-exposed group

|                          | Exposed(N=29)           |           | Non-exposed *(N=24)     |           | t-test *<br>p-value |
|--------------------------|-------------------------|-----------|-------------------------|-----------|---------------------|
|                          | Mean±S.D.<br>GM(GSD)    | Range     | Mean±S.D.<br>GM(GSD)    | Range     |                     |
| Cr in whole blood (µg/L) | 17.1±22.1<br>8.38(3.46) | 1.10-89.0 | 2.05±1.41<br>1.51(2.67) | 0.05-5.90 | 0.001               |
| Cr in urine (µg/L)       | 19.0±19.5<br>11.9(2.80) | 1.21-78.7 | 5.14±4.02<br>3.78(2.39) | 0.43-18.8 | 0.0008              |

GM:Geometric mean; GSD:Geometric standard deviation; S.D.:Standard deviation; N:Number of samples; \*:control group; #:Independent two-sample t-test

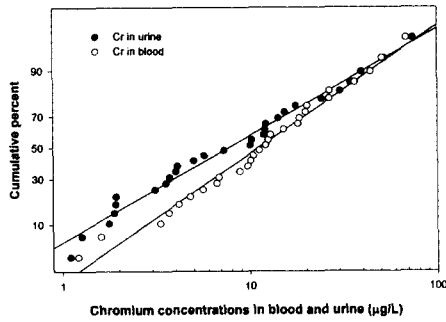


Fig. 2. Distribution of chromium concentrations in urine and whole blood in workers exposed to chromium.

있다. 그리고, 혈장은 알부민, 단백질, 당질, 지질로 구성되어있다. Kenneth 등<sup>20)</sup>은 크롬 농도가 전혈에서 6.5~107 µg/L, 혈장에서 26~164 µg/L, 적혈구에서 19~66 µg/L, 혈청에서는 2~20 µg/L로 검출된 결과를 보고하였다.

외국의 연구 자료를 살펴보면 직업적으로 노출력이 없는 건강한 사람에게 수집된 혈청 크롬 농도는 다양한 분포를 보이고 있다. Versieck와 Cornelius<sup>21)</sup> 그리고, Versieck<sup>22)</sup>은 일반인의 평균 혈청 크롬 농도 범위를 0.14~45 µg/L로 보고하였고, Versieck 등<sup>23)</sup>은 0.160±0.083 µg/L로 보고하였다. 그리고 Aggarival 등<sup>24)</sup>은 0.158±0.16 µg/L로 보고하고 있어 Versieck 등의 결과와 비슷하였다. 본 연구는 대조군에서 전혈중 크롬의 농도가 2.05±1.41 µg/L (0.05~5.90 µg/L)로 나타나 이전의 외국자료와 많은 차이를 보인다. 이러한 큰 차이는 분석 대상 혈액 성분의 차이와 연구대상의 인종, 연구가 실시되었던 시기의 대기오염의 수준, 개인의 습관(흡연등) 차이 등에 기인한 것으로 생각된다.

Iyengar 등<sup>25)</sup>은 건강한 성인의 평균 요중 크롬의 농도는 0.7~12.0 µg/L 라고 보고하였다. Minoia 등<sup>26)</sup>은 이탈리아에 소재한 두 지역에서 일반인의 체내 크롬의 농도가 0.59±0.26 µg/L 및 0.52±0.31 µg/L로 보고하였다. 그리고 국내에서는 윤형렬 등<sup>17)</sup>이 크롬에 대한 노출력이 없는 사무직 종사자의 요중 크롬의 농도를 1.98±1.10 µg/L로 보고하였는데, 이 결과는 본 연구의 비폭로군의 요중 크롬의 평균 농도 5.14±4.02 µg/L보다 약간 낮은 값을 보이고 있다.

#### 4. 체내 크롬 농도에 영향을 미치는 요인 분석

체내 크롬농도에 영향을 미치는 요인을 확인하기 위해 전혈중, 요중, 공기중 크롬 농도와 근로자의 나이, 근무경력, 흡연량을 변수로 하여 상관분석을 실시

한 결과는 Table 4에서 보는 바와 같다. 공기중 크롬의 농도와 생체 시료 농도간에는 비교적 높은 상관성이 있었다. 즉, 공기중 6가 크롬 농도와 요중 크롬 농도의 상관계수는 0.587(p<0.01)로 나타났으며 대수 변환한 공기중 6가 크롬 농도와 요중 크롬 농도의 상관계수는 0.642(p<0.01)로 나타나 다른 변수보다 높은 상관성을 보였다. 한편, 기중 크롬 농도와 전혈중 크롬 농도간의 상관성을 확인한 결과, 6가 크롬의 농도와 전혈중 크롬 농도, 대수 변환한 6가 크롬의 농도와 대수변환 하지 않은 전혈중 크롬의 농도의 상관계수가 각각 0.517(p<0.05), 0.557(p<0.05)로 나타났다. 이 외 다른 변수들 간에는 통계적으로 유의한 상관성을 볼 수 없었다.

자료들을 도금작업 업무와 기타 업무로 분류하여 도금 작업만 하는 근로자들에 대해 공기중 크롬의 농도와 전혈중 및 요중 크롬농도간의 상관성을 검토해 본 결과, 공기중 총크롬과 요중 크롬간의 상관계수는 0.514(p<0.05)로 업무별로 분류하지 않았을 때 (-0.0005)보다 높게 나타났다. 금속 크롬이 고농도로 발생하는 연마작업자의 자료가 공기중 6가 크롬과 생체 시료중 크롬간의 상관성을 떨어뜨리는 결과를 초래한 것으로 판단된다. 대수 변환한 6가 크롬의 농도와 요중 크롬 농도의 상관계수는 0.653(p<0.01)로 업무를 분류하기 전(0.642)보다 높게 나타났다.

도금 작업을 하는 근로자만의 총크롬과 요중 크롬간의 상관성은 전체 근로자들의 값보다 현저하게 증가한 것을 볼 수 있었다. 이런 결과는 금속크롬이 주요 노출원이고 두 변수의 상관성을 떨어뜨리는 연마작업이 배제되었고, 작업별로 입자의 크기가 다른 것과 관련이 있을 것으로 추정된다. 공기중에 발생하여 부유하는 입자의 크기는 아주 다양하다. 10 µm 이상의 입자는 호흡기로 흡입되기 힘들며, 흡입되었을 경우 코에 침착되거나, 재채기 또는 호기에 의해 제거된다. 0.1~10 µm의 입자를 흡입하였을 경우 50%는 상기도에 침착하고 약 25%는 하부 기도에 침착한다. 1 µm 이하의 입자는 점액과 식세포에 의해 제거된다. 상기도에 침착된 입자는 점막에 의해 인두로 운반되고, 재채기에 의해 제거되거나 삼켜진다. 수용성 입자의 경우 상피세포를 통해 쉽게 혈액으로 흡수된다. 흡수의 정도는 입자 크기가 증가할수록 감소하고, 수용성이 높을수록 증가한다.<sup>27)</sup> 연마작업시 발생하는 크롬은 금속 분진의 형태로 입자의 크기가 크며 불용성 금속 크롬이다. 따라서 연마작업에서 검출된 고농도의 총크롬은 그 크기에 기인하여 호흡 메카니즘에 의해 제거되거나, 점액과 식세포에 의해 제거되었기 때문

**Table 4.** Correlation coefficients matrix of the selected variables

|            | Cr      | Log Cr   | Cr(VI)   | Log Cr(VI) | Bl-Cr    | Log Bl-Cr | Ur-Cr  | Log Ur-Cr | Age     | Smoking | Work |
|------------|---------|----------|----------|------------|----------|-----------|--------|-----------|---------|---------|------|
| Cr         |         |          |          |            |          |           |        |           |         |         |      |
| Log Cr     |         |          |          |            |          |           |        |           |         |         |      |
| Cr(VI)     | 0.154   | 0.511 *  |          |            |          |           |        |           |         |         |      |
| Log Cr(VI) | 0.301   | 0.738 ** |          |            |          |           |        |           |         |         |      |
| Bl-Cr      | 0.151   | 0.399 *  | 0.517 *  | 0.557 *    |          |           |        |           |         |         |      |
| Log Bl-Cr  | 0.216   | 0.399 *  | 0.416 *  | 0.429 **   |          |           |        |           |         |         |      |
| Ur-Cr      | -0.0005 | 0.362    | 0.587 ** | 0.642 **   | 0.700 ** | 0.588 **  |        |           |         |         |      |
| Log Ur-Cr  | 0.021   | 0.318    | 0.578 *  | 0.623 **   | 0.612 ** | 0.577 **  |        |           |         |         |      |
| Age        | -0.029  | 0.101    | -0.109   | 0.048      | -0.168   | -0.129    | -0.277 | -0.289    |         |         |      |
| Smoking    | 0.144   | 0.207    | 0.153    | 0.135      | -0.005   | 0.172     | -0.012 | 0.097     | -0.044  |         |      |
| Work       | -0.021  | 0.087    | -0.125   | -0.072     | -0.154   | -0.032    | -0.241 | -0.307    | 0.560 * | 0.288   |      |

Cr:Total chromium concentrations in air

Log Cr:Logarithm total chromium concentrations in air

Cr(VI):Hexavalent chromium concentrations in air

Log Cr(VI):Logarithm hexavalent chromium concentrations in air

Ur-Cr:Chromium level in urine

Log Ur-Cr:Logarithm chromium level in urine

Bl-Cr:Chromium level in whole blood

Log Bl-Cr:Logarithm chromium level in whole blood

Work:Work duration

Age:Worker's age

Smoking:Smoking amount

\*:p<0.05, \*\*:p<0.01

에 공기중 총크롬의 농도가 높는데 비해 생체시료에는 낮은 농도로 검출되었고 공기중 시료와 생체시료 간의 상관관계에도 영향을 미쳤을 것이라 생각된다.

공기중 크롬의 농도와 전혈중 또는 요중 크롬수준의 상관관계를 살펴본 결과, 대수 변환한 공기중 6가 크롬의 농도와 요중 크롬의 농도간의 상관계수가 0.642로 가장 높았다. 따라서 공기중 6가 크롬의 생물학적 노출의 지표로서 요중 크롬이 적절하다고 여겨진다. Mutti 등<sup>28)</sup>은 작업시작전의 요중 크롬 농도와 작업 후 요중 크롬의 농도 차와 대기중 6가 크롬의 상관계수는 0.883(p<0.01)으로 보고하였다. 만성적 직업적 폭로를 가진 용접작업자에게서 요중 크롬과의 상관계수를 0.92로 보고한 연구도 있다.<sup>29)</sup> Rahkonen 등<sup>30)</sup>도 기중 크롬과 요중 크롬간의 상관계수를 0.93으로 보고하고 있어 본 연구의 결과보다 높은 상관성을 제시하고 있다. Lindberg와 Vesterberg<sup>31)</sup>는 6가 크롬에 폭로된 작업자의 요중 크롬의 농도가 증가하는 것을 확인하였다. 이와 같이 연구 결과들에 근거하여 크롬에 대한 생물학적 지표로서 요중 크롬이 제안되었다. Minoia와 Cavalleri<sup>32)</sup>는 그의 연구에서 6가 크롬에 폭로된 피검자와 요중 총크롬간에 분명한 상관성을 확인하였으며, Bukowski 등<sup>33)</sup>은 요중 크롬의 농도가 크롬의 생물학적 지표로 타당함

을 보고하였다. Finley 등<sup>34)</sup>은 3가 크롬과 6가 크롬의 섭취양에 따른 요중 크롬의 농도를 관찰한 결과, 크롬에 대한 생물학적 지표로 요중 크롬의 농도를 제안하였다. 이와 같이 다른 연구에서도 크롬의 생물학적 노출 지표로서 요중 크롬을 제안하였고 본 연구 결과에서도 공기중 크롬의 농도와 요중 크롬 농도간에 높은 상관성을 보여 크롬의 생물학적 지표로서 요중 크롬이 적절함을 확인할 수 있었다.

##### 5. 공기중 6가 크롬의 허용기준에 상응하는 전혈중, 요중 크롬 농도

도금업무의 기중 6가 크롬과 요중 크롬간 단순회귀분석 결과를 Fig. 3에 제시하였다. 공기중 6가 크롬의 농도를 독립변수(X)로 정하고, 요중 크롬의 농도를 종속변수(Y)로 정하여 단순회귀분석을 실시한 결과,  $Y=11.737+18.008 X(r^2=0.426, p<0.05)$ 인 단순회귀방정식을 산출할 수 있었다. 이 방정식을 이용한 공기중 6가 크롬의 허용농도  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 에 상응하는 요중 크롬 농도는  $42.3 \pm 13.7 \mu\text{g}/\text{L}$  (95% 신뢰구간)이었다. Gylseth 등<sup>35)</sup>은 용접작업자들의 작업후 요중 크롬의 농도를 측정된 자료에서  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 인 허용기준에 상응하는 요중크롬 농도를 약  $40 \mu\text{g}/\text{L}$ 로 보고하여 본 연구와 비슷한 결과를 도출하였다.

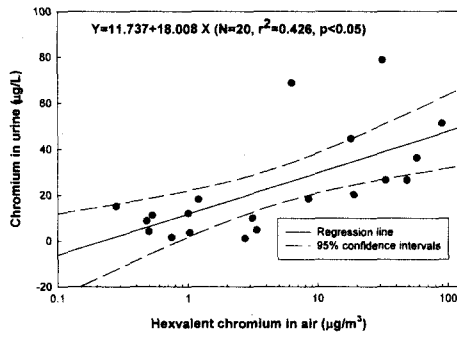


Fig. 3. Regression between hexavalent chromium concentrations in air and chromium in urine concentrations from plating operators.

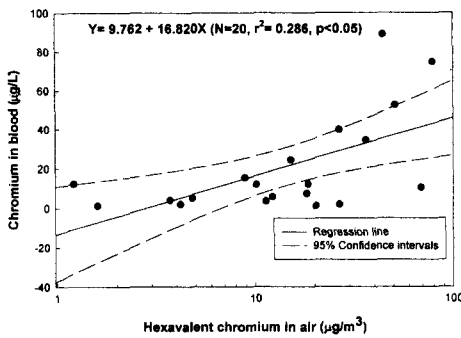


Fig. 4. Regression between hexavalent chromium concentrations in air and chromium in whole blood concentrations from plating operators.

공기중 6가 크롬의 농도(X)와 전혈중 크롬 농도(Y)의 단순회귀분석 결과는 Fig. 4와 같고, 회귀방정식은  $Y=9.762+16.82 X(r^2=0.286, p<0.05)$ 이었다. 요중 크롬과 같은 방법에 의한 공기중 6가 크롬의 허용농도인  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 에 상응하는 전혈중 크롬 농도는  $38.3 \pm 17.4 \mu\text{g}/\text{L}$  (95% 신뢰구간)이었다.

6. 도금 작업장의 크롬에 대한 생물학적 지표로서 요중 크롬 농도의 검토

현재 국외 및 우리나라에서 크롬의 생물학적 지표로서 요중 크롬을 지정하고 이에 대한 생물학적 노출 기준을 노동부<sup>7)</sup>, ACGIH<sup>4)</sup>에서는 작업종료후 당일 크롬농도  $10 \mu\text{g}/\text{L}$ , 주말 요중 크롬농도  $30 \mu\text{g}/\text{L}$ 로 정하고 있다. 노동부의 크롬에 대한 생물학적 노출 기준은 ACGIH의 BEI와 독일의 BAT 및 국내 연구결과를 참조한 값이다.<sup>8)</sup> ACGIH의 경우 크롬의 BEI로서 요중 총크롬으로 정한 배경을 보면 수용성 6가 크롬 흡에 근거하여 제정한 것이다. 그리고 ACGIH의 BEI는 연강 용접작업자나 이와 유사한 수용성 6가 크롬 용

접촉이 존재하는 작업에서 적용되어야 한다고 권고하고 있으며, 도금 공정에서 발생하는 수용성 6가 크롬에 대한 생물학적 지표로서 요중 크롬을 적용하는 데는 타당성에 있어서 이론적인 근거가 부족하다고 보고하고 있다. 따라서 도금공정에서 발생한 크롬에 대한 생물학적 지표로서 요중 크롬을 적용할 경우 충분히 검토하여야 하며, 도금 공정에서 크롬의 생물학적 지표에 대해서는 추가적인 연구가 필요하리라 본다.

최근 여러 연구자들에 의해 크롬에 대한 생물학적 지표로서 현재 이용되고 있는 요중 크롬의 제한점을 언급하고 있다. 국내 연구<sup>36)</sup>에서는 공기중 6가 크롬과 적혈구중 크롬과의 상관성이 더 높다고( $r=0.689$ ) 보고하였고 본 연구에서도 대수 변환한 6가 크롬의 농도와 전혈중 크롬의 농도의 상관성이 0.557로 비교적 높게 나타나 크롬에 대한 생물학적 지표로 혈중 크롬의 가능성을 시사하고 있다. Paustenbach 등<sup>37)</sup>은 요중 크롬의 경우 시료가 손실되기 쉽고 배경 농도와 분석감도로부터 크롬의 수준을 구별하기가 어렵고, 6가 크롬과 3가 크롬의 구분이 난해하고, 여러 가지 혼란 변수에 영향을 받기 때문에 생물학적 모니터링의 지표로서 제한점을 언급하고, 대신 적혈구와 혈장을 6가 크롬에 대한 생물학적 모니터링 지표로 제안하였다. Miksche와 Lewalter<sup>16)</sup>는 6가 크롬은 세포막을 쉽게 통과하여 적혈구에 침투하지만 3가 크롬은 그러하지 않기 때문에 적혈구로 들어온 6가 크롬이 공기중 6가 크롬 노출량에 대한 직접적인 지표이고 또한 적혈구의 수명이 약 115일로서 시료가 안정하다는 장점이 있기 때문에 크롬에 대한 생물학적 지표로서 적혈구중 크롬을 제안하였다. 그러나, 대부분의 국의 관련기관에서 크롬에 대한 생물학적 지표로서 요중 크롬을 사용하고 이에 대한 노출기준을 정하고 있다. 따라서 크롬에 대한 생물학적 지표로서의 혈중 크롬의 타당성에 대한 연구가 계속적으로 진행되어야 할 것이라 판단된다.

IV. 결 론

도금 사업장의 근로자와 대조군으로서 I 대학교 학생을 대상으로 공기중 크롬 농도와 크롬의 생물학적 노출 수준을 평가하고 기중 농도와 생체 시료중 크롬 농도간의 상관관계를 분석한 결과는 다음과 같다.

1. 조사 대상 도금공정에서 6가 크롬의 기하평균은  $3.39 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 총크롬은  $10.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 나타났다. 총 29개 6가 크롬 시료 중 2개는 노동부 노출기준과

ACGIH TLV 50  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 을 초과하였으며 21개 (72.4%)가 NIOSH의 6가 크롬 권고기준 1  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 를 초과하였다. 총크롬의 경우 대부분의 시료가 노동부 노출기준, ACGIH TLV 또는 NIOSH REL을 초과하지 않았으나 1개의 시료만이 기준을 초과하였다.

2. 크롬에 노출된 도금업체 근로자의 체내 크롬의 농도는 전혈에서 평균  $17.1 \pm 22.1 \mu\text{g}/\text{L}$  (1.10~89.0  $\mu\text{g}/\text{L}$ )이었고, 요중에서 평균  $19.0 \pm 19.5 \mu\text{g}/\text{L}$  (1.21~78.7  $\mu\text{g}/\text{L}$ )로 나타났다. 노출군과 비노출군간의 전혈 및 요중 크롬 농도는 유의한 차이가 있었다 ( $p < 0.01$ ). 도금사업장 근로자의 전혈중 크롬의 평균 농도는 17.1  $\mu\text{g}/\text{L}$ 로 학생들에 대한 평균농도 2.05  $\mu\text{g}/\text{L}$ 보다 약 8배 가량 높게 나타났으며 ( $p < 0.01$ ), 근로자의 요중 크롬의 평균 농도는 19.0  $\mu\text{g}/\text{L}$ 로 학생 5.14  $\mu\text{g}/\text{L}$ 보다 약 4배 정도 높게 나타났었다 ( $p < 0.01$ ).

3. 도금업체 근로자의 공기중 크롬 노출농도와 전혈 및 요중 크롬 농도의 상관분석 결과, 대수 변환한 공기중 6가 크롬 농도와 요중 크롬 농도간의 상관계수가 0.642로 가장 높게 나타났으며, 전혈중 크롬 농도에 대한 상관계수는 0.557로 나타났다. 따라서 요중 크롬뿐만 아니라 전혈중 크롬도 크롬산 미스트의 노출에 대한 생물학적 지표로 이용될 수 있을 것으로 본다.

## 참고 문헌

- 1) U. S. Department of Health and Human Services : Update Toxicological Profile for Chromium. TP-92/08 U. S. Dept. of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry April, 1993.
- 2) International Agency for Research on Cancer(IARC) : Monograph on the Evaluation of Carcinogenic Risk to Humans, Chromium, Nickel and Welding. Vol. 49, IARC, Lyons, France, 213-214, 1990.
- 3) U. S. Environmental Protection Agency(U. S. EPA) : Health Effects Assessment for Hexavalent Chromium. U. S. EPA, Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington DC, 1984.
- 4) American Conference of Governmental Industrial Hygienists(ACGIH) : Threshold Limit Values for Chemical Substances and Physical Agents and Biological Exposure Indices. NIOSH, Cincinnati, OH, 2000.
- 5) National Institute for Occupational Safety and Health(NIOSH) : NIOSH Recommendations for Occupational Safety and Health. Compendium of Policy Document and Statements, NIOSH, Cincinnati, OH, 63-64, 1992.
- 6) 노동부 : 유해물질의 허용농도(노동부고시 제97-65호). 노동부, 1998.
- 7) 노동부 : 근로자 건강진단 실시기준(노동부고시 제99-29호). 노동부, 1999.
- 8) 한국산업안전공단 : 근로자 건강진단 실무지침. 한국산업안전공단, 1999.
- 9) National Institute for Occupational Safety and Health(NIOSH) : 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.
- 10) National Institute for Occupational Safety and Health(NIOSH) : 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.
- 11) Shin, Y. C. and Paik, N. W. : Reduction of hexavalent chromium collected on PVC filter. *AIHAJ*, 61(4), 563-567, 2000.
- 12) 한국산업안전공단 산업보건연구원 : 건강진단 기준상 유해물질 분석법의 표준화에 관한 연구(1). 1997.
- 13) Granadillo, V. A., Parra de Machado, L., Romero, R. A. : Determination of total chromium in whole blood, blood components, bone, and urine by fast furnace program electrothermal atomization AAS and using neither analyte isoformation nor background correction. *Anal. Chem.*, 66(21), 3624-3631, 1994.
- 14) Burguera, J. L., Burguera, M., Rondon, C., Rodriguez, L., Carrero, P., Petit de Pena, Y., Burguera, E. : Determination of chromium in urine by electrothermal atomic absorption spectrometry using different chemical modifiers. *J. of Analytical Atomic Spectrometry* 14(5), 821-825, 1999.
- 15) 최호춘 : 정상인과 도금업 근로자의 요 및 혈청중 크롬 및 니켈 농도. 한국산업위생학회지, 5(1), 1-



- 7, 1995.
- 16) Miksche, L. W. and Lewalter, J. : Health surveillance and biological effect monitoring for chromium-exposed workers. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 26, S94-S99, 1997.
  - 17) 윤형렬, 김장락, 홍대용 : 일부 크롬 폭로 근로자들에 있어서 병의원성 지표로서의 소핵검사. *대한산업의학회지*, 5(1), 45-57, 1993.
  - 18) Huang, Y. L., Chen, C. Y., Sheu, J. Y., Chuang I. C., Pan, J. H., Lin. T. H. : Lipid peroxidation in workers exposed to hexavalent chromium. *J. Toxicol Environ. Health* 56(4), 235-247, 1999.
  - 19) Edme, J. L., Sgirali, P., Mereau, M., Sobaszek, A., Boulengues, C., Diebold, F., Haguenoer, J. M. : Assessment of biological chromium among stainless steel and mild steel welders in relation to welding processes. *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, 70(4), 237-242, 1997.
  - 20) Kenneth, H., Dillon, Mat, H. Ho. : Biological Monitoring of Exposure to Chemicals, Metals, The Media for Biological Monitoring, Wiley, 1991.
  - 21) Versieck, J. and Cornelius, R. : Normal levels of trace elements in human blood plasma or serum. *Anal. Chim. Acta.*, 116, 217-254, 1980.
  - 22) Versieck J. : Trace element analysis-A plea for accuracy, *Trace Elements in Medicine*. 1, 2-12, 1984.
  - 23) Versieck, J., Hoste, J., Barbier, F., Steyaert, H., DeRudder, J., and Michels, H. : Determination of chromium and cobalt in human serum by neutron activation analysis. *Clin. Chem.*, 24, 303-313, 1978.
  - 24) Aggarival, S. K., Kinter, M., Wills, R. M., Sovary, F., and Herold, D. A. : Determination of chromium in urine by stable isotope dilution gas chromatography/mass spectrometry using lithium bis(trifluoroethyl)-dithiocarbamate as a chelating agent. *Anal. Chem.*, 62, 111-115, 1990.
  - 25) Iyengar, G. V., Kollmer, W. E., Bowen, H. J. M. : The Elemental Composition of Human Tissues and Body Fluids. Verlag Chemie, Weinheim, p124, 1978.
  - 26) Minoia, C., Apostoli, P., Maranelli, G., Pozzoli, L., Capodaglio, E. : Urinary chromium levels in subjects living in two north italy regions. *Sci Total Environ.*, 1(71), 527-531, 1988.
  - 27) Franchini, I., Mutti, A. : Metabolism and toxicity of chromium compound. Vol. 27, In *Environmental Inorganic Chemistry*. VCH Publishers, NewYork, 473-485, 1985.
  - 28) Mutti, A., Pedroni, G., Borghi, A., Giaroli, C., and Franchini, I. : Biological monitoring of occupational exposure to different chromium compounds at various valence states. *Int. J Environ Anal Chem.*, 17(1), 35-41, 1984.
  - 29) Mutti, A., Cavatorta, A., Pedroni, C., Borghi A., Giaroli, C., Franchini, I. : The role of chromium accumulation in the relationship between airborne and urinary chromium in welders. *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, 43, 123-133, 1979.
  - 30) Rahkonen, E., Junttila, M. L., Kalliomaki, P. L., Olkinouora, M., Koponen, M., Kalliomaki, K. : Evaluation of biological monitoring among stainless steel welders. *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, 52(3), 243-55, 1983.
  - 31) Lindberg, E., Vesterberg, O. : Monitoring exposure to chromic acid in chrome-plating by measuring chromium in urine. *Scand. J. Work Environ. Health*, 51, 347-354, 1983.
  - 32) Minoia, C., Cavalleri, A. : Chromium in urine, serum and red blood cells in the biological monitoring of workers exposed to different chromium valency states. *Sci. Total Environ.*, 71(3), 323-330, 1988.
  - 33) Bukowski, J. A., Goldstein, M. D., Jonson, B. B. : Biological markers in chromium exposure assessment : confounding variables. *Arch. Environ. Health*, 46(4), 230-236, 1991.
  - 34) Finley, B. L., Scott, P. K., Norton, R. L., Gargas, M. L., Paustenbach, D. J. : Urinary chromium concentrations in humans following ingestion of safe doses of hexavalent and trivalent chromium, implications for biomonitoring. *J. Toxicol Environ. Health*, 48(5), 479-499, 1996.
  - 35) Gylseth, B., Gundersen, N., Langard, S. : Evaluation of chromium exposure based on a simplified method for urinary chromium determination. *Scand. J. Work Environ. Health*,

- 3(1), 28-31, 1977.
- 36) 윤의성, 김광중 : 적혈구중 크롬농도를 이용한 6가크롬 노출의 생물학적 지표. 한국산업위생학회지, 10(1), 223-234, 2000.
- 37) Paustenbach, D. J., Panko, J. M., Fredrick, M. M., Finley, B. L., Proctor, D. M. : Urinary chromium as a biological maker of environmental exposure : what are the limitation?. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 26(2), S23-S34, 1997.