

국내 무기안료 제조 및 취급 공정에서의 공기 중 크롬산염 노출 평가

최호춘^{*1} · 안선희¹ · 이현석¹ · 김화성²

¹대한산업보건협회 산업보건환경연구원, ²순천향대학교 산업의학연구소

Evaluation of Workers' Exposures to Airborne Lead chromate in the Producing and Using Industries

Ho Chun Choi^{*1} · Sun Hee An¹ · Hyun Seok Lee¹ · Hwa Sung Kim²

¹Institute of Occupational and Environmental Health, Korean Industrial Health Association,

²Institute of Industrial Medicine, Soonchunhyang University

Lead chromate is made by sodium dichromate and lead acetate, and has been used widely in the part of pigment, paints, inks, plastics and so on.

Even though lead chromate has health hazards which like both lead and chromium, there are a few study about pigment workplaces using lead chromate in Korea.

The purpose of this study is to evaluate workers' exposure levels and airborne lead and chromium concentration in the pigment workplaces using lead chromate.

There are 20 workers in the total 5 workplaces. 10 workers(50%) have been exposed to lead and 3 workers(15%) have been exposed to chromium, which exceeded the American Conference of Governmental Industrial Hygienists(ACGIH) Threshold Limit Value (Pb: 0.05 mg/m³, Cr: 0.012 mg/m³) and Korean Ministry of Labor's Standard.

Geometric mean (GM) of airborne lead was highest in pigment (0.0421 mg/m³), paint (0.0020 mg/m³) and PVC coloring (0.0007 mg/m³), respectively(p<0.05). The result of airborne chromium concentration was pigment (0.0033 mg/m³), paint (0.0004 mg/m³) and PVC coloring (0.0003 mg/m³).

Also the lead and chromium concentration in the manual

process is each 30 times and 10 times higher than the value in automatic process(p<0.01).

In the classified process by detail, the concentration of airborne lead was 0.0638 mg/m³ in grinding & packaging, mixture & after-measuring (0.0436 mg/m³), filtration & drying (0.0402 mg/m³), lead nitrate & dissolution(0.0129 mg/m³), pigment commitment & mixture (0.0013 mg/m³) and dispersion & grinding (0.0010 mg/m³) (p<0.05). Moreover the concentration of a sample in weighting & packaging was 0.0023 mg/m³.

The concentration of lead in workers' blood was pigment (15.12 ug/dl), paint (4.74 ug/dl) and PVC coloring (2.50 ug/dl), and some samples have exceeded biological exposure limit.

In conclusion, the depending on their work industry and process, workers have been exposed to the high lead chromate.

Key Words: Lead chromate, Lead, Chromium, Pigment, Paint manufacturing

접수일: 2008년 10월 9일, 채택일: 2008년 12월 22일

✉ 교신저자: 최호춘 (서울 금천구 가산동 대한산업보건협회 산업보건환경연구원 중앙분석실
Tel: 02-863-9322, Fax: 02-863-9320, E-mail: hslee112@empal.com)

I. 서론

안료(pigments)란 물 또는 그 밖의 용매에 녹지 않는 입자로 물리·화학적으로 안정하며, 주로 색채물질로 사용된다. 안료는 색, 화학구조, 형태, 용도 등 다양한 기준에 따라 나누어 지는데, 화학구조에 따라서는 무기안료(inorganic pigments)와 유기안료(organic pigments)로 나눌 수 있다(이기만, 1995; Volz, 1995).

크롬산염은 화학식 $PbCrO_4$ 로 표시되며 크롬산의 납염 형태로 노랑색을 띠는 파우더 형태의 물질로써, 단사정계(monoclinic)의 결정형으로 되어있다. 화학식은 323.2, 녹는 점 844 °C, 비중 6.12(@15 °C), 굴절률 2.42, 물에 대한 용해도는 5.8 $\mu g/100ml$ (@25 °C)이다. 천연에서는 홍연석(crocoite)으로부터 산출되며 공업적으로는 질산납과 중크롬산나트륨을 반응시켜 생산한다. 합성된 크롬산염 안료는 광학적 성질(착색력, 은폐력), 물리적 성질(분산성, 유동성), 화학적 성질(내광성, 내후성, 내약품성), 그리고 특수기능성(도전성, 미분성)이 더해져 사용된다(Schiek, 1976; 일본안과기술협회, 1968).

크롬산염 안료는 불용성의 입자상 물질로서 착색력이 매우 좋고 은폐력이 커서 도료, 인쇄잉크, 고무, 플라스틱 제품의 착색제 등 다양한 용도로 사용되며(박찬규 등, 1996), 빛과 공기에 대해서 안정하고 황색안료로 알려진 황연의 주성분으로 1809년 프랑스의 화학자 보클랭(Nicolas Louis Vaquelin)에 의해 사용되기 시작한 이후 현재까지 약 200년 동안이나 사용되어 왔으며, 황색안료(크롬옐로우)의 주성분이며 프러시안 파랑(Prussian blue)과 혼합하여 크롬그린(Chrome green)으로도 사용하며, 염기성 염을 소량 첨가하면 크롬레드(Chrome red)가 된다(Paran 백과사전, 2008).

크롬산염은 많은 이명과 염료, 안료로서의 광범위한 사용으로 인해 실제적으로 크롬산염을 사용하고 있으면서 사용을 인식하지도 못하고 사용하는 경우도 있으며 이로 인해 안전대책이 미비한 상태에서 많은 근로자가 관련 위험에 노출되어 있다. 근로자가 크롬산염과 같은 납을 함유한 물질을 취급할 때 혈액중의 납 농도가 증가 한다는 관련 연구 보고가 있다(MMWR, 1994). 크롬산염 노출은 크롬산염 안료를 제조하는 근로자 이외에도 크롬산염이 포함된 건물, 자동차 등의 페인팅, 코팅작업 근로자, 인쇄관련 근로자, 플라스틱 제품관련 근로자, 건물 해체 및 제품 폐기관련 근로자 등 산업 전반에 걸쳐 많은 근로자가 크롬산염 환경에 노출될 수 있다. 또한 비 관련자라 할지라도 사용자 입장에서 많은 노출의 기회를 갖고 있다. 미국의 주택 및 도시개발부(Department of Housing and Urban Development; HUD)의 연구보고에 따르면 1980년 이전에 건축된 집들의 74% 이상이 납이 함유된 페인트로 칠해져 있는 상태로 파악(HUD 연구보고, 1990)되고

있는데 이중에도 상당량의 크롬산염이 사용 되었다고 추측되며 우리나라도 이와 유사한 수준일 것이다.

크롬산염의 원료인 중크롬산소다는 국내에 수입된 수요의 60~70%가 크롬산염 제조에 사용되는데 1995년 기준 2,838 톤을 수입하였다(케미칼 리포트, 1996). 무기안료의 일종인 크롬산염($PbCrO_4$)은 국내 생산이 가장 활발한 품목 중 하나이며, 생산량은 4,500~5,900 톤(2001년 5,826 톤, 2002년 5,923 톤, 2003년 4,654 톤, 2004년 5,332 톤)을 유지하고 있다(한국무역협회 2005).

크롬산염이 첨가되어 사용 중인 제품은 국내에서 널리 사용 중인 분체도료 36종의 제품 중에서 제조사에서 제공되는 MSDS 기준 9종의 제품(빈도 25%)에서 크롬산염을 0.1~25% 함유하고 있는 것으로 보고되었다(산업안전보건연구원, 2003).

이런 일련의 통계자료에서 추정해보면 크롬산염에 대해 국내에도 많은 잠재적 노출 근로자가 존재하고 있다. 크롬산염은 $PbCrO_4$ 의 화학조성에서 알 수 있듯이 크롬의 유해성과 납의 유해성을 동시에 갖고 있다. 크롬산염은 오랜 기간 동안 안료로 제조, 사용되었기 때문에 무기안료를 생산하거나 무기안료가 포함된 페인트 제조 또는 PVC 코팅 작업관련 근로자들은 크롬산염 노출에 대해 잠재적 위험성을 갖고 있다. 그러나 최근까지 우리나라 노동부 노출기준은 크롬으로서 0.05 mg/m^3 를 크롬산염에 대한 직업적 노출기준으로 설정하고 있었다(노동부, 1998; 노동부, 2008). 2009년 1월 1일로 시행되는 화학물질 및 물리적 인자의 노출기준(고시 제2008-26호)에서는 크롬으로 0.012 mg/m^3 , 납으로는 0.05 mg/m^3 이 설정되어 있다.

따라서 본 연구에서는 크롬산염이 포함된 무기안료제조 및 취급 공장에서의 업종·공정별로 공기 중 크롬산염의 농도를 알아보고, 최근 개정된 노동부 노출기준을 적용하여 근로자의 노출수준을 평가하여 이 물질에 의한 건강장해를 예방하기 위한 기초 자료를 제공하고자 한다.

II. 연구대상 및 방법

1. 연구대상

2006년 7월~9월 국내 크롬산염을 원료로 무기안료를 제조하는 사업장 3개소와 크롬산염이 포함된 무기안료를 원료로 페인트를 제조하는 사업장 1개소, 무기안료가 포함된 PVC 피복용 원료를 이용하여 천막을 제조하는 사업장 1개소에 대해 작업환경측정을 실시하였다. 납과 크롬은 각각 개인시료 20개 및 지역시료 25개를 채취하여 총 45개의 시료를 포집

하였다.

또한 혈중 납 농도를 알아보기 위해 해파린 또는 EDTA 처리된 튜브와 1회용 주사기를 이용하여 총 31명의 근로자를 대상으로 전혈을 채취하였다(Table 1).

2. 연구방법

1) 연구대상 공정 분류

가. 무기안료 제조

무기안료의 제조는 자동화 공정(automatic process)과 수동식 공정(manual process)에 따라 작업방법에 있어서 약간의 차이가 있으나 아래 4개의 공정으로 분류할 수 있다.

(1) 질산납 제조 및 중크롬산소다 용해

용해조의 상부에 원료를 넣고 교반작업등을 수행하는 작업으로 수동라인에서는 수작업을 통해 원료 투입 및 교반확인 작업을 수행하고 있으며, 자동화 라인에서는 용해조의 상부에 원료를 투입할 수 있는 공급라인이 설치되어 있어 자동계량 후 일정한 양의 원료를 공급할 수 있도록 되어 있다. 특히 용해조의 상부 투입구가 열려 있는 경우에는 산, 가스, 수증기 등이 지속적으로 작업반경내에 발생하고 작업자가 수시로 교반확인을 위해 교반기를 관찰하는 경우에는 근로자에게 높은 농도의 크롬산염에 노출될 수 있다.

(2) 주 반응조 및 후처리

주 반응조 및 후처리 작업은 근로자가 원료를 투입한 후에는 반응기의 이상 유·무만을 파악하므로 직접적인 작업에 있어서는 근로자에게 노출될 가능성은 낮을 것이다. 그러나 위의 용해작업과 비슷하게 자동라인 및 수동라인에 따라 구조적으로 유해가스 배출 등에서 많은 차이가 존재한다.

(3) 여과 및 건조

수동라인에서는 여과물이 오픈된 긴 컨베이어 라인을 타고 이동하며, 최종산물을 수작업을 통해서 이동시킨다. 자동라인에서는 여과물이 짧은 컨베이어 라인을 타고 이동하며, 최종산물이 플랜트화된 라인을 통해서 자동으로 이동된다.

건조에서는 최종산물을 컨베이어 라인을 타고 이동하면서 건조하는 방식(수동)과 플랜트화된 라인내에 깔대기 모양의 열풍 밀폐건조기를 통해 건조하는 방식(자동)으로 분류할

수 있다.

(4) 분쇄 및 포장

최종산물을 분말형태로 분쇄한 후 포장하는 작업을 말한다. 대부분 수작업을 통해 포장하는 작업이 이뤄지므로 높은 농도의 크롬산염에 노출될 가능성이 있다.

나. 페인트 제조 및 PVC 천막제조

크롬산염을 포함한 페인트 제조 공정 및 PVC 천막제조 공정은 작업방법에 있어서 약간의 차이가 있으나 아래의 3개 작업으로 분류할 수 있다.

(1) 원료투입 및 배합

교반기에 각종 원료(수지, 전색제, 안료, 첨가제 등)를 투입하고 투입된 원료를 교반하여 섞는 작업이다. 수작업을 통해 원료 투입을 하고 있으며, 정량 작업등을 수행할 시 크롬산염이 포함된 안료 등을 취급하고 있었다. 또한 배합상태를 확인하기 위해 육안으로 교반기 내부를 확인하는 작업을 수행할 경우에는 교반기의 상부 투입구가 열려 있어 근로자에게 높은 농도의 크롬산염에 노출될 수 있다.

(2) 분산 및 마감

분산작업은 희석제를 투입하여 적정입도로 원료를 분쇄하는 과정을 말하며, 마감 작업은 교반하면서 수지, 건조제, 착색안료 등을 투입하면서 색상을 맞추는 작업을 수행한다. 교반기가 작동중인 중간에 원료를 투입(희석제 또는 착색안료 등)하므로 근로자가 크롬산염에 노출될 가능성이 있다.

(3) 정량 및 포장

완성된 제품을 계량기를 이용하여 일정한 양으로 나눠서 포장용기에 담는 작업이다.

2) 공기시료 채취 및 분석방법

크롬산염을 제조 또는 취급하는 근로자의 공기 중 크롬산염 농도를 알아보기 위해 납과 크롬에 대한 시료채취 및 분석방법을 준용하였다. National Institute for Occupational Safety and Health(NIOSH) Method NO. 7301을 이용하여 측정 및 분석하였다(NIOSH, 2004).

가. 공기 중 크롬산염 측정방법

크롬산염의 공기 중 농도를 알아보기 위해 개인시료채취 펌프(MSA, USA)를 이용하여 유연성 튜브에 MCE 여과지(37

Table 1. Number of personal, area and blood samples taken five workplaces

Industries	Number of company	No. of personal samples	No. of area samples	No. of blood samples
pigment	3	14	19	19
paint	1	3	3	6
PVC coloring	1	3	3	6
Total	5	20	25	31

mm, pore size 0.8(μm)를 넣은 cassette filter holder를 사용하여, 0.7~1.0 l/min의 유량으로 근로자 closed-face에서 근무시간(6~8시간) 동안 측정하였다.

공기시료포집기의 유량은 측정 전후에 전자 유량보정기(Gilian, USA)를 사용하여 보정하였다.

나. 분석방법

분석방법은 포집된 MCE 여과지를 비커에 옮겨담고, hotplate(120 °C)에 올려 ashing acid[1:3(v/v) HNO₃ : HCl]를 첨가(5 ml)한 후 용액이 0.5 ml 정도 남을 때까지 끓이고 투명화 될 때까지 이 과정(ashing acid 2~3 ml 첨가)을 반복한다. 그 후 증류수로 시계접시와 비커의 옆면에 붙은 금속을 씻어내고 hotplate(150 °C)에서 0.5 ml 정도 남을 때까지 끓이고 용출액[1.5N HNO₃+ 1N HCl(1 : 1 혼합)]을 2~3 ml 정도 첨가하여 남은 금속을 용해하고 이를 10 ml 플라스크에 용액을 넣어 용출액으로 표선을 채운다. 이렇게 전처리된 공기 중 시료는 원자흡광광도계를 이용하여 아래의 조건(Table 2)에서 각각 분석하였다.

다. 혈중 납 농도의 평가

검량선 작성을 위해서 Pb 1,000 ppm 표준용액으로부터 1% HNO₃로 희석하여 20, 40, 80 μg/dl의 농도수준을 만든다. 이렇게 만든 표준용액을 이용하여 희석액 800 μl에 표준용액 100 μl, 정상인 전혈 100 μl를 잘 섞어 10배 희석한 후 검량선을 작성한다.

채취한 혈액시료는 roll mixer에 충분히 교반한 후 희석액[1.25% (NH₄)₂HPO₄(매질개선제) + 1% Trion X-100] 800 μl에 1% HNO₃ 100 μl, 시료 100 μl를 잘 섞어 10배 희석한 후 비불꽃 원자흡광광도계를 이용하여 분석하였다.

3) 노출평가

가. 근로자의 8시간 시간가중 평균농도(8hr-TWA)

크롬산연이 포함된 무기안료 제조 및 취급 공정에서 근무하는 20명을 대상으로 8시간 시간가중치(time weighted average, TWA)로 작업환경측정 및 평가를 실시하고, 근로자의 노출수준을 노동부 노출기준과 비교하여 초과여부를 파악하였다.

나. 업종별 공기 중 크롬산연 농도 비교

공기 중 크롬산연 시료 45개를 채취하여 5개 사업장별로 크롬산연의 공기 중 농도 수준을 알아보고, 무기안료제조, 페인트 제조 및 PVC 천막제조 업종에서의 공기 중 크롬산연 농도에 차이가 있는지 알아보았다.

또한 무기안료를 자동라인으로 생산하는 사업장 1곳과 수동으로 생산하는 사업장 2곳에서의 공기 중 크롬산연 농도를 비교하였다.

다. 공정별 공기 중 크롬산연 농도 비교

무기안료제조 업종 및 페인트 & 천막제조업종을 7개 공정으로 분류(질산납 제조 & 용해, 반응조 & 후처리, 여과 & 건조, 분쇄 & 포장, 원료투입 & 배합, 분산 & 마감, 정량 & 포장)한 후 공기 중 크롬산연 농도에 차이가 있는지 알아보았다.

라. 혈중 납 채취 및 노출수준 평가

크롬산연의 경우 납과 크롬 모두의 유해성을 모두 가지고 있으며, 근로자 노출실태를 조사하기 위해 납과 크롬에 대한 노출경로를 따라 모든 가능성이 있는 노출수준을 파악해야 한다. 납의 경우에는 혈중 납이 근로자 노출수준을 참고적으로 파악하기 위한 생물학적 노출지표로 대부분 인정하고 있다. 그러나 불용성 크롬의 경우 요중 크롬과의 상관성이 크지 않다. 따라서 무기안료제조(19명), 페인트 제조(6명) 및 천막제조(6명) 공정에서 총 31명의 근로자를 대상으로 전혈시료를 채취하여 근로자의 혈중 납 농도 수준을 알아보았다.

4) 자료분석 및 통계

본 연구에서의 기술통계, t-test, Independent Samples 등 모든 통계적 처리는 SPSS for windows, Release 12.0(SPSS Inc.) 통계 프로그램을 이용하였다.

III. 연구결과

1. 무기안료 제조, 페인트 및 PVC 천막제조 근로자의 공기 중 크롬산연 노출평가

크롬산연은 현재 우리나라 노동부 노출기준은 크롬으로서 0.05 mg/m³ 이지만, 최근 개정되어 2009년 1월 1일 시행되

Table 2. Analytical condition of Atomic absorption spectrometer

Element	Analytical condition	
	Pb	Cr
Instruments	SpectrAA-300, Varian, Australia	SpectrAA-300, Varian, Australia
Method	flame(Air-acetylene)	flame(Air-acetylene)
Wavelength(nm)	283 nm	267 nm
Gas flow	air: 3.5 l/min, acetylene: 1.5 l/min	air: 3.5 l/min, acetylene: 2.5 l/min

는 노출기준은 ACGIH(TLV)의 기준과 같으며, 납으로서 0.05 mg/m³ 며, 크롬으로서 0.012 mg/m³ 이다. 이에 본 연구에서도 새로 개정된 노동부 노출기준을 적용하였다. 무기안료 제조, 페인트 제조 및 PVC 천막제조업종의 5개 사업장 근로자 20 명을 대상으로 공기 중 크롬산염을 측정 및 분석하고 8시간 시간가중평균치(8hr TWA)로 평가하였다.

1.1 근로자의 공기 중 크롬산염(as Pb) 농도평가

무기안료를 제조하는 사업장(UH, SJ, FC)의 경우에는 14명 의 근로자를 대상으로 공기 중 납 농도를 평가한 결과 10명의 근로자가 노출기준을 초과하였다. 또한 UH 및 FC 사업장에 서의 기하평균(기하표준편차) 농도는 각각 0.0563 mg/m³(1.92) 및 0.0976 mg/m³(1.19)으로 노출기준(0.05 mg/m³)을 상회하는 수

준이며, 전체 10명의 근로자 모두 노출기준을 초과하였다.

1.2 근로자의 공기 중 크롬산염(as Cr) 농도평가

공기 중 크롬 농도를 평가한 결과 무기안료를 제조하는 사 업장 한 곳(UH)에서 3명의 근로자가 노출기준을 초과하였다.

2. 업종별 공기 중 크롬산염 농도 비교

Table 4는 무기안료 제조(pigment), 페인트 제조(paint) 및 천 막제조(PVC coloring)에서 공기 중 크롬산염의 기하평균(기 하표준편차) 및 범위를 나타낸 것이다.

2.1 업종별 공기 중 크롬산염(as Pb) 농도 비교

무기안료 제조업종의 공기 중 납의 기하평균(기하표준편

Table 3. Number of lead chromate samples exceeding the occupational limits by workplace

Industry	Company	Element	Personal sample(mg/m ³)		Number of samples exceeding the occupational limits(%)
			^a N	^b GM(^c GSD)	Korean standard/ACGIH TLV*
Pigment	UH	Pb	6	0.0563(1.92)	6(100)
		Cr	6	0.0135(1.49)	3(50)
	SJ	Pb	4	0.0036(3.01)	0(0)
		Cr	4	0.0007(3.94)	0(0)
	FC	Pb	4	0.0976(1.19)	4(100)
		Cr	4	0.0017(1.63)	0(0)
Paint	GP	Pb	3	0.0024(1.84)	0(0)
		Cr	3	0.0007(5.73)	0(0)
PVC coloring	HT	Pb	3	0.0005(6.49)	0(0)
		Cr	3	0.0004(1.34)	0(0)

^aN : Number of samples, ^bGM : geometric mean, ^cGSD : geometric standard deviation

* : Korean standard/ACGIH TLV: Lead chromate, as Pb-0.05 mg/m³, as Cr-0.012 mg/m³

Table 4. Airborn lead chromate concentrations by industry

Industry	Element	Leadchromate conc.(mg/m ³)		
		^a N	^b GM(^c GSD)	Range
Pigment	Pb	33	0.0421(5.58)	0.0008-0.2874
	Cr	33	0.0033(3.89)	^d N.D.-0.0335
Paint	Pb	6	0.0020(1.16)	0.0012-0.0044
	Cr	6	0.0004(3.97)	N.D.-0.0029
PVC coloring	Pb	6	0.0007(6.24)	N.D.-0.0069
	Cr	6	0.0003(1.81)	N.D.-0.0029

^aN : Number of samples, ^bGM : geometric mean, ^cGSD : geometric standard deviation

^dND : not detected

차) 농도는 0.0421 mg/m³(5.58)로 노동부 노출기준의 약 80% 수준이었다. 공정별 공기 중 납 농도는 무기안료제조 업종에서 0.0421 mg/m³로 가장 높으며 페인트 제조 0.0020 mg/m³, PVC 천막제조 업종 0.0007 mg/m³의 순이었다(p<0.05).

2.2 업종별 공기 중 크롬산염(as Cr) 농도 비교

무기안료 제조업종의 공기 중 크롬의 기하평균(기하표준편차) 농도는 0.0033 mg/m³(3.89)이며, 노동부 노출기준의 약 40% 수준이었다.

페인트제조 업종의 기하평균(기하표준편차) 농도는 0.0004 mg/m³(3.97)이고, PVC 제조업종의 기하평균(기하표준편차)은 0.0003 mg/m³(1.81)으로 노출수준은 낮은 것으로 나타났다.

3. 공정 (process)별 공기 중 크롬산염 농도 비교

Table 5는 무기안료제조 업종, 페인트제조 및 천막 PVC 제조 업종에서의 7개 공정을 대상으로 공기 중 크롬산염의 기하평균(기하표준편차) 및 범위를 나타낸 것이다.

3.1 공정별 공기 중 크롬산염(as Pb) 농도 비교

무기안료제조 업종의 공정별 공기 중 납 기하평균 농도는 질산납제조 및 중크롬산소다 용해공정에서 0.0129 mg/m³, 주반응조 및 후처리 0.0436 mg/m³, 여과 및 건조 0.0402 mg/m³, 분쇄 및 포장공정에서 0.0638 mg/m³ 이었다.

페인트제조 및 PVC 천막제조 업종의 공기 중 납의 기하평균 농도는 원료투입 및 배합에서 0.0013 mg/m³, 분산 및 마감 0.0010 mg/m³이었고, 정량 및 포장에서는 한 개의 시료에서 0.0023 mg/m³으로 나타났다.

공정별 공기 중 납의 기하평균 농도는 분쇄 및 포장공정이

Table 5. Airborne lead chromate concentrations by process

Industry/Process	N	Leadchromate conc.(mg/m ³)			
		Pb		Cr	
		^b GM(^c GSD)	Range	GM(GSD)	Range
PI*/lead nitrate & dissolution	3	0.0129(3.28)	0.0039-0.0415	0.0043(2.52)	0.0017-0.0108
PI/mixture & after-measures	10	0.0436(7.86)	0.0008-0.2874	0.0024(3.05)	N.D.-0.0219
PI/filtration & drying	11	0.0402(6.40)	0.0010-0.2505	0.0041(3.86)	0.0003-0.0335
PI/grinding & packaging	9	0.0638(3.63)	0.0024-0.1520	0.0036(6.09)	0.0005-0.0303
Sub Total	33	0.0421(5.58)	0.0008-0.2874	0.0033(3.89)	N.D.-0.0335
PA**/pigment commitment & mixture	5	0.0013(5.31)	0.0001-0.0044	0.0004(3.18)	N.D.-0.0013
PA/dispersion & grinding	6	0.0010(3.01)	^d ND-0.0069	0.0003(2.38)	N.D.-0.0029
PA/weighting & packaging	1	-	0.0023	-	0.0001
Sub Total	12	0.0012(3.57)	N.D.-0.0069	0.0004(2.72)	N.D.-0.0029
Total	45	0.0163(9.53)	N.D.-0.2874	0.0019(4.88)	N.D.-0.0335

^aN : Number of samples, ^bGM : geometric mean, ^cGSD : geometric standard deviation

^dND : not detected

PI* : pigment industry

PA** : paint & PVC coloring

Table 6. Comparison of lead chromate concentration in pigment by automatic and manual process

Company	Process	Element	Lead cromate Con.(mg/m ³)			p value
			^a N	^b GM(^c GSD)	Range	
UH/FC	manual line	Pb	27	0.0789(2.96)	0.0039-0.2874	p<0.01
		Cr		0.0048(3.21)		
SJ	automatic line	Pb	6	0.0025(2.85)	0.0008-0.0134	
		Cr		0.0005(3.72)		

^aN : Number of samples, ^bGM : geometric mean, ^cGSD : geometric standard deviation

^dND : not detected

0.0638 mg/m³으로 가장 높았으며, 주반응조 및 후처리, 여과 및 건조, 질산납 제조 및 용해, 정량 및 포장, 원료투입 및 배합, 분산 및 마감 공정의 순이었다(p<0.05).

3.2 공정별 공기 중 크롬산염(as Cr) 농도 비교

무기안료제조 업종의 공정별 공기 중 크롬 기하평균 농도는 질산납제조 및 중크롬산소다 용해작업에서 0.0043 mg/m³, 주반응조 및 후처리작업 0.0024 mg/m³, 여과 및 건조작업 0.0041 mg/m³, 분쇄 및 포장작업에서 0.036 mg/m³ 이었다.

페인트제조 및 PVC 천막제조 업종의 공정별 공기 중 크롬 기하평균농도는 원료투입 및 배합작업에서 0.0004 mg/m³, 분산 및 마감작업 0.0003 mg/m³이었고, 정량 및 포장작업에서는 한 개의 시료에서 0.0001 mg/m³으로 나타났다.

무기안료 제조 사업장 세 곳을 자동라인과 수동라인으로 분류하여 공기 중 크롬산염 농도를 비교 평가하였다(Table 6). 공기 중 납 농도는 수동(0.0789 mg/m³)라인이 자동(0.0025 mg/m³)라인 보다 약 30배 정도 높았으며, 크롬 농도는 수동(0.0048 mg/m³)라인이 자동(0.0005 mg/m³)라인 보다 약 10배 정

도 높았다(p<0.01).

4. 혈중 납 농도 분포 비교

크롬산염 취급근로자의 혈중 납 농도는 무기안료 제조업 중에서 15.12 µg/dl로 가장 높았으며, 페인트 제조에서 4.74 µg/dl, 천막제조에서 2.50 µg/dl의 순이었다(p<0.05).

업종에 따라 노출 수준이 다르기 때문에 생물학적 노출수준도 차이를 보이고 있다. 특히, 무기안료 제조사업장(UK)의 근로자 중에는 생물학적 노출기준(40 µg/dl)을 초과하는 근로자도 있었다(Table 7, Fig. 1).

IV. 고찰

크롬산염에 포함되어 있는 납과 크롬은 근로자들에게 노출시 유해성을 나타내는 물질들이다. 따라서 크롬산염을 업

Table 7. Workers' exposure lead in blood by industry

Industry	lead in blood(µg/dl)			
	^a N	^b GM(^c GSD)	Range	p value
Pigment	19	15.12(1.84)	5.50-55.76	p<0.05
Paint	6	4.74(1.40)	3.28-6.89	
PVC coloring	6	2.50(1.23)	1.87-3.29	

^aN : Number of samples, ^bGM: geometric mean, ^cGSD: geometric standard deviation
^dND : not detected

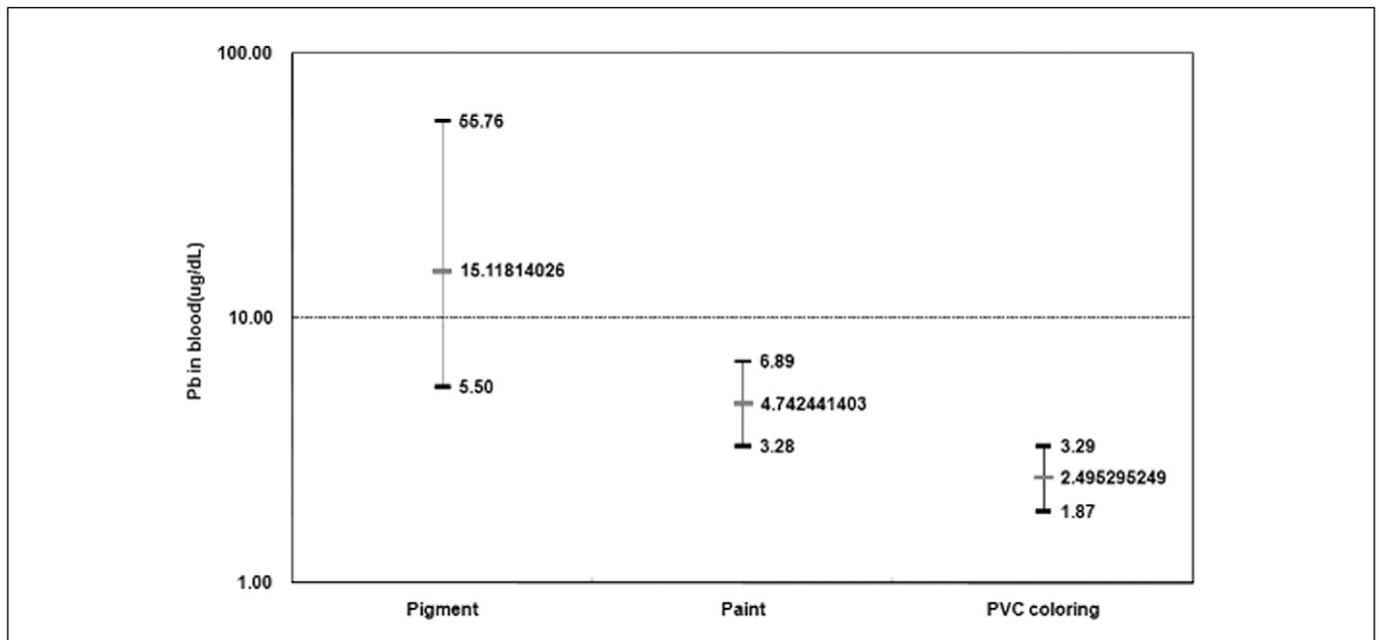


Fig. 1. Workers' exposure lead in blood by industry

종 및 공정별로 공기 중 노출수준을 평가하여 이로 인한 직업병 발생을 최소화 하고자 이번 연구를 수행하였다. 현재의 노동부 노출기준(as Cr 0.05mg/m³)을 적용하면 평가한 근로자 모두 노출기준 미만의 수준이었다. 개정된 노동부 노출기준을 적용하여 크롬산염 제조 및 취급 근로자의 노출기준 초과율을 보면 납에서 50%, 크롬에서 15%로 나타났다. 노출기준을 초과하는 근로자는 모두 크롬산염을 원료로 무기안료를 제조(pigment)하는 사업장의 근로자였다. 특히, 크롬산염 노출근로자의 납 농도는 무기안료 제조업종이 페인트 제조 및 PVC 천막을 제조하는 업종보다 높게 나타났다.

이는 크게 두 가지 원인으로 생각할 수 있는데, 첫째는 원료(크롬산염) 사용량의 차이를 들 수 있다. 원료의 사용량을 보면 무기안료제조 사업장 세 곳은 평균적으로 1년 동안 약 3,000 톤 정도의 크롬산염을 취급하고 있으며, 페인트 및 PVC 천막 제조사업장에서는 완제품의 특유한 색깔을 내기 위해 크롬산염을 비교적 소량 사용(페인트 50 톤/년, PVC 0.1 톤/년)하고 있으며, 크롬산염이 포함된 무기안료를 원료에 투입하는 과정에서만 노출되므로 납에 대한 노출 수준이 낮다고 판단된다.

두 번째는 업종에 따른 작업공정의 차이로 인해 농도 수준이 다르다고 판단된다. 먼저 무기안료제조업종의 경우에는 크롬산염 안료를 만들기 위해서 원료자체에 납과 크롬을 녹여서 투입하는 공정(원료투입 및 질산납제조공정)과 납과 크롬산을 혼합하는 공정이 있으며, 이때 많은 양의 크롬산염이 발생하여 작업장내로 비산되며 이로 인해 높은 농도의 납에 근로자들이 노출되는 것으로 판단되며, 페인트 제조 및 천막 제조 업종에서는 완제품의 특유한 색깔을 내기 위해 크롬산염을 사용하므로 원료에 투입하는 공정(배합, 분산공정)에서만 노출되므로 납에 대한 노출 수준이 낮을 수밖에 없다고 판단된다.

또한 공기 중 크롬산염 농도에 영향을 미치는 중요한 요인으로 공정설비의 자동화 여부를 들 수 있다. 무기안료를 제조하는 사업장은 3곳인데 이 중 두 곳(UH 업체, FC 업체)은 작업공정이 수동으로 이뤄지며, 나머지 한 곳(SJ 업체)은 대부분 공정을 자동라인(포장 제외)으로 수행하고 있었다. 수동라인으로 작업을 하고 있는 UH 업체와 FC 업체 근로자들의 공기 중 납 농도는 측정대상 근로자 10명 모두에서 노출기준 0.05 mg/m³를 초과하였으며, 크롬에서는 10명 중 3명(30%)이 노출기준을 초과하였다. 또한 무기안료를 수동으로 제조하는 사업장에서 27개의 공기 중 납 농도를 측정된 결과 기하평균 농도가 0.08 mg/m³로 노출기준을 상회하는 높은 농도였다. 정갑열 등(1993)이 무기안료 제조 사업장 한 곳에서 공기 중 납 농도를 평가한 결과 산술평균농도가 0.21 mg/m³로 전체 시료 3개가 노출기준을 초과한다고 하였고, 김형아 등(1996)

도 무기안료 제조 사업장 한 곳에서 공기 중 납 농도를 측정된 결과 전체 시료 3개가 노출기준 0.05 mg/m³를 초과(0.09~0.15 mg/m³)하였다. 이는 당시의 작업공정이 수동공정으로 이뤄졌음을 짐작할 수 있다. 반면에 무기안료를 제조하지만 SJ 업체의 경우에는 분쇄 및 포장공정을 제외한 전 공정이 자동화되어 있으며 청소상태가 양호하여 근로자들의 노출수준도 비교적 낮은 것으로 나타났다. 또한 크롬 농도는 1990년대 중반 한상환 등(1995)이 중크롬산 등을 사용하여 무기안료(크롬산염 등)를 제조하는 사업장에서 공기 중 크롬 농도를 측정된 결과 9개의 시료 중 4개의 시료(44%)가 당시의 노동부 노출기준 0.05 mg/m³를 초과하며, 특히 시료 중에는 노출기준을 10 배(0.515 mg/m³) 이상 초과하는 경우도 있었고 보고하였다. 현재의 무기안료 사업장의 평균 중크롬산의 사용량(100 톤/년 이상)이 1995년 조사대상 무기안료 사업장 사용량(5 톤/년)에 비해 20배 이상 증가하였지만 당시에 비해 공기 중 크롬 농도는 오히려 낮아졌다. 이는 작업환경관리(환기, 청소 등)가 1990년대 중반보다 나아졌기 때문으로 추측된다. 그러나 현재에도 무기안료 제조 업종에서 노출기준을 초과하는 공정이 있으며, 공기 중 크롬산염의 농도를 노출기준 이하로 관리하기 위해서는 수동공정은 한계점이 있으며, 공정설비를 자동공정으로 바꾸고 적절히 유지 관리해야만 노출수준을 낮출 수 있을 것이라 판단된다. 현재의 우리나라 노동부 노출기준(노동부, 1998)은 크롬산염을 크롬으로만 평가하게 되어 있어 무기안료 제조공정에서의 납 농도가 높음에도 불구하고 잘 인식하지 못한 경우가 많았을 것으로 판단된다. 그러나 최근 노동부에서 노출기준을 개정(노동부, 2008)하여 기존의 크롬 농도 뿐만 아니라 납 농도로도 평가하도록 하였다(2009년 1월 1일 시행). 본 연구결과에서 보듯이 사용량, 작업방법 및 공정설비(자동, 수동) 등에 따라 근로자들이 노출되는 크롬산염의 농도가 다르며, 이를 적절히 관리하기 위해서는 크롬산염에 대한 납 농도 평가도 공정설비 등에 따라 좀 더 엄격히 이뤄져야 할 것이다. 또한 본 연구에서 크롬산염의 노출평가를 납으로 평가할 때와 크롬으로 평가할 때 노출기준 초과율에서 큰 차이를 보이는 이유로는 원료에 포함되어 있는 납과 크롬의 함량차이가 중요한 원인으로 생각된다. 무기안료 제조 공장의 원료를 정성 분석한 결과를 보면 납 함량은 11.46~17.33%, 크롬 함량은 0.03~0.14%, 페인트 제조 공장의 경우 납 함량은 5.20~23.11%, 크롬 함량은 0.01~0.07%로 납의 함량이 크롬함량보다 높았다(최호춘 등, 2006). 이러한 원료에서의 함량차이가 결국 크롬산염의 공기 중 농도에도 영향을 미쳤을 것이라고 판단된다.

추가적으로 근로자들이 노출되는 크롬산염의 농도 수준이 높기 때문에 생물학적 지표를 통한 관찰도 필요하다. 그

러나 불용성 크롬의 경우 요증 크롬과의 상관성이 크지 않으므로 상관성이 인정된 혈중 납을 생물학적 지수로 설정하여 관찰하는 것이 필요하다고 판단된다.

본 연구에서 크롬산염에 노출된 근로자의 혈중 납 농도는 공기 중 납 농도와 마찬가지로 무기안료제조 업종 근로자에서 더 높게 나타났다. 무기안료 제조업종 근로자 중에는 생물학적 노출기준인 $40 \mu\text{g/dl}$ 를 초과하는 근로자($55 \mu\text{g/dl}$)도 포함되어 있었다. 앞서 언급했듯이 각 사업장별 작업공정과 사용량의 차이에 의해 노출 수준이 다르기 때문에 생물학적 노출수준도 차이를 보이는 것이며, 적절한 보호구 지급 및 착용여부도 혈중 납 농도에 영향을 미쳤을 것이다. 다만 공기 중 시료를 채취한 근로자와 혈중 납 측정대상자가 동일하지 않은 제한점이 있지만 무기안료를 제조 또는 취급하는 근로자를 대상으로 전체 공정별로 전반적인 혈중 납 농도를 보는데 의의가 있다고 생각되며, 각 작업공정별로 공기 중 개인시료와 혈중 납과의 인과관계 규명에 대한 추가적인 연구가 있어야 할 것으로 판단된다. 특히 생물학적 노출기준을 초과하는 근로자의 주된 업무가 무기안료 제조 시 납을 주로 사용하는 질산납 제조 공정에서 근무하는 근로자들이라는 점이 주목할 만하다.

질산납 제조공정을 좀 더 세분화하면 두 단계로 나눌 수 있는데 납괴를 질산에 녹이는 작업과 납괴를 녹인 후 중크롬산과 혼합하는 작업으로 분류할 수 있다. 납괴에 질산을 넣는 작업에서는 납이 발생될 것으로 생각되나, 질산으로 녹인 납괴에 중크롬산을 혼합하는 작업에서는 크롬산염이 발생할 것으로 판단된다. 근로자 노출평가를 좀 더 엄격하게 적용한다면 이 두 작업을 분리하여 납과 크롬산염에 대해 각각 평가가 이뤄져야 하지만 다음과 같은 제약점이 있다. 두 작업이 공정상 인접해 있고 일련의 작업(공정)이 동시에 이뤄지는 경우가 많다. 따라서 질산납제조 공정의 공기 중에는 납과 크롬산염이 같이 존재할 것으로 예상되지만 납과 크롬산염을 구별해서 분석할 수 없다는 기술적인 한계점이 있다. 또한 질산납제조 공정의 근로자는 두 작업을 동시에 수행하는 경우가 많으므로 근로자 건강보호를 위해 노출기준이 좀 더 엄격한 크롬산염으로 노출기준을 적용하는 것이 타당하다고 생각된다.

무기안료제조 업종의 분쇄, 건조공정에서 공기 중 납 농도는 더 높게 나왔지만 혈중 납 농도는 오히려 질산납제조 공정에서 가장 높게 나타났다. 질산납 제조공정에서 순간적으로 높은 농도의 크롬산염이 발생할 수 있으나 이를 8시간 시간가중평균치로 환산하여 공기 중 납 농도로 평가하였으므로 다른 공정에 비해 낮은 수준의 농도가 나타난 것으로 생각된다. 또한 질산납제조 공정에서 단시간 고농도의 크롬산염이 발생하여 방진마스크의 누설 및 침투 등이 발생하였을

가능성도 배제할 수 없을 것이다.

V. 결 론

크롬산염을 원료로 하여 무기안료를 제조 또는 가공(Paint, PVC coloring)하는 업체의 근로자 및 그 곳에서의 공기 중 농도를 평가한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 크롬산염을 취급하는 근로자 20명을 대상으로 크롬산염의 노출평가를 실시한 결과 개정된 노동부 노출기준 및 ACGIH TLV(as Pb 0.05 mg/m^3 ; as Cr 0.012 mg/m^3)를 초과하는 근로자는 납은 10명(50%), 크롬은 3명(15%)이었다.

2. 업종별 공기 중 농도 비교

2.1 납으로 평가한 농도는 무기안료제조(0.0421 mg/m^3), 페인트 제조(0.0020 mg/m^3), PVC 천막제조(0.0007 mg/m^3)의 순이었다($p < 0.05$).

2.2 크롬으로 평가한 농도는 무기안료제조(0.0033 mg/m^3), 페인트 제조(0.0004 mg/m^3), PVC 천막제조(0.0003 mg/m^3)의 순이었으나 통계적으로 유의하진 않았다.

3. 공정별 공기 중 크롬산염 농도 비교

3.1 납 농도는 분쇄 및 포장(0.0638 mg/m^3), 주반응조 및 후처리(0.0436 mg/m^3), 여과 및 건조(0.0402 mg/m^3), 질산납 제조 및 용해(0.0129 mg/m^3), 원료투입 및 배합(0.0013 mg/m^3), 분산 및 마감(0.0010 mg/m^3)공정의 순이었다($p < 0.05$). 정량 및 포장은 한 개의 시료에서 0.0023 mg/m^3 으로 나타났다.

3.2 크롬 농도는 질산납제조 및 중크롬산소다 용해작업(0.0043 mg/m^3), 여과 및 건조(0.0041 mg/m^3), 분쇄 및 포장(0.036 mg/m^3), 주반응조 및 후처리(0.0024 mg/m^3), 원료투입 및 배합(0.0004 mg/m^3), 분산 및 마감(0.0003 mg/m^3)공정의 순이었다. 정량 및 포장은 한 개의 시료에서 0.0001 mg/m^3 으로 나타났다.

3.3 무기안료 제조 공정을 자동라인과 수동라인으로 분류하여 공기 중 크롬산염의 농도를 평가한 결과 수동라인이 자동라인 보다 납에서 약 30배, 크롬에서는 약 10배 높았다($p < 0.01$).

4. 크롬산염 취급근로자의 혈중 납 농도는 무기안료 제조 업종에서 $15.12 \mu\text{g/dl}$ 로 가장 높았으며, 페인트 제조에서 $4.74 \mu\text{g/dl}$, 천막제조에서 $2.50 \mu\text{g/dl}$ 의 순이었다($p < 0.05$). 생물학적 노출기준($40 \mu\text{g/dl}$)을 초과하는 근로자도 있었다.

이상의 결과를 보면 공기 중 크롬산염 농도는 업종, 공정별로 다소 차이가 있으며, 특히 공기 중 크롬산염의 농도를 노출기준 이하로 관리하기 위해서는 공정설비를 수동에서 자동공정으로 바꾸고, 작업장 환경관리를 지속적으로 해야 한다고 판단된다.

REFERENCES

- 김형아, 이경주, 김용우, 김현욱. 우리나라에서 제조/사용되는 일부 무기안료 중 ICP-AES를 이용한 주요 중금속 농도와 MSDS 비치율 및 일치율 비교. 한국산업위생학회지, 1996;8(2):196-208
- 노동부. 화학물질 및 물리적 인자의 노출기준, 고시 제97-65호; 1998.
- 노동부. 화학물질 및 물리적 인자의 노출기준, 고시 제2008-26호; 2008.
- 박찬규, 정대윤, 장상목, 이상록. 크롬산납 무기안료 입자 제어 및 안정성에 관한 연구. 한국화학공학회지, 2008;19(3):264-269
- 이권섭, 권현우, 이용목. 분체도료의 MSDS 신뢰성 조사연구 보고서. 한국산업안전공단 산업안전보건연구원; 2003.(19-22쪽.)
- 정갑열, 김원술, 이행렬, 김동일, 홍영섭 등. 무증상 연중독자에 대한 착화제 치험 예. 대한산업의학회지, 1993;5(2):223-232
- 이기만, 안료입문. 한국플라스틱기술정보. 1995
- 일본안과기술협회, 안료편람, 성문당신광사, 1968
- 파란백과 사전. 크롬산연. [Cited 2008 September 1] Available from: URL:http://dic.paran.com/wing_frame.html
- 한국무역협회, 무역통계, 2005
- 한상환, 조수현, 김현, 하미나, 주영수 등. 크롬 폭로가 매염색 분체교환 빈도 및 8-hydroxydeoxyguanosine 농도에 미치는 영향. 한국예방의학회지, 1995;28(2):511-525
- 최호춘, 안규동, 김화성, 김진호, 김화성 등. 화학물질 노출기준 제 · 개정 연구보고서(크롬산납). 한국산업안전공단; 2006.(147쪽.)
- 씨스켄닷컴. 케미칼리포트 1996. 제61호. [Cited 2008 September 1] Available from: URL:<http://www.cischem.com>
- American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH). Documentation of Threshold Limit Values and Biological Exposure Indices, Cincinnati, OH ;2007
- ACGIH, Documentation of the TLVs[®] and BEIs[®] with other Worldwide Occupational Exposure Values. CD-ROM 2005, ACGIH, Cincinnati, OH, 2005.
- HUD. Comprehensive and workable plan for the abatement of lead-based paint in privately owned housing, Report to Congress. Washington, DC: U.S. Department of Housing and Urban Development(HUD), Office of Policy Development and Research, Publication HUD-PDR-1295.; 1990.
- National Institute for Occupational Safety and Health(NIOSH). NIOSH Manual of Analytical Method, 4th ed. 2004
- Report on Carcinogens, Tenth Edition. Carcinogen Profiles 2002. U.S. Department of Health and Human Services. National Toxicology Program, Research Triangle Park, NC, 2002.
- Robert R. Schiek. Pigment Handbook. Coating & Specialty Products Department; 1976. p.357
- U.S. Centers for Disease Control: Blood Lead Levels-United States, 1988-1991. MMWR 43(30):545-548
- Volz HG. Industrial coloring Testing. verlagsgesellschaft mbh, weinheim; 1995. p.1-13