

국제표준규격에 의한 입자상 물질 중 발암성 금속의 평가

박지영¹ · 윤충식^{1*} · 하권철²

¹서울대학교 보건대학원 · ²창원대학교

Evaluation of Carcinogenic Metals in Particulate Using New ISO Standard Method

Ji Young Park¹ · Chung Sik Yoon^{1*} · Kwon chul Ha²

¹Department of Environmental Health, School of Public Health, Seoul National University, Seoul, Korea

²Department of biochemistry & health science, Changwon university, Changwon, Korea

We quantified the human carcinogenic metals (chromium, nickel) in fumes from flux cored arc welding using stainless steel (FCAW/SS) wires. Zinc and calcium were also quantified because of their possibility of zinc chromate and calcium chromate, respectively. Welding was performed in an American Welding Society standard fume collection chamber. Insoluble and soluble forms of metals were analyzed by ISO 15202 method.

Total chromium (insoluble+soluble) content and total nickel content were lower in FCAW/SS fumes (4.65%, 1.05%, respectively) than in stainless steel content (ca. 18%, 8%, respectively). Insoluble fraction in total chromium was 79.8 (range 64.5~95.1)% and 94.4(range 90.1~98.1)% in total nickel.

Atomic emission spectroscopy used in this study does not

differentiate the chromium valence status while ACGIH defines its carcinogenicity according to the valence status. From this study and previous study, we estimated the hexavalent chromium content in FCAW/SS was 0.2~1.1% and about 85% of them was soluble.

The content of zinc and calcium, which can be existed as chromate forms, was low (0.02 %, 0.04% respectively) in FCAW/SS. Exposure assessment for zinc chromate and calcium chromate is possible because chromium in both compounds is used as a surrogate even though it is not well known that what compounds of zinc and calcium are formed in welding fume.

Key Words : Carcinogen, chromium, nickel, welding fume, FCAW, stainless steel

I . 서 론

입자상 물질은 산업보건 또는 환경보건측면에서 매우 중요하다. 이유는 입자상 물질의 크기에 따라 호흡기 침착부위와 건강영향이 다르고, 또한 입자상 물질을 구성하는 화학성

분에 따라 인체 영향이 다르기 때문이다. 입자의 크기 측면에서 보면 산업보건 분야에서는 입자상 물질을 총분진과 호흡성 분진으로 구분하던 것을 흡입성 입자상물질, 흉곽성 입자상 물질, 호흡성 입자상 물질로 구분하고 있으며(백남원, 1996), 환경보건 분야에서는 PM₁₀, PM_{2.5}를 넘어 PM_{1.0}에 대한

접수일 : 2008년 1월 24일, 채택일 : 2008년 4월 16일

* 교신저자 : 윤충식 (Department of Environmental Health, Seoul National University, Korea,

Tel: 02-740-8883, Fax: 02-745-9104, E-mail: csyoon@snu.ac.kr)

※ 본 연구는 LG연암문화재단의 2005년 '연암해외연구교수지원사업'에 의하여 수행되었음.

관심이 고조되고 있다. 이런 학문간 용어와 개념을 넘어 최근에는 나노입자를 포함한 초미세입자(*ultra fine particle*)의 모니터링과 건강영향에 대한 관심도 증대되고 있다(윤충식, 2007).

공기중 입자상 물질을 크기별로 구분할 때는 발생원에 무관하게 세 가지로 구분할 수 있는데 핵화 범위(*nucleation range*), 축적 범위(*accumulation range*), 조입자 범위(*coarse range*)로 구분하며 앞의 두 범주의 크기를 미세 입자(*fine particle*)이라 한다. 핵화 범위 입자는 과포화로 인한 증기의 농축이나 화학반응으로 생성되며 보통 크기가 수 나노미터에서 100nm 크기를 말한다. 이 단계의 입자는 발생기작에 따라 자연 발생 초미세 입자(바이러스; 10~60nm, 세균; 30nm~10 μ m, 화산재, 산림화재로 인한 연기 등), 전통기술이나 부산물로 인한 인위적인 초미세 입자(검댕; 10~80nm, 페인트 색소;

80~100nm, 용접흄; 10~50nm, 디젤 배출물질; 7~40 nm, 복사기에 사용되는 카본블랙; 10~400nm)가 있다. 이들 입자가 서로 충돌하여 정전기 힘 또는 반데르발스 힘 때문에 들러붙어 점차 크기가 더 커지면 축적범위의 입자라고 하며 보통 100~1000nm 크기에 해당한다. 조입자는 1~20 μ m 사이의 공기중 부유 입자를 말하며 액체의 분리나 고체의 마모, 파쇄 같은 기계적 힘에 의해 생성된 고체 또는 액체 입자를 말한다(Jenkins, N. T. 2003; Jenkins & Eagar, 2005, 윤충식, 2007).

용접흄은 크기가 작아 핵화 범위의 크기에 속하면서 화학적 구성이 복잡한 대표적 입자상 물질이다. 용접흄의 구성 성분은 용접에 사용되는 용가재와 표면의 불순물 등에 영향을 받는데 대부분은 용가재중 용접봉이나 용접와이어의 영향이 크며 용접흄의 대부분(85% 이상)은 모재보다 용가재에서 발생된다는 것이 밝혀졌다(Voitkevich, 1995). 용접흄으로 인

Table 1. Metal components designated as confirmed(A1) and suspected(A2) human carcinogens by ACGIH

Metal components		Concentration, mg/m ³		BEI
		8hr-TWA	STEL, Ceiling	
A1	Arsenic	0.01		inorganic arsenic plus methylated metabolites in urine 35 μ g As/L
	Beryllium	(0.002) ^a	(0.001) ^a	
	Chromium ^b			
	Chromite ore processing as Cr	0.05		Total Cr 25 μ g/L ^{b1}
	Water soluble Cr 6+	0.05		Total Cr 10 μ g/L ^{b2}
	Insoluble Cr 6+	0.01		
	Nickel			
	Insoluble inorganic compounds	0.2		
	Nickel Subsulfide	- ^d		
	Uranium	0.2		
	Zinc chromate as Cr	0.01		
A2	Antimony trioxide production	- ^d		
	Cadmium	0.01, 0.001e		Cd in urine 5 μ g/g creatinine Cd in blood 5 μ g/L
	Calcium chromate as Cr	0.001		
	Lead chromate as	as Pb 0.05		
		as Cr 0.012		
	Strontium Chromate as Cr	0.0005		

a: Notice of intended change

b: Other chromium forms described above are not carcinogens; metal and Cr3+ compounds(0.5 mg/m³, A4), b1: End of shift at end of workweek, b2: Increase during shift.

c: Other nickel forms described above are not carcinogens; Elemental nickel (1.5 mg/m³, A5), Soluble nickel inorganic compound (0.1mg/m³, A4).

d: As low as possible.

e: Respirable fraction.

한 직업병 발생은 망간중독, 용접공폐 등 우리나라에서도 빈번한 사회문제로 되고 있으며, 이로 인해 작업자의 기피 현상이 두드러지고 있다(윤충식, 2006).

선진국에서는 용접흡의 건강장해를 줄이기 위하여 다양한 노력을 시도하고 있다(Antonini, 2003; Antonini et al., 2006). 예를 들어, 저흡 용접봉 개발, 유해금속 대체 물질 사용 등의 논의가 되고 있으나 초기 단계이다. 그러나 향후 국제 무역 등에서 환경규제, 저 흡 용가재(용접봉, 용접 와이어)의 사용 의무화 등이 가시화될 것으로 예상됨에 따라 이 분야에 대한 연구에 관심이 집중되고 있다. 이런 연구를 위해 꼭 필요한 것이 용접흡의 입자크기에 대한 것과 아울러 입자의 구성성분에 관한 연구가 필요하다. 용접흡의 일반적 금속함량에 관한 연구가 발표되었다(윤충식, 2002; Jenkins & Eagar, 2005).

여러 금속중 특히 발암성 금속이 용접흡 중에 존재할 수도 있다. 미국정부산업위생전문가 협의회(ACGIH)에서 규정하고 있는 발암성 물질(A1; Confirmed human carcinogen; A2, Suspected human carcinogen)중 금속성분에 해당하는 것은 표 1과 같다(ACGIH, 2007).

국제표준화에 대한 논의는 1990년대 초부터 가속화되기 시작하여 이제는 경제 분야 뿐 아니라 과학 분야에 급속히 진행되고 있고, 특히 ISO의 각종 규격은 과학을 바탕으로 하여 경제 분야에 큰 파장을 미치고 있다. 이런 거시적인 시스템의 규격화와 더불어 측정 분석에 대한 방법의 규격화도 점차 미국중심에서 탈피하여 국제적 규격화가 진행 중이다. 예

를 들어 ISO 15202는 공기중 금속화합물을 시료채취 전처리 및 분석하는 방법으로 규격화 되었다(ISO, 2001). 단 이 방법은 원자 발광분석법을 사용하므로 발암성 금속중 하나인 크롬에 대하여는 전처리에 따라 불용성과 수용성을 구분할 수 있지만 6가 크롬인지를 구분하지는 못한다. 6가 크롬의 불용성과 수용성에 대하여는 FCAW/SS에 대하여 이미 발표한 바가 있다(Yoon et al., 2003).

본 연구는 새로 제정된 ISO 15202방법에 따라 스테인리스강에 대한 플럭스 코어드 아크 용접(flux cored arc welding/stainless steel; 이하 FCAW/SS)에서 발생가능한 발암성 금속인 수용성 크롬, 불용성 크롬, 불용성 니켈의 함량과 발암성 금속화합물인 zinc chromate나 calcium chromate를 형성할 수 있는 아연 및 칼슘의 함량을 주로 사용되는 일정조건 of 전류와 전압조건에서 규명하고자 하였다.

II. 연구 방법

1. 용접흡의 발생 및 시료채취

본 연구는 미국용접학회에서 규정한 대로 설계된 용접 흡 채취 장치에서 수행되었으며(Yoon et al., 2003) 용접 흡 채취 장비의 용접조건과 성능은 안정적인 것으로 평가되었다(KIIT, 1999). 그림 1에 제시한 이 체임버는 자동과 수동 용접

Table 2. Welding conditions for this study

Welding parameter		Condition
Welding type		Flux-cored arc welding, beads on plate
Current characteristics		Direct Current Electrode Positive
Welding machine		Dyna Auto Super 600(Japan)
Electrode type	Stainless	A (K308LT, AWS A5.22 E308LT1-1/4, KSD 3612, Koryeo Rod, Korea)
	Steel	B (Shield Bright 316L, AWS A5.22 E316LT0-1, KSD 3612, SeAH ESAB, Korea)
	(SS)	C (Shield Bright 308L, AWS A5.22 E308LT0-1/4, KSD 3612, SeAH ESAB, Korea)
		D (Shield Bright 309L, AWS A5.22 E309LT0-1/4, KSD 3612, SeAH ESAB, Korea)
		E (SW308 Cored, AWS A5.22 E308LT1-1, KSD 3612, Hyun Dae Rod, Korea)
Test plate(base metal)		STS 304 (260 x 260 x 10 mm) for wires E-I
Base metal travel speed		6 mm/sec
Welding time		120 sec
Nominal voltage		25 volt
Nominal current		180 ampere
Contact tube to workpiece distance (CTWD)		14 mm
Torch angle		90°
Wire feeding rate		15.1 m/min

을 모두 수행할 수 있으며 단위 시간당 용접 흠 발생량을 측정할 수 있고 용접시간, 용접 길이, 와이어 송급속도, 용접속도, 토치각도 흠 채취시간을 변화시키면서 각 변수를 모니터링 할 수 있도록 설계되었다(윤충식 등, 1999). CO₂ 가스를 보호가스로 하여 스테인리스강에 대한 플럭스 코어드 아크 용접(FCAW/SS)을 대상으로 하였다. 본 연구의 용접 변수인 전류와 전압의 변화는 아크 모니터링 시스템(V4.1, O.I.S. Engineering Ltd., UK)으로 실시간 점검하였는데 모든 실험 조건에서 전류와 전압은 매우 안정하였다(C.V. < 0.01).

사용된 플럭스 코어드 와이어는 총 9종으로 스테인리스강 용 와이어 5종이 사용되었다(표 2). 이 와이어는 조선업 등에서 일반적으로 많이 사용되는 제품으로 막용접보다 생산성을 높일 수 있는 장점이 있고, 플럭스를 통하여 여러 가지 용착금속의 성능을 향상시킬 수 있다. 사용된 전류는 180A이고, 전압은 25V였으며 CO₂ 유량은 20L/min로 동일하게 하였는데 이는 각 플럭스 코어드와이어 제조회사들이 추천한 적정 전류와 전압 및 보호가스 유량의 평균이다.

용접은 2분동안 실시되었고, 용접흠은 용접시간을 포함하여 3분동안 채취하였다. 흠 채취에 사용한 여과지는 유리섬유 여과지(pore size 0.6μm, 254 203mm; Whatman, USA)로 용접 흠 채취 체임버의 상단에서 약 2.5m³/min의 유량으로 채취하였다. 채취된 용접흠은 테플론 재질의 주걱으로 조심스럽게 긁어내어 조그만 유리병에 넣어 건조기에서 건조시킨 후 (C-3B, SANPLATEC Corp, Japan) 분석시까지 -20 °C에서 보관하였다.

2. 시료의 전처리 및 분석

채취된 용접흠은 총 금속과 수용성 금속에 대하여 ISO 15202방법으로 전처리하여 ICP로 분석하였다(ISO, 2001). ISO 15202 방법은 크게 세 부분으로 나뉘어져 있는데 첫 번째(ISO 15202-1)부분은 작업장중 금속 및 금속화합물을 시료 채취하는 방법이고, 두 번째(ISO 15202-2)는 시료전처리에 대한 부분이고, 세 번째 부분(ISO 15202-3)은 유도결합플라스마-원자발광분석기를 이용하여 분석하는 방법이다. 본 연구에서는 약 2~5mg의 흠을 정확히 칭량하여, 총 금속을 전처리하는 ISO 15202 방법 부록 B와 수용성금속을 전처리하는 부록 G 방법을 이용하였다. 불용성 금속은 분석된 총금속에서 수용성 금속 함량을 빼서 계산하였다. 총 금속의 전처리는 ISO 15202는 부록 B를 이용하였다. 마이크로웨이브오븐을 이용한 방법으로 정확히 칭량한 용접 흠 약 2mg을 테플론 재질의 용기에 넣고, 질산과 과염소산을 각각 4ml, 1ml을 첨가한 후 온도를 180°C까지 1분당 10°C의 속도로 상승시켜 180°C에서 15분동안 유지하여 회화하여 일정한 용량으로 맞추어 분석하였다. 수용성 금속은 부록 G를 이용하여 약 5mg의 정확히 칭량하여, 3차 증류수 10 ml을 추가하여, 60분동안 120 rpm으로 37±2°C의 항온조에서 추출하여 MCE filters (0.45 μm, Millipore)로 여과하여 그 여과액을 분석에 이용하였다.

전처리한 시료는 유도결합플라스마-원자 발광분석기(ICP-AES Model Optima 3000 DV, Perkin-Elmer, USA)로 기기 제조회사의 가이드라인을 따라 셋업하여 분석하였다. 전처

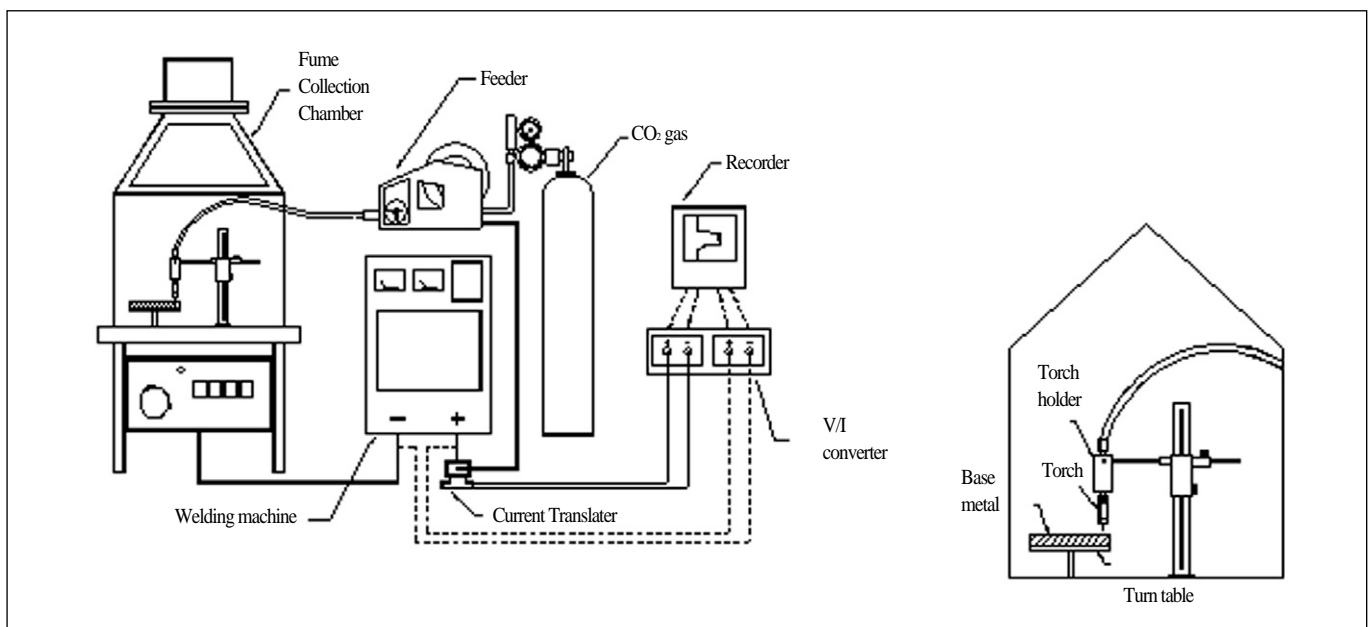


Fig. 1. Schematic drawing of welding equipment and fume collection system.

a) overall welding equipment and fume collection system. b) internal view of fume collection chamber which shows the torch holder.

리된 용액은 플라즈마 토치를 1 ml/min의 속도로 주입되었으며 각 금속의 특징적인 발광 파장(크롬; 205.560nm, 니켈; 232.003nm, 칼슘; 422.673nm, 아연; 213.856nm)을 분석하였다.

각 제품별로 평균과 표준편차를 제시하였으며 제품 간 불용성 크롬 및 불용성 니켈의 함량차이가 있는지를 보기 위하여 일원분산분석을 하였고, 차이가 있는 경우에는 어느 제품 간에 차이가 있는지 보기 위하여 turkey test를 실시하였다. 사용한 통계프로그램은 SigmaStat for windows version 3.0.1a(systatsoftware. Inc., 2004)이다.

III. 결과

1. 용접흄 중 불용성 금속의 함량

국내에서 생산되는 직경 1.2mm의 5종류 플렉스 코어드 와이어를 동일조건에서 실험하여 용접흄 중 발암성 금속인 불용성 크롬과 니켈, 그리고 발암성 금속인 크롬과 화합물형태로 존재할 수 있는 아연과 칼슘의 함량은 표 3과 같다.

용접 흄 중 불용성 크롬의 함량은 평균 3.86(범위 2.06~6.10)%였다. 불용성 니켈의 함량은 평균 1.01(범위 0.48~1.44)%로 크롬보다 약 3배정도 낮았다. 아연과 칼슘은 함량이 각각 0.02(범위 0.01~0.02)%, 0.04(0.01~0.14)%였다. 이들 4가지 불용성 금속을 합한 양은 평균 4.92(범위 2.56~7.59)%였다. 실제 발암성 금속이 아닌 아연과 칼슘을 제외한 크롬과 니켈의 함량은 4.86(2.54~7.54)%로 제품간 4가지 금속의 함량차이는 약 3배이다.

불용성 크롬 및 니켈의 함량이 제일 많은 용접와이어는 제품 'E'로 그 함량이 각각 6.10, 1.44%였으며 가장 적은 용접와이어는 제품 'C'로 각각 2.06, 0.48%로, 함량 차이는 크롬 니켈

모두 약 3배였다.

본 연구에 사용된 용접와이어는 표 2에서 보듯이 모두 FCAW/SS 용 와이어이다. 이들 제품의 용접흄중 불용성 크롬, 불용성 니켈간 차이가 있는지 통계검정을 하였다. 불용성 크롬은 일원분산분석결과 유의한 차이가 있어($p<0.001$), 실제로 어떤 제품간에 차이가 있는지 보기 위하여 Turkey test를 한 결과 차이가 없는 것은 제품 'A'와 제품 'B'간($p=0.084$), 제품 'A'와 제품 'D'간($p=0.25$)에는 차이가 없었으며, 제품 'B'와 'C'간($p=0.29$), 제품 'B'와 'D'간($p=0.75$)에는 유의한 차이가 없었고 나머지 제품간에는 유의한 차이가 있었다($p<0.05$). 불용성 니켈인 경우 일원분산분석을 한 결과 유의한 차이($p<0.001$)를 나타내었고, 제품 'A'와 'B'($p=0.81$), 제품 'A'와 'D'($p=0.26$), 그리고 제품 'B'와 'D'($p=0.85$)에는 차이가 없고 나머지 제품간에는 모두 유의한 차이를 나타냈다($p<0.05$).

2. 용접흄 중 수용성 금속의 함량

불용성 금속의 함량결정에 사용된 것과 동일한 플렉스 코어드 와이어의 용접흄 중 수용성 크롬, 니켈, 아연, 칼슘의 함량은 표 4와 같다.

용접 흄 중 수용성 크롬의 함량은 평균 0.80(범위 0.32~1.13)%였다. 수용성 니켈의 함량은 평균 0.04(범위 0.03~0.06)%로 수용성 크롬함량보다 20배 낮았다. 이는 불용성 크롬에 비해 불용성 니켈의 함량이 1/3인 것에 비해 매우 낮은 함량이다. 수용성 아연과 칼슘의 함량은 매우 낮아 수용성 아연은 검출되지 않았고(0.01%이하), 수용성 칼슘도 0.02%로 낮았으며 5제품 중 3가지 제품은 0.01%이하였다. 이들 4가지 수용성 금속을 합한 양은 평균 0.86(범위 0.36~1.19)%로 제품간 함량차이는 3.3배에 해당하여 불용성 금속의 함량차이인 3배보다 약간 높았다. 불용성 금속과 수용성 금속의 함량을 비교하여 표시한 것이 그림 2이다.

Table 3. Insoluble metal content in FCAW/SS fumes.

Wire Type	N	Insoluble metal content in fumes, Mean (%) \pm SD				
		Cr*	Ni**	Zn	Ca	Sum
A	6	3.88 \pm 1.05	0.95 \pm 0.17	0.02 \pm 0.02	0.14 \pm 0.20	4.98 \pm 1.31
B	6	3.26 \pm 0.98	1.04 \pm 0.17	0.02 \pm 0.02	0.04 \pm 0.04	4.37 \pm 1.16
C	6	2.06 \pm 0.48	0.48 \pm 0.09	0.01 \pm 0.01	0.01 \pm 0.02	2.56 \pm 0.59
D	6	3.98 \pm 1.01	1.14 \pm 0.18	0.01 \pm 0.02	0.02 \pm 0.03	5.16 \pm 1.23
E)	6	6.10 \pm 1.42	1.44 \pm 0.16	0.01 \pm 0.01	0.04 \pm 0.06	7.59 \pm 1.64
Mean	30	3.86 \pm 1.64	1.01 \pm 0.35	0.02 \pm 0.02	0.04 \pm 0.10	4.92 \pm 2.01

* Significant difference ($p<0.05$) between products except between A and B, A and D, B and C, B and D. ** Significant difference ($p<0.05$) between products except between A and B, A and D, B and D.

그러나 불용성 금속인 경우 제품 'E'가 가장 높고 제품 'C'가 가장 낮는데 비해, 수용성 금속은 제품 'C'가 가장 높고 제품 'E'가 가장 낮아 반대 경향을 보였다. 이런 경향은 함량 비중이 가장 큰 크롬의 함량 차이에 기인한다. 즉, 불용성 크롬 함량이 6.10%로 제일 많은 제품 'E'에서 수용성 크롬 함량은 제일 적어 0.32%였고, 불용성 크롬 함량이 제일 적어 2.06%인 제품 C에서 수용성 크롬 함량이 1.13%로 제일 높았다.

본 연구에 사용된 용접와이어에서 발생하는 수용성 발암성 금속중 상당량이 검출된 수용성 크롬간의 차이가 있는지 통계검정을 하였다. 수용성 크롬인 경우에는 일원분산분석 결과 유의한 차이가 있었고, 제품 'A'와 제품 'D'간에만 유의한 차이가 없을 뿐($p=0.21$), 다른 제품간에는 유의한 차이가 났다($p<0.05$).

용접흡에서 발생할 수 있는 주요 발암성 물질이라고 할 수 있는 크롬과 니켈의 총합량(불용성 금속+수용성 금속)은 각각 4.65(범위 3.19~6.41)%, 1.05(0.53~1.46)%이다. 플릭스 코어 드 아크 용접에서 발생하는 용접흡에 함유된 크롬성분 중에서 불용성 크롬이 차지하는 백분율은 그림 3에서 보듯이 평

균 79.8(범위 64.5~95.1)%이고 수용성 크롬은 20.2(4.9~35.5)%였다. 불용성 니켈이 차지하는 비율은 94.4(범위 90.1~98.1)%이고 수용성 니켈은 평균 5.6(1.9~9.9)%를 차지하였다.

IV. 고찰

표 1에 제시한 발암성 금속중 용접흡에서 주로 발견될 수 있는 금속은 불용성 6가 크롬, 수용성 6가 크롬, 불용성 니켈이 있다(Voitkevich, 1995; AWS, 1987). 아연, 칼슘은 용접흡에 포함되어 있다고 보고 되었으나(Burgess, 1994; Voitkevich, 1995) 이들이 표1에 나타난 zinc chromate나 calcium chromate 형태로 존재하는지, 또는 존재한다면 얼마만큼 그렇게 존재하는지 확실치 않다. ACGIH에서는 이 두 화합물이 발암성 물질이지만 평가는 두 화합물 모두 크롬으로 평가하도록 하고 있다(ACGIH, 2006). 비소, 베릴륨, 우라늄, 스트론튬은 일반적인 용접흡에서 검출되지 않는다(Voitkevich, V, 1995, Karlsen et al., 2006). 카드뮴은 카드뮴이 포함된 페인트가 칠해진 금

Table 4. Soluble metal content in FCAW/SS fumes.

Wire Type	N	Soluble metal content in fumes, Mean (%) \pm SD				
		Cr*	Ni	Zn	Ca	Sum
A	6	0.98 \pm 0.02	0.06 \pm 0.01	<0.01	0.06 \pm 0.12	1.09 \pm 0.11
B	6	0.64 \pm 0.02	0.03 \pm 0.01	<0.01	<0.01	0.67 \pm 0.02
C	6	1.13 \pm 0.03	0.05 \pm 0.01	<0.01	<0.01	1.19 \pm 0.04
D	6	0.91 \pm 0.05	0.04 \pm 0.01	<0.01	<0.01	0.96 \pm 0.06
E	6	0.32 \pm 0.10	0.03 \pm 0.02	<0.01	0.02 \pm 0.03	0.36 \pm 0.11
Mean	30	00.80 \pm 0.30	0.04 \pm 0.02	<0.01	0.02 \pm 0.06	0.86 \pm 0.32

* Significant difference ($p<0.05$) between products except between A and D.

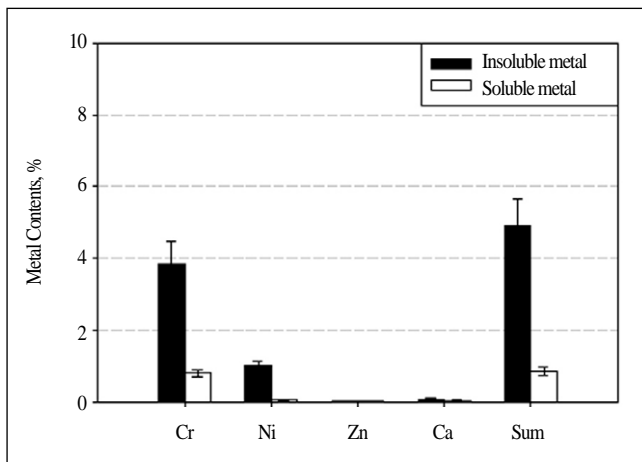


Figure 2. Insoluble and soluble chromium, nickel, zinc, calcium content in FCAW/SS. Error bar indicates 95% confidence limits.

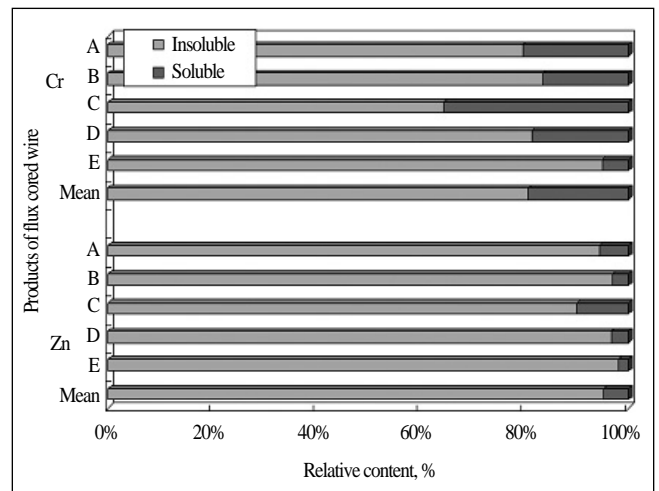


Figure 3. Insoluble and soluble fraction of chromium and nickel in FCAW/SS fumes.

속에 직접 용접을 하던지 불순물로 카드뮴이 포함된 재료에 용접을 하는 경우가 아니면 용접흡에 포함되기 힘들다 (NIOSH, 1988; Voitkevich, V, 1995. Harris, 2002) 표 1에서 제시된 발암성 금속중 크롬광 가공이나 삼산화안티몬 생산은 용접과 관련이 없다.

이들 제조회사에서 제공되는 물질안전보건자료에는 용접흡의 함량에 대한 정보대신에 용가재인 용접와이어 자체의 일정성분의 함량을 표시하고 있다. 예를 들어 제품 A는 철(65~85%), 망간(<2%), 이산화티타늄(<10%), 실리콘(<1%), 크롬(10~25%), 니켈(0~15%), 몰리브덴(<3%) 으로 표시하여 그 범위가 매우 넓고, 실제 용접흡의 함량과는 큰 차이가 예상될 수 있다. 제품 C인 경우는 철(미표시), 망간(0.5~2.5%), 이산화티타늄(5~10%), 실리콘(1~3% 미만), 크롬(18~21%), 니켈(9~11%), 몰리브덴(미표시), 알루미늄(<0.5%), Al₂O₃(<1.0%)로 표시되어 있다. 제품 E 경우는 철(55~65%), 망간(1~2%), 이산화티타늄(5~7%), 실리콘(≤2%), 크롬(18~20%), 니켈(8~11%)로 표시되어 있다. 이 중 보 본 연구 대상인 크롬 같은 경우 10~25%의 넓은 범위로 표시되어 있고, 니켈도 0~15%의 범위로 표시되어 있는데 스테인리스강의 와이어인 경우 니켈의 함량이 0%인 것은 없으므로 너무 범위를 넓게 표시하고 있다고 판단된다. 또한 미량이라는 하지만 용접흡에서 검출된 아연과 칼슘 함량은 표시조차 되어 있지 않은데 이는 물질안전보건자료에 제시된 와이어의 성분 함량이

대표적인 것만 언급하였기 때문이다. 따라서 이들 물질안전보건자료만 이용하여 실제로 용접흡중 어떤 성분이 있는지는 함량이 낮을 경우 파악이 어렵고, 또한 함량 범위가 넓어 공기중 용접흡의 함량을 추정하기 힘들다. 더구나 공기중 용접흡의 함량과는 많은 차이가 나므로 용접와이어의 물질안전보건자료는 함량이 많은 성분에 대한 참고자료로 사용할 수 있다.

표 2에 나타난 바와 같이 아연과 칼슘의 함량은 0.02%, 0.04%로 매우 낮아 크롬과 화합물을 형성하여 발암성 물질인 zinc chromate나 calcium chromate로 존재하더라도 그 양은 매우 작을 것으로 판단한다. 용접흡 중 칼슘이 존재하면 크롬과 결합하여 물에 소량만 녹는 calcium chromate(CaCrO₄)를 형성할 수 있다고 하였고, 피복금속아크 용접에 사용되는 플럭스에는 칼슘이 존재하므로 칼슘화합물(CaCrO₄, CaCr₂O₇)를 형성할 수 있으나(Koponen et al., 1981) 얼마만한 양이 그런지는 확실치 않다. 본 연구에 사용된 플럭스 코어드 아크 용접도 플럭스를 사용하므로 함량의 차이는 있겠지만 위와 같은 크롬화합물형태가 가능할 것으로 추정된다. 그러나 zinc chromate나 calcium chromate로 존재한다고 하여도 모두 크롬으로 평가하게 되어 있고 원자 흡광분석법이나 발광분석법으로 이들 화합물 형태를 규명하는 것이 어려워 이들 화합물 형태에 따른 노출기준의 적용이 힘들어 크롬으로 평가하는 것이 현실적이다.

Table 5. Classification of chromium and its inorganic compounds

Classification	Type of Chromium and its Compound
Chromium metal and alloys	Chromium metal, Stainless steel Other chromium containing metal
Divalent chromium compounds (Chromous compounds)	Chromous chloride(CrCl ₂) Chromous sulfate (CrSO ₄)
Trivalent chromium compounds (Chromic compounds)	Chromic oxide(Cr ₂ O ₃), Chromic sulfate(Cr ₂ (SO ₄) ₃), Chromic chloride(CrCl ₃), Chromic potassium sulfate(KCr(SO ₄) ₂) Chromite ore(FeO · Cr ₂ O ₃)
Hexavalent chromium compounds	
Water-soluble	Chromic acid and its anhydride, Monochromates and dichromates of sodium, potassium, ammonium, lithium, cesium, and rubidium,
Water-insoluble	Zinc chromate, Calcium chromate*, Strontium chromate, Sintered chromium trioxide,

* Soluble in dilute acids; practically insoluble in alcohol; slightly soluble in water

ACGIH에서의 크롬을 평가할 때는 표 1과 같이 단순히 불용성이나 아니냐가 아니라 불용성 6가 크롬, 수용성 6가 크롬으로 나누어 허용기준을 적용하게 되어 있다(ACGIH, 2006). 본 연구는 6가 크롬을 분석한 것이 아니라 불용성과 수용성으로 구분하여 그대로 적용하기는 한계가 있다. 크롬을 원자가와 6가 크롬의 수용성 여부에 따라 분류하면 표 5와 같이 분류할 수 있다.

본 연구에서도 크롬을 수용성으로 존재하게 할 수 있는 칼륨, 나트륨, 칼슘 등이 스테인리스 흠에서 발견되고 있다. 다른 연구에서도 칼륨과 나트륨이 크롬과 결합하여 그것을 6가 형태로 유지하게 하여 수용성 성질을 갖기 쉽게 한다고 하였다(AWS, 1987; Voitkevich, 1995; IARC, 1990).

피복금속아크용접에서 주로 발견되는 크롬화합물이 3가인 경우에는 Cr_2O_3 , FeCr_2O_4 , KCrF_3 로 존재하며 6가 크롬인 경우는 주로 칼륨과 나트륨과 결합하여 수용성 화합물 형태인 K_2CrO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Na_2CrO_4 , K_2NaCrF_6 로 존재한다고 하였다(Koponen et al., 1981; Voitkevich, 1995). 즉 피복아크용접에서 발생하는 6가 크롬은 대부분 수용성이다.

기존의 연구에서 FCAW/SS 용접 총 크롬량은 피복아크금속용접과 비슷하여 3~8%로 전류와 전압이 증가하면 그 함량이 증가한다고 하였다(Yoon et al., 2003). 6가 크롬 함량은 0.15~1.08%로 함량이 미그용접의 함량(0.2~1%)과 비슷하나 FCAW/SS에서는 6가 크롬의 대부분(85.6%)이 수용성으로 존재한다고 하였다(Stern 1981; Hewitt and Gray, 1983; Pedersen et al., 1987; Yoon et al., 2003). 본 연구에서 규명한 불용성 크롬(평균 함량 3.86%)과 수용성 크롬(평균 함량 0.80%)의 원자가가 어떤지는 본 연구에서 규명이 안되었지만 위 문헌고찰과 본 연구를 종합하여 보면 FCAW/SS에서 발생하는 총 크롬량은 3~8%(본 연구 3.19~6.41%)이고, 이중 불용성이 약 80%이고 수용성이 20%이다. 원자가를 고려해보면 FCAW/SS에서 6가 크롬이 0.2~1.1% 존재하고, 이중 약 85%가 수용성이고, 15%가 불용성이다. 용접흠 중 수용성 크롬은 대부분 6가 형태로 존재한다고 보고하였다(Koponen et al., 1981).

일반적으로 스테인리스강의 크롬 및 니켈의 함량비는 각각 18%, 8%인데 FCAW/SS 용접 흠 중 크롬과 니켈의 흠중 함량은 각각 평균이 4.65%, 1.05%로 낮아졌다. 그 이유는 용접 와이어 내부에 존재하는 플럭스에 다른 성분이 많이 함유되어 있어 이 플럭스가 용접흠성분으로 들어가 크롬 니켈의 상대적 함량이 적어지기 때문이다. 플럭스에 사용되는 물질은 100여 가지가 넘는데 이는 아크안정제, 슬래그 형성제, 탈산제, 탈질제, 가스형성제, 합금첨가제, 윤활제, 고착제의 역할을 하며 성분비도 매우 다양하다(박종우, 1997, 윤충식 2003)

V. 결 론

이 연구는 국제표준화기구(ISO)의 시험법을 적용하여 스테인리스를 용접할 때 발생가능한 발암성 금속인 크롬, 니켈 및 크롬과 발암성 화합물을 형성할 수 있는 칼슘, 아연의 용접 흠중 함량을 규명하고자 하였다. KS규격 및 미국 용접학회의 규격에 맞는 용접흠 발생 장치에서 5가지 제품의 스테인리스용 플럭스코어드와이어를 이용하여 용접을 실시하여 용접흠을 채취한 다음 일정량을 취하여 ISO방법으로 전처리한 후 분석하였다.

용접흠중 크롬과 니켈의 함량은 스테인리스 그것(약 18%, 8%)보다 낮아져 각각 4.65(범위 3.19~6.41)%, 1.05(0.53~1.46)%였다. 이중 불용성 성분은 크롬인 경우 평균 79.8(범위 64.5~95.1)%이고 니켈인 경우 94.4(범위 90.1~98.1)%였다. 이 연구는 원자발광분석법을 사용하여 6가 크롬을 별도로 정량하지 않았지만 본연구와 기존의 연구결과를 종합해보면 스테인리스 대상으로 한 플럭스 코어드 아크 용접에서 6가 크롬은 용접흠중 0.2~1.1% 존재하고, 이중 약 85%가 수용성이고, 15%가 불용성이다.

크롬과 결합하여 발암성 물질을 형성할 수 있는 아연과 칼슘의 함량은 각각 0.02(범위 0.01~0.02)%, 0.04(0.01~0.14)%로 낮았다. 용접흠에서 이들이 어떤 화합물형태로 존재하는지는 규명되지 않았으나 이들의 함량이 낮고 이들 화합물 노출 평가시 크롬으로 하게 되어 있어 노출평가가 가능하다.

REFERENCES

- 백남원, 산업위생학개론, 신광출판사, 1996
- 윤충식, 백남원. 스테인레스 강에 대한 플럭스 코어드 아크 용접에서의 흠 발생량 및 입자 크기 분포에 관한 연구. 한국환경위생학회지 1999;25(2):1-7
- 윤충식. 나노입자에 의한 잠재된 건강상 위험과 보건학적 논점들. 생화학분자생물학뉴스지(webzine) 2007;8:8-21
- 윤충식, 김정환. 스테인레스강 용접 중 발생하는 망간의 발생량및 함량 변화에 관한 연구. 산업위생학회지 2006;16(3):254-263
- 윤충식, 박동욱, 박두용. 용접흠 중 금속함량 변화에 관한 연구. 한국환경보건학회지 2002;28(2):117-129
- 윤충식. 새 국제표준규격에 의한 수용성 유해금속의 평가. 한국산업위생학회지 2003;13(3):1-10
- American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH). Threshold Limit Values for Chemical Substances and Physical Agents and Biological Exposure Indices. ACGIH: Cincinnati, OH;2007

- American Welding Society(AWS). Part II. Arc welding fumes and gases. In Fumes and gases in the welding environment (edited by Speight F.Y., Campbell, H.C.), American Welding Society: ISBN 0-87171-174-5;1987. p. 73-86
- Antonini JM. Health Effects of Welding. Critical Reviews in Toxicology 2003;33: 61-103
- Antonini JM, O'Callaghan JP, Miller DB. Development of an animal model to study the potential neurotoxic effects associated with welding fume inhalation. NeuroToxicology 2006;27:745-751
- Burgess WA. Recognition of health hazards in industry-A review of material and process. 2nd ed.: John Wiley & Sons Inc.;1994
- Karlsen JT, Farrants G, Torgriksen T, Reith A. Chemical composition and morphology of welding fume particles and grinding dusts. Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 2006;53: 290-297
- Koponen M, Gustafsson T, Kalliomaki P, Pyy L. Chromium and nickel aerosols in stainless steel manufacturing, grinding and welding. Am Ind Hyg Assoc J 1981;42:596-601
- Jenkins NT. Chemistry of Airborne Particles from Metallurgical Processing. Ph.D. dissertation. Cambridge: Massachusetts Institute of Technology;2003
- Jenkins NT, Eagar TW. Chemical analysis of welding fume particles. Welding journal 2005;87s-93s
- Harris, MK. Welding Health and Safety-A field guide for OEHS professionals, American Industrial Hygiene Association(AIHA). AIHA Press. Fairfax, Virginia 2002 p.17-40
- Hewitt PJ, Gray CN. Some difficulties in the assessment of electric arc welding fume. Am Ind Hyg Assoc J 1983;44(10):727-732
- International Agency for Research on Cancer (IARC): Chromium, nickel, and welding. In IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. . Lyon: IARC, 1990. pp. 447-525.
- International Organization for Standardization(ISO). ISO 15202-2-2001, Work place air-Determination of metals and metalloids in airborne particulate matter by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry-part 2: sample preparation. Geneva, Switzerland, ISO(www.iso.ch); 2001
- Korea Institute of Industrial Technology (KIIT). The evaluation techniques of fume generation characteristics and feedability during Arc Welding (Korean). Seoul, KIIT; 1999.p.34-70
- National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH):Criteria for a recommended standard welding, brazing, and thermal cutting. DHHS(NIOSH) Publication No. 88-110, Cincinnati, OH: NIOSH, 1988.
- Pedersen B, Thomsen E, Stern RM. Some problems in sampling, analysis and evaluation of welding fumes containing Cr(VI). Ann Occup Hyg 1987;31:325-338
- Stern RM. Process-dependent risk of delayed health effects for welders. Environ Health Perspect 1981;41:235-253
- Yoon CS, Paik NW, Kim JH. Fume generation and content of total chromium and hexavalent chromium in flux-cored arc welding. Ann Occup Hyg 2003;47:671-80
- Voitkevich, V. Chapter 2. Welding fume properties. In welding fumes-formation, properties and biological effects. England: Abington Publishing; 1995. p. 18-77