

현장 도금 공정에서 PVC 여과지에 채취된 6가 크롬의 환원

신용철^{1)†} · 백남원²⁾ · 이광용³⁾ · 이병규³⁾ · 이지태⁴⁾

인제대학교 산업안전보건학과¹⁾ · 서울대학교 보건대학원²⁾ · 한국산업안전공단
산업안전보건연구원³⁾ · 국립환경연구원 화학물질안전관리센터⁴⁾

Reduction of Hexavalent Chromium Collected on PVC Filters in Field Electroplating Process

Yong Chul Shin^{1)†} · Nam Won Paik²⁾ · Gwang Yong Yi³⁾ · Byung Kyu Lee³⁾ ·
Ji Tae Lee⁴⁾

Department of Occupational Safety and Health, Inje University¹⁾

School of Public Health, Seoul National University²⁾

Occupational Safety and Health Research Institute, KOSHA³⁾

Dept. of Environmental Risk Research, National Institute of Environmental Research⁴⁾

ABSTRACT

Recently, pilot studies showed an evidence of reduction of airborne hexavalent chromium, Cr(VI), on PVC filter during air sampling and storage. However, the information on this in the field was limited. Thus, we studied the reduction behaviors of airborne Cr(VI) on PVC filters during sampling and storage at three field electroplating operations. Regression between sampling time and the reduction (ratio of Cr(VI) to total Cr concentrations) was not statistically significant ($p>0.05$). However, the reductions in samples collected for 240 ~ 340 minutes were significantly higher than those for 30 - 60 minutes. On the other hand, another experiment showed a good correlation ($r=0.96$) between sampling time and the reduction without an exceptional value. Storage temperature was not a factor affecting the reduction of Cr(VI) collected on PVC filter. The loss of Cr(VI) samples stored in alkali solution (2% NaOH/3% Na₂CO₃) was significantly lower than that stored in vial according to NIOSH method ($p<0.05$). Thus, dipping Cr(VI) samples into alkali solution was a storage method to minimize the reduction.

Keywords : airborne hexavalent chromium, reduction of Cr(VI), PVC filter, alkali solution

I. 서 론

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.¹⁾ 이중 6가 크롬은 발암물질로 알려져 있다.^{2,3)} 따라서 크롬의 독성은 산화환원 상태에 따라 차이가 있으므로 크롬 노출에 의한 건강위험도 (health risk)를 정확하게 예측하거나 평가하기 위해서는 산화환원 상태에 따른 차이를 반드시 고려하여야 한다.

한편, 6가 크롬은 환경 중에서 비교적 불안정하여 주위의 환경조건이나 물질 등에 의해 산화환원 상태가 변화될 수 있기 때문에¹⁾ 이 물질을 측정하는 과정에서 환원 가능성을 배제할 수 없을 것이다. 만약 측정과정에서 크롬의 산화환원 상태가 변한다면 이 물질에 의한 건강위험도를 과소 평가하는 결과 초래할 수 있다. 이러한 문제점을 인식하여 유럽에서는 원래의 원자기를 유지한 상태로, 산화환원을 방지할 수 있는 측정방법에 대해 많은 연구가 진행되어 왔지만 대부분 용접함에 한정되어 있다.⁴⁻⁸⁾

크롬은 환경 중에서 주위의 환경조건이나 물질 등에 의해 산화환원 상태가 변화한다고 알려져 있다.^{1,2)} 특히, 공기를 포함한 환경 중 크롬의 산화환원 기전은 많은 변수 요인들로 인하여 확실히 규명하기가 어려운 점이 많다. 다만 지금까지 용접공정에서의 6가 크

†Corresponding author : Dept. of Occupational Health & Safety
Engineering Inje Univ.
Tel: 055-320-3676, Fax: 055-325-2471,
E-mail: ycshin@ijnc.inje.ac.kr

롬 발생과 환원에 대한 연구가 많이 진행되어 왔다. 용접 작업시 흡이 형성되는 온도는 3000 K 이상이다. 6가 크롬은 1300 K 이상에서 안정하지 않기 때문에 용접 작업시 발생하는 흡 상태의 6가 크롬은 환원되기 쉽다.⁵⁾ 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 입편저 용액 또는 여과지 상에서의 변화와 결부시켜 설명하고 있다.

크롬에 노출될 수 있는 다양한 업종중 도금 업종은 근로자 수가 많고 건강장해 위험이 높은 것으로 알려져 있다. 이 산업에서 주로 사용되고 있는 크롬은 무수크롬산 (chromic acid, chromium trioxide, chromium(VI) oxide)으로 수용성의 6가 크롬이다.⁹⁾ 일반적으로 도금 업종에서 측정된 크롬의 농도를 고찰해 보면 총크롬 농도가 6가 크롬 농도보다 훨씬 높은 것을 알 수 있다. 백 등¹⁰⁾은 11 개 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. Cohen & Kramkowski¹¹⁾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. Ahrenholz와 Anderson¹²⁾은 5개 사업장 근로자의 총 크롬 및 6가 크롬 농도는 각각 9~11 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 및 3~6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 보고하였다. 이와 같은 결과로 보아 도금공정에서 사용되는 크롬은 CrO_3 로서 6가 크롬이나 도금 중 공기 중에 미스트 형태로 방출된 6가 크롬이 공기 중, 시료 채취, 저장 또는 분석 중에 환원이 일어났다고 추정할 수 있다.

도금공정에서의 크롬의 산화환원 특성에 대한 연구는 매우 제한되어 있는 실정이다. 현장 모의 도금조 (pilot electroplating tank)에서 발생된 6가 크롬이 공기중과 시료채취매체에서의 환원 양상에 대한 연구 논문이 보고된 바 있다.¹³⁻¹⁵⁾ 이 논문에서는 도금공정에서 발생된 6가 크롬은 시간이 경과함에 따라 공기중에서 환원되며, 시료채취, 운반 및 저장과정 중에 환원될 수 있음을 지적하고 있다. 이 연구는 실험실에서 수행된 것으로 실제 작업장의 경우 기온, 기습, 공기중에 존재하는 환원물질의 종류 및 농도 등과 같은 환경조건은 실험실과 달라 두 환경에서의 크롬의 산화환원 양상은 차이가 있을 것으로 예측된다. 그러나 아직까지 현장 도금 공정에서 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.

따라서 본 연구에서는 도금 업체 작업환경에서의 공기중 6가 크롬 시료를 채취 및 보관하는 과정에서 환원 양상을 살펴보고 6가 크롬의 환원을 최소화 하는 방법을 제안하였다.

II. 연구 방법

1. 연구대상 사업장

본 연구를 위해 3 개 도금 업체를 선정하였다. 본 연구 대상 사업장의 생산품, 작업장 기후 조건 및 도금조건은 Table 1과 같다.

Table 1. Electroplating processes investigated

Factory	Type of plating; products	Climatic condition		Electroplating bath condition	
		Air temperature, $^{\circ}\text{C}$	Relative humidity, %	Current, Ampere	Bath temperature, $^{\circ}\text{C}$
A	Hard chrome; automobile parts	29.0	90	1420	45
B	Hard chrome; small machinery parts	8.5	80	1200	50
C	Hard chrome; boat engine	28.5	93	3000	57.5

2. 방법

가. 시료채취 및 분석방법

공기중 6가 크롬을 채취하기 위해서 NIOSH Method 7600¹⁶⁾ 또는 7604¹⁷⁾에 따라 polyvinyl chloride (PVC) 여과지 (37 mm dia., 5 μm pore size, Nuclepore Corp., U.S.A.)를 사용하였다. 공기중 총 크롬 시료는 NIOSH Method 7024¹⁸⁾에 따라 mixed cellulose ester (MCE) 막 여과지(37 mm dia., 0.8 μm pore size, Millipore Corp., U.S.A.)에 채취하였다.

현장에서 여러 개의 공기시료를 동시에 채취하기 위해 시료채취 챔버를 제작하였다. 챔버의 안쪽에 시료채취매체를 나란히 (side-by-side) 설치한 후, 일정 시간 동안 공기시료를 공기시료채취기 (17G9 GilAir Sampler, Gilian Instrument Corp., U.S.A.)를 이용하여 채취하였다.

여과지에 채취된 총크롬 시료는 1 mL 질산 존재 하에서 microwave oven (MDS-2100, CEM Corp., U.S.A.)으로 전처리한 후 불꽃원자흡광광도계 (AAS, Shimadzu AA-680, Shimadzu Corp., Japan)로 분석하였다. 최종 시료 용액의 부피는 검출한계를 고려하여 5 ~ 10 mL로 맞추었다.

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

Cr(VI)의 경우, PVC 여과지만 들어있는 시료는 이 여과지를 비커에 옮긴 후 알칼리 용액 (2% NaOH/3% Na₂CO₃) 5 mL 첨가하였으며, 시료채취 후 즉시 여과지를 5 mL의 알칼리 용액에 담근 시료 역시 비커에 옮겨 담았다. 모든 시료는 NIOSH 방법에 따라 질소로 몇 분간 탈기시켰다. 질소로 탈기시킨 시료는 140 °C의 hot plate (C-PH, Chang Shin Scientific Co. Korea) 위에서 40분 미만의 시간 동안 가열하였으며, 가열 도중 간헐적으로 비커의 상부에 질소를 불어넣어 주었다. 최종 시료 용액의 부피는 20 - 25 mL로 맞추었다.

이와 같이 전처리한 시료는 ion chromatography (IC, Model ED-40, Dionex Corp., U.S.A.)/visible absorbance detector (VAD, Model SC100, Thermoseparation Products Co., U.S.A.) 방법을 이용하여 분석하였다. 용액중 6가 크롬은 IC column (IonPac AS7, Dionex Corp., U.S.A.)에 의해 분리된 후 post reagent인 2 mM diphenylcarbazide (DPC)와 반응하여 Cr(VI)-DPC 복합체가 형성되는데, 이 물질의 흡광도를 540 nm에서 측정하였다.

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

나. 시료채취중 환원양상 비교

PVC 여과지로 시료를 채취할 때 시간에 따라 6가 크롬의 환원이 유의하게 발생하는지 살펴보기 위해, 총크롬과 6가 크롬 시료를 시료채취시간별 (30 ~ 60 분, 120 분 및 240 ~ 360 분)로 각각 4 개씩 동시에 채취하여 구한 총크롬에 대한 6가 크롬 비의 변화를 관찰하였다. 총크롬 및 6가 크롬 시료채취매체를 시료채취챔버 내에 나란히 위치시키고 6가 크롬의 경우 1.99±0.01 L/min, 총크롬의 경우 2.01±0.02 L/min의 유량으로 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 비간의 상관성을 확인하기 위해 상관분석 및 회귀분석을 실시하였다.

다. 저장방법에 따른 환원양상 비교

두 개 업체의 작업환경에서 PVC 여과지에 채취된 6가 크롬 시료의 저장중 환원 여부와 알칼리 용액의 환원 방지효과에 대해 살펴보았다.

한 사업장에서 수행된 실험에서는 알칼리 용액의 처리 및 온도가 PVC 여과지에 채취된 6가 크롬의 환원에 영향을 미치는지 살펴보았다. 도금조에서 1 m 떨어진 위치에 설치한 시료채취챔버 내에서 4 개의 6가 크롬 시료를 2.51±0.02 L/min의 유량으로 동시에 채취하여 각 시료를 4 가지 조건에서 보관하였다. 이러한 과정을 7 회 반복하였다. 각 저장조건에서 시료를 4 일간 보관한 후에 분석하였다. 이들 분석값들 간에 차이가 있는지 통계검정 하였다.

4 가지 시료저장 방법은 다음과 같다.

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

다른 사업장에서는 도금조와 1 m 정도 떨어진 위치에서 side-by-side 상태에서 한 쌍의 6가 크롬 시료를 2.01±0.01 L/min으로 동시에 채취하였다. 2 개중 1 개 시료는 NIOSH 방법에 따라 바이얼에 넣어 밀봉

한 다음 실험실내 (상온조건: 16.9 ~ 21.4 °C)에서 보관하였고, 다른 시료는 5 mL의 알칼리 용액이 든 바이알에 넣어 밀봉한 후 냉장고 (3.0±1.3 °C)에서 보관하였다. 이와 같은 과정을 5회 반복하여 각 저장 조건에서의 5개의 시료를 확보하였다.

이와 같이 보관한 시료를 4 주 후에 분석하여 측정 값들 간에 차이가 있는지 통계적검정 하였다.

라. 자료분석

자료는 SigmaPlot 5.0 for Windows (Version 5.0, Jandel Corp., U.S.A.), SAS System, Release 6.12 (SAS Institute Inc., U.S.A.)를 이용하여 통계분석하였다. 시료채취시간과 시료저장방법에 따른 Cr(VI) 농도 차이에 대한 통계 검정은 t-test, paired t-test 또는 분산분석을 이용하여 실시하였으며 연구내용별로 이용된 통계적검정법은 본문에 기술하였다. 자료 집단간 차이와 회귀모델에 대한 통계적인 유의성은 5% 유의수준에서 검정하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 시료채취중 6가 크롬의 환원

Pilot 도금조를 이용하여 실험실에서 수행한 연구 논문을 통해 크롬이 공기중에 정제하는 시간이나 PVC 여과지에 시료를 채취하는 시간은 크롬의 산화 상태에 영향을 미칠 수 있는 중요한 요인이라는 사실

이 보고된 바 있다. 실험실은 현장의 조건과 차이가 있을 것으로 예상되므로 현장에서 시료채취시간에 따른 총크롬중 6가 크롬의 비율에 있어 차이가 있는지 시간에 따라 규칙성이 있는지 살펴보았다.

총크롬 측정용인 MCE 여과지와 6가 크롬 측정용인 PVC 여과지를 시료채취챔버에 설치하고 시간별로 시료를 채취한 후 시간에 따른 농도 비의 변화는 Table 2와 같다. 시간대별 농도 차이는 분산분석 및 t-test를 이용하여 검정하였다. 시료채취시간이 30 - 60 분일 때와 120 분일 때의 총크롬에 대한 6가 크롬의 농도 비는 각각 0.70 및 0.71로 서로 비슷하였다. 4 시간 이상 시료를 채취했을 때 농도 비는 0.54로 감소하였으나 이 값은 시료채취시간이 짧은 경우와 비교했을 때 통계적으로 유의한 차이는 없었다 ($p>0.05$). 전체 자료에서 시료채취시간과 농도 비간의 상관관계는 역상관성을 보이거나 상관성이 낮았고 ($r=-0.32$) 두 변수간의 회귀모델은 통계적으로 유의하지 않았다 ($p>0.05$). 한편, 시료채취시간이 30 ~ 60분일 때의 자료 4 개중 1개 자료는 Grubbs test¹⁹⁾에 의해 이상값 (outlying observation)으로 나와 이를 제외한 나머지 자료의 평균은 0.80 ± 0.07 로 240 ~ 360 분에서의 평균에 비해 유의하게 높았다 ($p<0.01$). 시료채취시간이 240 분 이상에서의 농도 비가 낮은 것은 6가 크롬의 환원에 따른 손실에 의한 것으로 추정된다.

Table 2. Ratio of airborne Cr(VI) to total Cr concentrations by sampling time

Sampling time, minute	Cr(VI) concentration, $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Total Cr concentration, $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Cr(VI)/Total Cr
30 - 60	12.9±5.12	18.7±4.91	0.70±0.23 0.81±0.07*
120	11.1±4.34	17.4±5.17	0.71±0.39
240 - 360	14.4±4.52	26.2±5.46	0.54±0.07

Note : Chromium samples were collected at the 'A' factory; The number of samples in each set was four; Airborne hexavalent chromium was collected on PVC filter, and the filter sample was stored in an alkali solution, 2% NaOH/3% Na₂CO₃ immediately after sampling; *One value that proved out outlier by Grubbs test was excluded in calculating the estimator.

Table 3. Comparison of hexavalent chromium concentrations by sampling time

Sampling time, min	Cr(VI) concentration, μg/m ³	Total Cr concentration, μg/m ³	Cr(VI)/Total Cr
30	11.3	12.8	0.88
60	14.9	18.9	0.79
120	14.8	14.5	1.02
240	17.6	29.4	0.60
360	16.3	29.3	0.56

Note : Air samples were collected on PVC filters at "A" factory.

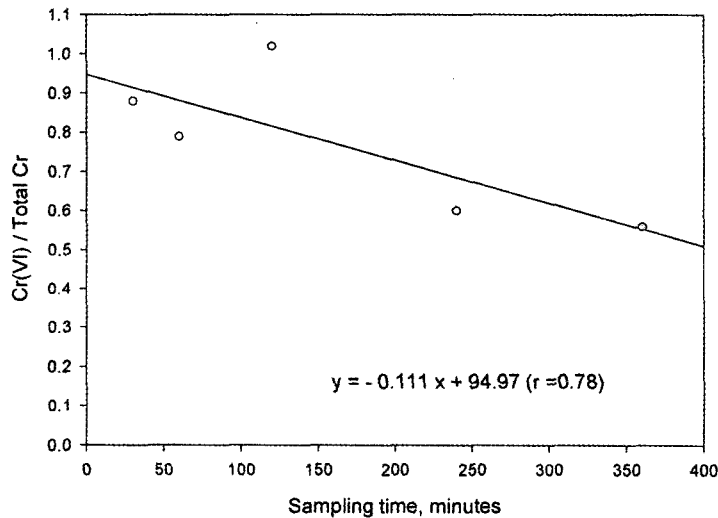


Fig. 1 Reducion of Cr(VI) on PVC filters over sampling time. Without the value for 120 minutes, the correlation coefficient was increased to 0.96.

Table 3은 다른 날에 실험한 시료채취시간에 따른 총크롬 농도에 대한 6가 크롬 농도 비를 보여주고 있다. 시간이 증가함에 따라 총크롬에 대한 6가 크롬 비가 감소하는 경향을 보이고 있다. 채취시간과 총크롬에 대한 6가 크롬 비간의 상관관계수 (r)는 0.78로 비교적 높았으나, 회귀모델은 유의하지 않았다 (p=0.12). 그림에서 보듯이 전체적인 양상에서 뚜렷하게 벗어나는 채취시간이 120 분인 측정값을 제외한 경우 상관관계수는 두 변수간 상관관계수는 0.96으로 높은 상관성을 보였고 회귀모델도 유의하였다 (p=0.03). 채취시간이 120 분일 때의 측정값이 예외적인 양상을 보이는 이유는 총크롬 채취위치와 6가 크롬 채취위치에서의 크롬 발생농도의 일시적인 비균일성, 시료채취 및 분석오차의 영향이 이 시간동안에 일어난 환원보다

더 크게 작용하였기 때문인 것으로 추정된다. 명확한 결론을 내리기 위해서는 추가 연구가 필요하다.

Table 2와 Table 3의 자료를 함께 검토해 보았을 때 시료채취시간이 30 ~ 120 분까지는 총크롬에 대한 6가 크롬의 비는 집단내 변이가 크기 때문에 시간에 따라 일정한 양상으로 감소한다고 확신하기는 어렵다. 다만, 시료채취시간이 240 분 이상인 경우 환원에 의한 손실이 유의하게 발생하는 것으로 판단된다. 시료채취시간이 길어질수록 크롬의 농도가 증가하는 경향을 보이고 있는데, 이것은 작업량의 증가, 공기중 발생된 크롬의 축적 등에 의한 기인된 것으로 추정된다. 공기중 총크롬 농도가 6가 크롬의 비에 미치는 영향을 파악하기 위해서는 추가적인 연구가 필요하다.

실험실에서 pilot 도금조를 사용한 신용철¹³⁾, Shin

& Paik¹⁵⁾ 에 따르면 시료채취시간에 따라 총크롬에 대한 6가 크롬의 농도 비의 감소율은 시간과 높은 상관성이 있다고 보고하였다. 이들의 연구에서 보고한 총크롬에 대한 6가 크롬 비는 본 연구 결과보다 약 10 ~ 20 % 정도 높은 수준이었다. 본 연구에서의 총크롬에 대한 6가 크롬 비가 pilot 연구에서보다 낮은 경향을 보인 이유는 현장은 실험실 조건보다 6가 크롬의 환원을 촉진시킬 수 있는 요인이 더 많이 존재하는 것으로 추정된다. 본 연구대상과 같은 현장의 사업장에는 기온, 습도, 공존 환원물질 등 다양한 혼란변수가 존재하며 이들의 영향으로 인해 초래된 큰 변이가 두 변수간의 상관성을 약하게 하였을 것으로 판단된다. 현장에서의 시료채취시간에 따른 환원 양상에 대해 보다 확실한 결론을 내리기 위해서는 시간별로 보다 많은 시료수를 확보하고 또한 360 분을 초과하는 시간에 대한 실험자료를 확보하기 위한 추가적인 연구가 필요하다.

2. 시료 저장중 환원 양상

Table 4는 현장 도금공정에서 PVC 여과지에 시료를 동시에 채취한 후 이를 여러 가지 방법으로 보관하고 4 일 후 분석한 결과를 비교한 것이다. 'A' 방법은 NIOSH에 의해 제안된 방법^{16,17)} 으로 시료를 채취한 여과지를 바이얼에 넣어 밀봉하고 상온에서 보관하

는 방법이다. 다른 세 가지 방법은 여과지 시료를 바이얼에 넣어 밀봉하고 냉장상태로 보관하는 방법 (B 방법), 여과지 시료를 알칼리 용액에 담그고 상온조건에 보관하는 방법 (C 방법), 알칼리 용액에 담그고 냉장조건에서 보관하는 방법 (D 방법)이다. 각 방법에 의한 결과를 NIOSH 방법에 의한 결과와 비교하였다. 저장방법간 측정치의 평균 차이는 분산분석 또는 t-test를 이용하여 통계적으로 검정하였다.

Table 4에서 보듯이 C 방법 및 D 방법의 경우 NIOSH 방법에 비해 각각 2.1 배 (5% 유의수준에서 이상값 제거후 1.5 배) 및 1.7 배 (5% 유의수준에서 이상값 제거후 1.4 배) 높은 값을 산출하였다 ($p < 0.05$). A 방법과 B 방법은 보관온도가 다르지만, 두 방법의 값은 서로 유사하여 온도의 영향은 없는 것으로 판단된다. C 방법과 D 방법도 온도에 의한 영향을 본 것으로 두 방법에 의한 값간에는 뚜렷한 차이를 볼 수 없었다 ($p > 0.05$).

이와 같은 결과는 NIOSH 방법에 따라 6가 크롬 시료를 보관하는 경우 6가 크롬의 환원에 따른 유의한 손실이 발생하며, 알칼리 용액은 6가 크롬의 환원을 방지하는 효과가 있음을 의미한다. 연구에서 설정한 온도 차이는 6가 크롬의 환원에 유의한 영향을 주지 않았다.

Table 4. Comparison of airborne hexavalent chromium concentrations by storage condition (storage day = 4 days)

Set	Cr(VI) concentration, $\mu\text{g}/\text{m}^3$				B/A	C/A	D/A	C/D
	In vial at room temp. ^A (A)	In vial, refrigerated ^B (B)	In alkali solution at room temp. ^C (C)	In alkali solution, refrigerated ^D (D)				
1	11.6	14.9	missing	12.4	1.3	-	1.1	-
2	28.8	17.5	29.7	34.3	0.61	1.0	1.2	0.87
3	11.6	15.2	28.9	27.4	1.3	2.5	2.4	1.1
4	4.32	5.06	20.1	15.6	1.2	4.7 ^b	6.3 ^b	1.3
5	6.85	5.26	9.62	10.3	0.77	1.4	1.5	0.93
6	7.19	5.58	8.81	6.06	0.78	1.2	0.84	1.5
7	6.92	6.64	10.6	9.38	0.96	1.5	1.4	1.1
Mean \pm SD					0.98 \pm 0.28	2.1 \pm 1.4	1.7 \pm 0.97	1.1 \pm 0.22
						(1.5 \pm 0.57) ^F	(1.4 \pm 0.53) ^F	

Note : All samples were collected on PVC filters for 210 minutes at a "B" factory and stored for 4 days.

^A Samples were stored in vials at room temperature (NIOSH storage method).

^B Samples were stored in a refrigerator.

^C Samples were stored at room temperature soaked in alkali solution.

^D Samples were stored in a refrigerator soaked in alkali solution.

^E Outlier (by Grubbs test)

^F Outliers were excluded.

Table 5. Comparison of airborne hexavalent chromium concentrations between storage method (storage day = 4 weeks)

Set	Cr(VI) concentration, $\mu\text{g}/\text{m}^3$		D/A
	In vial at room temp. ^A (A)	In alkali solution at refrigerated ^D (D)	
1	8.16	13.8	1.7
2	17.2	21.1	1.2
3	1.91	3.94	2.1
4	1.80	3.15	1.8
5	1.17	1.12	0.96
Mean \pm SD			1.5 \pm 0.44

Note : The samples were collected on PVC filters for 10 - 120 minutes at the "C" factory and stored for 4 weeks.

^A Samples were stored in vial at room temperature.

^D Samples were stored in a refrigerator soaked in alkali solution,

Table 5는 PVC 여과지에 채취한 6가 크롬 시료를 두 가지 방법으로 장기간 (4 주) 보관한 후 분석한 결과를 비교한 것이다. 이 표에서 보는 바와 같이 알칼리를 첨가한 (D 방법) 시료의 6가 크롬 농도는 알칼리를 첨가하지 않은 (A 방법) 시료의 값에 비해 평균 1.5 배 높았다. 전자의 값은 paired t-test 결과 후자의 값보다 유의하게 높았다 ($p < 0.05$).

Table 5는 시료를 거의 1 개월 동안 보관한 후 분석한 결과이나 Table 4는 4 일 보관후 분석한 결과로 시료보관기간은 큰 차이가 있다. 그러나 바이알에 보관한 시료의 값과 알칼리 용액에 보관한 시료 분석값의 비는 두 경우 평균 1.4 및 1.5 배로 거의 비슷한 결과를 보였다. 이와 같은 결과로 보아 PVC 여과지에 포집된 6가 크롬은 4 일 이내에 비교적 빠른 속도로 환원되며 이후 매우 완만하게 환원되는 것으로 추측된다.

본 연구 결과 현장에서 6가 크롬 시료를 채취한 즉시 알칼리 용액을 첨가한 후 운반하거나 보관하여야 환원에 따른 손실을 방지할 수 있으며 보관온도는 냉장이나 상온 모두 적합한 것으로 나타났다.

Pilot 연구^{14,15)} 에서도 알칼리 용액중에서 6가 크롬의 환원이 방지된다고 보고된 바 있는데, 본 연구에서는 현장에서도 같은 결과를 확인하였다. 그러나 이들은 알칼리 용액 중에서 6가 크롬의 양은 온도에 따른 차이가 없으나 알칼리를 첨가하지 않은 시료의 경우 상온에서 유의한 손실이 발생한다고 보고하였는데 본 연구결과와는 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 필요하다.

Arar et al.²⁰⁾ 및 Ehman et al.²¹⁾ 은 하수슬러지 소각시 방출되는 6가 크롬 시료의 채취 도중 및 채취후 (during and after collection of samples)에 6가 크롬은 환원되었다고 보고하였다. 이들은 연소가스의 높은 반응성질 결과 6가 크롬은 대부분 3가로 환원되기 쉽다고 결론 내렸다. Ehman et al.²¹⁾ 은 유리섬유여과지 (glass fiber filter)에 5 μg 의 6가 크롬을 첨가했을 때 1 개월 후 약 40%의 손실이 있었으며 다음 3 개월 동안의 손실은 무시할 수준이었다고 보고하였다. Arar et al.²⁰⁾ 은 슬러지 소각로에서 석영섬유여과지 (quartz fiber filter)에 6가 크롬을 채취하는 중에 급속한 환원이 일어났으며 (반감기는 약 60분), 이 시료를 보관하는 중에는 완만한 환원이 일어났다고 (반감기는 약 21 일) 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.

IV. 결 론

본 연구는 현장 도금공정에서 발생된 6가 크롬의 시료채취 및 저장 과정에서의 환원 양상을 규명하고, 또한 환원에 의한 손실을 최소화할 수 있는 방법을 확인하기 위해 실시하였으며 본 연구결과 얻은 결론은 다음과 같다.

1. PVC 여과지로 6가 크롬 시료 채취시 채취시간이 30 ~ 120 분일 경우 총크롬 농도에 대한 6가 크롬 농도 비는 변이가 컸으며 시간에 따른 뚜렷한 감소 경향을 보이지 않았다. 한편, 시료채취시간이 240 분 이상일 경우 총크롬대 6가 크롬 농도비는 30 ~ 60 분의 경우보다 낮은 경향으로 나타났다. 시료채취시간과 총크롬대 6가 크롬 농도비의 회귀모델은 전체 자료에 대해서는 유의한 상관성을 보이지 않았으나 ($p>0.05$), 전체적인 양상에서 예외적으로 벗어난 값을 제외한 경우 두 변수간의 상관성은 높게 나타났으며 회귀모델은 유의하였다 ($r=0.96, p<0.05$).

2. PVC 여과지에 채취된 6가 크롬 시료를 바이얼 또는 알칼리 용액에 보관할 때, 온도 조건, 즉 상온 및 냉장조건에 따른 유의한 차이가 발견되지 않았다. 시료 보관 온도는 6가 크롬의 환원에 유의한 영향을 주지 않는 것으로 판단된다.

3. PVC 여과지에 채취된 6가 크롬 시료를 시료채취 즉시 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 시료채취 직후 알칼리 용액으로 처리하여야 한다.

감사의 글

본 연구는 한국산업안전공단 산업안전보건연구원의 1999년도 직업병예방 연구용역 ("도금공정에서 발생된 공기중 크롬의 산화환원특성에 관한 연구"에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

- 1) Agency for Toxic Substances and Disease Registry : Toxicological Profile for Chromium. Oak Ridge, U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 9, 1987.
- 2) 노동부 : 화학물질 및 물리적 인자의 노출기준. 노동부 고시 제97-65호, 노동부, 40, 1998.
- 3) International Agency for Research on Cancer (IARC) 40, IARC Monograph on the Evaluation of Carcinogenic Risk to Humans, Chromium, Nickel and Welding. Vol. 49. Lyons, France, IARC, p. 213-214, 1990.
- 4) Dennis JH, French MJ, Hewitt PJ, Mortazavi SR, and Redding CAJ 40 : 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.
- 5) Gray CN, Hewitt PJ, and Hicks R 40 : The Prediction of Fume Compositions in Stainless Steel Metal Inert Gas Welding. In Weld Pool Chemistry and Metallurgy. The Welding Institute, London, p.197-203, 1980.
- 6) Gray CN, Goldstone AM, Dare PRM, and Hewitt PJ 40 : The Evolution of Hexavalent Chromium in Metallic Aerosols. Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 44(6), 384-388, 1983.
- 7) Pedersen B, Thomsen E, and Stern RM 40 : Some Problems in Sampling, Analysis and Evaluation of Welding Fumes Containing Cr(VI). Ann. occup. Hyg. 31(3), 325-338, 1987.
- 8) Zatka VJ 40 : Speciation of Hexavalent Chromium in Welding Fumes Interference by Air Oxidation of Chromium. Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 46(6), 327-331, 1985.
- 9) National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) : Criteria for a Recommended Standard - Occupational Exposure to Chromium(VI). Cincinnati, OH, NIOSH, 24, 1976.
- 10) 백남원, 정문식, 이흥근, 윤충식, 정희경, 이경희 이나루 : 우리 나라 중소기업 도금공정 근로자의 크롬 및 세척제 폭로에 관한 연구. 한국산업위생학회지 3(1), 110-126, 1993.
- 11) Sheey JW, Mortimer VD, Jones JH, Spottswood SE : Control Technology Assessment, Metal Plating and Cleaning Operations, DHHS(NIOSH) Pub, No. 85-102, Cincinnati, OH, National Institute for Occupational Safety and Health, 13, 1984.

- 12) Sheey JW, Mortimer VD, Jones JH, Spottswood SE : Control Technology Assessment, Metal Plating and Cleaning Operations, DHHS(NIOSH) Pub. No. 85-102, Cincinnati, OH, National Institute for Occupational Safety and Health, 24, 1984.
- 13) 신용철 : 도금공정 공기중 6가 크롬의 환원 및 보정에 관한 연구. 서울대학교 보건대학원 박사학위논문. 서울대학교, 1-106, 1997.
- 14) 신용철, 백남원 : 저장 및 분석중 도금공정 Cr(VI) 시료의 환원에 관한 연구. 한국환경위생학회지 25(2), 8-17, 1999.
- 15) Shin YC and Paik NW : Reduction of Hexavalent Chromium Collected on PVC Filters. Am. Ind. Hyg. Assoc. J 61(4), 563-567, 2000.
- 16) National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) : Chromium, Hexavalent (Method 7600). In NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), 4th Ed., Edited by PM Eller, DHHS/NIOSH Pub. No. 94-113. Cincinnati, OH, NIOSH, 1994.
- 17) National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) : Chromium, Hexavalent (Method 7604). In NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), 4th Ed., Edited by PM Eller, DHHS/NIOSH Pub. No. 94-113. Cincinnati, OH, NIOSH, 1994.
- 18) National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) : Chromium, Hexavalent (Method 7024). In NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), 4th Ed., Edited by PM Eller, DHHS/NIOSH Pub. No. 94-113. Cincinnati, OH, NIOSH, 1994.
- 19) Grubbs FE and Beck G : Extension of Sample Sizes and Percentage Points for Significance Tests of Outlying Observations. Technometrics, TCMTA 14(4), 847-854, 1972.
- 20) Arar EJ, Long SE, Martin TD, and Gold S : Determination of Hexavalent Chromium in Sludge Incinerator Emission Using Ion Chromatography and Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. Environ. Sci. Technol. 26, 1944-1950, 1992.
- 21) Ehman DL, Anselmo VC, and Jenks JM : Determination of Low Levels of Airborne Chromium(VI) by Anion Exchange Treatment and Inductively Coupled Plasma Spectroscopy. Spectroscopy 3, 32-35, 1987.