

도금업 근로자의 혈청과 공기중 크롬 및 니켈 농도

근로복지공사 직업병연구소

최호춘 · 김해정 · 정호근

—Abstract—

Chromium and nickel concentrations in air and in serum of workers in chromium and nickel electroplating plants

Ho Chun Choi, Ph. D., Hae Jeong Kim, M.S., Ho Keun Chung, M.D., Ph. D.

Institute of Occupational Diseases, Korea Labour Welfare Corporation

The exposure level of chromium and nickel for chrome and nickel plating workers were evaluated. Chromium and nickel concentrations in serum from 82 exposed workers and 66 controls, who were not exposed occupationally to metals, were analyzed by flameless atomic absorption spectrophotometry. The results were as follows:

1. The recovery percent of chromium and nickel concentrations in personal air samples were 95.9-108.2%, 88.0-107.7%, precisions (C.V., %) were 2.7-3.1%, 2.1-4.4%, respectively.

2. The recovery percent of chromium and nickel concentrations in serum were 93.6-106.4%, 91.3-107.9% and precisions (C.V., %) were 1.1-7.6%, 2.4-5.4% respectively.

3. The exposure level of chromium and nickel concentrations in the place of preparation process were $2.0 \pm 2.00 \mu\text{g}/\text{m}^3$, chromplating were $35.7 \pm 53.07 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $2.8 \pm 3.42 \mu\text{g}/\text{m}^3$, nickelplating were $4.6 \pm 5.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $18.62 \pm 4.41 \mu\text{g}/\text{m}^3$, and covering were $2.9 \pm 2.02 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $1.1 \pm 0.47 \mu\text{g}/\text{m}^3$ respectively.

There were significant difference of concentrations for chromium and nickel in workplaces by groups statistically.

4. Chromium concentrations in serum of exposed group and control were $0.68 \pm 0.399 \mu\text{g}/\text{l}$, $1.41 \pm 0.748 \mu\text{g}/\text{l}$, respectively.

There were significant difference of concentrations for chromium and nickel in serum by groups statistically.

5. Chromium and nickel concentrations in serum of exposed group were not significant by workplaces.

Key words : Cr, Ni analysis, in air, in serum, electroplating plants, flameless atomic absorption spectrometry

I. 서론

중금속 중 크롬 및 니켈 화합물을 많이 취급하고 있는 도금업 공장에서는 주로 인체에 매우 유해한 6가 화합물인 무수 크롬산, 황산 니켈 및 염화 니켈 등을 사용하고 있다. 전기 도금조에서 공기를 불어 넣을시 니켈 도금조에서는 황산 니켈 및 염화 니켈이, 크롬 도금조에서는 크롬산이 에어로졸 상태로 근로자들의 호흡기를 통하여 폐내에 들어가게 된다. 폐내에 들어온 물질은 다시 빠른 속도로 혈액의 혈장 부분으로 이동하며 느리게는 적혈구와 공황으로 이동하게 된다(Lindberg와 Vesterberg, 1989). 6가 크롬은 피부궤양(skin ulceration), 급성 피부염(acute irritative dermatitis), 알러지성 습진성 피부염(allergic eczematous dermatitis), 알러지성 천식반응(allergic asthmatic reaction), 점막궤양(mucous membranes), 비중격 천공(perforation of nasal septum) 등을 일으킨다. 또한 크롬 화합물의 만성적인 폭로는 호흡기관 및 소화기관 내의 암의 원인이 된다.

니켈도 역시 과민성 피부염(atopic dermatitis) 및 알러지성 피부염(allergic dermatoses)을 일으키며 또한 폐와 부비동(nasal sinuses)에 암을 유발시킬 수 있다(Stokinger, 1981). 이와같이 작업 환경에서 노출되는 크롬 및 니켈은 근로자들에게 매우 유해한 중금속들이다.

환경이나 작업환경에 의한 폭로정도는 생물학적인 지표로 혈청이나 요중 크롬 및 니켈 농도를 측정하는 것이 타당하다(McNeely 등, 1972; Versieck와 Cornelis, 1980). 그러나 혈청중 크롬 및 니켈은 매우 미량으로 존재하며 matrix에 의한 영향으로 과거의 분석 조건에서는 올바른 평가를 할 수 없었다.

본 연구는 불꽃 없는 원자 흡수 분광기에 의해 분석 조건이 까다로운 크롬 및 니켈의 측정 조건을 제시하였으며, 이를 바탕으로 한 작업장내에서 6가 크롬 및 가용성 니켈을 많이 사용하는 일부 크롬 및 니켈 도금업 근로자들의 작업환경에 대한 폭로 농도를 측정하였다. 그리고 크롬 및 니켈에 폭로된 근로자들의 혈청중 크롬 및 니켈

농도를 분석하였으며, 폭로 정도를 알아보기 위하여 비폭로군인 정상인의 혈청중 크롬 및 니켈 농도와 비교하였다.

II. 연구방법

1. 조사대상

본 연구의 조사대상은 경기도 안산시에 위치한 일부 크롬 및 니켈 도금업에 종사하는 근로자들로 1990년 6월 11일부터 15일까지 J병원에서 실시한 특수건강진단 대상자인 82(남자: 61, 여자: 21)명을 폭로군으로 하였으며, 비폭로 대조군으로는 중금속 작업장에 특별히 노출되지 않은 국민학교 교사로 1990년 6월에 실시한 공무원 신체검사 대상자인 66(남자: 49, 여자 17)명을 선정하였다. 분석대상자의 중금속 폭로군의 평균연령은 남자가 28 ± 8.1 (16~57)세이며, 여자는 41 ± 13.1 (16~64세)로 나타났으며, 비폭로군은 남자가 32 ± 7.8 (21~58)세, 여자가 30 ± 4.8 (20~39)세였다.

2. 시료 채취 및 중금속 분석 방법

1) 공기중 크롬, 니켈의 포집 및 회화는 작업 근로자에게 개인용 시료 포집기(personal air sampler)를 착용시켰으며, 유량은 2.0L/MIN, 측정시간은 작업시간 동안에 가능한 195분에서 262분간이었다. 이때 사용된 필터는 mixed cellulose ester membrane을 사용하였으며, 포집된 시료중 크롬 및 니켈 분석을 위한 시료의 회화는 김해정과 최호춘(1989)의 수정된 습식법(modified wet ashing)을 사용하였다.

2) 원자 흡수 분광기에 의한 공기중 크롬 및 니켈 농도 분석: 회화된 공기중 크롬 및 니켈 농도는 불꽃 없는 원자 흡수 분광도법을 사용하였다. 크롬 표준용액은 16, 24, 40 $\mu\text{g/l}$ 로 만들었으며 니켈 표준용액은 각각 20, 30, 50 $\mu\text{g/l}$ 로 만들었다. 이때 크롬 및 니켈 표준용액은 각각 x축, 흡광도를 y축으로 하여 표준물 첨가법에 의한 표준검량곡선을 구하였다.

3) 혈청중 크롬 및 니켈 농도 분석: 혈청중 크롬 및 니켈 분석은 시료를 전기로(graphite furna-

ce)에 직접주입(direct injection)시켰으며, 혈청의 주입량은 8 μ l, 수정액은 3 μ l, 표준액은 5 μ l로 하였으며, 혈청중 니켈은 매우 미량으로 3번 반복하여 시료를 주입시켰다. 반복주입 시기는 온도 프로그램의 두번째에서 하였다. 크롬의 수정액(modifier)은 2% $Mg(NO_3)_2$ 를 사용하였으며, 니켈은 1000ppm의 Palladium nitrate를 사용하였다.

원자흡수 분광기기의 전기로의 온도 프로그램은 크롬분석시 60°C에서 20초, 95°C에서 30초, 120°C에서 20초로 단계별로 건조시켰으며, 450°C에서 10초, 800°C에서 5초, 1000°C에서 15초, 1300°C에서 12초 회화후, 2400°C에서 2초간 원자화하였다. 니켈은 40°C에서 20초, 95°C에서 40초, 120°C에서 10초, 350°C에서 5초, 800°C에서 10초, 900°C에서 10초, 1100°C에서 18초, 2200°C에서 2.0초로 하였다.

혈청중 크롬 및 니켈 분석을 위한 원자 흡수 분광기의 검출한계(detection limit)는 크롬이 0.096

$\pm 0.022 \mu g/l$, $0.097 \pm 0.024 \mu g/l$ 이었다.

2. 통계 분석 방법

도금업 근로자들의 작업부서별에 따른 공기중 중금속 농도 및 근로자의 혈청중 크롬 및 니켈 농도에 대한 차이를 비교 분석하기 위하여 비모수 검정에 의한 Kruskal-Wallis 일원변량분석을 하였으며, 중금속 폭로군과 비폭로군의 혈청중 크롬 및 니켈 농도 비교는 비모수 검정에 의한 Mann-Whitney test를 하였다.

III. 연구 결과

1. 공기중 크롬 및 니켈 농도 분석의 회수율 및 정밀도

도금업 근로자들의 환경 평가를 위한 공기중 크롬 및 니켈 농도 분석을 하기 위하여 먼저 분석의 정밀도 및 회수율을 측정하였다(표 1).

각각의 시료는 5번 반복하여 분석하였다. 시료

Table 1. Recovery and precision of added chromium, and nickel in air samples

Metal	Sample	Added standard (μg)	Absorbance*	Recovery (%)	Precision (%)
Cr	A	0	0.0846 ± 0.0026	95.5	3.1
		16	0.1506 ± 0.0101	104.7	
		24	0.1840 ± 0.0087	107.4	
		40	0.2326 ± 0.0139	97.3	
	B	0	0.1132 ± 0.0033	97.8	2.9
		16	0.1858 ± 0.0091	99.6	
		24	0.2300 ± 0.0055	108.2	
		40	0.2890 ± 0.0095	98.5	
	C	0	0.1576 ± 0.0043	98.5	2.7
		16	0.2232 ± 0.0083	96.3	
		24	0.2662 ± 0.0045	107.9	
		40	0.3180 ± 0.0034	96.3	
Ni	A	0	0.0550 ± 0.0024	88.0	4.4
		20	0.1508 ± 0.0068	107.7	
		30	0.1945 ± 0.0044	107.3	
		50	0.2593 ± 0.0045	96.0	
	B	0	0.0810 ± 0.0021	95.4	2.6
		20	0.1705 ± 0.0075	101.9	
		30	0.2194 ± 0.0083	106.7	
		50	0.2905 ± 0.0067	97.9	
	C	0	0.1494 ± 0.0031	101.2	2.1
		20	0.2203 ± 0.0076	95.7	
		30	0.2630 ± 0.0036	101.2	
		50	0.3395 ± 0.0059	101.0	

*: Absorbance = Mean \pm Standard Deviation

Table 2. Recovery and pecision of added chromium and Nickel in serum

Metal	Sample	Standard calibration curve ($Y=ax+b, r$)	Recovery (%)	Precision (%)
Cr	A	$y=0.0213 \times + 0.0534 \quad r=0.9996$	97.4	5.1
	B	$y=0.0223 \times + 0.0094 \quad r=0.9972$	106.4	7.6
	C	$y=0.0211 \times + 0.0566 \quad r=0.9968$	93.6	1.1
Ni	A	$y=0.0273 \times + 0.0315 \quad r=0.9992$	107.9	2.4
	B	$y=0.0233 \times + 0.0252 \quad r=0.9978$	91.3	5.4
	C	$y=0.0208 \times + 0.0316 \quad r=0.9991$	94.9	4.8

Table 3. Results of chromium and nickel concentrations in air of electroplating plants by workplace

Metal	Workplace	n	concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)				Mean rank	χ^2 -value
			Mean	S.D.	Minimum	Maximum		
Cr	preparation	8	2.0	2.00	0.9	6.9	16.25	10.35*
	Cr plating	11	35.7	53.07	1.0	139.3	33.68	
	Ni Plating	19	4.6	5.80	0.5	20.0	20.37	
	covering	7	2.9	2.02	1.0	6.0	21.07	
Ni	preparation	8	7.7	11.75	0.8	35.7	24.81	10.64*
	Cr plating	11	2.8	3.42	0.9	11.0	18.27	
	Ni Plating	19	18.6	24.41	0.5	77.3	29.05	
	covering	7	1.1	0.47	0.5	2.0	11.93	

* : $p < 0.05$

중 첨가된 표준크롬의 회수율은 95.9—108.2%를 보였으며 측정 정밀도는 2.7—3.1%를 보였다. 니켈은 회수율이 88—107.7%, 정밀도는 2.1—4.4%를 나타냈다.

2. 혈청중 크롬 및 니켈 농도 분석의 회수율 및 정밀도

혈청중 크롬 및 니켈 분석의 표준물 첨가법에 의한 농도 결정은 표2와 같다.

표준액인 크롬 및 니켈은 각각 0.00, 1.25, 2.50, 5.00 picogram을 첨가시켜 분석하였으며 시료중 크롬의 회수율은 93.6—106.4%였으며, 정밀도는 2번 반복 측정한 결과로 1.1—7.6%이었다. 니켈은 회수율이 91.3—107.9%, 정밀도는 2.4—5.4%이었다. 또한 표준물 첨가법에 의한 1차 회귀직선의 상관계수(r)는 모두 0.99이상으로 높았다.

3. 작업 부서별에 따른 공기중 크롬 및 니켈의 폭로 농도

도금 작업공정에서 크롬을 도금하기 전에는 주로 한 작업장내에서 먼저 산 알칼리에 의한 전처

리가 있으며, 황산동 이나 시안화동의 도금후, 니켈도금, 크롬 도금, 세척 및 건조, 조립 및 포장의 일을 순서적으로 하게 된다. 작업공정중 크롬과 니켈을 사용하는 작업부서 및 그 주위의 다른 부서를 분류하여 보았다(표 3).

산 알칼리 세척 및 황산동 시안화 등에 의한 도금의 전처리 작업부서의 크롬 및 니켈 농도는 각각 $2.0 \pm 2.00 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $7.7 \pm 11.75 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었으며, 크롬조는 $35.7 \pm 53.07 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $2.8 \pm 3.42 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 니켈조는 $4.6 \pm 5.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $18.62 \pm 4.41 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 포장은 $2.9 \pm 2.02 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $1.1 \pm 0.47 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 크롬조의 공기중 크롬 농도가 가장 높았으며, 니켈조에서 기중 니켈 농도가 높아 작업 부서별에 따라 농도 차이가 있었다.

4. 대조군과 도금업 근로자의 혈청 중 크롬 및 니켈 농도

비폭로 대조군과 도금업 근로자의 혈청중 크롬 및 니켈 농도는 표4와 같다. 비폭로 대조군 남자 및 도금업 근로자인 중금속 폭로군 남자의 혈청중 크롬 농도는 각각 $0.68 \pm 0.399 \mu\text{g}/\text{l}$, $2.31 \pm 1.166 \mu\text{g}/\text{l}$ 으로 유의한 차이가 있었으며, 니켈도 각

Table 4. Results of chromium and nickel concentrations in serum by group

Metal	Sex	group	n	concentration($\mu\text{g/l}$)				Mean rank	U-value	Z-value
				Mean	S.D.	Minimum	Maximum			
Cr	M	control	49	0.68	0.399	0.01	1.63	28.77		
	M	exposed	61	2.31	1.166	0.50	6.41	76.98	184.5	-7.88*
Cr	F	control	17	0.69	0.478	0.01	1.92	10.32		
	F	exposed	21	2.24	1.010	0.67	4.08	26.93	22.5	-4.66*
Ni	M	control	49	0.52	0.344	0.03	1.64	33.12		
	M	exposed	56	1.41	0.748	0.25	2.81	70.39	398.0	-6.26*
Ni	F	control	16	0.72	0.420	0.23	1.52	15.16		
	F	exposed	21	1.10	0.626	0.33	2.20	21.93	106.5	-1.89

*: $p < 0.05$

Table 5. Results of chromium and nickel concentrations in serum of electroplaters by workplace

Metal	Workplace	n	concentration ($\mu\text{g/l}^2$)				Mean rank	χ^2 -value
			Mean	S.D.	Minimum	Maximum		
Cr	Grinding	12	1.98	0.891	0.54	3.71	35.54	
	Plating	49	2.39	1.217	0.50	6.41	43.15	
	Covering	21	2.32	1.069	0.67	4.17	41.05	1.01
Ni	Grinding	11	1.17	0.563	0.55	2.28	35.82	
	Plating	45	1.47	0.780	0.25	2.81	42.78	
	Covering	21	1.10	0.626	0.33	2.20	32.57	3.24

Table 6. Chromium concentration in serum published by different investigators

Group	Author	Date	Workplace or NEE*	Sex	n	Concentration ($\mu\text{g/l}$)		Analytical technique
						Mean	Range	
Exposed	Mancuso TF	1951	Chromate			46		
	Gafafer WM et al	1953	Chromate			50	40-60	
	Ho Chun Choi	1990	chromplater	M	61	2.31 \pm 1.17	0.50-6.41	FAA
				F	21	2.24 \pm 1.01	0.67 \pm 4.08	FAA
Control	Monacelli et al	1956			25	185	82-308	ES
	Kasperek et al	1972			127	9.3 \pm 5.6		NAA
	Davidson IWF	1972			7	5.07	3.10-7.19	FAA
	Grafflage et al	1974			50	0.73	0.23-1.90	FAA
	Pekarek RS et al	1974			15	1.62 \pm 0.31	0.20-	FAA
	Bierenbaum et al	1975	K City, Missouri*		260	43 \pm 113		AAS
	Bierenbaum et al	1975	K City, Kansas		260	12 \pm 32		AAS
	Lium & Morris	1978		F	15	1.67 \pm 0.45		NAA
	Versieck et al	1978			20	0.16 \pm 0.083	0.0382-0.	NAA
							351	
	Kanyne FC et al	1978		M	8	0.14		FAA
	Kasperek et al	1979			7	0.45 \pm 0.15		NAA
	Ho Chun Choi	1990		M	49	0.68 \pm 0.40	0.01-1.63	FAA
				F	17	0.69 \pm 0.48	0.01-1.92	FAA

*: Nonoccupational environmental exposure group

AAS: Atomic absorption spectrometry

ES :Emission spectrometry

FAA: Flameless atomic absorption spectrometry

NAA: Neutron activation analysis

각 $0.52 \pm 0.344 \mu\text{g/l}$, $1.41 \pm 0.748 \mu\text{g/l}$ 로 유의한 차이가 있었다.

비폭로 대조 여자 집단과 도금업에 종사하는 중금속 폭로군인 여자의 혈청중 크롬 농도는 각각 $0.69 \pm 0.478 \mu\text{g/l}$, $2.24 \pm 1.010 \mu\text{g/l}$ 으로 유의한 차이가 있었으며, 니켈은 각각 $0.72 \pm 0.420 \mu\text{g/l}$, $1.10 \pm 0.626 \mu\text{g/l}$ 으로 차이가 없었다.

5. 작업 부서별에 따른 도금업 근로자의 혈청 중 크롬 및 니켈 농도

크롬 및 니켈 도금은 한 작업장내에 위치하며 작업장이 협소하여 적은 인원의 근로자를 갖는 영세한 업종으로, 전문적인 작업 업무로 부서의 이동없이 일하기가 쉽지 않다.

특히 산세 처리나 니켈조에서 다른 크롬조로 이동되어 일하기가 쉬웠으므로 작업부서는 표 5와 같이 연마, 도금조, 포장으로 나누었다.

연마, 도금조, 포장에 있어서 근로자의 혈청중 크롬 농도는 각각 $1.98 \pm 0.891 \mu\text{g/l}$, $2.39 \pm 1.217 \mu\text{g/l}$, $2.32 \pm 1.069 \mu\text{g/l}$ 이었으며, 니켈은 $1.17 \pm 0.563 \mu\text{g/l}$, $1.47 \pm 0.780 \mu\text{g/l}$, $1.10 \pm 0.626 \mu\text{g/l}$

를 나타내 통계학적으로 유의한 차이가 없었다.

6. 본 연구와 외국의 정상인 및 폭로군의 혈청 중 크롬 농도의 비교

표 6과 같이 Monacelli 등(1956)은 정상인의 혈청중 크롬 농도가 $185(82-308) \mu\text{g/l}$ 이었으며, Kasperek 등(1972)은 $9.3 \pm 5.6 \mu\text{g/l}$, Davidson 등(1972)은 $5.07(3.10-7.19) \mu\text{g/l}$, Gragglage 등(1974)은 $0.73(0.23-1.90) \mu\text{g/l}$, Pekarek 등(1974)은 $1.62 \pm 0.31 \mu\text{g/l}$ 이었다.

1978년 Liu와 Morris는 $1.67 \pm 0.45 \mu\text{g/l}$, Versieck와 Cornelis(1980)는 $0.16 \pm 0.083(0.0382-0.351) \mu\text{g/l}$, Kayne 등(1978)은 $0.14 \mu\text{g/l}$, Kasperek 등(1979)은 $0.45 \pm 0.15 \mu\text{g/l}$, 최호춘과 김해정(1990)은 남자 정상인이 $0.68 \pm 0.40(0.01-1.63) \mu\text{g/l}$, 여자가 $0.69 \pm 0.48(0.01-1.92) \mu\text{g/l}$ 으로 나타났다.

이와같이 중금속에 폭로되지 않은 정상인의 크롬 농도 수치 일지라도 연도에 따라 차이가 있었으며 또한 분석한 사람에 따라 달랐다.

크롬에 폭로된 근로자에 대한 혈청중 크롬 농

Table 7. Nickel concentration in serum published by different investigators

Group	Author	Date	Workplace or NEE*	Sex	n	Concentration ($\mu\text{g/l}$)		Analytical technique
						Mean	Range	
Exposed	McNeely et al	1972	Mine resident*	M(7)	F(18)	4.6 ± 1.4	2.0-7.3	FAA
	Hogetive AC	1976	Welding				5.0-6.5	
	Ho Chun Choi et al	1990	Plater	M	56	1.41 ± 0.75	0.25-2.81	FAA
Control				F	21	1.10 ± 0.63	0.33-2.20	FAA
	Herring et al	1960			61	62	0.0-277	ES
	Butt et al	1964			48	58		ES
	Sunderman	1967			23	22 ± 18	1-17	Spec
	Schaller et al	1968		M	26	21 ± 9	6-37	AAS
	Nomoto	1970	Hartford	M(25)	F(22)	2.6 ± 0.8	1.1-4.6	FAA
	McNeely et al	1972	Harford	M(7)	F(19)	2.6 ± 1.0	0.8-5.2	FAA
	Devic DM et al	1977	Hartford	M(15)	F(4)	3.1 ± 1.6	0.6-5.3	FAA
	Spruit	1977		M	10	1.6		AAS
				F	14	2.0		AAS
	Sundermann et al	1988			30	0.28 ± 0.24	0.05-1.08	FAA
	Ho Chun Choi et al	1990		M	49	0.52 ± 0.34	0.01-1.64	FAA
				F	16	0.72 ± 0.42	0.23-1.52	FAA

* : Nonoccupational environmental exposure group

AAS: Atomic absorption spectrometry

ES : Emission spectrometry

FAA: Flameless atomic absorption spectrometry

NAA: Neutron activation analysis

Spec: Spectrophotometry

도는 1951년 Mancuso는 $46 \mu\text{g/l}$, Gafafer는 $50(40-60) \mu\text{g/l}$, 최호춘과 김해정(1990)은 남자의 경우 $2.31 \pm 1.17(0.50-6.41) \mu\text{g/l}$, 여자는 $2.24 \pm 1.01(0.67-4.08) \mu\text{g/l}$ 이었다.

7. 본 연구와 외국의 정상인 및 폭로군의 혈청 중 니켈 농도의 비교

표 7과 같이 정상인의 혈청중 니켈 농도가 Herring 등(1960)이 $62(0.0-277) \mu\text{g/l}$, Butt 등(1964)은 $58 \mu\text{g/l}$, Sunderman(1967)은 $22 \pm 18(1-17) \mu\text{g/l}$, Schaller 등(1968)은 $21 \pm 9(6-37) \mu\text{g/l}$ 으로 나타났으며, 1970년경에 들어서 Nomoto와 Sunderman(1970)은 Hartford주민들의 혈청중 니켈 농도가 $2.6 \pm 0.8(1.1-4.6) \mu\text{g/l}$ 이었으며, McNeely 등(1972)은 Hartford에서 $2.6 \pm 1.0(0.8-5.2) \mu\text{g/l}$, Devic 등(1977)은 Hartford에서 $3.1 \pm 1.6(0.6-5.3) \mu\text{g/l}$ 으로 나타나, 저자에 따라 Hartford지역 주민들의 혈청중 니켈 농도가 차이가 없었다.

Spruit와 Bongaarts(1977)은 남자(10명)가 $1.6 \mu\text{g/l}$, 여자(14명)가 $2.0 \mu\text{g/l}$, 최호춘과 김해정(1990)은 남자(49명)가 $0.52 \pm 0.34(0.01-1.64) \mu\text{g/l}$, 여자(16명)가 $0.72 \pm 0.42(0.23-1.52) \mu\text{g/l}$ 으로 남녀 구분하여 정상인의 혈청중 니켈 농도를 나타냈다. 1988년 Sunderman 등은 건강한 병원근무자 30명의 혈청중 니켈 농도가 $0.28 \pm 0.24(<0.05-1.08) \mu\text{g/l}$, 여자 근로자에서 $1.10 \pm 0.63(0.33-2.20) \mu\text{g/l}$ 를 나타냈다.

IV. 고 찰

6가 크롬과 니켈은 발암성 물질로 인체에 매우 유해한 중금속이다. 사람에 있어서 6가 크롬에 폭로되면 역학적으로 호흡기계에 암의 유해도(cancer risk)가 증가된다고 하였다(Suzuki, 1990). 6가 크롬은 3가 크롬과 같이 DNA의 2중 나선구조에서 DNA에 결합된 형태로 존재하며 인체에 필요한 미량 원소의 역할이 아니라, 호흡기관에 잘 흡수되며 DNA에 손상을 주기전에 쉽게 세포막을 침투하며 세포내에서 3가 크롬으로 환원되는 기전으로, 6가 화합물에 노출된 사람은 암에 유의한 관계가 있는 것으로 본다.

Langard(1990)는 영국의 크롬산업에 취급하는 공장(chromate plant)에서의 폐암 발생율은 일반 집단 보다 16배 높으며, Korallus 등(1974)은 chromic oxide와 chromic sulfates의 3가 크롬을 취급하는 두 제조공장의 작업자에서는 발암성을 일으킨다는 증거를 얻지 못하였다. 그결과로 6가 크롬 화합물은 폭로 집단에서 발암성을 갖지만 3가 크롬에 폭로된 사람은 암에 대한 유해도(cancer risk)가 증가된다는 증거가 없으며, 크롬산 아연(zinc chromate)이나 크롬산 칼슘(calcium chromate)보다 물에 잘 녹는 수용성 크롬산염이 보다 발암성이 강하다고 하였다.

Pfoil 등(1935), Korallus(1974), Takemoto(1977), Briand와 Simonin(1977), Zober(1979), Brochard 등(1983), Kim 등(1985)은 크롬 전기도금과 기관지성 암에는 유의한 관계가 있으며 크롬 폭로에 의해 매우 젊은 암환자도 생겼다고 하였다. 또한 크롬 도금 근로자의 역학적 연구에서도 Cr_2O_3 흡의 발암성에 대한 증거를 말하였다.

크롬은 강한 산화제로서 부식성이 강하여 피부 궤양, 급성 피부염, 알러지성 습진 피부염, 점막 궤양, 비중격 천공 등을 일으킨다. 우리나라에서도 크롬 도금업 근로자들이 비중격 천공으로 인하여 여론에 보고된 바도 있었다. 이와 같이 크롬산을 취급하는 도금업은 유해한 작업장 중의 하나이다.

크롬 도금업에서는 크롬산으로 도금하기 전의 과정으로 수용성 화합물인 황산 니켈이나 염화 니켈을 사용하여 니켈 도금을 하게된다. 그결과 크롬과 니켈 도금은 같은 한 작업장에서 대부분 작업하게 된다.

니켈은 동물에서는 필수 원소로 작용을 하지만 사람에 있어서 아직까지는 불필요한 원소로 알려져 있다. 1970년대에 들어 니켈은 독성의 유해도가 심각하여 산업 근로자들의 발암성 물질로 보고되었다.

니켈에 관한 연구는 핀란드의 작업환경에 대한 발암성 인자(carcinogenic factor)로 자주 알려졌었다. 반면에 1960년 Sudbery의 니켈 용융 작업장의 니켈 흡 및 분진의 대기농도가 1.0mg/m^3 로 제어됐을 때, 1960-1975년이 경과된 후 작업장의 근로자들에게 발암성은 발견하지 못하였다.

그러나 니켈에 대한 발암성을 예방하기 위하여 작업환경 중 니켈의 농도를 $1.0\text{mg}/\text{m}^3$ 으로 적용한다는 것은 옳지 않으며, 허용 한계란 주의를 주고자 목적이 있어, 발암성을 일으킨다는 예방적 보호 측면에서 허용 한계가 적용될 수는 없다고 하였으며, 그 이유로 인해 1977년 NIOSH에서는 단순 작업장에서 니켈의 가장 낮은 한계 허용 시간가중 평균농도(TWA)를 $15\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 제안하였었다(Grandjean 등, 1988).

덴마크 노동집단의 전문가들(Dutch Working Group of Experts)은 니켈 금속, 니켈 무기 화합물, 산업용 산화 니켈의 1차 니켈 산업에 대하여 8시간 동안의 한계허용 농도를 $50\mu\text{g}/\text{m}^3$, 15분 동안에 대한 최고허용농도(ceiling value)를 $100\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 추천하였다. 1985년 National Maximum Workplace Concentration Committee의 전문가 집단에서는 니켈이 발암성 물질이라는데 근거를 두어 NIOSH추천을 따랐으며, 제1차 니켈 산업에 대하여 $10\mu\text{g}/\text{m}^3$ (8시간 근무), $20\mu\text{g}/\text{m}^3$ (15분 동안)의 한계 허용 농도를 제안하였다. 이와 같이 폭로한계는 나라마다 다르며 그리고 니켈의 형태에 따라 한계 허용 농도가 다르다. 그러나 노르웨이만이 모든 니켈 화합물에 대한 허용 농도가 $0.1\text{mg}/\text{m}^3$ 로 제안되었다.

폭로 허용 한계나 예방적 측면에서 나라마다 다양하나 허용평가(critical evaluation)를 위해 역학적인 데이터를 근거로 실행할 때 1984년 ACGIH에서 니켈금속과 불용성 니켈 무기화합물의 TLV가 $1.0\text{mg}/\text{m}^3$, 가용성 니켈 화합물은 TLV가 $0.1\text{mg}/\text{m}^3$, STEL은 $0.3\text{mg}/\text{m}^3$ 를 추천하였다.

1991년 현재 ACGIH의 한계 허용 농도는 니켈 금속이나 불용성 화합물은 $1\text{mg}/\text{m}^3$, 가용성 화합물은 $0.1\text{mg}/\text{m}^3$ 로서 우리나라에서도 이 기준을 따르고 있다.

Grandjean 등(1988)에 의하면 근로자의 폭로 기간이 증가할수록 암의 유해도가 증가하는 상관관계를 보였다.

니켈은 폐와 부비동(nasal sinuses)에 암을 유발시킬 뿐만 아니라 크롬과 같이 과민성 피부염(atopic dermatitis) 및 알러지성 피부염(allergic dermatoses)을 일으킨다.

이와 같이 크롬 및 니켈은 인체에 매우 유해한 금속으로 한 작업장내에서 두물질을 취급하는 일부 크롬 및 니켈 도금업 종사자들을 대상으로 본 연구를 시도하였다.

도금업 공장의 대기중 크롬 및 니켈 농도, 혈청중 크롬 및 니켈 농도는 매우 미량으로 존재하여 불꽃 없는 원자 흡수 분광기에 의해 분석하였다. 전기로(furnace)의 온도 프로그램은 matrix의 차이에 따라 각각 다르게 계획하였으며 특히 비특이성 흡수(non specific absorption)가 강한 혈청 시료는 수정액을 첨가시켜 크롬은 1300°C 에서 12초, 니켈은 1100°C 에서 18초간 높은 온도에서 회화시켜 원자화 하기전에 다른 물질들을 충분히 기화시켰다.

정확한 실험을 위하여 무엇보다도 시료의 오염방지를 위하여 혈청은 polyethylene tube에 넣어 완전 밀봉하여 보관하였으며 측정방법에 있어서도 직접 주입식에 의해 용기에서 부착되는 오염원을 방지하였으며 또한 미량의 시료를 다루는 부피 오차를 제거하였다.

위와 같은 조건하에 공기중 크롬 및 니켈 농도 분석의 회수율은 각각 95.5—108.2%, 88.0—107.7%로 나타났으며, 정밀도는 각각 2.7—3.1%, 2.1—4.4%을 나타냈다(표 1). 혈청중 크롬 및 니켈 농도 분석의 회수율은 93.6—106.4%, 91.4—107.9%를 보였으며, 정밀도는 1.1—7.6%, 2.4—5.4%이었다(표 2).

작업 부서별에 따른 공기중 크롬 및 니켈 농도는 전처리에서 각각 $2.0 \pm 2.00\mu\text{g}/\text{m}^3$, $7.7 \pm 11.75\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었으며, 크롬조는 $35.7 \pm 53.07\mu\text{g}/\text{m}^3$, $2.8 \pm 3.42\mu\text{g}/\text{m}^3$, 니켈조는 $4.6 \pm 5.8\mu\text{g}/\text{m}^3$, $18.62 \pm 4.41\mu\text{g}/\text{m}^3$, 포장은 $2.9 \pm 2.02\mu\text{g}/\text{m}^3$, $1.1 \pm 0.47\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 나타나 크롬조에서 작업하는 근로자들의 공기중 크롬 폭로 농도가 가장 높았으며, 니켈조에서 니켈 농도가 높아 작업 부서별에 따라 농도 차이가 있었다(표 3).

일반 도금업의 작업공정은 대부분 연마를 한 후, 탈지, 수세, 산에 의한 세척, 물세척, 알칼리 침적, 물세척, 도금, 물세척, 건조 등을 거치며, 거의 영세적으로 모든 공정은 한 구역내에 수십 센티미터(CM)에서 몇 미터(M) 정도 떨어져 있는 상태이다. 도금 작업공정에서 크롬을 도금하

기 전에 먼저 산 알칼리에 의한 전처리가 있으며, 황산동 이나 시안화동의 도금후, 니켈 도금, 크롬 도금, 세척 및 건조, 조립 및 포장의 일을 순서적으로 하게된다. 그러므로 표 3에서와 같이 공기중 크롬 폭로 농도는 크롬조 순서적으로 하게된다. 그러므로 표 3에서와 같이 공기중 크롬 폭로 농도는 크롬조 다음으로 크롬조 바로 옆에 설치된 니켈조에 가장 영향을 비쳤으며, 기중 니켈 폭로 농도는 니켈조 다음으로 니켈조 옆에 설치된 전처리 부서에 영향을 미쳤다.

노동부 고시 제88-69호(노동부, 1988)의 크롬에 관한 유해물질 허용농도를 보면 크롬 금속은 TWA가 $0.5\text{mg}/\text{m}^3$, 6가 크롬 수용성 화합물 및 불용성 화합물은 $0.05\text{mg}/\text{m}^3$ 로 고시하였다. 그러나 모든 작업부서에서 크롬의 평균 농도($2.0-35.7\text{mg}/\text{m}^3$)는 허용농도를 넘지 않았다.

니켈에 대한 유해물질 허용농도를 보면 니켈 금속은 TWA가 $1.0\text{mg}/\text{m}^3$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 와 같은 가용성 니켈 화합물은 $0.1\text{mg}/\text{m}^3$ 로 고시하였다. 그러나 모든 작업부서에서 평균 농도($1.1-18.6\text{mg}/\text{m}^3$)는 허용농도에 미치지 못했다.

비폭로 대조군 남자 및 도금업 근로자인 중금속 폭로군 남자의 혈청중 크롬 농도는 각각 $0.68 \pm 0.399\text{ }\mu\text{g}/\text{l}$, $2.31 \pm 1.166\text{ }\mu\text{g}/\text{l}$ 으로 유의한 차이가 있었으며, 니켈도 각각 $0.52 \pm 0.344\text{ }\mu\text{g}/\text{l}$, $1.41 \pm 0.748\text{ }\mu\text{g}/\text{l}$ 로 유의한 차이가 있었다(표 4). 비폭로 대조 여자 집단과 도금업에 종사하는 중금속 폭로군인 여자의 혈청중 크롬 농도는 각각 $0.69 \pm 0.478\text{ }\mu\text{g}/\text{l}$, $2.24 \pm 1.010\text{ }\mu\text{g}/\text{l}$ 으로 유의한 차이가 있었으며, 니켈은 각각 $0.72 \pm 0.420\text{ }\mu\text{g}/\text{l}$, $1.10 \pm 0.626\text{ }\mu\text{g}/\text{l}$ 으로 차이가 없었다. 대기중의 중금속농도가 혈청중 중금속 농도에 영향을 미치므로 폭로군 집단중 여자 근로자들은 전부 작업부서 중 포장 및 조립에 위치하여 기중 니켈의 농도가 $1.1 \pm 0.47\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 인한 저농도에 폭로되어 대조군의 혈청중 니켈 농도와 차이가 없다고 생각된다.

작업부서에 따른 근로자의 혈청 중 크롬 농도는 연마, 도금조, 포장에서 각각 $1.98 \pm 0.891\text{ }\mu\text{g}/\text{l}$, $2.39 \pm 1.217\text{ }\mu\text{g}/\text{l}$, $2.32 \pm 1.069\text{ }\mu\text{g}/\text{l}$, 니켈 농도는 $1.17 \pm 0.563\text{ }\mu\text{g}/\text{l}$, $1.47 \pm 0.780\text{ }\mu\text{g}/\text{l}$, 1.10

$\pm 0.626\text{ }\mu\text{g}/\text{l}$ 를 나타내 통계학적으로는 유의한 차이가 없었다(표 5).

도금업은 작업장이 협소하며 적은 인원의 근로자를 갖는 영세한 업종으로 이직율이 높고, 전문적인 작업 업무가 많이 요구되지 않아 작업부서의 이동이 많다. 특히 산세 처리나 니켈조에서 다른 크롬조로 이동되어 일하기가 쉬웠으므로 작업부서에 따라 차이가 나타나지 않았나 생각된다. 같은 작업부서일지라도 많은 작업 이동으로 개인용 시료 채취기에 측정된 폭로 농도는 5배 이상 차이가 나며, 더욱이 한 작업자에 대해서 연속적으로 개인용 시료 채취기를 부착하더라도 평균폭로 농도에 대한 측정변이 계수는 약 70% 이었다고 하였다(King, 1990).

외국의 정상인 및 폭로군의 혈청중 크롬 농도를 보면 표 6과 같다. Monacelli등(1956)은 정상인의 혈청중 크롬 농도가 $185(82-308)\text{ }\mu\text{g}/\text{l}$ 이었으며, 1972년 Kasperek 등은 $9.3 \pm 5.6\text{ }\mu\text{g}/\text{l}$, Davidson 등(1972)은 $5.07(3.10-7.19)\text{ }\mu\text{g}/\text{l}$, Graggel 등(1974)은 $0.73(0.32-1.90)\text{ }\mu\text{g}/\text{l}$, Pekarek 등(1974)은 $1.62 \pm 0.31\text{ }\mu\text{g}/\text{l}$ 으로 과거로 갈수록 정상 수치가 매우 높았다. 이것은 과거의 사람들이 중금속 농도가 높아 일어난 결과가 아니라고 본다.

1978년 Liu와 Morris는 $1.67 \pm 0.45\text{ }\mu\text{g}/\text{l}$, Versieck와 Cornelis(1978)는 $0.16 \pm 0.083(0.0382-0.351)\text{ }\mu\text{g}/\text{l}$, Kayne등(1978)은 $0.14\text{ }\mu\text{g}/\text{l}$, Kasperek 등(1979)은 $0.45 \pm 0.15\text{ }\mu\text{g}/\text{l}$, 최호춘과 김해정(1990)은 남자 정상인이 $0.68 \pm 0.40(0.01-1.63)\text{ }\mu\text{g}/\text{l}$, 여자가 $0.69 \pm 0.48(0.01-1.92)\text{ }\mu\text{g}/\text{l}$ 으로 나타내 1978년 이후의 분석치는 그 이전을 경계로 정상인의 수치가 매우 낮음을 알 수 있었다. 그 원인으로는 분석기기의 발달로 인한 불꽃 없는 원자 흡수 분광기의 발현으로 시료의 오염을 방지하였으며, 전처리 과정의 단순화에 의한 적은량의 부피에서 오는 오차를 제거하였으며, Matrix에서 오는 비특이성 흡광도를 제거시켰기 때문으로 볼 수 있다.

크롬에 폭로된 근로자에 대한 혈청중 크롬 농도는 1951년 Mancuso는 $46\text{ }\mu\text{g}/\text{l}$, Gafafer는 $50(40-60)\text{ }\mu\text{g}/\text{l}$, 최호춘과 김해정(1990)은 남자의 경우 $2.31 \pm 1.17(0.50-6.41)\text{ }\mu\text{g}/\text{l}$, 여자는 $2.24 \pm$

1.01(0.67-4.08) $\mu\text{g/l}$ 이었다. 이 데이터의 비교에 있어서도 위와 같은 원인이 작용 할 뿐만 아니라 또한 작업장의 기중 폭로 농도가 달랐을 것이다.

본 연구와 외국의 정상인 및 폭로군의 혈청중 니켈 농도의 비교는 표 7과 같다. 정상인의 혈청중 니켈 농도는 Herring 등(1960)이 62(0.0-277) $\mu\text{g/l}$, Butt 등(1964)은 58 $\mu\text{g/l}$, Sunderman (1967)은 $22 \pm 18(1-17)$ $\mu\text{g/l}$, Schaller 등(1968)은 $21 \pm 9(6-37)$ $\mu\text{g/l}$ 으로 나타났다. 1970년경에 들어서 Nomoto와 Sunderman(1970)은 Hartford 주민들의 혈청중 니켈 농도가 $2.6 \pm 0.8(1.1-4.6)$ $\mu\text{g/l}$ 이었다. 중금속 폭로군에 있어서는 McNeeley 등(1972)은 노천 니켈 광산이 위치한 지역 주민의 혈청중 니켈 농도가 $4.6 \pm 1.4(2.0-7.3)$ $\mu\text{g/l}$ 이었으며, 일반 주거 환경인 Hartford 주민의 혈청중 니켈 농도는 $2.6 \pm 1.0(0.8-5.2)$ $\mu\text{g/l}$ 으로 나타나 폭로군과 대조군 사이에 차이가 있었다. Hogetive(1976)는 니켈을 정제하는 공장의 용융작업부서에서 일하는 근로자의 혈청중 니켈 농도가 5.0-6.5 $\mu\text{g/l}$, 최호춘과 김해정(1990)은 남자 근로자가 $1.41 \pm 0.75(0.25-2.81)$ $\mu\text{g/l}$, 여자 근로자는 $1.10 \pm 0.63(0.33-2.20)$ $\mu\text{g/l}$ 를 나타냈다. 크롬 농도 분석에서와 같이 불꽃 없는 원자 흡수 분광기에 의하여 분석하기 시작하면서 니켈의 분석치도 타당해진 것 같다.

그러나 혈청중 크롬 및 니켈은 아주 미량으로 존재하며 또한 분석 방법이 까다로운 상태로 인간의 정상치(normal levels)에 대하여도 저자마다 다른 상태이다. 또한 생물학적인 측정치기 때문에 나라마다, 인종마다, 주거환경의 영향에 따라 다를 수가 있다. King(1990)은 각 실험실에서 미지 시료에 대해 타당한 분석치로 사용하기 위하여는 동일한 실험과정을 통해 정상치(normal level)를 표시해야 한다고 하였다. 그러므로 본 연구에서도 크롬 및 니켈에 폭로된 중금속 폭로군에 대해 같은 위치에 주거하고 있는 비폭로 대조군을 선정하여 비교하였다.

V. 결 론

크롬 및 니켈을 취급하는 일부 도금업 근로자들의 작업환경에 대한 폭로농도를 측정하였으며, 근로자들의 혈청중 크롬 및 니켈 농도를 분석하여 비폭로 대조군과 비교하였다. 결과는 다음과 같다.

1. 불꽃 없는 원자 흡수 분광기에 의한 공기중 크롬 및 니켈 농도 분석의 회수율은 각각 95.9-108.2%, 88.0-107.7%이었으며 정밀도는 2.7-3.1%, 2.1-4.4%이었다.

2. 불꽃 없는 원자 흡수 분광기에 의한 혈청중 크롬 및 니켈 농도 분석의 회수율은 각각 93.6-106.4%, 91.3-107.9%이었으며 정밀도는 1.1-7.6%, 2.4-5.4%이었다.

3. 작업 부서별에 따른 공기중 크롬 및 니켈 농도는 전처리가 각각 2.0 ± 2.00 $\mu\text{g/m}^3$, 7.7 ± 11.75 $\mu\text{g/m}^3$, 크롬조는 35.7 ± 53.07 $\mu\text{g/m}^3$, 2.8 ± 3.42 $\mu\text{g/m}^3$, 니켈조는 4.6 ± 5.8 $\mu\text{g/m}^3$, 18.62 ± 4.41 $\mu\text{g/m}^3$, 포장은 2.9 ± 2.02 $\mu\text{g/m}^3$, 1.1 ± 0.47 $\mu\text{g/m}^3$ 로 크롬조의 기중 크롬 농도가 가장 높았으며, 니켈조에서 기중 니켈 농도가 높아 작업 부서별에 따라 농도 차이가 있었다.

4. 비폭로 대조군 남자 및 도금업 근로자 남자의 혈청중 크롬 농도는 각각 0.68 ± 0.399 $\mu\text{g/l}$, 2.31 ± 1.166 $\mu\text{g/l}$ 으로 유의한 차이가 있었으며, 니켈은 각각 0.52 ± 0.344 $\mu\text{g/l}$, 1.41 ± 0.748 $\mu\text{g/l}$ 로 유의한 차이가 있었다.

비폭로 대조 여자 집단과 도금업에 종사하는 중금속 폭로군인 여자의 혈청중 크롬 농도는 각각 0.69 ± 0.478 $\mu\text{g/l}$, 2.24 ± 1.010 $\mu\text{g/l}$ 으로 유의한 차이가 있었으며, 니켈은 각각 0.72 ± 0.420 $\mu\text{g/l}$, 1.10 ± 0.626 $\mu\text{g/l}$ 으로 차이가 없었다.

5. 작업 부서별에 따른 연마, 도금조, 포장에 있어서 근로자의 혈청중 크롬 농도는 각각 1.98 ± 0.891 $\mu\text{g/l}$, 2.39 ± 1.217 $\mu\text{g/l}$, 2.32 ± 1.069 $\mu\text{g/l}$ 이었으며, 니켈은 1.17 ± 0.563 $\mu\text{g/l}$, 1.47 ± 0.780 $\mu\text{g/l}$, 1.10 ± 0.626 $\mu\text{g/l}$ 을 나타내 통계적으로 유의한 차이가 없었다.

참 고 문 헌

김해정, 최호춘, 전향숙, 강릉 및 태백지역 석탄광산의 탄 및 호흡성 탄분진 중 중금속 함량 비교에

- 관한 연구. 직업병 연구소 논문집. 근로복지공사, 1989 : 직연보 6-89-6.
- 노동부. 유해물질의 허용농도 및 작업환경 측정방법. 서울, 노동부, 1988 : 26-53.
- ACGIH. : *Threshold limit values and biological exposure indices for 1990-1991*. Cincinnati, ACGIH, 1990 : 17-31.
- Grandjean P, Anderson O, Nielsen GD. : *Carcinogenicity of occupational nickel exposure : An evaluation of the epidemiological evidence*. *Am J Ind Med* 1988 ; 13 : 193-209.
- King E. : *Occupational hygiene aspects of biological monitoring*. *Ann Occup Hyg* 1990 ; 34 : 315-22.
- Langard S. : *One hundred years of chromium and cancer : A review of epidemiological evidence and selected case reports*. *Am J Ind Med* 1990 ; 17 : 189-215.
- Lindberg E, Vesterberg O. : *Urinary excretion of chromium in chromeplaters after discontinued exposure*. *Am J Ind Med* 1989 ; 16 : 485-92.
- Mcneely MD, Nechay MW, Sunderman FW. : *Measurements of nickel in serum and urine as indices of environmental exposure to nickel*. *Clin Chem* 1972 ; 18 (9) : 992-5.
- Nomoto S, Sunderman FW. : *Atomic absorption spectrometry of nickel in serum, urine, and other biological materials*. *Clin Chem* 1970 ; 16 (6) : 477-85.
- Pekarek RS, Hauer EC, Wannemacher RW, Beisel WR. : *The direct determination of serum chromium by an atomic absorption spectrophotometer with a heated graphite atomizer*. *Anal Biochem* 1974 ; 59 : 283-92.
- Stokinger HE. : *The metals, Patty's industrial hygiene and toxicology*, Vol 2A, New York, 1981 : 1820-41.
- Sunderman FW, Dingle B, Hopfer SM, Swift T. : *Acute nickel toxicity in electroplating workers who accidentally ingested a solution of nickel sulfate and nickel chloride*. *Am J Ind Med* 1988 ; 14 : 257-66.
- Suzuki Y. : *Synergism of ascorbic acid and glutathione in the reduction of hexavalent chromium in vitro*. *Ind Health* 1990 ; 28 : 9-19.
- Versieck J, Cornelis R. : *Normal levels of trace elements in human blood plasma or serum*. *Anal Chimica Acta* 1980 ; 116 : 217-54.