

6가 크롬화합물

대한산업보건협회 산업보건환경연구원 / 최아름, 임성국, 이귀영

서론

고용노동부는 근로자에게 중대한 건강장해를 유발하여 사회적 물의를 일으킨 석면, 벤젠 등을 포함한 일부 유해인자들에 대하여 작업장 내 노출농도를 허용기준 이하로 유지하도록 '허용기준'제도를 도입하여 관리하고 있다. 산업안전보건법 제 81조의 4에 규정된 허용기준대상물질은 총 13종으로서, 납 및 그 무기화합물, 니켈(불용성 무기화합물), 디메틸포름아미드, 벤젠, 2-브로모프로판, 석면, 6가 크롬화합물(불용성, 수용성), 이황화탄소, 카드뮴 및 그 화합물, 톨루엔-2,4-디이소시아네이트, 트리클로로에틸렌, 포름알데히드, 노말hex산이 대상물질로 선정되어 있다.

크롬은 주기율표의 VIB(6족 원소)에 속하는 원자번호가 24인 금속물질로서, 회색의 단단하면서 광택을 가지고 있으며, 2, 3, 또는 6의 수가를 가진다(ACGIH, 2011). 2가 크롬은 매우 불안정한 반면, 3가 크롬은 매우 안정된 상태로 존재하며, 6가 크롬은 비용해성으로 대부분 산소와 결합하는 강력한 산화제로 사용되는 발암성 물질이다(박정덕 등, 2005). 일반적으로 환경 중에 존재하는 형태는 주로 3가 크롬과 6가 크롬이며, 6가 크롬은 다시 수용성과 불용성으로 구분할 수 있다(정규철, 1995). 허용기준대상물질 13종 중 하나인 6가 크롬화합물(Cas No. 7440-47-3, MW=51.996, BP=2,672°C)은 정사면체 구조로서 oxide 또는 oxyanions로 존재하여, 세포막의 음이온 채널을 통해 세포안으로 통과하므로 3가 크롬보다 흡수가 더 잘되며, 생화학적 변화를 거쳐 발암성을 야기하게 된다(김치년 등, 2009; 윤충식 등, 1999).

크롬화합물(대부분 3가 또는 6가 형태로 화학산업에서 생산됨)은 크롬도금, 염료 및 안료 제조(페인트), 가죽의 태닝제(tanning agent), 목재 보존제, 촉매 등에 사용된다. 소량은 굴착 이수, 녹 및 부식방지제, 식물,

복사기의 토너 등에 사용되며, 이외에도 전기저항발열재, 열전대선재, 특수용접봉의 피복재, 곰팡이 제거제, 사진, 요업, 유리공업 등에서 사용된다. 6가 크롬화합물의 경우, 강철의 합금과 다양한 화합물을 생산하는데 주로 쓰이며, 안료공장, 염색, 전기도금 및 가죽제조사업장 중 유약원료나 내화제, 시멘트 제조, 배합공정에서 취급된다(노영만 등, 2006; 산업안전보건연구원, 2013).

크롬에 의한 인체영향에는 다양한 사항들이 보고되고 있으며, 특히 6가 크롬화합물은 체내에서 비점막의 궤양, 비중격천공, 비염, 비출혈, 고막천공, 폐수종, 천식, 신장해, 심와부 동통, 치아산식증과 치아변색, 1차적 자극성 피부염, 감작성 피부염 및 피부궤양을 일으킨다(정규철, 1995).

6가 크롬화합물(불용성)의 노출기준은 우리나라 고용노동부와 ACGIH 모두 0.01 mg/m³으로 규정되어 있고, 6가 크롬화합물(수용성)의 노출기준은 우리나라 고용노동부와 ACGIH 모두 0.05 mg/m³으로 규정되어 있다. 발암성의 구분은 우리나라 고용노동부 1, IARC Group 1, ACGIH A1로 구분되어있다.

본 연구에서는 허용기준 대상물질 13종 중 6가 크롬화합물의 노출빈도(업종별, 공정별)와 노출기준을 초과하는 업종·공정을 분석하고, 국내 관련문헌을 고찰하여 노출현황을 파악함으로써 근로자의 작업환경개선을 위한 기초자료로 활용하고자 한다.

연구 방법

1. 조사 대상 및 항목

본 연구는 2004~2011년까지 대한산업보건협회 작업환경측정 자료를 대상으로 하였으며, 6가 크롬화합물이 측정된 업종 및 공정에 대해 조사를 실시하였다.

2. 업종 및 공정 분류

업종의 분류는 한국표준산업분류를 기준으로 중분류로 구분하였으며, 61개의 업종으로 분류하여 평가를 실시하였다. 공정의 분류는 안전보건공단에서 제공하는 표준공정분류표를 기본으로 하였으며, 공정은 35개종으로 나누어 평가하였다.

3. 통계분석

통계분석은 Microsoft Excel 2010, IBM SPSS 21.0을 이용하여 빈도분석 및 교차분석을 실시하였다.

연구 결과 및 고찰

1. 업종별 노출 빈도 현황

<표 1>과 <표 2>에서는 6가 크롬화합물(불용성)과 6가 크롬화합물(수용성)의 측정빈도를 많이 차지하는 주요업종별 분포를 10순위로 나타내었다. 노출빈도가 가장 높은 업종은 불용성과 수용성 모두 금속가공제품 제조업(기계 및 가구 제외)이었으며, 두 화합물 모두 화학물질 및 화학제품 제조업(의약품 제외)에서의 노출이 많았다. 다음으로 6가 크롬화합물(불용성)은 기타기계 및 장비 제조업< 고무제품 및 플라스틱제품 제조업> 자동차 및 트레일러 제조업 등의 순으로 나타났으며, 6가 크롬화합물(수용성)은 전기장비 제조업< 1차 금속 제조업> 기타 제품제조업 등의 순으로 조사되었다. 불용성과 수용성 모두 대부분 비슷한 업종에서 노출되었으나, 식료품 제조업의 경우 불용성 화합물만 나타났으며, 섬유제품 제조업(의복 제외)에서는 수용성 화합물만 노출되는 것으로 나타났다.

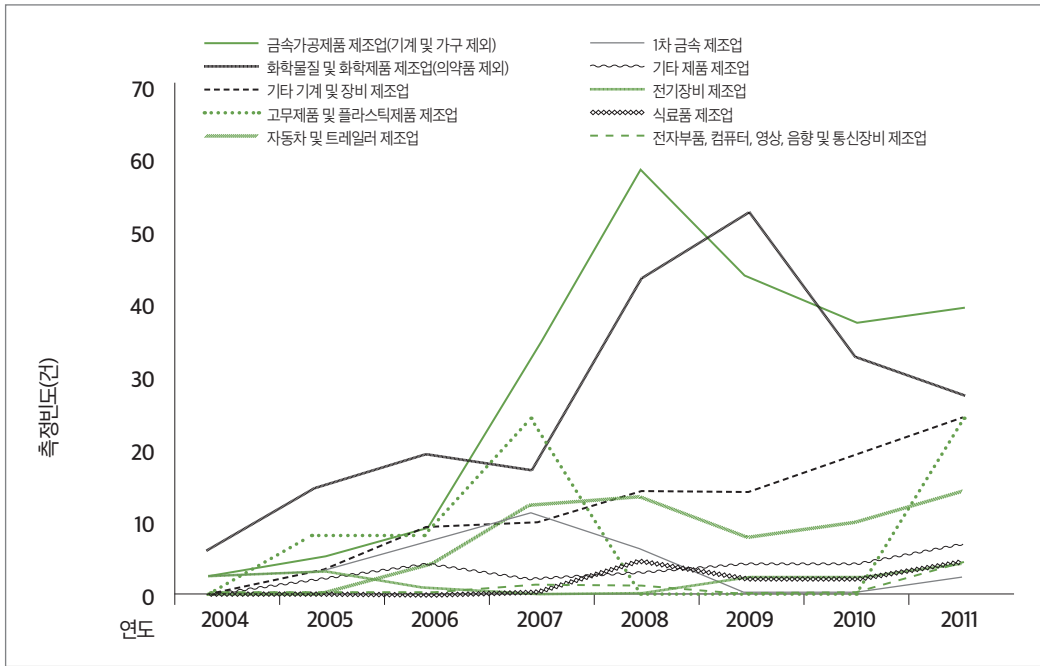
<표 1> 6가 크롬화합물(불용성)의 노출빈도가 높은 업종

순위	업종명
1	금속가공제품 제조업(기계 및 가구 제외)
2	화학물질 및 화학제품 제조업(의약품 제외)
3	기타 기계 및 장비 제조업
4	고무제품 및 플라스틱제품 제조업
5	자동차 및 트레일러 제조업
6	1차 금속 제조업
7	기타 제품 제조업
8	전기장비 제조업
9	식료품 제조업
10	전자부품, 컴퓨터, 영상, 음향 및 통신장비 제조업

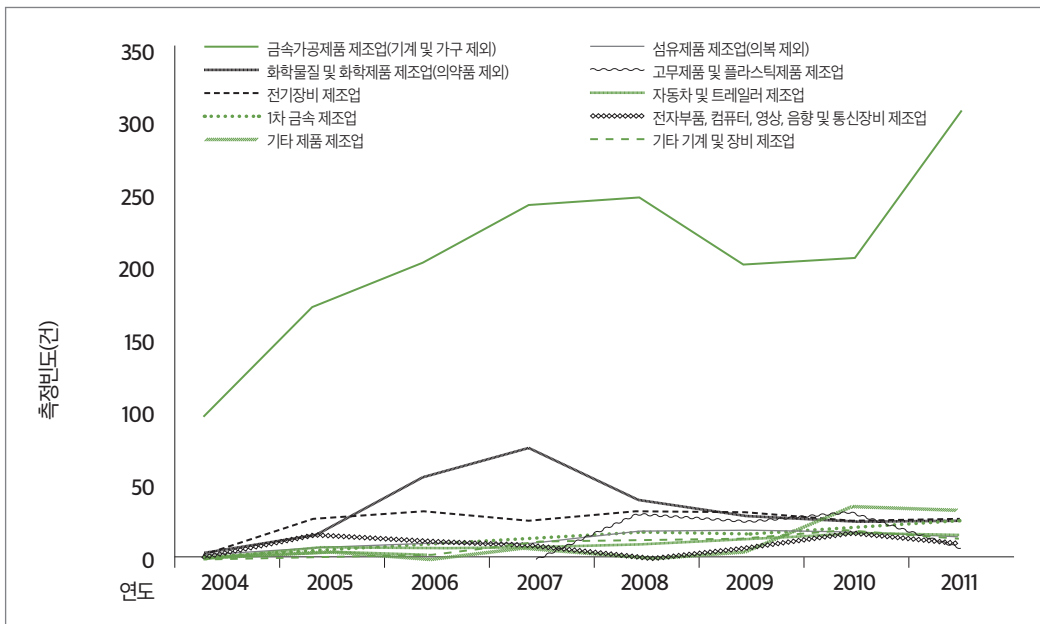
<표 2> 6가 크롬화합물(수용성)의 노출빈도가 높은 업종

순위	업종명
1	금속가공제품 제조업(기계 및 가구 제외)
2	화학물질 및 화학제품 제조업(의약품 제외)
3	전기장비 제조업
4	1차 금속 제조업
5	기타 제품 제조업
6	섬유제품 제조업(의복 제외)
7	고무제품 및 플라스틱제품 제조업
8	자동차 및 트레일러 제조업
9	전자부품, 컴퓨터, 영상, 음향 및 통신장비 제조업
10	기타 기계 및 장비 제조업

6가 크롬화합물(불용성)을 취급하는 주요업종(10종)의 연도별 빈도를 조사한 결과, 대부분의 업종이 2007~2008년까지 증가하다가 그 이후로 감소하였으며, 2009~2010년 이후로 다시 증가하는 경향을



<그림 1> 6가 크롬화합물(불용성)의 연도별·공정별 노출빈도



<그림 2> 6가 크롬화합물(수용성)의 연도별·공정별 노출빈도

보였다. 그러나 화학물질 및 화학제품 제조업의 경우, 유일하게 2010년 이후로 감소하는 추세이다. 노출빈도가 가장 높은 금속가공제품 제조업의 경우, 2006~2008년까지 급격하게 증가하였다가 그 이후 다시 큰 폭으로 감소하였으나, 다른 업종에 비해 가장 많은 빈도를 차지하고 있었다(그림 1).

6가 크롬화합물(수용성)의 업종별·연도별 노출빈도를 살펴보면, 대부분의 업종이 50건 미만이었으며, 연도에 따른 큰 변화는 없었다. 다른 업종에 비해 금속가공제품 제조업의 노출이 월등하게 많은 것으로 나타났으며, 다른 업종과는 달리 2011년도에 큰 폭으로 증가하는 경향을 보였다(그림 2).

2. 공정별 노출 빈도 현황

6가 크롬화합물(불용성)의 공정별 분포를 조사한 결과, 노출빈도가 가장 높은 공정(중분류)은 도장도포 공정이었으며, 다음으로 혼합공정) 용접) 성형) 도금 등의 순으로 나타났다. 반면, 6가 크롬화합물(수용성)은 도금공정에서 가장 노출이 많이 되었고, 다음으로 세척 제거) 혼합) 도장도포 등의 순으로 노출이 이루어졌다(표 3).

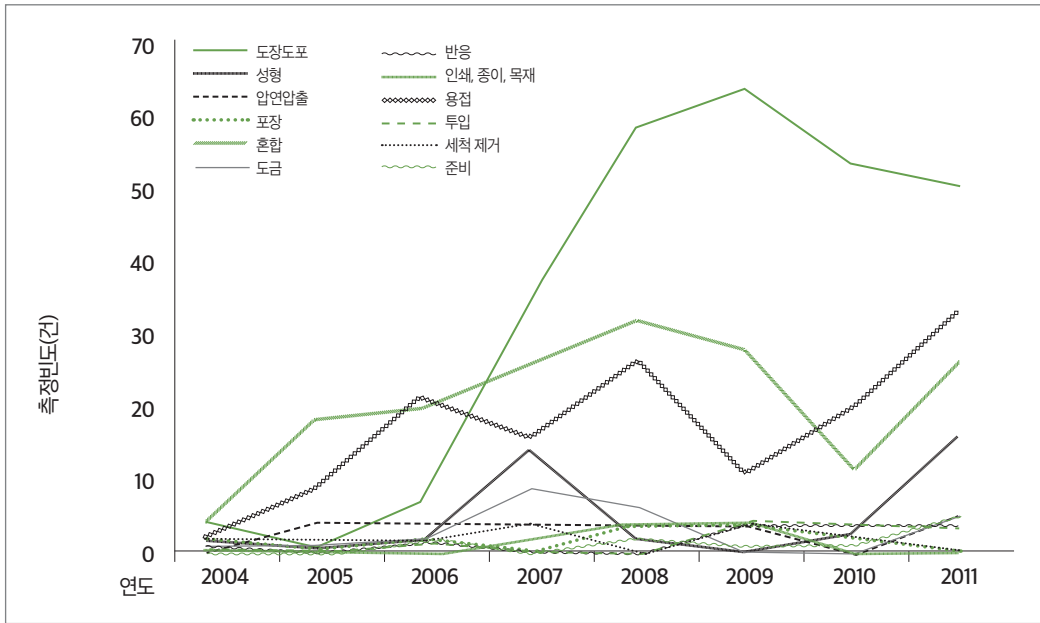
<표 3> 6가 크롬화합물(불용성, 수용성)의 노출빈도가 높은 공정

순위	6가 크롬화합물(불용성)	6가 크롬화합물(수용성)
1	도장도포	도금
2	혼합	세척 제거
3	용접	혼합
4	성형	도장도포
5	도금	섬유공업
6	투입	성형
7	압연압출	기타
8	반응	준비
9	세척 제거/포장/인쇄, 종이, 목재	검사
10	준비	정제

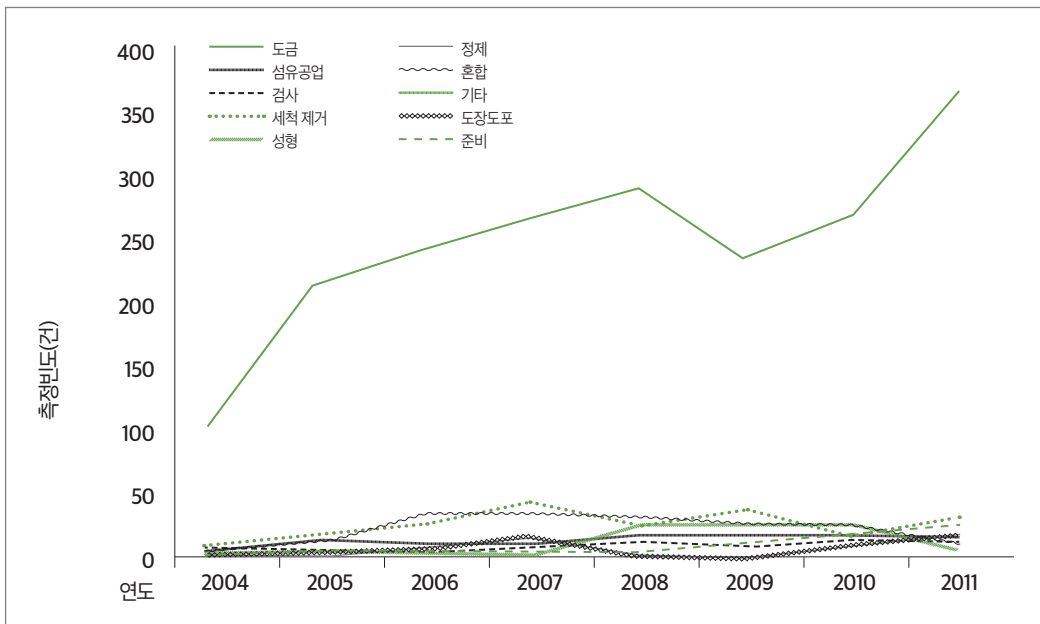
<그림 3>은 6가 크롬화합물(불용성)을 취급하는 주요공정(12종)의 연도별 빈도를 나타낸 결과로서, 대부분의 공정에서 측정빈도는 40건 미만이였다. 그러나 도장도포 공정의 경우, 2006~2009년까지 매우 큰 폭으로 증가하였으며, 그 이후 점점 감소하는 추세를 보였으나, 여전히 가장 많은 노출빈도를 나타내었다. 특히, 2009년 이후 대부분의 업종이 조금씩 증가하는 경향을 보였으나, 도장도포와 투입공정은 감소하였다.

6가 크롬화합물(수용성)의 경우, 대부분의 공정이 큰 변동 없이 비슷한 수준을 나타내었으나, 가장 많은

빈도를 차지한 도금공정은 다른 공정에 비해 4~14배 이상 높은 것으로 조사되었다. 또한, 도금공정의 노출빈도는 연도별로 꾸준히 증가하고 있는 추세이며 금속가공제품 제조업의 연도별 경향과 비슷한 수준이었다(그림 4).



<그림 3> 6가 크롬화합물(불용성)의 연도별·공정별 노출빈도



<그림 4> 6가 크롬화합물(수용성)의 연도별·공정별 노출빈도

3. 노출기준 초과 업종 및 공정

6가 크롬화합물(불용성)의 노출기준을 초과하는 업종 및 공정을 조사한 결과, 금속가공제품 제조업(기계 및 가구 제외)의 도장도포와 화학물질 및 화학제품제조업 중 혼합공정에서 가장 많이 초과되었으며, 1차 금속제조업 중 세척 제거와 금속가공제품 제조업 중 용접공정에서도 높은 농도를 나타내었다. 6가 크롬화합물(수용성) 또한 화학물질 및 화학제품 제조업(의약품 제외) 중 인쇄, 종이, 목재관련 공정에서 노출기준이 초과되었으며, 금속가공제품 제조업 중 도금공정에서도 노출기준을 초과하였다 <표 4><표 5>.

<표 4> 6가 크롬화합물(불용성)의 노출기준 초과 사업장 특징(업종, 공정)

순위	업종	공정
1	금속가공제품 제조업(기계 및 가구 제외)	도장도포
2	화학물질 및 화학제품제조업(의약품 제외)	혼합
3	1차 금속 제조업	세척 제거
4	금속가공제품 제조업(기계 및 가구 제외)	용접

<표 5> 6가 크롬화합물(수용성)의 노출기준 초과 사업장 특징(업종, 공정)

순위	업종	공정
1	화학물질 및 화학제품제조업(의약품 제외)	인쇄, 종이, 목재
2	금속가공제품 제조업(기계 및 가구 제외)	도금

4. 관련 문헌 고찰

<표 6>에서는 국내문헌에서 조사된 사업장 내 공기 중 6가 크롬화합물의 평균노출농도를 나타내었다. 6가 크롬화합물과 관련된 문헌에서는 불용성과 수용성을 구분한 연구는 없었다. 신용철 등(1998)의 연구에서 연강 용접의 경우 기하평균농도가 0.0018 mg/m³으로 6가 크롬화합물(수용성)의 노출기준인 0.05 mg/m³의 0.036배에 해당되는 수준이었다. 스테인레스강 용접의 경우 기하평균농도가 0.13 mg/m³으로 6가 크롬화합물(수용성) 노출기준의 2.6배에 해당되는 수준으로 나타났으며, 용접 대상에 따라 농도의 차이가 있는 것으로 나타났다.

박동욱 등(1993)의 연구에서 도금 공정에서의 평균농도는 1.7 mg/m³으로 노출기준의 34배로 매우 높은 농도 수준을 나타내었으며, 본 연구 결과와 비교하였을 때도 높은 농도 수준을 보였다. 이러한 차이를 보이는 것은 일부 영세 도금사업장을 대상으로 1990년대에 측정된 자료이기 때문인 것으로 사료된다.

<표 6> 6가 크롬화합물과 관련된 문헌과의 비교

업종/공정	N	농도(mg/m)				측정 연도	참고 문헌
		AM±SD (Range)	평균노출 지수*	GM(GSD) (Range)	평균노출 지수*		
인쇄, 종이, 목재	31	0.0076±0.0231 (0.0003~0.1096)	0.15			2004~2011	본 연구
용접	27	0.0035±0.0094 (0.0003~0.045)	0.07	0.0008	0.016	2004~2011	본 연구
연강용접	24			0.0018 (0.0004~0.005)	0.036		신용철 등, 1998
스테인레스강용접	5			0.13(3.8) (0.04~0.94)	2.6		
도금	1,962	0.0026±0.006 (0.0003~0.0525)	0.05			2004~2011	본 연구
도금	30	1.70±3.79 (ND-16.2)	34				박동욱 등, 1993

* : 평균노출지수 = 평균측정농도/노출기준

요약 및 결론

본 연구는 허용기준 대상물질 13종 중 납의 노출빈도(업종별, 공정별)와 노출기준을 초과하는 업종 및 공정을 파악하고 국내 관련문헌을 고찰하여 노출현황을 파악함으로써 근로자의 작업환경개선을 위한 기초자료를 제공하고자 하였다.

1. 6가 크롬화합물(불용성)의 노출빈도가 높은 업종은 금속가공제품 제조업(기계 및 가구 제외) 화학물질 및 화학제품 제조업(의약품 제외) 기타 기계 및 장비 제조업 등의 순이었으며, 수용성의 경우, 금속가공제품 제조업(기계 및 가구 제외) 화학물질 및 화학제품 제조업(의약품 제외) 전기장비 제조업 등의 순으로 나타났다.

2. 6가 크롬화합물을 취급하는 주요업종(10종)의 연도별 빈도분석 결과, 불용성 화합물의 경우, 금속가공제품 제조업과 화학물질 및 화학제품 제조업이 큰 폭으로 증가하였다가 감소하였고, 최근 대부분의 업종은 증가하는 경향을 보였으나, 화학물질 및 화학제품 제조업은 감소하였다. 수용성 화합물의 경우, 대부분의 업종이 연도에 따른 큰 변화는 없었으며, 다른 업종에 비해 금속가공제품 제조업의 노출이 월등하게 많은 것으로 나타났다.

3. 공정별 분포를 조사한 결과, 불용성 화합물의 경우, 도장도포 > 혼합 > 용접 등의 순으로 나타난 반면, 수용성 화합물은 도금 > 세척 제거 > 혼합 등의 순으로 조사되었다.
4. 불용성 화합물의 경우 도장도포 공정이 큰 폭으로 증가하였다가 조금씩 감소하는 추세이긴 하나, 여전히 다른 공정에 비해 높은 수준이었다. 수용성 화합물은 대부분의 공정에 큰 변화가 없었으며, 도금공정은 가장 많은 노출이 이루어진 공정으로, 다른 업종에 비해 매우 높은 빈도를 나타내었다.
5. 6가 크롬화합물(불용성 및 수용성)의 노출기준 초과 업종 및 공정은 금속가공제품 제조업 중 도장도포와 도금공정, 화학물질 및 화학제품 제조업 중 혼합공정 및 인쇄, 종이 목재관련 공정 등이었다.
6. 용접공정과 관련된 국내 문헌에서의 6가 크롬화합물 평균노출지수는 0.036~2.6, 도금공정은 34로, 본 연구보다 높은 수준인 것으로 나타났다.

이상의 연구결과로 6가 크롬화합물의 노출 빈도가 높고, 높은 농도에 노출되는 업종 및 공정을 중점적으로 관리함으로써 향후 작업환경개선 및 근로자 건강관리에 보다 효율적으로 활용될 수 있을 것이다. 또한, 다양한 업종 및 공정에서의 6가 크롬화합물의 노출현황에 대한 연구가 필요할 것으로 사료된다. 🍷

참고문헌

1. 고용노동부, 화학물질 및 물리적 인자의 노출기준, 고용노동부고시 제 2013-38호.
2. 김치년 등. 허용기준 제정물질의 작업환경측정 및 분석에 관한 비교: 6가 크롬, 포름알데히드, TDI. 산업안전보건연구원, 2009.
3. 노영만, 김치년 등. 작업환경 허용기준 도입을 위한 유해물질 선정 및 허용기준수준에 관한 연구. 산업안전보건연구원, 2006.
4. 박동욱, 박두용, 신용철, 오세민, 정규철. 일부 영세 도금사업장의 국소배기성과 공기중 총크롬, 6가 크롬 및 니켈농도와와의 관계분석. 한국산업위생학회지, 1993; 3(1): 68-77.
5. 박정덕 등. 화학물질 노출기준 개정연구: 크롬(6가). 노동부, 2005.
6. 산업안전보건연구원. 근로자 건강진단 실무지침 제 3권 유해인자별 건강장해(2013-연구원-1466). 2013.
7. 신용철, 이광용, 이나루, 오세민, 강성규, 문영한, 이기라. 모 조선업체 아크 용접 작업자의 공기중 6가 크롬 및 니켈 노출에 관한 연구. 한국산업위생학회지, 1998; 8(2): 209-223.
8. 윤충식, 백남원, 김정환, 박동욱, 최상준, 김신범, 채현병. 초음파 전처리에 의한 용접 흄 중 6가 크롬의 분석. 분석과학회지, 1999; 12(5): 447-459.
9. 정규철. 산업중독학. 신광출판사. 531-533, 1995.
10. American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH). Documentation of Chromium and Inorganic Compounds, 7th Edition. Cincinnati, OH; 2011