

도금업체 공정별 근로자의 총크롬 및 6가 크롬 노출 평가

이광용¹ · 김부욱² · 신용철^{3,*}

¹안전보건공단 산업안전보건연구원, ²근로복지공단 직업성폐질환연구소,
³인제대학교 보건안전공학과 · 보건과학정보연구소

Worker Exposure Assessment on Airborne Total Chromium and Hexavalent Chromium by Process in Electroplating Factories

Gwang Yong Yi¹ · Boowook Kim² · Yong Chul Shin^{3,*}

¹Occupational Safety & Health Research Institute, KOSHA,

²Occupational Lung Diseases Institute, KCOMWEL

³Department of Occupational Health and Safety Engineering &
Institute of Health Science and Information, Inje University

ABSTRACT

Objectives: The objective of this study was to determine characteristics of workers' exposures to airborne total and hexavalent chromium by job title in electroplating processes.

Methods: Total Cr was determined through a modified method based on NIOSH Method 7024. Airborne hexavalent Cr, Cr(VI), was sampled and extracted according to NIOSH Method 7600 and analyzed at 520 nm using an ion chromatograph/visible detector.

Results: The geometric mean(GM) of total Cr concentrations from all factories was 11.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (GSD=4.9). The GM of Cr(VI) concentrations from all factories was 2.84 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (GSD=5.2), and the concentrations among factories were significantly different ($p<0.05$). The Cr(VI) levels were lower than total Cr levels. Total Cr exposure levels were highest among buffing workers (21.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), but Cr(VI) levels were highest among plating workers(4.15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). The concentrations of Cr(VI) and total Cr from plating tasks was highly correlated($r=0.91$).

Conclusions: In the electroplating industry, plating workers were mainly exposed to Cr(VI), but others were not. Oxidation-reduction states of Cr and job titles should be considered in the exposure or risk assessments of chrome electroplating factories.

Key words: electroplating, exposure, hexavalent chromium, risk assessment

I. 서 론

도금 업종에서 주로 사용되는 크롬은 무수크롬산(chromic acid, chromium trioxide, chromium(VI) oxide)으로 근로자에게 노출되는 크롬의 형태는 수용성의

6가크롬(hexavalent chromium, Cr(VI))이다(NIOSH, 1976; NIOSH, 1984; WHO, 1988).

금속크롬, 2가 및 3가크롬은 비교적 독성이 약하지만 6가크롬은 발암물질로 밝혀졌다(NIOSH, 1984; WHO, 1988; IARC, 1990). International Agency for Research

*Corresponding author: Yong Chul Shin, Tel: 055-320-3676, E-mail: ycshin@inje.ac.kr
Department of Occupational Health & Safety Eng., Inje University, Inje-ro 197, Gimhae
Received: June 3, 2014, Revised: March 12, 2015, Accepted: March 20, 2015

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License(<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

on Cancer(IARC)에서는 6가크롬 화합물(hexavalent chromium compounds)을 “인체 발암성이 있는 (carcinogenic to human, group 1)”물질로 분류하고 있다. American Conference of Governmental Industrial Hygienist(ACGIH)에서는 6가크롬 화합물을 확인된 인체발암물질(confirmed human carcinogen, A1)”으로 규정하고 있다. 미국 Environmental Protection Agency (EPA)에서는 6가크롬 화합물을 흡입경로에 의한 발암 물질(carcinogen group A)로 분류하고 있다(EPA, 1984). 우리나라 고용노동부에서는 6가크롬을 “사람에게 충분한 발암성 증거가 있는 물질(1A)”로 구분하고 있다(MOEL, 2011). 미국 Occupational Safety and Health Administration(OSHA, 2006)와 National Institute for Occupational Safety and Health(NIOSH, 2011)에서는 6가크롬을 인체 발암물질로 분류하고 있다.

고용노동부에서는 불용성 무기 6가크롬 화합물에 대한 8시간 노출기준을 0.01 mg/m^3 으로 설정하고 있고, 수용성 6가크롬 화합물의 노출기준은 0.05 mg/m^3 으로 설정하고 있다. 금속크롬, 2가 및 3가크롬 화합물에 대한 8시간 노출기준은 0.5 mg/m^3 (as Cr)이다(MOEL, 2011). ACGIH의 수용성 6가크롬(hexavalent chromium, soluble)화합물에 대한 8시간 기준은 0.05 mg/m^3 (as Cr), 불용성 6가크롬(hexavalent chromium, insoluble)은 0.01 mg/m^3 (as Cr)이고, 금속크롬, 2가 및 3가크롬 화합물은 0.5 mg/m^3 (as Cr)이다(ACGIH, 2013). 미국 OSHA의 6가크롬 기준은 0.05 mg/m^3 에서 0.005 mg/m^3 으로 10배 강화하였고(OSHA, 2006), NIOSH에서도 6가크롬의 권고기준을 0.001 mg/m^3 에서 0.0002 mg/m^3 으로 강화하였다(NIOSH, 2013). 이와 같이 크롬의 노출기준이 매우 강화되고 산화상태와 수용성에 따라 다르게 설정되어 있는 것은 크롬의 화학적 상태에 따라 인체의 건강에 미치는 영향이 다르기 때문이다. 미국의 경우 도금산업 종사자 66,857명 중 68%인 45,647명이 현재의 NIOSH REL인 $0.2 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ 이상의 6가크롬에 노출되고, 24%인 16,149명이 $1 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ 이상에 노출된다고 보고되었다(NIOSH, 2013). 니켈-크롬 도금공정에서의 총크롬 농도는 평균 $7.1 \text{ } \mu\text{g/m}^3$, 6가크롬의 농도는 $2.9 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ 으로 보고되었다(Cohen & Kramkowki, 1973). 국내에서는 도금공정 종사자에서 6가크롬 노출에 의한 직업성 폐암 사례가 보고되고 있지만(OLDI, 2014), 국내 도금 공정에서의 크롬 노출

평가는 총크롬에 대해 주로 실시해왔기 때문에 6가크롬에 대한 노출평가 자료는 거의 없는 실정이다. 도금 사업장에 따라 근로자의 크롬 노출은 차이가 있을 것이고 도금공 외에 다른 업무를 하는 근로자도 크롬에 노출될 수 있고 업무별로 차이가 있을 것으로 추정되나 이에 대한 연구 자료는 거의 없다. 그러므로 본 연구의 목적은 크롬 도금 사업장에서 근로자의 업무 및 사업장별 공기 중크롬 노출 농도 특성을 파악하는데 있다.

II. 연구방법

1. 연구대상

본 연구에서는 경상도에 위치한 도금업체 10개소에서 1999년에 공기 중 총크롬과 6가크롬을 채취하였다. 10개 업체의 평균 근로자수는 6명이며, 모든 업체에서 크롬 도금을 실시하고 있었다. 도금업체의 주요 업무는 도금조에서 피도금 물체를 담그거나 꺼내는 작업, 도금된 물체를 세척하거나 연마하는 작업 등이 있었다. 도금조에 근접해서 작업하는 근로자의 경우 6가크롬의 노출위험이 가장 컸다. 인근에서 작업하는 근로자는 도금조에서 비산된 크롬에 노출될 위험이 있었고 연마하는 작업자는 제품을 연마할 때 발생하는 금속크롬에 노출위험이 컸다.

2. 시료채취 및 분석

NIOSH Method 7600(NIOSH, 1994a)에 따라 polyvinyl chloride(PVC) 막 여과지(37 mm diameter, 5 μm pore size, Nuclepore Corp., USA)를 사용하여 시료를 채취하였다. 공기 중 총크롬 시료채취는 NIOSH Method 7024(NIOSH, 1994b)에 따라 mixed cellulose ester 막 여과지(37 mm diameter, 0.8 μm pore size, Millipore Corp.)를 사용하였다. 시료는 근로자의 호흡위치에서 약 2 L/min의 유량으로 총크롬과 6가크롬을 동시에 채취하였다.

공기 중 총크롬 시료의 전처리에는 초단파 회화기(Microwave digestion system, CEM Corp, USA)를 사용하였다. 여과지 및 불순물을 분해하기 위해 1 mL 질산을 회화기의 베셀(vessel)에 넣고 Table 1과 같은 조건으로 전처리한 후, 최종 시료의 용량을 20 mL로 하였다. 원자흡광광도계(AAS, 300 plus, Varian Corp.)에 의한 총크롬 분석조건은 Table 2와 같다. 추정 시료량 또

Table 1. Instrumental parameters of microwave digestion system for digesting Cr filter samples

Parameter	Stage		
	1	2	3
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 2. Instrumental parameters of flame atomic absorption spectrophotometer

Instrument parameter	Condition
Lamp current(mA)	7
Slit width(nm)	0.2
Slit height	Normal
Wavelength(nm)	357.9
Flame	N2O-Acetylene
Replicates	3
Measurement time(sec)	1.0
Delay time(sec)	1
Background correction	Off

는 노출기준의 0.5 ~ 2 배에 해당하는 양이 포함되도록 스파이크샘플(spike sample)을 제조한 후 현장 시료와 동일하게 전처리하여 구한 회수율로 분석값을 보정하였다.

6가크롬은 시료가 채취된 PVC 여과지를 비이커에 옮긴 후 2% NaOH/3% Na₂CO₃ 용액을 5 mL 첨가한 후 질소로 탈기시킨 후 140°C의 가열판 위에서 가열하였다. 가열 도중 간헐적으로 질소를 불어넣었다. 이와 같이 전처리한 시료 용액을 ion chromatograph (IC)/visible detector(Dionex ED-40, Dionex Co.)로 Table 3의 조건 하에서 분석하였다. 추정 시료량 또는 허용기준의 0.5 ~ 2 배에 해당하는 양이 포함되도록 스파이크샘플을 제조한 후 시료와 동일하게 전처리하여 구한 회수율로 분석 값을 보정하였다.

3. 자료처리 및 분석

사업장 및 업무별 농도 차이는 통계프로그램 SPSS

Table 3. Analytical conditions of ion chromatograph/visible detector

Parameter	Analytical condition
Sample loop volume	50 µl
Guard column	NG1
Separator column	Dionex IonPac AS7
Eluent	250 mM (NH ₄) ₂ SO ₄ + 100 mM NH ₄ OH
Flow rate	1.5 mL/min
Postcolumn reagent	2 mM diphenylcarbohydrazide + 10% v/v CH ₃ OH
Postcolumn flow rate	0.5 mL/min
Mixing device	Membrane reactor or reaction coil
Detector wavelength	540 nm

10.0을 이용해 ANOVA로 α = 0.05 수준에서 검정하였다.

Ⅲ. 결 과

1. 공기 중 크롬 농도 분포

10개의 도금업체에서 측정된 전체 시료의 총크롬 및 6가크롬의 농도 분포는 Figure 1과 같이 대수정규 분포를 하는 것으로 나타났다. 총크롬의 농도 범위는 0.89 ~ 523.7 µg/m³이었고, 6가크롬의 농도 범위는 <0.09 ~ 113.2 µg/m³로 매우 넓은 농도 분포를 보였다. 전체 측정치(n=48)의 총크롬 기하평균(GM)은 11.2 µg

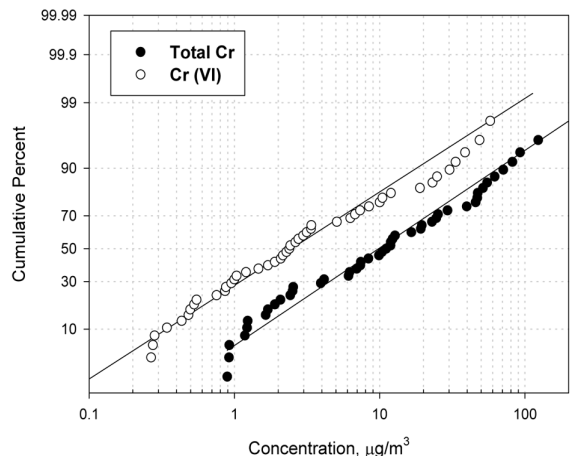


Figure 1. Total Cr and Cr(VI) concentrations in the electroplating processes

/m³ 및 기하표준편차(GSD) 4.9이었고, 공기 중 Cr(VI) 농도 기하평균은 2.84 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 기하표준편차는 5.2이었다. 근로자의 크롬 노출농도의 기하표준편차가 5 정도로 농도 변이가 크다는 것을 알 수 있었다.

2. 업무별 크롬 노출 농도

업무별 공기 중 총크롬 및 6가크롬 농도는 Table 4 및 Figure 2와 같다. 공기 중 총크롬 농도는 연마작업(GM=21.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), 도금작업(GM=13.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) 및 기타 작업(GM=2.36 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) 순으로 높게 나타났다. Cr(VI) 농도는 도금작업(GM=4.15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)이 가장 높았고 다음으로 연마작업(GM = 1.86 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), 기타 작업(GM = 1.28 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) 순이었다. 총크롬 및 6가크롬 농도는 업무 간 유의한 차이가 있었다(p<0.05). 이와 같이 도금 작업자는 6가크롬 노출농도가 높은 반면, 연마 작업자는 총크롬 농도가 더욱 높은 것으로 나타났다.

3. 업체별 크롬 노출 농도

Table 5는 사업장별로 총크롬 및 6가크롬에 대한 근로자의 노출 농도를 나타낸 것이다. 업체별 총크롬

Table 5. Airborne total Cr and Cr(VI) concentrations by factory

Factory	No. of samples	Total Cr, $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Cr(VI) ^A , $\mu\text{g}/\text{m}^3$
A	8	31.2(2.8)	22.3(2.4)
B	5	7.3(3.5)	1.9(3.1)
C	5	6.19(2.8)	0.52(3.5)
D	3	60.1(1.5)	45.4(1.3)
E	2	6.7(1.1)	2.6(1.3)
F	3	3.6(2.8)	0.92(2.4)
G	8	1.4(1.5)	0.78(1.7)
H	5	94.1(4.5)	7.3(2.2)
I	4	4.1(2.9)	1.1(2.3)
G	5	26.4(1.8)	2.0(3.2)
Total	48	11.2(4.9)	2.84(5.2)

의 기하평균은 1.4 ~ 94.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었고 6가크롬의 기하평균 농도는 0.52 ~ 45.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었다. 총크롬 및 6가크롬 농도는 사업장간에 유의한 차이가 있었다(p<0.05). 10개 사업장의 평균 6가크롬 농도는 5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 미만이었으나 3개소는 5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이상이였다.

4. 공기 중 총크롬 농도와 Cr(VI) 농도의 상관관계

전체 시료를 가지고 상관분석을 실시한 결과 상관계수는 0.05로 나타나 거의 상관성이 없었으나 자료를 대수변환한 경우 상관관계는 0.45로 증가하였다. 자료를 업무별로 세분한 자료를 활용하여 상관분석을 실시한 결과, 연마 공정 시료의 경우 두 변수의 상관계수는 0.07로 낮았으나 대수변환한 자료에서는 0.58로 상관성이 증가하였다. 특히, 도금작업 근로자

Table 4. Airborne total Cr and Cr(VI) concentrations by task

Task	Concentration in air, $\mu\text{g}/\text{m}^3$		
	No. of samples	Total Cr	Cr(VI)
Plating	29	13.4 [*] (4.0) [†]	4.15(5.7)
Buffing	12	21.6(6.8)	1.86(4.6)
Others(acid washing, degreasing, packing, etc.)	7	2.36(2.6)	1.28(3.1)

^{*}Geometric mean; [†] Geometric standard deviation

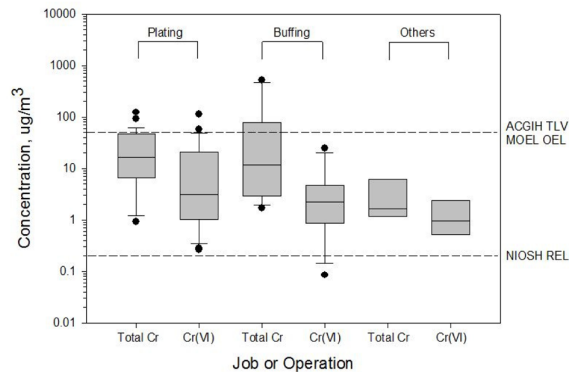


Figure 2. Airborne total Cr and Cr(VI) concentrations by job

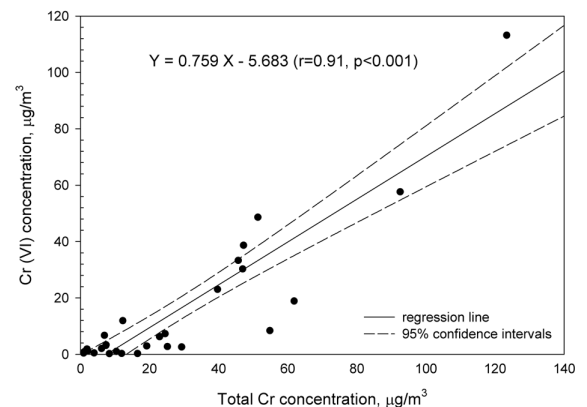


Figure 3. Regression between plating worker's exposure levels to total Cr and Cr(VI)

에게서 채취한 시료의 경우 상관계수는 0.91로 상관성이 현저하게 증가하였다(Figure 3). 두 변수간의 회귀식은 $Y = 0.759X - 5.683(r^2=0.82, p<0.001, Y = Cr(VI) \text{ 농도}, X = \text{총크롬 농도})$ 이었다.

IV. 고 찰

도금업체 전체의 크롬 노출농도는 총크롬 $11.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 6가크롬 $2.84 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 각각 고용노동부 노출기준인 $500 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 에 미치지 않았지만, 6가크롬 농도는 NIOSH 권고기준인 $0.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 보다 약 15배 높았다. 한편, 노출농도의 변이(GSD)가 각각 4.9, 5.2로써 업체간, 업무에 따른 종사자간 농도차이가 크다는 것을 알 수 있었다. 업체간 농도가 현저하게 차이가 있는 것은 도금 작업량, 도금작업 시간, 도금액중 크롬농도, 환기설비의 성능, 도금설비 가동조건 등 다양한 요인의 차이에 따른 결과라고 추정된다.

연마공정에서 스테인레스강이나 연강 등의 금속을 연마할 때는 6가크롬이 거의 발생되지 않는 것으로 알려져 있어(Karlsen et al., 1992), 발생하는 크롬 분진은 금속 원소라고 판단되나, 이 공정에서 Cr(VI)이 검출된 이유는 도금 사업장은 대부분 작업장소가 협소하여 도금조와 연마공정이 서로 인접한 상태이므로 도금조로부터 비산된 6가크롬에 영향을 받은 것으로 추측된다. 또한 연마 작업이 주 업무라고 해도 도금과 관련된 작업을 수행하거나 도금조에 접근하는 경우가 있으며 이때 6가크롬에 노출되었으리라 추측된다.

OSHA(2006)는 크롬산 도금 공정에서 6가크롬 노출수준이 $>30 \sim <100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 보고하였고, Cohen & Kramkowski(1973)는 니켈-크롬 도금공정에서 총크롬 평균농도는 $7.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 6가크롬 평균농도는 $2.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 보고하였는데, 본 연구에서 나타난 국내 도금업체의 6가크롬 노출농도와 이들 연구결과와 유사하였다.

본 연구에서는 전체 근로자의 경우 총크롬 농도와 6가크롬 농도의 상관성은 높지 않았으나 도금 업무를 수행하는 근로자군의 경우 총크롬과 6가크롬 농도 사이에는 높은 상관관계가 있는 것으로 나타났다. 전체 시료에서 두 변수간의 상관성이 약한 이유는 직무, 작업 등의 차이에 의한 시료의 비동질성에 기

인된 반면, 도금업무의 경우 자료의 동질성으로 인해 상관성이 높아진 것으로 판단된다. 산업체 근로자에게서 질병이 발생된 경우 질병의 직업 관련성을 규명하거나 그 원인을 밝히는데 있어 근로자의 유해인자 노출력은 중요한 단서 또는 근거가 된다. 역학조사에서 유해요인과 질병과의 인과관계나 양-반응 관계를 정립하는데 믿을만한 근로자 노출력 정보는 필수적이다.

공기 중 총크롬 농도는 연마 업무에서 가장 높은 반면, 6가크롬은 도금 업무에서 가장 높게 나타나 서로 다른 양상을 보였다. 따라서 크롬에 의한 건강 위험도를 정확하게 평가하고자 할 때 해당 업무와 크롬의 산화상태를 반드시 고려하여야 한다.

V. 결 론

공기 중 총크롬 농도가 가장 높은 업무는 연마작업 ($GM=21.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$)이었고 다음으로 도금작업($GM=13.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$), 기타 작업($GM=2.36 \mu\text{g}/\text{m}^3$) 순이었으나, 6가크롬 농도는 도금작업($GM=4.15 \mu\text{g}/\text{m}^3$)이 가장 높았고 다음으로 연마작업($GM=1.86 \mu\text{g}/\text{m}^3$), 기타 작업 ($GM=1.28 \mu\text{g}/\text{m}^3$) 순이었다. 업무간 공기 중 크롬 노출 농도는 유의한 차이가 있었다. 본 연구에서는 도금 업무를 수행하는 근로자군의 경우 총크롬과 6가크롬 농도 사이에는 높은 상관관계($r=0.91$)가 있었다. 연마작업은 6가크롬이 아닌 다른 산화상태의 크롬이 주로 발생되고, 도금업무 이외에 다른 작업에서도 도금조에서 확산된 낮은 농도의 6가크롬에 노출될 수 있는 것으로 나타났다.

References

American Conference for Governmental Industrial Hygienists(ACGIH). TLV and BEI. Cincinnati: ACGIH; 2013

Cohen SR and Kramkowski RS : Health Hazard Evaluation Determination Report, NIOSH Pub. No. 72-118-104. Cincinnati: NIOSH; 1973

Environmental Protection Agency(EPA): Health Effects Assessment for Hexavalent Chromium. Washington, DC: EPA, Office of Solid Waste and Emergency Response; 1984

International Agency for Research on Cancer(IARC): IARC Monograph on the Evaluation of Carcinogenic

- Risk to Humans, Chromium, Nickel and Welding, Vol. 49. Lyons: IARC; 1990. p 213-214
- Karlsen JT, Farrant G, Torgrimsen T, and Reith A. Chemical composition and morphology of welding fume particles and grinding dusts. Am Ind Hyg Assoc J 1992; 53(5): 290-297
- Ministry of Employment and Labor(MOEL). Exposure Limits for Chemical and Physical Agents, 2011-13. MOEL; 2011
- 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. Cincinnati: NIOSH; 1984
- National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH): Method 7600: Chromium, Hexavalent. In NIOSH Manual of Analytical Methods(NMAM), 4th Ed., Edited by P.M Eller, DHHS/NIOSH Pub. No. 94-113. Cincinnati: NIOSH; 1994a
- 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. Cincinnati: NIOSH; 1994b
- National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH): NIOSH Pocket Guide to Chemical Hazards-Chromium Acid and Chromates. 2011. Available from <http://www.cdc.gov/niosh/npg/npgd0138.html>
- National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH): Criteria for Recommended Standard, Occupational Exposure to Hexavalent Chromium. NIOSH Publication No. 2013-128. Cincinnati: NIOSH; 2013
- Occupational Lung Diseases Institute(OLDI). Korea Worker's Compensation and Welfare Service. A Casebook of the Work-Related Disease 2007-2012. 2014-4-7. Incheon: OLDI; 2014
- Occupational Safety and Health Administration(OSHA): Occupational Exposure to Hexavalent Chromium; Final Rule. OSHA Regulations 29 CFR Parts 1910, 1915, et al., Washington DC: OSHA; 2006
- World Health Organization(WHO): Environmental Health Criteria 61: Chromium. Geneva: WHO; 1988