

본 논문은 1998년 한국산업안전공단 산업보건연구원 용접중 발생하는 “유해광선과 6가 크롬의 특성과 평가에 관한 연구” 용역사업의 일환으로 연구되었음

용접중 발생하는 유해광선과 6가 크롬의 특성과 평가에 관한 연구

1998. 12.

본 논문은 1998년 한국산업안전공단 산업보건연구원 용접중 발생하는 “유해광선과 6가 크롬의 특성과 평가에 관한 연구” 용역사업의 일환으로 연구되었음

용접중 발생하는 유해광선과 6가 크롬의 특성과 평가에 관한 연구

1998.12.

서울대학교보건대학원

제 출 문

한국산업안전공단 산업보건연구원 원장 귀하

본 용역연구 보고서를 1998년도 산업보건연구원의 직업병예방을 위한 용역연구 지원사업으로 수행된 “용접중 발생하는 유해광선과 6가 크롬의 특성과 평가에 관한 연구”의 최종 보고서로 제출합니다.

1998년 12월 31일

연구책임자 :	서울대학교 보건대학원	백 남 원
공동연구자 :	한국 방송대학교	박 동 욱
연 구 원 :	서울대학교 보건대학원	윤 충 식
	서울대학교 보건대학원	하 권 철
	서울대학교 보건대학원	박 지 영
	서울대학교 보건대학원	최 상 준
	서울대학교 보건대학원	곽 현 석
	서울대학교 보건대학원	강 태 선

<제 목 차 례>

제 1부. 용접 작업중 6가 크롬의 특성과 평가에 관한 연구	1
I. 서 론	1
II. 연구방법	3
(1) 실험에 사용되는 장치 및 방법	4
① 용접 품 채취장치(발생 챔버)	4
② 비스테인레스 용접 품의 발생-분석방법설정을 위한 matrix준비	4
③ 비스테인레스 용접품의 채취-6가 크롬이 함유되어 있지 않은 용접 품 matrix의 준비	5
④ 스테인레스 용접 품의 채취	6
⑤ 분 석	6
⑥ 저장기간에 따른 총 크롬중 6가 크롬의 함량분석	12
III. 연구결과	14
(1) 시료채취 media의 선택	14
(2) 시료의 전처리 및 분석방법	14
① NIOSH 7600 및 7604의 불용성 6가크롬 추출법(알칼리 추출법)에 의한 전처리후 DPC, ICP, IC 분석방법의 적용 및 용접품 매트릭스 효과	15
② alkaline 추출전 마그네슘을 첨가하는 방법에 의한 6가 크롬의 측정	29
③ Sodium Acetate Buffer로 전처리 하여 6가 크롬을 측정하는 방법	33
(3) 6가크롬 분석을 위한 분석방법 재검토	37
(4) 용접 품 발생시 자외선과 오존에 의한 크롬의 산화 환원특성 규명	43
(5) 스테인레스 용접에서의 6가 크롬 함량분석	45
① 용접 품 발생량(Fume Generation Rate, FGR)	46
② 용접 품중 총 크롬의 함량	47
③ 용접 품중 6가 크롬의 함량	49
④ 크롬 중 6가 크롬의 함량	51
⑤ 6가 크롬중 수용성 6가 크롬의 함량	52
⑥ 저장기간에 따른 총 크롬중 6가 크롬 함량변화	54
⑦ 공기 중 6가크롬의 산화환원특성변화	55
IV. 일부 사업장에서의 6가 크롬	57
V. 결 론	59
VI. 참고문헌	59

I. 서론	64
II. 문헌고찰	65
1. 전자기방사선의 물리화학적 특성	65
2. 자외선(Ultraviolet Radiation)	67
3. 가시광선 및 적외선(Visible and Infrared Radiation)	69
III. 연구목적	70
IV. 대상 및 방법	70
1. 대상	70
2. 실험재료	70
3. 방 법	72
가. 측정기기의 선정	72
나. 실험조건	74
다. 현장조사	76
V. 결 과	77
1. 용접방법에 따른 자외선 세기	77
2. 측정위치와 자외선의 세기	80
3. 열에너지와 자외선의 세기	81
4. 용가재 종류와 자외선의 세기	82
5. 보호가스와 자외선 세기	84
VI. 고 찰	85
1. 현장조사 결과의 특성	85
2. 측정위치와 자외선 세기	86
3. 용가재의 종류와 자외선 세기	87
4. 보안경의 적절한 차광도	87
5. 보호가스와 자외선 세기	88
VII. 총괄 및 요약	89
VIII. 권고안	90
1. 아크 발생원으로부터의 차단	90
2. 아크용접 작업중 자외선 측정 및 평가방법	90
IX. 참 고 문 헌	93

<표 차례>

[제 1 부]

Table 1.	Welding condition for welding fume matrix, not containing chromium	5
Table 2.	Inductively coupled plasma-optical emission spectroscopic condition for chromium	7
Table 3.	Ion chromatic condition for hexavalent chromium	9
Table 4.	Protocol for selection of analytical method for hexavalent chromium	10
Table 5.	Added amount of trivalent chromium and hexavalent chromium on PVC filter	16
Table 6.	Analyzed amount of hexavalent chromium when no trivalent chromium added	17
Table 7.	Summary of Recovery and Pooled Standard Deviation(Srpooled) when only Cr(VI) added	21
Table 8.	Analyzed amount of hexavalent chromium when trivalent chromium added ...	24
Table 9.	Analyzed amount of hexavalent chromium by DPC method when trivalent and hexavalent chromium added	25
Table 10.	Analyzed amount of hexavalent chromium by ICP-OES method when trivalent and hexavalent chromium added	26
Table 11.	Analyzed amount of hexavalent chromium by IC method when trivalent and hexavalent chromium added	27
Table 12.	Added amount of trivalent chromium and hexavalent chromium on PVC filter	30
Table 13.	Recovery of Cr(VI) on welding matrix when magnesium added by analytical method	32
Table 14.	Analyzed amount of hexavalent chromium by method when magnesium added	33
Table 15.	Added amount of trivalent chromium and hexavalent chromium on welding fume matrix PVC filter	34
Table 16.	Recovery test of Cr(VI) on welding matrix with sodium acetate buffer extraction by analytical method	36
Table 17.	Added amount of trivalent chromium and hexavalent chromium on welding fume matrix PVC filter	37

le 19. Added amount of inva-	filter	39
le 20. Effect of welding fume matrix on the Oxidation of Cr(III) to Cr(VI)		40
le 21. Recovery test of Cr(VI) and Cr(III) on welding matrix by sonification time		42
le 22. Recovery test of Cr(VI) and Cr(III) on welding matrix by 45 minute sonification		43
le 23. Preparation of Samples for Non Stainless Welding		44
le 24. Effect of UV and Ozone on recovery of Cr(VI) and Cr(III)		45
le 25. Welding Condition and materials for testing fume and chromium		46
le 26. Fume Generation Rate of several flux cored wire		49
le 27. Chromium percentage of Stainless Steel Welding Fumes According to several researcher(Koponen et al., 1981; Voitkevich, 1995)		51
le 28. Hexavalent chromium percentage of Stainless Steel Welding Fumes According to several researcher		53
le 29. Fume generation rate and hexavalent chromium content		57
Table 30. Airborne hexavalent chromium and fume concentration in shipbuilding industry		

[제 2 부]

Table 1. Classification of Radiation		65
Table 2. Spectral Bands for Optical Radiation		66
Table 3. Laboratory Equipment for UVR Monitoring		71
Table 4. Characteristics of Radiometer Used in Research		72
Table 5. Welding Parameters of Experiment to Measurement UVR in Automatic Welding		75
Table 6. Condition of Arc Voltage and Current in First Experiment		76
Table 7. Welding Parameters of CO ₂ -Metal Arc Welding		77
Table 8. Results of UVR Irradiance in CO ₂ -Metal Arc Welding		78
Table 9. Results of UVR Irradiance in SMAW1) and TIG2) Welding		82
Table 10. UVR Irradiance and Fume Generation Rate by Wire Type		84
Table 11. UVR Irradiance and Fume Generation Rate by Shielding Gas Composition		88
Table 12. Shade Number Calculated from UVR Irradiance in Field Monitoring		

<그림 차례>

[제 1 부]

Fig. 1. Protocol for determination of analytical method.	11
Fig. 2. Recovery by DPC method when hexavalent chromium added.	18
Fig. 3. Recovery by ICP-OES method when hexavalent chromium added.	19
Fig. 4. Recovery by IC method when hexavalent chromium added.	20
Fig. 5. Comparison of recovery by analytical method when hexavalent chromium added.	21
Fig. 6. Oxidized Chromium percentage from trivalent to hexavalent by analytical Method	28
Fig. 8. Recovery percentage of chromium(VI) with NIOSH alkaline extraction by analytical method.	39
Fig. 9. Oxidation of Cr(III) to Cr(VI) by nonstainless welding fume amount.	40
Fig. 10. Recovery percentage of chromium(VI) after ultraviolet and ozone exposure.	44
Fig. 11. Fume generation rate of several flux cored wire(S, T, U, V; foreign product, W; domestic product).	47
Fig. 12. Chromium content of several flux cored wire by heat input energy.	48
Fig. 13. Hexavalent chromium content in fume by heat input energy.	50
Fig. 14. Hexavalent chromium content in total chromium by heat input energy.	52
Fig. 15. Soluble chromium content in total hexavalent chromium by heat input energy.	53
Fig. 16. Percentage of Hexavalent Chromium to Fume by Storage Time.	54
Fig. 17. Percentage of Hexavalent Chromium to Total Chromium by Storage Time.	55
Fig. 18. The Reduction-Oxidation Characteristics of Stainless Fume on Air.	56

[제 2 부]

Fig. 1. Radiation Emitted by an Arc.	65
Fig. 2. Optical Portion of the Electromagnetic Spectrum.	66
Fig. 3. Fume Collection Chamber.	71
Fig. 4. IL1400A Detector-SED240/T2ACT3 Calibration Curve	73

Fig. 7. Comparison of UVR Irradiance by Wire Type.	80
Welding.	80
Fig. 8. Relationship between Heat Energy and UVR Irradiance by Ventilation.	81
Fig. 9. UVR Irradiance by Wire Type.	83
Fig. 10. Effect of Ventilation on UVR Irradiance by Wire Type.	83
Fig. 11. UVR Irradiance by CO ₂ Content of Shielding Gas.	85
Fig. 12. Scheme of UVR Interception with Filter in Arc.	90

제 1부. 용접 작업중 6가 크롬의 특성과 평가에 관한 연구

1. 서 론

용접작업중 발생하는 산업보건학적 유해인자는 여러 가지 금속성분을 포함한 용접품, 가스, 증기 등이 있으며 물리적 인자로는 소음, 진동, 열, 전류, 이온화방사선, 비이온화 방사선 등이 있다(AIHA, 1984). 이중 대표적인 것이 용접 품 성분에 의한 건강장해, 품의 구성성분에 의한 건강장해, 자외선에 의한 건강장해가 큰 문제가 된다. 이로 인하여 발생하는 건강장해는 크게 호흡기계질환, 신장과 비뇨기계 암, 생식장해, 심혈관계 영향, 위장관계 영향, 눈에 대한 영향, 피부에 관한 영향, 귀에 관한 영향, 근 골격계에 관한 영향이 있으나 이들은 용접의 종류, 조건에 따라 그 심각성 정도가 상이함으로 일률적으로 규정짓기는 어렵다(NIOSH, 1988).

1996년 용접근로자의 망간중독이 사회문제화 되자 정부에서는 용접작업장 199곳을 포함한 202곳 사업장 2045명을 대상으로 망간중독에 대한 임시건강검진을 실시하였는데 이중 13명이 망간중독에 의한 직업병 유소견자 인정을 받았는데 모두 용접 작업자였다(이채필, 1997). 또한 1998년초에 조선업에 종사하는 스테인레스 용접 작업자 6명이 비중격 천공으로 직업병을 인정 받았는데 이는 6가 크롬에 의한 노출로 추정되나 아직 우리나라에서 용접 작업자를 대상으로 6가 크롬을 정확히 측정한 자료가 없고, 전세계적으로는 6가 크롬과 비중격천공, 폐암 등의 관련성은 확실히 인정하고 있으나 용접작업중 6가 크롬의 정확한 평가방법이 설정되고 있지 않다.

이는 산업보건학적으로 매우 중요한 의미를 가지고 있는데, 첫째는 우리나라에서도 용접작업시 영향을 미치는 유해인자를 인식하기 시작하였다는 것이고, 둘째는 그동안 발견되지 않았던 망간중독, 비중격천공이 발견되어 용접작업중 작업환경관리의 필요성이 다시 한번 강조된 것이다. 그러나, 유념해야 할 셋째는 용접작업에서 발생하는 수많은 유해인자를 그간은 중량법으로 측정하는 용접 품 농도 전체로 측정하여 왔는데 이는 특별한 구성성분의 노출을 간과하기 쉽다는 점이고, 넷째는 직업병이 발생되고 나서의 정부대책은 사후조치로 사회 문제화된 해당 유해인자만 문제시하여 이에 관한 대책을 수립하였다는 점이다. 이는 관련학계의 연구 부족과 맞물려 시급히 해결해야할 문제이기도 하다. 이와는 달리 선진국에서는 용접작업시 용접 품의 전반적인 구성성분에 관심을 갖고 있고 특히 크롬, 니켈 및 자외선 등 유해성이 큰 유해인자에 의한 건

선에 대하여 제대로 측정하고 있지 못한 현실이다. 그 이유로는 자외선의 경우 지금까지 주로 산업보건분야에서 측정기기의 부족 및 유해광선에 대한 이해가 부족하였기 때문이다. 또한 유해광선은 그 측정이 목적하는 것에 따라 측정 평가 방법이 다양하다. 산업보건학적으로는 건강영향을 예방하기 위한 기준, 예들 들어 ACGIH 기준과 비교할 수 있도록 측정하여야 하나 우리나라에서는 이에 대한 이해가 부족하다. 그러나, 앞으로는 자외선 같은 물리적 인자의 평가가 산업보건분야에서 차지하는 비중이 높아질 것이다. 용접 품 구성성분의 경우는, 그 구성성분이 다양하며 특히 스테인레스강 용접을 할 때 발생하는 6가 크롬의 경우 시료채취분석이 매우 어렵고 용접작업중에 존재하는 여러 유해인자중 한 가지로만 인식되어 6가 크롬 유해성의 심각함을 간과하였기 때문일 것이다. 6가 크롬의 평가가 어려운 이유는 크롬이 산화환원 상태가 주위의 환경조건이나 물질 등에 의해 급속히 변화하기 때문이다.

용접품 중 크롬의 산화환원상태와 용해도는 인체에 미치는 영향을 결정하는 중요한 요인이다. 그러나 용접작업중에 발생하는 6가 크롬의 평가는 매우 어려운데 이는 용접조건과 방법, 공기중에서의 크롬의 변화, 분석방법의 어려움에 기인한다(Stern, 1981 ; WHO, 1988).

용접작업에서의 대표적 발암물질인 6가 크롬과 니켈의 평가에 관한 연구는 이들이 발암성 물질이라는 점과 용접 취급 대상 근로자가 다수임을 고려해 볼 때 5개년 암정보 계획을 추진하고 있는 우리나라에서 더 이상 간과되어서는 안될 문제이다. 따라서 용접 작업중에 발생하는 구성성분, 구성성분중 발암성물질인 6가 크롬의 특성 평가가 필요하다.

본 연구의 목적은 스테인레스 용접 공정에서 발생하는 유해인자 중 가장 건강장해가 큰 유해인자인 6가 크롬의 산화환원 특성을 파악하여 용접근로자의 크롬에 대한 정확한 노출평가방안을 제시하는데 있다. 본 연구의 구체적인 목적은 다음과 같다.

첫째, 현재 6가 크롬을 분석하는 방법중 공정시험법인 NIOSH 방법은 분광광도계법과 이온 크로마토그래피법이 있다. 분광 광도계법은 도금공정에서 발생하는 크롬 미스트에 대하여, 이온크로마토그래피법은 페인트 에어로졸에서 6가 크롬에 대하여 평가된 것이다. 이들 분석방법이 용접 품 분석시에 적절한 지는 검증되지 않았다. 이를 검증하여 용접 품 채취 분석방법으로 적절한 방법을 강구한다.

둘째, 용접 품 중 존재하는 6가 크롬 중 불용성 성분과 수용성 성분의 함량비를 규명한다.

셋째, 시료채취 및 저장 분석 과정에서 크롬의 산화환원특성을 규명한다.

II. 연구방법

이 연구는 일차적으로 6가 크롬의 분석을 정확히 할 수 있는 방법의 설정이 먼저 선행되어야 한다. 따라서 이를 위하여 용접 품 발생 챔버안에서 용접품을 발생시키며 연구를 수행하였다.

용접을 할 때 공기중으로 발산하는 용접 품 중 6가 크롬을 정확히 평가하기 위하여서는 (i) 품의 발생에서 시료채취, (ii) 운반 및 저장, (iii) 분석 과정으로 나누어 각 단계에서의 정확한 평가 방법을 강구한 후 이를 종합하여 용접 품에 관한 노출 평가방안을 마련하여야 한다. 이를 위하여 연구의 수행은 역순으로 진행하여야 각 단계에서의 정확도를 평가할 수 있으며 6가 크롬의 특성 평가방법을 설정할 수 있다.

본 연구의 제 1단계는 실험실에서 용접 품 발생 챔버를 제작하여 다양한 조건을 인위적으로 조작하며 자외선, 총 크롬 및 6가 크롬을 평가하는 것이며 2단계는 작업장에서 근무하는 작업자를 대상으로 1단계에서 발견한 결과를 적용하여 크롬 및 6가 크롬에 관한 평가를 하는 데 있다. 현재 진행된 실험은 크롬의 정확한 분석 방법, 특히 용접 품 Matrix상에서의 6가 크롬 평가 방법의 확립이다.

용접의 종류는 매우 다양하거니와 본 연구는 CO₂가스를 보호가스로 하는 Flux Cored Wire에 한정하였다. 그 이유는 이미 SMAW(Shielded Metal Arc Welding, 피복 금속아크용접)이나 MIG(Metal Inert Gas, 금속불활성가스아크용접), GTAW(Gas Tungsten Arc Welding, TIG)는 많이 연구되었고, 또한 외국에서는 보호가스로 알곤이나 헬륨, 또는 알곤을 주로 하고 여기에 산소와 이산화탄소를 소량 섞어 보호가스로 많이 사용하는(전형적으로 이를 MIG라 함) 반면 국내에서는 경제적인 이유로 사업장에서 거의 CO₂가스를 보호가스로 사용하기 때문에 이에 대한 자료는 외국문헌에서 찾기가 힘들기 때문이다. 보호가스로 CO₂를 사용하는 방법을 MAG(Metal Active Gas)용접이라 하나 통상 CO₂용접이라 한다. 일부에서는 이를 MIG로 분류하기도 하나 이는

① 용접 품 채취장치(발생 챔버)

본 연구에 사용되는 용접 품 포집장치는 자동과 수동 용접을 모두 할 수 있고 개인 시료채취도 가능하며 여러 용접조건을 손쉽게 변환시킬 수 있는 장치이다. 이 장치는 다음과 같은 특성을 가지고 있다. 이 용접 품 포집장치는 한국산업규격 KS D 0062에 규정되어 있는 것보다 개선된 성능을 가지고 있으며 양호한 성능을 가진 것으로 평가되었다(채현병외, 1998).

본 연구에서 중요한 변수인 전류와 전압은 용접기에 나타나는 명목상의 전류와 전압 대신 실제로 용접와이어에 들어가는 것을 2초단위로 모니터링 할 수 있는 전류, 전압, 입열량등을 정확히 측정할 수 있는 'Arc Monitoring System V4.1'(O.I.S. Engineering Ltd. England)을 이용하였다.

- ㉠ 품 형성속도(Fume Formation Rate, FFR; 단위시간당 발생하는 품의 무게측정)와 품 발생속도(Fume Generation Rate, FGR; 용착금속 또는 사용된 용접봉의 단위길이, 또는 단위 무게당 품의 무게)를 측정할 수 있다.
- ㉡ 시료를 동시에 여러개 포집할 수 있도록 하여 시료간의 변이를 볼 수 있거나 여러 가지 특성비교실험을 할 수 있다.
- ㉢ 여러 가지 시료채취 여재(media)를 사용하여 시료를 채취할 수 있다.
- ㉣ 자동 용접 및 수동 용접이 가능하게 한다.
- ㉤ 용접의 여러 변수를 쉽게 조작할 수 있게 한다. 예를 들어 용접판의 교체, 용접봉의 교체, 전압 및 전류의 변화, 용접각도, 용접속도를 변화시킬 수 있게 한다.
- ㉥ 자외선의 측정이 용이하다.
- ㉦ 실험자가 용접 품, 유해가스나 유해광선에 노출되지 않도록 안전 보건측면을 고려한 설계를 한다.

② 비스테인레스 용접 품의 발생-분석방법설정을 위한 matrix준비

6가 크롬이 함유되어 있지 않은 용접 품 matrix를 얻기 위하여 다음 조건으로 실험을 수행하여 동시에 16개의 matrix를 구하였다. 필요한 경우 2 ~ 3회 반복하여 32개 또는 48개의 용접품 matrix를 준비하였다. 이 matrix에 인위적으로 6가 크롬과 3가 크롬을 첨가하여 이들이 분석과정중에 어떻게 변하는지를 고찰하였다.

용접품의 matrix를 준비하기 위하여 6가 크롬이 함유되지 않은 용접봉과 모재를 사용하여 용접품 발생 챔버내에서 위와 같은 조건으로 용접을 실시하여 동시에 16개의 시료를 PVC여과지를 사용하여 채취하였다. 이들 용접품에 크롬이 함유되어 있지 않음을 NIOSH 7300방법을 적용하여 ICP-OES를 이용하여 확인하였다.

Table 1. Welding condition for welding fume matrix, not containing chromium

Welding Process :	CO ₂ welding
Voltage :	30 V
Current :	280 A
Polarity :	Direct current electrode positive
Contact tube to work distance :	20 mm
Angle of torch :	90 °
Welding Speed :	370 mm/min~454 mm/min
Base Metal :	Mild Steel(KS-SS41, AWS-A.36)
Welding Wire :	1.2 ϕ Dual shield 7100(Alloy Rok Korea Corp., Part No. 257H03D03, KS-YFW-C50DR, AWS E71T-1)

③ 비스테인레스 용접품의 채취-6가 크롬이 함유되어 있지 않은 용접품 matrix의 준비

위와 같은 조건으로 품을 발생시킨 후에 시료채취매체를 챔버의 구멍(hole)에 연결된 시료채취 어댑터에 연결하여 PVC 여과지(Gelman GLA-5000, poresize 5 μ m, diameter 37 mm)를 이용하여 시료채취하였다. 단, 용접 품중 크롬의 함유되어 있지 않음을 확인하기 위하여 셀룰로스 에스테르 막 여과지(millipore, type AA, pore size 0.8 μ m, diameter 37 mm)를 이용하여 시료를 채취하였다. 동시에 여러개(8개 혹은 16개)의 시료를 채취하기 위하여 시료채취카세트에 오리피스(자체 제작, nominal flow 2 lpm)를 연결한 다음 Y자 관으로 연결하여 하나의 진공펌프에 연결하여 사용하였다. 이 진공펌프의 압력이 5.0 "Hg이면 각 시료채취여재에서의 유량이 1.6 ~ 1.7 lpm이 되었고 12 "Hg가 되면 2.0 ~ 2.1 lpm이 되었다. 각각 여재에서의 유량은 매 측정 전후로 기기보정하였다. 각 여과지에 채취되는 용접 품의 거의 균일하였으며 질량은 약 2 ~ 3 mg

스테인레스용 용접와이어는 모두 Flux cored wire로 국산 1종류, 외국산 4종류 등 5종류를 이용하였으며 용접조건은 표 24에 기술하였다. 품 발생량을 측정하기 위하여는 Glass Fiber Filter를 사용하였으며(채현병외, 1998) 금속 및 6가크롬을 채취하기 위하여 오리피스를 이용하여 동시에 금속분석용 셀룰루스아세테이트 여과지 3개, PVC여과지 3개를 이용하였다. 금속 및 PVC 시료채취유량은 2.0 ~2.1 lpm으로 거의 일정하였다.

⑤ 분 석

모든 시약은 분석등급(ACS grade)이상을 사용하였으며 증류수는 milli-Q reagent water system(millipore, USA)를 이용하여 3차 증류수를 제조사용하였다. 실험에 사용되는 모든 초자기구는 미량의 금속에 의한 오염을 제거하기 위하여 수돗물-산 세척-알카리 세척-증류수 세척-희석 질산액 1일 방치-증류수세척을 하여 사용하였다. 주요 사용 시약은 다음과 같다.

Hexavalent chromium;

Potassium dichromate(Aldrich Chemical Company, Inc. USA) or
Chromium(VI) standard solution(Aldrich Chemical Company, Inc. USA)

Trivalent chromium;

Chromium(III) standard solution(Aldrich Chemical Company, Inc. USA)
s-diphenyl carbazide(Junsei Chemical Co., Japan)

Nitric acid(Horipharmaeaceutical Co. Ltd, Japan)

Acetic Acid(Aldrich Chemical Company, Inc. USA)

Sodium Acetate(Aldrich Chemical Company, Inc. USA)

Sodium hydroxide(Sigma Chemical Co., USA)

Sodium carbonate(Sigma Chemical Co., USA)

㉠ 용접 품의 총량 : 미국국립산업보건연구소(NIOSH) 공정시험법 0500을 적용하여 중량법으로 분석한다. 시료는 수분의 영향을 제거하기 위해 칭량 전후에 습도를 조절하며 공시료로 보정하였다.

㉡ 총 크롬의 분석 : 시료를 초음파 오븐(MDS-2100, CEM Corp., USA)을 사용하여

전 처리한 후 NIOSH 공정시험법 7300방법에 따라 ICP-OES(Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectroscopy)를 이용하였다. 분석파장은 크롬의 발광 파장인 205.560, 206.158, 267.716 nm을 동시에 측정하여 어느 한 파장에서 혹시 다른 금속의 방해로 생길 수 있는 가능성을 최소화 하였다. 실제로 세 파장에서 동시에 측정해본 결과 세파장의 측정값에는 유의한 차이가 없었으므로 측정자료는 주 발광 파장인 205.560nm의 파장에서 측정된 값을 이용하였다.

Table 2. Inductively coupled plasma-optical emission spectroscopic condition for chromium

Model :	Optima DV3000(Perkin-Elmer)
Sample flowrate :	1ml/min
Elctromagnetic power :	1300 W
Wavelength :	205.560, 206.158, 267.716 nm
Detector :	charge-coupled device(CCD) detector

㉔ 6가 크롬의 분석 : 6가 크롬이 환원을 방지하기 NIOSH 공정시험법 7600, 7604 방법을 기초로 수행하였으며 그외에 NIOSH 방법의 문제점을 기술한 다른 논문을 참조하였다.

이 실험을 위하여 6가 크롬을 제조하는데, 제조 농도 수준은 6가 크롬인 경우 현장에서 하루 8시간 작업동안 시료를 채취한다고 가정했을 경우인 8시간 동안 2 lpm으로 채취한 경우 허용기준인 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 0.2배, 1배, 2배 수준에서 시료를 제조하였다. 따라서 960 1 공기중 허용기준의 0.2배~2배이면 9.6 μg ~96 μg 이므로 10 μg , 50 μg , 100 μg 을 실험 농도로 설정한다. 크롬 3가의 경우 허용기준은 이보다 훨씬 높으나 6가 크롬과 같은 수준의 농도로 제조한다. 이를 위한 시료의 준비는 다음과 같다.

본연구에서는 다음과 같은 전처리 방법과 분석방법을 이용하였다.

- 전처리 방법

㉕ 알칼리 추출 후 가열법 : NIOSH 7600 및 7604 방법은 2% NaOH/3% Na₂CO₃을 PVC 여과지가 들어 있는 비이커에 넣고 질소가스로 5분동안 퍼징한다음 hot plate상에서 지속적으로 비이커 속에 질소가스를 흘려주면서 135℃로 45분동안 가

소가스를 간헐적으로 흘려주어 실험을 수행하였으나(이결과는 중간보고서 및 최종보고서 검수본에는 들어가 있었으나 이후 삭제) 3가의 산화가 많이 일어나 NIOSH 방법을 엄격히 지키면서 지속적으로 질소가스를 흘려주는 장치를 고안하여 실험하였다. 그러나 이 방법도 실험결과에서 보듯이 3가크롬의 산화를 방지할 수 없었다.

⑥ 알칼리추출후 초음파 처리법 : 알칼리 추출후 가열을 하는 NIOSH방법은 질소가스를 엄격히 흘려주더라도 많은 양의 3가 크롬이 산화가 일어나 본 연구에서는 이 산화를 줄일 수 있는 방법을 모색하였다. 그 방법중의 하나가 알칼리 추출용액을 PVC 여과지가 들어 있는 원심분리 튜브에 넣고 5분동안 질소 퍼징을 한다음 마개를 막아 초음파처리를 60분 이내로 하는 방법이다. 이 방법은 위 방법에 비해 3가의 산화를 많이 방지할 수 있었으므로 본 연구의 실제 6가 크롬에 대한 연구는 이 방법을 적용하였다(3가 산화방지에 대한 결과는 실험결과 참조).

⑦ 알칼리 추출전 마그네슘첨가 방법(Zatka, 1985) : 이 방법은 알칼리 추출시 3가가 6가로 산화되는 것을 방지하기 위하여 Zatka가 고안한 방법이다. 이 방법은 NIOSH방법과 동일하나 알칼리 추출전에 0.5 mg의 마그네슘을 첨가하고 나머지 전처리는 동일하게 하는 방법이다. 본 연구에서도 이 방법을 시도하였으나 별 효과가 없었다(결과 참조).

⑧ Sodium Acetate Buffer로 추출하는 방법 : 이 방법도 알칼리 추출시 3가 크롬의 산화를 방지하기 위하여 Blomquist 등(1983)이 고안한 방법이다. 이는 추출용액으로 0.1 M sodium acetate buffer(pH 4)를 사용하는 방법이다. 본 연구에서도 50 °C 중탕조에서 10 ml 추출액으로 10분 동안 1회 추출하고 연속적으로 두 번더 5 ml의 buffer용액을 첨가하여 추출하여 최종액을 25ml로 하여 분석에 이용하였다. 추출시 지속적으로 여과지가 든 추출액을 기기적으로 흔들어 주었다.

- 6가크롬 분석방법

6가 크롬의 분석방법으로 현재 NIOSH에서 추천하고 있는 방법 중 적절한 방법을 선택하기 위하여 스테인레스 용접이 아닌 일반 용접 품을 시료 채취한 여과지에 일정량의 6가 크롬을 spiking한 후 분광광도계법(NIOSH 7600, DPC 방법)과 이온크로마토그래피법(NIOSH 7604)을 비교하였다.

⑨ DPC(diphenylcarbazide)방법 : NIOSH 7600에 기술된 방법으로 알칼리 추출

된 크롬에 DPC를 첨가하여 발색시킨후 540 nm에서 분광광도계로 측정하는 방법이다. DPC는 6가 크롬과 특이적으로 반응하나 철, 구리, 니켈과도 반응하는 단점이 있다. 사용한 분광광도계는 Shimadzu(모델 UV-1201, Japan) 제품을 이용하였다.

⑥ IC 방법 : 이온크로마토그래피 방법은 6가 크롬을 $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaOH}$ 를 전개용매로 하는 음이온 분리관에서 CrO_4^{2-} 형태로 분리해내는 방법이다. NIOSH방법은 전도도(conductivity) 검출기를 사용하도록 규정하고 있고 EPA방법은 흡광도(Absorance) 검출기를 사용하도록 규정하고 있다. 흡광도 검출기가 더 감도가 좋다고 보고된 논문도 있으나 본 연구에서는 이용 가능하고 NIOSH 방법인 전도도 검출기를 이용하였다.

⑦ ICP방법 : 유럽쪽의 많은 논문에서는 알칼리 추출을 하면 6가 크롬만이 추출되기 때문에 원자흡광분석기(AAS)를 사용하여 분석한 결과도 모두 6가크롬으로 간주한다. 그러나 AAS는 크롬분석에 많은 어려움이 보고되고 있어(LO & Arai, 1988; Shaw et al., 1991) 본 연구에서는 좀더 정확성을 보장하기 위하여 유도결합플라스마-원자발광분석기인 ICP를 사용하였다. 그러나 AAS를 사용하여도 무난하리라 판단한다.

Table 3. Ion chromatic condition for hexavalent chromium

Pump :	Dual piston pump(waters 626)
Injector :	Rheodyne(waters)
Sample loop volume :	20 μl
Guard column :	waters anion guard column
Separator column :	IC-PAK A HR(waters)
Eluent :	7.0 mM Na_2CO_3 /3.5 mM NaOH or 3.5 mM Na_2CO_3 /1.75 mM NaOH
Flowrate :	1.0 ml/min
Detector :	conductivity detector(waters 432)
Data acquisition :	millenium software(waters)

Preparation of Matrix	Non-Stainless Welding	Clean PVC Filters
	↓	↓
Number and Amount of Spiked Cr(VI) in Filter	0 $\mu\text{g} \times 3$ 10 $\mu\text{g} \times 3$ 50 $\mu\text{g} \times 3$ 100 $\mu\text{g} \times 3$	0 $\mu\text{g} \times 3$ 10 $\mu\text{g} \times 3$ 50 $\mu\text{g} \times 3$ 100 $\mu\text{g} \times 3$
Pretreatment I (By NIOSH 7600 & 7604)	↓ ① placing the filter in a 50 ml beaker ② 5.0 ml extract solution ③ degasing & purging with N ₂ gas ④ cover with watchglass and heating 135 °C for 45 min. ⑤ collection solution and rinse water to centrifuge tube. final volume 20 ml if cloudy, filter the solution through PVC filter with water rinsing	
Devide the sol'n	10 ml for spectrophotometer	10 ml for ICP and IC
Pretreatment II	↓ ① add 0.95 ml 6 N sulfuric acid ② 0.25 ml diphenylcarbazide sol'n	No treatment
Analysis	Absorbance measurement at 540 nm with spectrophotometer (NIOSH 7600)	IC/conductivity(NIOSH 7604) and ICP-AES (NIOSH 7300)

위와 같은 방법으로 실험하면 용접 품 매트릭스상에서 6가 크롬의 회수율 검증으로 추출 및 분석방법의 적절성을 평가할 수 있다.

실제로 실험 수행결과 분석과정에서 3가의 6가로의 산화가 많이 관찰되어 분석과정에 많은 시간을 할애하였다. 그리고 분석과정에서 중요한 것은 분석기기의 선택이 아니라 추출과정에서 산화나 환원을 방지하는 것이 중요하다는 것을 발견하였다. 따라서 연구결과는 각각의 실험에 수행된 방법을 먼저 기술하고 실험 결과와 고찰 순으로 기술하였다. 다음 그림 1은 분석방법 결정 프로토콜을 나타낸 것이다.

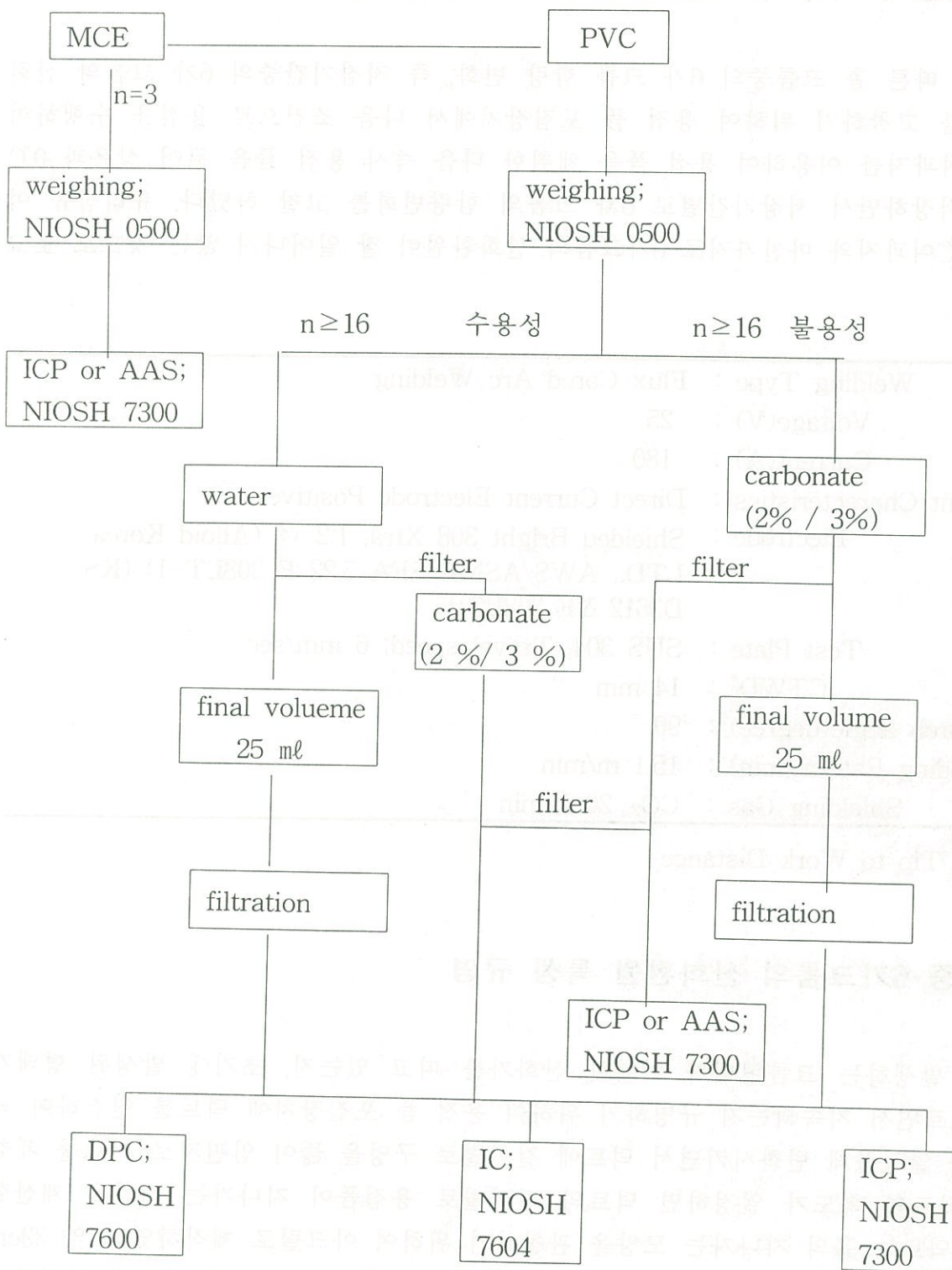


Fig. 1. Protocol for determination of analytical method.

저장기간에 따른 총 크롬중의 6가 크롬 함량 변화, 즉 저장기간중의 6가 크롬의 산화환원 상태를 고찰하기 위하여 용접 품 포집장치에서 다음 조건으로 용접을 수행하여 유리섬유 여과지를 이용하여 용접 품을 채취한 다음 즉시 용접 품을 굵어 상온과 0℃ 이하에서 저장하면서 저장기간별로 6가 크롬의 함량변화를 고찰 하였다. 유리섬유 여과지는 PVC여과지와 마찬가지로 6가크롬의 산화환원이 잘 일어나지 않는 것으로 보고 되고 있다.

Welding Type :	Flux Cored Arc Welding
Voltage(V) :	25
Current(A) :	180
Current Characteristics :	Direct Current Electrode Positive
Electrode :	Shielded Bright 308 Xtra, 1.2 Ø (Alloid Korea LTD., AWS/ASME SFA 5.22 E 308LT-1) (KS D3612 YF 308LC))
Test Plate :	SUS 304, Travel speed; 6 mm/sec
CTWD* :	14 mm
Torch angle(degree) :	90 °
Wire Feeding Rate(m/min) :	15.1 m/min
Shielding Gas :	CO ₂ , 20 L/min

* Contact Tip to Work Distance

⑦ 공기중 6가크롬의 산화환원 특성 규명

용접시 발생하는 크롬형태가 어떠한 산화가를 띠고 있는지, 초기에 발생된 형태가 시간이 흐르면서 지속되는지 규명하기 위하여 용접 품 포집장치에 덕트를 연결하여 덕트 속도를 일정하게 변화시키면서 덕트에 길이별로 구멍을 뚫어 임핀저로 시료를 채취 하였다. 덕트의 속도가 일정하면 덕트의 길이별로 용접품이 지나가는 시간을 계산할 수 있다. 덕트는 흡의 지나가는 모양을 관찰하기 위하여 아크릴로 제작하였고 약 33cm 간격으로 측정구멍을 만들었으며 총 5 m 길이에 달하였다. 임핀저를 덕트에 연결하기 위하여 반응성이 없는 테플론 튜브를 이용하여 덕트의 공기 흐름방향에 수평이 되도록 연결하였고 시료채취 위치가 모두 덕트 중앙이 되게 하였다. 시료채취속도는 원칙적으로 덕트속도와 같게 하여야 하나 실험수행상 약 1배~2배정도가 되었다. 그러나 이런

1. 시료채취 media의 선택

시료채취 media로 셀룰로스 에스테르 막 여과지를 사용하였을 때는 6가 크롬이 상당히 환원되는 것으로 여러 문헌에서 보고되고 있다(Blomquist et al., 1983; Perderson et al., 1987). 여과지 중 6가 크롬이 안정한 여과지는 유리섬유 여과지와 PVC여과지가 보고되고 있는데(Blomquist et al., 1983) 유리섬유 여과지는 전처리시 유리섬유가 용액 중에서 해체되어 분석을 어렵게 함으로 일반적으로 PVC 여과지가 사용되고 있다(Abell and Carlberg, 1974; Thomsen et al., 1979, Jenkins et al., 1981).

액체시료 채취방법으로는 증류수, 1 % NaHCO_3 는 등이 보고되고 있다. 그러나 임핀저를 이용하여 액체시료 채취방법은 작업장에서 시료채취의 어려움, 시료채취효율의 낮음 등으로 주로 실험실 연구나 3개의 임핀저를 연결하여 사용하는 연구목적으로만 사용하고 있다(Gray et al., 1983).

따라서 사업장에서 6가 크롬을 측정할 수 있는 시료채취 media는 PVC여과지가 적당하다. NIOSH에서도 6가 크롬시료 채취시 적절한 media로 PVC 여과지를 추천하고 있다. 공기중 6가 크롬의 시료채취에 대한 문헌고찰 결과 공통적으로 PVC여과지를 추천하고 있으므로 여과지 종류별 실험은 별도로 수행하지 않고 PVC여과지를 사용하였다.

2. 시료의 전처리 및 분석방법

6가 크롬이 채취된 PVC여과지의 전처리 방법으로는 2% NaOH /3% Na_2CO_3 의 알칼리 추출용액이 주로 사용되고 있다(NIOSH, 1994; Molina and Abell, 1987; Abell and Carlberg, 1974). 그러나 일부 연구에서 알칼리 추출방법은 3가 크롬을 6가로 산화시킨다고 하였다(Pederson et al., 1987). 다른 논문에서는 이를 방지하기 위하여 0.1 M sodium acetate buffer를 사용하기도 하였다(Blomquist et al., 1983). 현재 NIOSH에서는 3가크롬과 6가 크롬이 동시에 존재하는 경우 알칼리 추출법을 사용하면서 전처리과정중 질소가스를 계속 흘려주어 3가 크롬의 산화를 방지하도록 하고 있다(NIOSH, 1994). 그러나 질소가스를 흘려주는 것이 3가크롬의 산화를 방지하는지에 대한 연구결과는 없다.

일반적으로 사용되는 분석방법으로는 6가 크롬을 S-diphenylcarbazide와 복합체를 형성시켜 540 nm에서 분광광도계로 흡수도를 보는 방법(이하 DPC 방법)(NIOSH, 1994), 알칼리 추출법을 사용하면 6가만 추출된다는 가정하에 이 추출용액을 원자흡광광도계(Atomic Absorption Spectrometer, AAS)로 분석하는 방법(Dennis, et al., 1996, Dennis et al., 1997), 그리고 이온크로마토그래피(Ion Chromatography, IC)로 분석하는 방법(Molina and Abell, 1987; NIOSH, 1994)이 보고되고 있으나 많은 논문에서 DPC방법이나 AAS방법이 주로 사용되고 있다. DPC 방법이나 IC분석방법은 용액중에 3가와 6가가 같이 존재하더라도 6가만 분석하는 방법이고 AAS는 일단 용액중에 존재하는 크롬을 원자가에 상관없이 모두 분석하는 방법이다. 그러나 AAS분석 방법으로 크롬을 분석할때는 다른 금속과는 달리 분석이 어려워 이를 보완하는 방법이 보고되기도 하였다(Shaw et al., 1991). 현재 NIOSH에서는 3가와 6가가 존재하거나 다른 방해물의 존재, 또는 불용성 6가 크롬을 분석할때는 알칼리 추출후 DPC 방법(NIOSH 7600 method)이나 IC(NIOSH 7604 method)를 이용하도록 하고 있다.

① NIOSH 7600 및 7604의 불용성 6가크롬 추출법(알칼리 추출법)에 의한 전처리후 DPC, ICP, IC 분석방법의 적용 및 용접품 매트릭스 효과

· 연구배경 : 예비 실험결과 알칼리 추출로 3가 크롬이 일부 6가로 변환하는 것 같음.

· 뒷받침 문헌: NIOSH(1994)

· 목적 : 용접 품 matrix와 깨끗한 여과지상에서 NIOSH 7604방법에서 전처리한 후 DPC, ICP, IC로 분석하였을 때 회수율을 보아 3가가 6가로 산화하는지, 아니면 6가가 3가로 환원하는지 보기 위한 것이다.

· 연구방법 : 용접 품 matrix(크롬이 전혀 함유되어 있지 않은 용접품을 채취한 PVC 여과지) 및 깨끗한 PVC여과지에 6가 크롬과 3가 크롬을 일정한 농도수준으로 첨가하여 이를 알칼리 추출하였다. 준비한 용접 품 matrix(비스테인레스 용접)에 크롬이 없음은 셀룰로스 에스테르 막 여과지를 사용하여 같은 조건에서 시료를 채취한 후 NIOSH 7300에 따라 전처리하여 ICP-OES로 분석하여 확인하였다. 또한 동시에 PVC 여과지로 채취하여 NIOSH 7604 방법에 따라 전처리한후 IC로 확인하여 6가 크롬도 전혀 존재하지 않음을 확인하였다. 크롬이 없음을 확인하고 같은 용접을 수회 실시하며 PVC여과지상에 필요한 용접 품 matrix를 준비하였다. 여기에 일정량의 6가 크롬과 3가 크롬을 spiking 한 후 1일 후 분석하였다. 각 농도별로 시료는 3개였다. 6가 크롬의 표준용액의 $K_2Cr_2O_7$ 로 제조하여

와 6가 크롬만 존재할 때 일반적으로 사용하고 있는 DPC 방법, ICP-OES(inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy)방법, IC방법을 서로 비교하였다. AAS 방법대신 ICP-OES를 사용한 이유는 크롬분석을 할 때 AAS는 원자흡광분석기의 불꽃이 불안정하거나 다른 방해물질의 영향이 있을 수 있기 때문이다(Shaw et al., 1991).

· 3가 크롬과 6가 크롬의 첨가

크롬이 함유되지 않은 용접 폼 matrix 효과를 보기 위한 PVC여과지와 사용하지 않은 깨끗한 PVC여과지상에다 다음 표처럼 3가 크롬과 6가 크롬을 첨가하여 하루동안 방치하였다.

Table 5. Added amount of trivalent chromium and hexavalent chromium on PVC filter

sample name	on clean filter		sample name	on welding fume matrix filter	
	added, μg Cr(III)	added, μg Cr(VI)		added, μg Cr(III)	added, μg Cr(VI)
CRE-01, 02, 03	0.0	0.0	WRE-01, 02, 03	0.0	0.0
CRE-04, 05, 06	0.0	10.0	WRE-04, 05, 06	0.0	10.0
CRE-07, 08, 09	0.0	50.0	WRE-07, 08, 09	0.0	50.0
CRE-10, 11, 12	0.0	100.0	WRE-10, 11, 12	0.0	100.0
CRE-13, 14, 15	25.0	0.0	WRE-13, 14, 15	25.0	0.0
CRE-16, 17, 18	25.0	10.0	WRE-16, 17, 18	25.0	10.0
CRE-19, 20, 21	25.0	50.0	WRE-19, 20, 21	25.0	50.0
CRE-22, 23, 24	25.0	100.0	WRE-22, 23, 24	25.0	100.0

· 시료의 전처리-6가 크롬의 추출 : NIOSH 7604 및 NIOSH 7600방법의 알칼리 추출 방법을 이용하였다. 특히 3가 크롬의 산화가능성 및 다른 용접폼 성분이 3크롬의 6가로의 산화에 영향을 줄 수 있음으로 추출용액을 넣고 질소가스(99.99% 이상)로 purging한 다음 hot plate상에서 가열할 때도 질소가스를 비이커 속에 흘려주었다. NIOSH방법에서는 가열동안 연속적으로 질소를 흘려주라고 되어 있으나 실험수행상 실제적으로는 모든 비이커에 질소가스를 연속적으로 흘려주기가 어려워 4~5분 간격으로 질소가스를 비이커속에 흘려주었다. 그러나 간헐적으로 질소를 흘려주는 것은 3가

크롬이 상당량 6가로 산화됨으로 후에 다시 질소가스를 알칼리 용액에 완전히 purging 하고 hotplate상에서도 모든 비이커의 윗부분에 연속적으로 흘려주는 장치를 고안하여 NIOSH방법대로 흘려주어 다시 실험을 수행하였다. 추출용액의 최종 용량은 25 ml로 하였다.

• 분석결과

위와 같이 3가 크롬과 6가 크롬을 첨가하여 알칼리 추출한 다음 세가지 분석방법을 적용하여 분석하였다.

㉠ 3가 크롬이 없고 6가 크롬만 첨가하였을 때의 분석결과

(i) 용접품 matrix PVC여과지와 깨끗한 PVC여과지상의 결과 비교

표 6은 3가 크롬을 첨가하지 않고 6가 크롬을 노출기준의 0.1배, 1배, 2배 수준으로 첨가한후 1일 후에 분석한 양이다.

Table 6. Analyzed amount of hexavalent chromium when no trivalent chromium added

Added Amount, μg		analytical method	on clean filter			on welding fume matrix filter		
Cr(III)	Cr(VI)		analyzed, μg	C.V.*	recovery relative to hexavalent chromium(%)	analyzed, μg	C.V.	recovery relative to hexavalent chromium(%)
0	10	DPC	12.46	0.01	124.6	11.75	0.03	117.5
		ICP	9.68	0.02	96.8	9.74	0.03	97.4
		IC	10.83	0.05	108.3	10.05	0.01	100.5
0	50	DPC	55.78	0.02	111.6	55.32	0.01	110.6
		ICP	49.62	0.02	99.2	48.00	0.01	96.0
		IC	50.10	0.02	100.2	49.40	0.01	98.8
0	100	DPC	94.01	0.02	94.0	96.50	0.01	96.5
		ICP	96.88	0.02	96.9	95.69	0.01	95.7
		IC	100.23	0.02	100.2	100.62	0.01	100.6

접 품 matrix가 없는 깨끗한 여과지상에서 124.6 %이고, 용접 품 matrix 상에서 117.5 %이고, 농도가 높은 50 μg (이론적인 추출용액상 농도 2 $\mu\text{g}/\text{ml}$)를 첨가하였을때의 각각의 회수율은 111.6 %, 110.6 %이고, 100 μg (이론적인 추출용액상 농도 4 $\mu\text{g}/\text{ml}$)을 첨가하였을 때의 각각의 회수율은 94.0 %, 96.5 %로 첨가량의 증가함에 따라 회수율은 감소하는 경향을 보이고 있다.

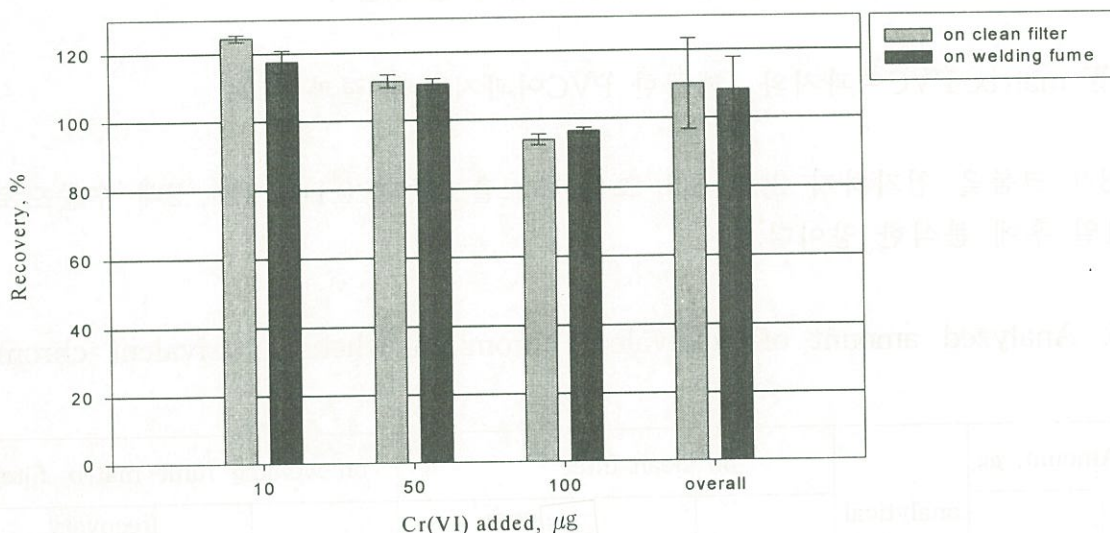


Fig. 2. Recovery by DPC method when hexavalent chromium added.

그러나 깨끗한 여과지상에서 분석한 양과 용접품 matrix filter에서 분석한 값간에 이원분산분석을 한 결과 95 % 신뢰수준에서 두 값의 유의한 차이는 없었다($p=0.32$). 그러나 회수율은 10 μg 을 첨가하였을 때 유의하게 낮았다($p<0.01$). 통합상대 표준편차 (SR_{pooled})를 구했을 때는 깨끗한 여과지상에서 0.02, 용접 품 matrix 상에서 0.02이었고 이 둘을 구분하지 않고 DPC 방법에 대하여 볼 때는 0.02이다. 즉 DPC 방법은 정확도는 다소 떨어지나 정밀도는 우수하다고 할 수 있다.

이상의 결과로 볼 때 6가 크롬만 존재할 때 DPC 방법은 어느정도 과대평가하는 경향이 있으며 이는 낮은 농도에서 더 심하다. 또한 용접품 matrix의 영향을 어느정도 받으나 통계적으로 유의하지는 않았다.

(b) ICP-OES 방법

ICP-OES로 분석하였을 때 6가 크롬의 첨가량에 상관없이 회수율이 모두 96 ~ 100 %로 나타나 DPC 방법보다 정확도가 좋은 것으로 나타났다. 용접 품 matrix상에서의 평균 6가 크롬 회수율은 96 %인데 비해, 깨끗한 여과지 상에 6가 크롬을 첨가하였을 때는 98 %로 비슷한 결과를 보이고 있다. 이원분산분석을 하였을 때 깨끗한 여과지와 용접품 matrix에서의 회수율간에 유의한 차이가 없었고($p=0.21$) 농도수준별 회수율간의 유의한 차이도 없었다($p=0.53$).

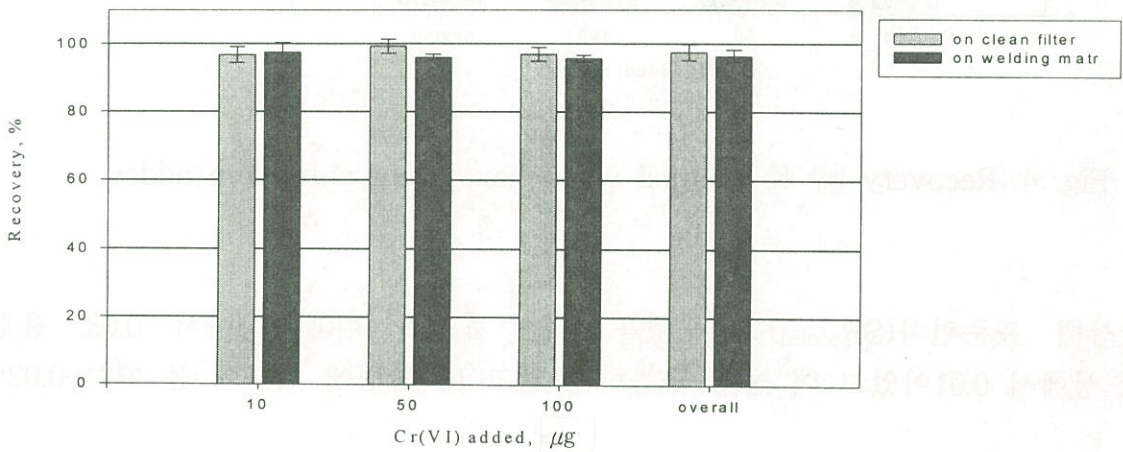


Fig. 3. Recovery by ICP-OES method when hexavalent chromium added.

정밀도를 대변할 수 있는 통합상대 표준편차(SR_{pooled})를 구했을 때는 깨끗한 여과지에서 0.02, 용접 품 matrix 상에서 0.02이었고 이 둘을 구분하지 않고 ICP 방법에 대하여 볼 때는 0.02로 DPC 방법과 유사하였다.

(c) IC 방법

IC로 분석하였을 때는 6가 크롬의 첨가량에 상관없이 회수율이 모두 99 ~ 108 %로 나타났다. 단, IC로 분석할 때는 크로마토그램상의 베이스라인이 다소 변동이 있어 저농도에서 108 %의 높은 회수율이 나타나기도 하였다. 깨끗한 여과지에 6가 크롬을 첨가하였을 경우에는 평균 회수율이 103 %이고 용접 품 matrix에 6가 크롬을 첨가하였을 때는 100 %로 큰 차이가 없었다. 각 농도별 회수율을 그래프로 표시하면 다음 그림 4와 같다.

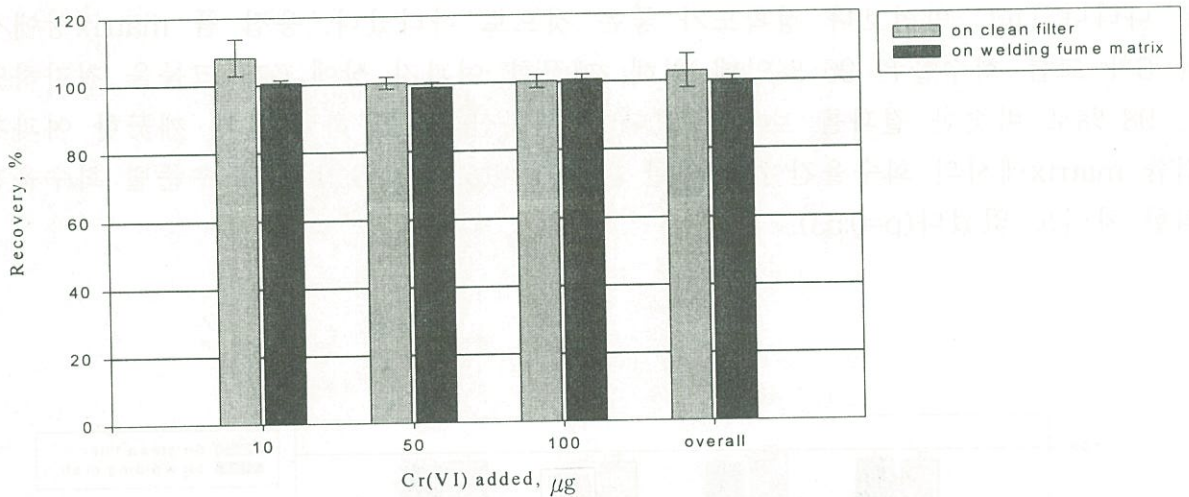


Fig. 4. Recovery by IC method when hexavalent chromium added.

통합상대 표준편차(SR_{pooled})를 구했을 때는 깨끗한 여과지상에서 0.03, 용접 품 matrix 상에서 0.01이었고 이 둘을 구분하지 않고 IC 방법에 대하여 볼 때는 0.02이다.

(ii) 6가 크롬만 존재할 때 분석방법간의 비교

6가 크롬만 첨가하고 알카리 추출을 하여 분석방법을 비교하였을 때 DPC 방법은 ICP-OES나 IC 방법에 비하여 다소 높은 회수율을 보였고 특히 저농도에서는 109 %의 회수율을 보이고 있다. 그러나 알카리 추출후 ICP-OES 분석이나 IC로 분석한 결과는 회수율이 모두 96 - 103 %로 양호한 결과를 보여주고 있다.

용접 품 matrix상과 깨끗한 여과지상에서의 각 분석방법별로 회수율을 그래프로 표시하면 다음과 같다.

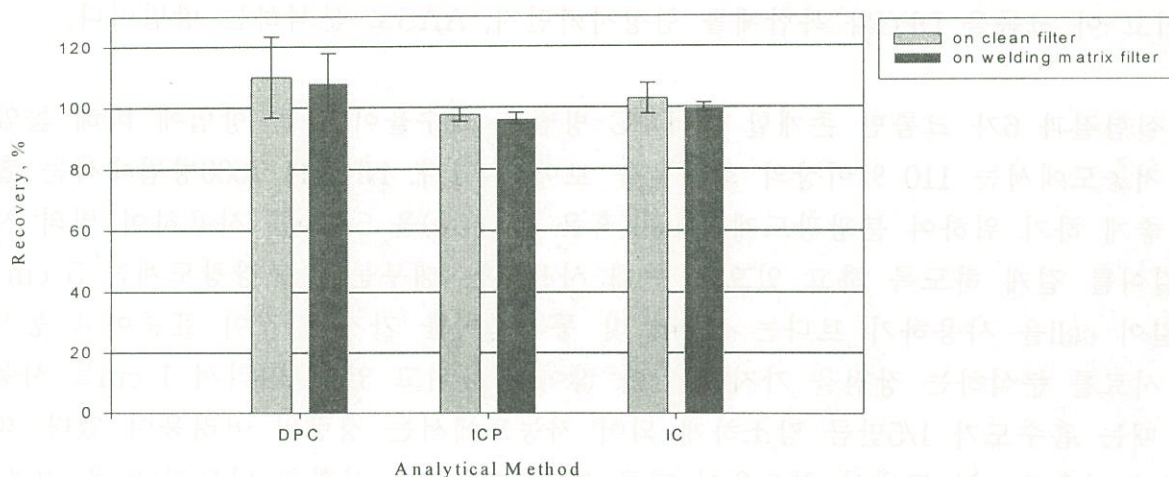


Fig. 5. Comparison of recovery by analytical method when hexavalent chromium added.

분석방법별로 통계적 유의한 차이가 있는지 보기 위하여 95 % 신뢰수준에서 일원분산분석을 하였을 때 깨끗한 여과지에서 6가 크롬을 분석하였을 때와 용접 품 matrix상에서 분석하였을 때 모두 각각 유의한 분석방법간 유의한 차이가 있었다(각각 $p=0.01$, $p<0.01$).

분석의 정밀도를 보기 위하여 통합상태 표준편차를 구한 것이 다음 표 7이다.

Table 7. Summary of Recovery and Pooled Standard Deviation(Sr_{pooled}) when only Cr(VI) added

	on clean filter		on welding fume filter	
	Recovery, %	Sr_{pooled}	Recovery, %	Sr_{pooled}
DPC	110.0	0.02	108.2	0.02
ICP	97.6	0.02	96.4	0.02
IC	102.9	0.03	100.0	0.01

따라서 정확도를 볼수 있는 회수율은 ICP와 IC분석방법이 좋고 DPC 방법은 다소 과대평가하는 경향이 있으나 정밀도는 세방법 모두 우수하였다.

이상을 요약하면 다음과 같다.

크롬이고 이 크롬을 DPC와 복합체를 형성시키든지, AAS로 분석하는 방법이다.

본 실험결과 6가 크롬만 존재할 때 DPC 방법은 회수율이 다른 방법에 비해 높았고 특히 저농도에서는 110 %이상의 회수율을 보이고 있다. NIOSH 7600방법에서는 흡수도를 좋게 하기 위하여 분광광도계의 cell(혹은 cuvette)을 5 cm를 사용하여 빛의 시료 통과길이를 길게 하도록 하고 있으나 현재 사용하는 대부분의 분광광도계는 5 cm 빛 통과길이 cell을 사용하기 보다는 1 cm 빛 통과길이를 가지는 것이 표준이고 동시에 여러 시료를 분석하는 장점을 가지고 있어 많이 사용되고 있다. 따라서 1 cm를 사용하였을 때는 흡수도가 1/5만큼 감소하게 되어 저농도에서는 정량의 어려움이 있다. 따라서 이런 이유로 저농도에서 회수율이 다른 높은 농도보다 정확히 나오지 않은 것을 설명할 수 있다. NIOSH 7600방법에서는 철, 구리, 니켈, 바나듐등이 간섭물질로 작용하여 이들이 존재할 때 과대 평가한다고 하였는데 알칼리 추출을 하면 이들 금속은 대부분 침전되거나 추출되지 않기 때문에 이들이 과대평가에 영향을 주기는 힘들다고 판단한다. 단지, 저농도에서 과대평가가 심한 것은 CrO_4^{2-} -DPC complex형성시 6 N 황산을 첨가하는데 이때 발생하는 이산화탄소 기포가 흡수도에 영향을 많이 주기 때문이라고 추정한다. 즉 Cr(VI)농도가 높을 때는 진한 보라색 복합체가 형성되어 기포가 흡수도에 크게 영향을 주지 못하나 Cr(VI)농도가 낮을때는 아주 연한 보라색이 되어 흡수도에 영향을 준다. 따라서 기포를 제거하기 위하여 잘 흔들어 주는 것이 중요한데 모든 기포를 아주 제거하기는 힘들다.

그러나 6가 크롬만 존재할 때 알칼리 추출을 하면 용접 품 matrix의 유무에 상관없이 IC나 ICP를 사용할 경우에는 모두 무난한 방법으로 조사되었다.

그러나 다음 절에서 설명하듯이 3가 크롬과 6가 크롬이 동시에 존재할 때 알칼리 추출을 하면 3가가 6가로 산화가 되기 때문에 어느 분석법을 사용하여도 과대평가할 위험이 있다. 왜냐하면 추출과정중에 3가 크롬이 6가 크롬으로 산화될 가능성이 있기 때문이다.

⑥ 3가 크롬과 6가 크롬이 동시에 존재할 때의 분석결과

(i) 깨끗한 PVC여과지상과 용접품 matrix PVC여과지상에서의 결과 비교

표 8은 3가 크롬과 6가 크롬을 동시에 첨가하였을 때 첨가한 후 1일 후에 분석한 양

이다.

(a) DPC 방법

알카리 추출시 기본가정은 6가 크롬만이 알칼리 용액에 추출된다는 것이다. 그러나 알카리 환경에서는 크롬 3가가 존재하면 충분히 산화될수 있는 조건이 형성됨으로 3가 크롬이 6가 크롬으로 산화되는 지를 보기 위하여 3가 크롬이 존재할때의 변화과정을 살펴보았다.

작업환경중 6가 크롬만 있으면 알카리 추출을 하여도 별 문제가 없지만 용접은 3가와 6가가 혼재함으로 3가 크롬이 6가로 산화되기 쉬울 것이다. 이번 실험에서는 추출용액인 2% NaOH/3% Na₂CO₃에서 3가가 6가로 산화되는 지를 검증하였다.

표 8에서 보듯이 6가 크롬이 없이 3가 크롬만 첨가하여도 6가 크롬이 검출되고 있다. 즉 6가 크롬을 전혀 첨가하지 않고 25 μ g/filter의 3가 크롬이 존재할 때 DPC방법으로는 깨끗한 여과지상에서 6가 크롬이 검출되지 않았다. 그러나 용접품 matrix상에서는 25 μ g을 첨가하였을 때 5.01 μ g 검출되어 첨가량의 20 %가 6가 크롬으로 분석되었다. 이는 용접 품 matrix의 영향으로 추출시 3가가 6가로 전환되든지 아니면 크롬 이외의 다른 미지의 성분이 DPC와 복합체를 형성하기 때문일 것이다. 그러나 같은 시료를 ICP나 IC로 분석하였을 때도 분석량의 차이는 있으나 크롬이 검출되므로 다른 성분이 DPC와 반응하는 것 보다는 3가 크롬이 6가 크롬으로 산화되어 DPC와 반응하기 때문이라고 결론지을 수 있다.

여기서 제기할 수 있는 문제점은 3가 크롬의 6가로의 산화가 여과지상에서 추출전에 이루어졌는가 아니면 알카리 용액중에서 추출과정중 이루어졌나 하는 점이다. 다음 실험에서 보듯이 sodium acetate buffer를 사용하였을 때 3가 크롬을 첨가하였을 때 6가 크롬이 검출되지 않으므로 추출과정 또는 추출용액중에서 변환하였다고 결론내릴 수 있다.

amount, μg		analytical method	on clean filter			on welding fume matrix		
Cr(III)	Cr(VI)		analyzed, μg	C.V.	recovery relative to hexavalent chromium	analyzed, μg	C.V.	recovery relative to hexavalent chromium
25	0	DPC	n.d	-	-	5.01	0.09	- (20.1)*
		ICP	1.03	0.14	- (4.1)*	8.34	0.05	- (33.4)*
		IC	1.21	1.73	- (4.8)*	9.43	0.05	- (37.7)*
25	10	DPC	6.56	0.12	65.6(18.8)*	15.04	0.16	150.4(43.0)*
		ICP	11.61	0.01	116.1(33.2)*	16.92	0.11	169.2(48.3)*
		IC	11.49	0.02	114.9(32.8)*	17.25	0.14	172.5(49.3)*
25	50	DPC	46.52	0.07	93.0(62.0)*	53.41	0.03	106.8(71.2)*
		ICP	52.80	0.04	105.6(70.4)*	55.30	0.02	110.6(73.7)*
		IC	49.59	0.04	99.2(66.1)*	53.18	0.07	106.4(70.9)*
25	100	DPC	81.67	0.03	81.7(65.3)*	92.20	0.02	92.2(73.8)*
		ICP	105.84	<0.01	105.8(84.7)*	105.12	0.01	105.1(84.1)*
		IC	103.80	0.02	103.8(83.0)*	107.96	0.01	108.0(86.4)*

* : Recovery relative to total chromium

DPC 방법으로 분석하였을 때 25 $\mu\text{g}/\text{filter}$ (1.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$)의 농도에서 용접품 matrix상에서는 5.01 μg 이 검출되었으나 깨끗한 여과지 상에서는 검출되지 않은 이유는 깨끗한 여과지에 크롬 3가를 첨가하였을 때 3가가 6가로 산화되지 않거나 산화량이 아주 적어 검출한계 미만임을 의미한다. 같은 양의 3가 크롬이 첨가된 시료를 ICP나 IC로 분석하였을 때 용접품 matrix상에서는 각각 8.3, 9.4 μg 이 검출되었으나 깨끗한 여과지상에서는 각각 1.0, 1.2 μg 이 검출되었다. 이상 결과를 비교하여 보면 깨끗한 여과지 상에서 실제로 25 μg 의 3가 크롬 중 소량이 6가로 산화되는데 비해 용접 품 matrix상에서는 훨씬 많은 양이 6가로 산화되었음을 의미한다.

깨끗한 여과지상에서 ICP나 IC로 검출할때는 1.0 μg , 1.2 μg 이 검출되는데 비해 DPC 방법으로는 검출되지 않는 이유는 DPC 방법의 정량한계가 높아 거의 공시료와 차이가 나지 않기 때문이다. 즉 추출용액이 25 ml이었으므로 1.0 $\mu\text{g}/25 \text{ ml} = 0.04 \mu\text{g}/\text{ml}$ 인데 이 정도로 1 cm cell을 사용하는 분광 광도계로는 정량이 어려웠다.

3가 크롬의 첨가량을 일정하게 하고 6가 크롬량을 증가시켰을 때도 예상하는 바와 같이 6가 크롬량의 첨가량에 상관없이 3가 크롬이 산화됨을 알 수 있다. DPC 분석법을 사용하였을 때 깨끗한 여과지상에 3가 크롬이 있을 때보다 용접 폼 matrix상에서 6가 크롬이 더 많이 검출되어 용접 폼 matrix가 크롬의 산화에 영향을 미치고 있음을 알 수 있다.

3가 크롬과 6가 크롬을 동시에 첨가하였을 때 분석값에서 6가 크롬만을 첨가하였을 때의 분석량을 빼주면 이 양이 바로 3가에서 변환된 6가 크롬량이라고 할 수 있다. 표 9에서 보면 깨끗한 여과지 상에서는 3가 크롬만 존재할 때와, 3가 크롬과 6가 크롬이 동시에 존재할 때 100 $\mu\text{g}/\text{sample}$ 을 제외하고는 DPC 방법의 분석값 차이는 농도에 관계없이 1 $\mu\text{g}/\text{sample}$ 미만으로 크지 않다. 즉, 3가가 6가로 산화되어도 아주 미량이 된다고 할 수 있다. 또는 이는 분석시 오차라고 설명할 수 있다. 그러나 용접 폼 matrix가 있을 때는 3가가 6가로 변환된 양이 5.01~8.31 $\mu\text{g}/\text{sample}$ 로 3가 크롬 첨가량의 20~33%가 6가로 산화되었음을 알 수 있다. 즉, 깨끗한 여과지상에서는 3가가 6가로 산화가 거의 이루어지지 않았으나 용접 폼 matrix에서는 많은 양의 산화가 이루어지고 있었다.

Table 9. Analyzed amount of hexavalent chromium by DPC method when trivalent and hexavalent chromium added

Added Cr(VI), μg	Added Cr(III), μg	on clean filter	on welding fume matrix filter	difference*
0	25	N.D	5.01	5.01
10	25	6.56	15.04	8.48
10	0	6.23	6.73	0.50
difference**		0.33	8.31	7.98
50	25	46.52	53.41	6.89
50	0	45.69	46.28	0.59
difference**		0.83	7.13	6.30
100	25	81.67	92.20	10.53
100	0	85.36	86.39	1.03
difference**		-3.69	5.81	9.50

*: difference: 용접 폼 matrix와 깨끗한 여과지에서 분석된 크롬량의 차이를 의미

**: difference : 크롬 3가가 6가로 산화된 양을 의미.

깨끗한 여과지에서는 1.03 μg 만이 검출되었다. 용접 품 matrix에서는 8.34 μg 이 검출되어 훨씬 많은 양이 검출되었다. 알칼리 추출시 추출되는 것은 모두 6가 크롬으로 간주한다면 이 양이 바로 6가 크롬으로 산화된 양이라고 할 수 있다. 그러나 깨끗한 여과지 상에서는 3가가 6가로 전환되는 양이 작다.

3가 크롬과 6가 크롬을 동시에 첨가하였을 때 분석값에서 6가 크롬만을 첨가하였을 때의 분석량을 빼주면 이 양이 바로 3가에서 변환된 6가 크롬량이라고 할 수 있다. 표 10에서 보면 깨끗한 여과지 상에서는 3가 크롬이 6가 크롬으로 산화된 양은 0.47 ~ 3.30 $\mu\text{g}/\text{sample}$ 으로 6가 크롬의 존재량과는 무관하게 2 ~ 13 %가 산화되었다. 그러나 용접 품 matrix가 있을 때는 3가가 6가로 변환된 양이 5.71~8.34 $\mu\text{g}/\text{sample}$ 로 3가 크롬 첨가량의 23~33 %가 6가로 산화되었음을 알 수 있다. 즉, 깨끗한 여과지상에서는 3가가 6가로 산화가 거의 이루어지지 않았으나 용접 품 matrix에서는 많은 양의 산화가 이루어지고 있었다.

Table 10. Analyzed amount of hexavalent chromium by ICP-OES method when trivalent and hexavalent chromium added

Added Cr(VI), μg	Added Cr(III), μg	on clean filter	on welding fume matrix filter	difference*
0	25	1.03	8.34	7.31
10	25	11.61	16.92	5.31
10	0	10.30	9.72	-0.58
difference*		1.31	7.20	5.89
50	25	52.80	55.30	2.50
50	0	52.33	48.54	-3.79
difference**		0.47	6.76	6.29
100	25	105.83	105.12	-0.71
100	0	102.53	99.41	-3.12
difference**		3.30	5.71	2.41

*: difference: 용접 품 matrix와 깨끗한 여과지에서 분석된 크롬량의 차이를 의미

**: difference : 크롬 3가가 6가로 산화된 양을 의미.

(c) IC 방법

위와 같은 경향은 IC로 분석하였을 때도 마찬가지다. IC에서는 알칼리 용액에 존재하는 6가 크롬만을 정량함으로 IC에서 검출되는 양은 모두 6가 크롬이라고 할 수 있다.

Table 11. Analyzed amount of hexavalent chromium by IC method when trivalent and hexavalent chromium added

Added Cr(VI), μg	Added Cr(III), μg	on clean filter	on welding fume matrix filter	difference*
0	25	1.21	9.43	8.22
10	25	11.49	17.25	5.76
10	0	10.82	10.15	-0.67
difference**		0.67	7.10	6.43
50	25	49.59	53.18	3.59
50	0	50.10	47.40	-2.70
difference**		-0.51	5.78	6.29
100	25	103.80	107.96	4.16
100	0	100.23	101.2	0.97
difference**		3.57	6.76	3.19

*: difference: 용접 품 matrix와 깨끗한 여과지에서 분석된 크롬양의 차이를 의미

**: difference : 크롬 3가가 6가로 산화된 양을 의미.

(d) 이상 DPC 방법 , ICP-OES방법, IC 방법을 비교하면, DPC 방법은 다른 두 방법에 비해 훨씬 낮은 분석결과를 보이고 있다. ICP 방법의 분석결과와 IC 방법의 분석결과는 거의 같은 결과를 보이고 있다. 용접 품이 matrix가 있을 때 3가 크롬이 6가 크롬으로 훨씬 잘 산화되고 있다. 따라서 3가 크롬과 6가 크롬이 동시에 존재할 때 3가가 6가로 산화될 수 있으며 이는 용접 품 matrix에서 그 경향이 뚜렷하다.

그림 6은 깨끗한 여과지상과 용접 품 matrix상에서 3가 크롬이 6가 크롬으로 산화된 객분율을 표시하고 있다. 이 결과를 볼 때 질소가스를 추출동안 비이커 위를 퍼징하여도 3가가 6가로 전환되고 있고 그 경향은 용접 품 matrix에서 강함을 알 수 있다. 분석방법별로 보았을 때는 DPC 방법에서 3가가 6가로의 산화가 적은 것처럼 보이나 실제로는 DPC 분석방법에서 회수율이 적어서 그렇다. ICP 방법과 IC 방법에서는 경향이 비슷하였다. 중요한 것은 용접 품 matrix 상에서 3가 크롬이 존재하면 6가로의

95 % 신뢰수준에서 유의하였고(모두 $p < 0.001$), ICP 방법과 IC 방법간에는 차이가 없었다($p = 0.45$). DPC 방법과 ICP 방법간, DPC 방법과 IC 방법간의 분석량 차이는 있었지만 서로간의 상관성은 매우 높아 DPC 방법과 ICP간의 피어슨 상관계수는 0.991, DPC 방법과 IC 방법간의 상관계수는 0.990, ICP 방법과 IC 방법간에는 0.998이었다.

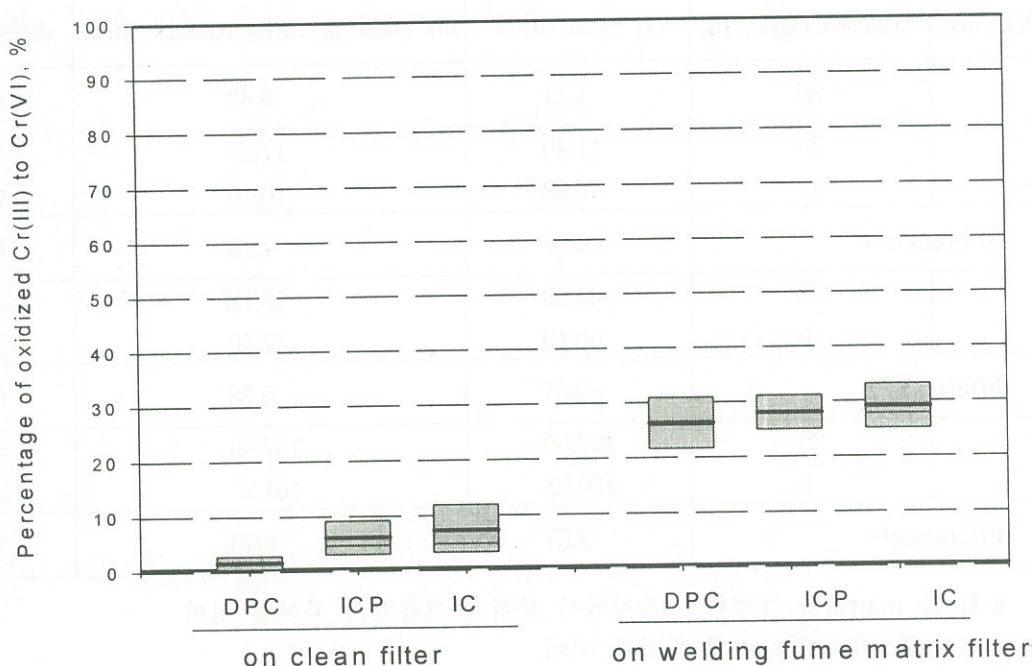


Fig. 6. Oxidized Chromium percentage from trivalent to hexavalent by analytical Method

이상결과를 고찰하면 다음과 같다.

6가 크롬만 존재할 때 알칼리 추출을 하면 용접 폼 matrix의 유무에 상관없이 IC나 ICP를 사용할 경우에는 모두 무난한 방법으로 조사되었다. 그러나 3가 크롬과 6가 크롬이 동시에 존재할 때 알칼리 추출을 하면 3가가 6가로 산화가 되고 특히 이 경향은 용접 폼 matrix가 있을 때는 훨씬 커서 3가 크롬 첨가량의 20-38 %가 6가 크롬으로 검출되었다.

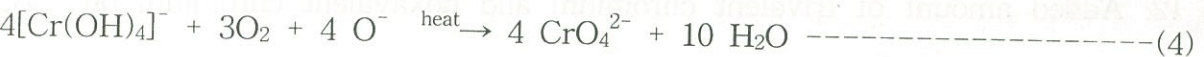
알칼리 용액에서 크롬 3가가 6가로 산화되는 기작은 다음처럼 가역반응에 의해 일어난다.



위 반응에 의해 형성된 hydroxochromate(III)이온은 열에 민감하여 끓는 점 근처에서 회화시킬 때 다음처럼 비가역적으로 분해된다.



(3)식에 의해 새로 형성된 침전물은 더 이상 녹지 않는데 그 이유는 chromic hydroxide의 표면에서 부분적인 dehydration이 일어나기 때문이다. 상온의 알칼리 용액에서는 3가 크롬의 산화가 일어나지 않지만 고온의 알칼리 용액에서는 용액에서 3가 크롬의 산화로 인해 6가 크롬이 소량 생성되나 처음 존재하는 3가 크롬의 양에는 무관하다. 가열로 인해 존재하는 3가의 형태는 주로 불용성인 hydrous chromium(III) oxide[CrO(OH)]로 분리된다. 이 불용성의 3가 화합물은 끓여도 더 이상 산화되지 않으므로 산화될 수 있는 것은 hydroxochromate(III) 이온인 $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$ 이며 다음 기작에 의해 주로 산화된다.



회화시 hydroxocomplex는 위 (3), (4) 두 식에 관련하며 대부분은 3식에 의해 진행된다. 알칼리도가 증가하면 (3)식에 의한 hydroxochromate(III)의 분해가 억제되므로 (4)식에 의해 더 많은 6가 크롬이 생성된다.

NIOSH 방법에서는 3가의 6가로의 산화를 방지하기 위하여 질소가스를 흘려 주도록 하고 있는데 이는 (4)식에서 사용되는 산소를 제거함으로써 3가가 6가로 전환되지 못하게 하기 위함이다. 그러나 위 실험결과에서 보듯이 실제로는 3가의 6가로의 산화가 많이 진행되어 산소이외의 다른 산화제가 작용할 수도 있음을 암시한다.

② alkaline 추출전 마그네슘을 첨가하는 방법에 의한 6가 크롬의 측정

- 연구 배경 : 위 실험결과 알칼리 추출을 할 때 3가 크롬이 일부 6가로 산화함
- 뒷받침 문헌: Zatka(1985)
- 목적 : 용접 품 matrix상에서 7604방법을 약간 수정하여 0.5 mg을 마그네슘을 첨가하고 나머지 추출방법으로 동일하게 하여 저크로미움 용액의 크롬을 측정함

위 실험 결과에서 보듯이 알칼리 추출을 할 때 6가 크롬만 있을 때는 별 상관이 없지만 3가 크롬이 존재하면 6가로 산화가 되며 특히 용접 품 matrix의 영향을 많이 받고 있다. 따라서 알칼리 추출을 할 때 3가의 6가로의 산화를 방지하기 위하여 0.5 mg의 마그네슘을 첨가하는 방법이 보고되고 있다(Zatka, 1985)

3가 크롬의 산화를 억제하기 위하여 질소를 흘려주는 것은 위 (4)식의 기전을 방해하는 것이나 마그네슘을 첨가하는 것은 위(3)식에서 hydroxochromate(III)인 $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$ 을 핵화(nucleation)하여 침전속도를 빠르게 하는 것이다. magnesium hydroxide 존재하에 전처리를 하면 3식이 빨리 진행되어 3가 크롬의 산화가 억제된다. 이때 첨가하는 것은 magnesium chloride나 magnesium sulfate 형태로 0.5~1.0g을 알칼리 추출용액을 넣기 전에 넣어 주면 된다고 하였다(Zatka, 1985).

용접 품 matrix상에서 마그네슘을 첨가하면 3가 크롬의 산화를 억제할 수 있는지 다음과 같이 시료를 준비하여 실험하였다.

Table 12. Added amount of trivalent chromium and hexavalent chromium on PVC filter

Sample name	On welding fume matrix filter	
	Added Cr(III), μg	Added Cr(VI), μg
MRE-01, 02, 03	10.0	0.0
MRE-04, 05, 06	50.0	0.0
MRE-07, 08, 09	0.0	25.0
MRE-10, 11, 12	10.0	25.0
MRE-13, 14*, 15*	50.0	25.0
MRE-16, 17, 18	0.0	0.0

*: loss during extraction

그러나 표 13에서 보듯이 PVC상에 크롬이 함유되어 있지 않은 용접 품을 채취한 다음 3가 크롬을 첨가하고 알칼리 방법으로 추출하였을 때 역시 6가 크롬이 검출되었다. 검출되는 양은 방법간의 차이가 있었고 DPC 방법에서 가장 높게 검출되었다.

Zatka(1985)에 의하면, 마그네슘 수산화물이 $\text{CrO}(\text{OH})^-$ 를 침전시켜 $[\text{CrOH}_4]^-$ 가 $\text{CrO}(\text{OH})^-$ 로 되게 하여 CrO_4^{2-} 가 되는 것을 방지한다고 하였는데 본 연구 결과는 이런 효과를 기대하기 어려웠다. 그 이유는 용접 품중 존재하는 여러 성분이 마그네슘과 반응하던지 아니면 마그네슘의 작용을 방해하여 $\text{CrO}(\text{OH})^-$ 와 반응하지 못하기 때문일 것이다.

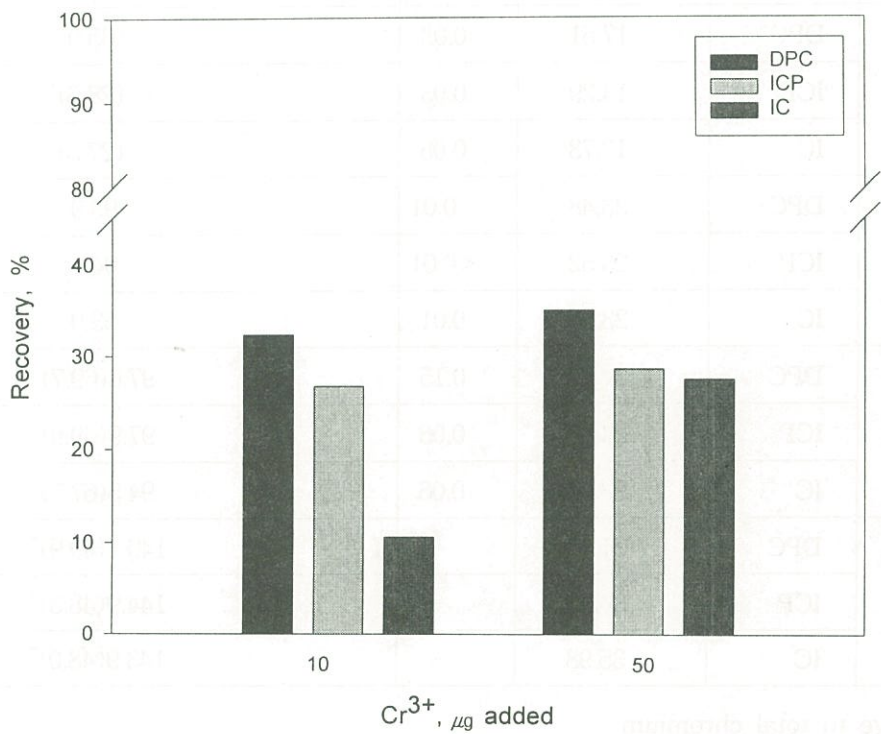


Fig. 7. Recovery of chromium by analytical method when magnesium added

Spiking Amount, μg		Analytical Method	0.5mg Mg+alkaline extraction		
Cr(VI)	Cr(III)		Analyzed, μg	C.V.	Recovery relative to hexavalent chromium
0	10	DPC	3.23	0.20	- (32.3)*
		ICP	2.67	0.20	- (26.7)*
		IC	1.06	0.29	- (10.6)*
0	50	DPC	17.51	0.03	- (35.0)*
		ICP	14.29	0.03	- (28.6)*
		IC	13.73	0.05	- (27.5)*
25	0	DPC	23.48	<0.01	93.9
		ICP	23.52	<0.01	94.1
		IC	23.48	0.01	93.9
25	10	DPC	24.39	0.15	97.6(69.7)*
		ICP	24.47	0.06	97.9(69.9)*
		IC	23.62	0.06	94.5(67.5)*
25	50	DPC	37.43	-	149.7(49.9)*
		ICP	36.23	-	144.9(48.3)*
		IC	35.98	-	143.9(48.0)*

* : Recovery relative to total chromium

같은 조건에서 25 μg 의 6가 크롬을 용접 품 matrix가 있는 여과지에 첨가한 후 0.5 mg의 마그네슘을 넣고 분석하였을 때 DPC, ICP, IC방법 모두 94 %로 동일하였다.

6가 크롬과 3가 크롬을 동시에 첨가하였을 때의 분석량에서 6가 크롬만을 첨가하였을 때의 분석량을 뺀 결과는 표 14와 같다. 이 차이는 결국 3가가 6가로 산화된 양을 의미하는데 농도에 따라 산화되는 양의 차이가 있어 보이지만, 첨가된 3가 크롬양에 대한 백분율로 표시하였을 때 첨가된 3가 크롬양이 10 $\mu\text{g}/\text{filter}$ 였을 때 6가 크롬을 첨가하지 않았을 때 10 ~ 32 %가 전환되었지만, 6가 크롬이 존재할 때는 1 ~ 9 %만이 전환하였다. 첨가된 3가 크롬양이 50 $\mu\text{g}/\text{filter}$ 였을 때 전자는 분석방법에 따라 28 ~ 35 %, 후자는 25 ~ 28 %가 전환되었다. 모두 6가 크롬이 존재할 때는 3가 크롬이 6가로의 산화가 어느정도 억제된다고 할 수 있지만 그 기전은 확실하지 않다.

Table 14. Analyzed amount of hexavalent chromium by method when magnesium added

Added Cr(VI), μg	Added Cr(III), μg	DPC	ICP	IC
0	10	3.23(32.3 %)	2.67(26.7%)	1.06(10.6%)
25	10	24.39	24.47	23.62
25	0	23.48	23.51	23.48
difference*		0.91(9.1 %)	0.86(8.6)	0.14(1.4 %)
0	50	17.51(35.0 %)	14.28(28.6 %)	13.73(27.5 %)
25	50	37.43	36.23	35.98
25	0	23.48	23.51	23.48
difference		13.94(27.9 %)	12.72(25.4 %)	12.50(25.0 %)

* : 3가가 6가로 산화된 양을 의미한다.

Zakta는 0.5 mg정도의 마그네슘을 알카리 추출용액을 넣기 전에 넣으면 3가 크롬의 산화를 방지할 수 있다고 했지만, 용접 품 matrix가 있는 여과지에서는 그 효과가 없는 것으로 나타났다. Zatka는 단순히 마그네슘을 magnesium sulfate나 magnesium chloride를 넣으라고 했는데 이를 수용액으로 만들어 넣었는지, 그냥 분말상태로 넣었는지 표시하지 않고 있다. 그러나 실제로 분말상으로 넣기는 힘들므로(칭량의 문제), 수용액 상태로 만들어 0.5 mg Mg/200 μl 가 되게 하여 용접 품 matrix가 있는 여과지당 200 μl 를 첨가하였는데 PVC 여과지는 hydrophobic하여 여과지가 충분히 젖지 못하고 따라서 3가 크롬이 알카리 수용액상에서 충분히 6가로 산화가 가능했으리라 여겨진다. 따라서 본 연구를 수행하기 위하여 3가를 산화시키지 않고 6가만 온전한 상태로 추출할 수 있는 다른 방법을 모색하였다.

③ Sodium Acetate Buffer로 전처리 하여 6가 크롬을 측정하는 방법

- 연구 배경 : 위 두 실험 결과 모두 3가 크롬이 일부 6가로 변환하는 것 같음.
- 뒷받침 문헌: Blomquist et al., (1983)
- Blomquist에 의하면 알카리 추출에서는 크롬 3가가 6가로 산화되므로 이 산화작용을 방지하기 위하여 0.1 M sodium acetate buffer(pH 4)로 6가를 추출하면 3가의 산화를 억제할 수 있다고 하여 용접 품의 6가크롬 측정시 0.1 M sodium acetate buffer(pH 4)를 사용하기를 주장하였다. 이 buffer에서는 3가가 6가로 산화될 가능성이 적다.
- 목적 : 용접 품 matrix상에서 NIOSH 7604방법에 의한 전처리 대신 sodium acetate

여 비스테인레스 용접품을 채취한 여과지를 사용하였다.

Table 15. Added amount of trivalent chromium and hexavalent chromium on welding fume matrix PVC filter

Sample name	On welding fume matrix filter	
	Added Cr(VI), μg	Added Cr(III), μg
SRE-01, 02, 03	0.0	0.0
SRE-04, 05, 06	10.0	0.0
SRE-07, 08, 09	50.0	0.0
SRE-10, 11, 12	100.0	0.0
SRE-13, 14, 15	0.0	10.0
SRE-16, 17, 18	0.0	50.0
SRE-19, 20, 21	0.0	100.0

위와 같이 3가 크롬 및 6가 크롬이 첨가된 여과지를 하룻동안 방치시킨다음 sodium acetate buffer 용액을 첫회에 10 ml 넣고 50°C water bath에서 10분동안 흔든 다음, 추출용액을 따르고, 이어서 5ml을 넣고 5분동안 2번 더 같은 식으로 반복 추출하였다. 이렇게 하여 추출용액을 모두 합한 다음 최종 용액의 양을 25 ml로 하여 DPC, ICP, IC 방법으로 분석하였다. 모든 결과는 공시료로 보정하였다.

실험 결과는 다음과 같다.

표 16에서 보듯이 6가 크롬을 용접 품 matrix에 첨가하고 DPC방법으로 분석하였을 때 첨가량에 따라 회수율의 98.6 %에서 110.4 %로 나왔다. ICP방법으로 분석하였을 때는 첨가량에 상관없이 모두 98.6~99.1%로 거의 일정한 수준으로 양호하게 검출되었고 같은 농도수준에서의 변이계수도 0.02이하로 나와 가장 양호한 결과를 나타내고 있다. IC로 분석하였을 때는 첨가량에 따라 91.3 ~ 137.5 %로 검출되어 변이가 가장 큰 것으로 나타났다. 이렇게 회수율의 변이가 심한 것은 IC 전개용매는 알카리인데 비해 시료의 용매는 pH 4정도여서 IC 크로마토그램상 베이스라인의 변동폭이 큰 이유에 기인한다. 같은 농도수준내에서의 세시료간 변이계수도 알칼리 추출할 때(0.01 ~ 0.03, 표 17참조)보다 커서 0.05 ~ 0.10 수준이다. 특히 저농도에서는 CrO_4^{2-} 의 피크와 베이스라인의 흔들림간에 간섭이 심하였다.

Added Amount, μg		Analytical method	NaAc buffer solution		
Cr(VI)	Cr(III)		analyzed, μg	C.V.	Recovery relative to hexavalent chromium
10	0	DPC	9.86	0.27	98.6
		ICP	9.89	0.02	98.9
		IC	13.75	0.05	137.5
50	0	DPC	55.22	0.06	110.4
		ICP	49.31	0.02	98.6
		IC	45.63	0.10	91.3
100	0	DPC	99.29	0.01	99.3
		ICP	99.09	<0.01	99.1
		IC	112.87	0.04	112.9
0	10	DPC	0.02	13.08	-(0.19)*
		ICP	2.24	0.35	-(22.4)*
		IC	N.D.	-	-(0)*
0	50	DPC	N.D.	-	-(0)*
		ICP	53.77	0.02	-(107.5)*
		IC	N.D.	-	-(0)*
0	100	DPC	N.D.	-	-(0)*
		ICP	106.19	0.01	-(106.2)*
		IC	N.D.	-	-(0)*

* : Recovery relative to total chromium

요약하면 sodium acetate buffer를 사용하였을 때는 3가의 산화가 일어나지 않고 6가의 회수율도 DPC 방법은 98 ~ 110 %이고 IC방법은 91 %~137 %가 되었다. 이 결과를 볼 때 sodium acetate buffer로 크롬을 추출할 때는 6가는 모두 검출이 되나 IC방법은 시료용매와 IC 전개용매사이의 pH불일치로 베이스라인의 흔들림 현상이 심함을 알 수 있다. ICP를 이용할 때는 6가 이외의 다른 크롬이 존재할 때는 상당량 검출됨으로 좋지 못하다.

위 실험 결과는 모두 수용성 크롬을 가지고 실험을 한 자료이다. 그러나 불용성 크롬에 대하여 sodium acetate buffer(pH=4)를 사용할 때 회수율이 어떻게 되는 지가 불명확하다. 따라서 이 점에 대하여 문헌고찰 한 결과 불용성 크롬(예, PbCrO_4)에 대한 회수율 실험결과 sodium acetate buffer(pH=4)는 약 10 %정도의 회수율을 보였고 특

히 용접 품중 다량존재하는 magnetite(Fe_3O_4)가 존재할 때는 회수율이 1%미만으로 떨어진다는 보고가 있다(Thomsen and Stern, 1979). 이는 DPC방법이나 AAS방법(본 연구에서는 편의상 AAS대신 ICP사용)모두 일치하는 결과를 보이고 있다. 따라서 이미 중간보고서에서 언급하였듯이 sodium acetate buffer로 추출하는 방법은 수용성 크롬만 있을 때 적용할 수 있는 방법이라고 할 수 있다. 또한 IC를 사용할 때에는 IC전개용매인 알칼리와 sodium acetate buffer간의 불일치성으로 감도가 좋지 못하다. 용접처럼 다양한 금속과 어떤 형태로 크롬이 존재할 지 모르는 상태에서 이 방법을 사용하는 것은 무리가 있다고 판단한다.

따라서 지금까지의 결과를 종합분석하여 보면 용접 품중 6가 크롬을 정확히 분석하기 위하여는 알칼리 추출을 원칙으로 하여야 하며 이때 존재하는 3가 크롬의 효과적인 산화방지책을 도입하여야 한다는 것이다. 따라서 다시 NIOSH 방법을 토대로 실험 계획을 수립하였다.

(3) 6가크롬 분석을 위한 분석방법 재검토

위 실험결과를 모두 면밀히 검토해본결과 잠정적인 결론은 알칼리 추출을 하는 NIOSH방법에 사용된 알칼리 추출에 기초를 해야한다는 것이다. 즉, 알카리 추출을 하면 6가 크롬은 잘 추출이 되나 문제는 3가 크롬의 산화에 있다. 이를 확인하기 위하여 3가크롬을 용접 품이 있는 여과지에 첨가하고 재실험을 수행하였다. 비스테인레스 용접 품 matrix의 영향을 일정하게 하기 위하여 용접 품의 2.00 mg(표준편차 0.18)으로 조절하였다.

Table 17. Added amount of trivalent chromium and hexavalent chromium on welding fume matrix PVC filter

sample name	on welding fume matrix filter	
	added, μg Cr(III)	added, μg Cr(VI)
WRE-25, 26, 27	0.0	0.0
WRE-28, 29, 30	10.0	0.0
WRE-31, 32, 33	50.0	0.0
WRE-34, 35, 36	100.0	0.0

Added Amount, μg		Analytical Method	alkaline extraction with continuous nitrogen purging		
Cr(VI)	Cr(III)		analyzed, μg	C.V.	Recovery relative to hexavalent chromium
0	10	DPC	0.63	0.83	-(6.3)*
		ICP	0.74	0.38	-(7.4)*
		IC	N.D.	-	-(0)*
0	50	DPC	14.80	0.28	-(29.6)*
		ICP	12.91	0.27	-(25.8)*
		IC	12.87	0.25	-(25.7)*
0	100	DPC	27.91	0.31	-(27.9)*
		ICP	29.80	0.29	-(27.8)*
		IC	23.80	0.31	-(23.8)*

* : Recovery relative to total chromium

3가크롬만 존재할 때는 엄격한 전처리 과정을 거쳤음에도 불구하고 역시 상당량의 3가 크롬이 6가로 산화가 되고 있음을 알 수 있다. DPC방법이나 ICP로 분석하였을 때는 50 μg , 100 μg 농도수준에 상관없이 25 ~ 30 %정도의 3가 크롬이 6가로 분석되었고 저농도 수준(10 μg)에서는 DPC방법이나 ICP방법에서는 7 % 미만으로 IC방법에서는 검출되지 않았다. 이를 그림 6가 비교하여 보면 전처리시 엄격하게 질소를 흘려주어 용액중이나 공기중의 산소를 차단하여도 3가크롬이 충분히 산화될 수 있음을 의미한다.

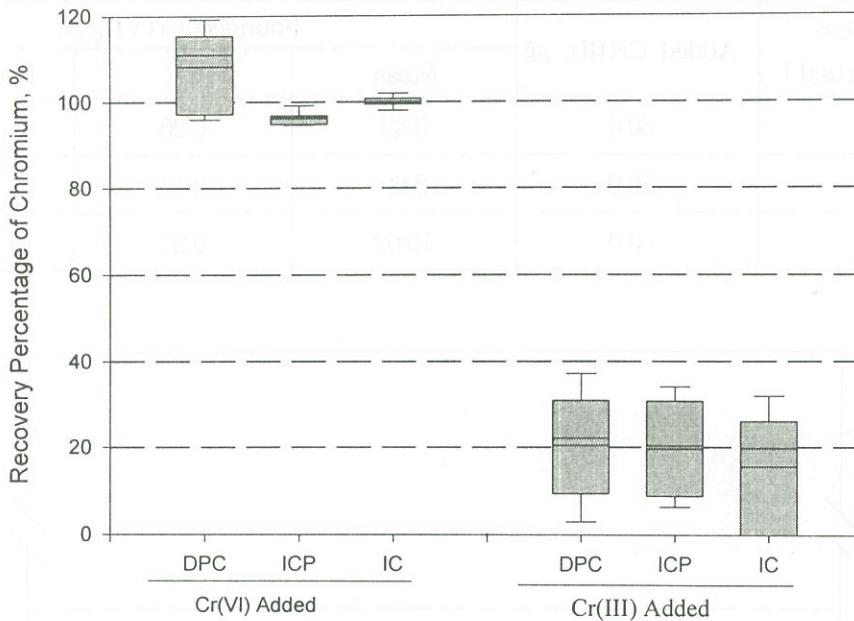


Fig. 8. Recovery percentage of chromium(VI) with NIOSH alkaline extraction by analytical method.

표 18 및 그림 8에서 보듯이 질소전처리를 완전하게 하여도 용접 품으로 인한 3가 크롬의 6가로의 산화경향이 뚜렷하다. 즉, 용접 품중의 여러 가지 산화물(대부분 금속은 산화물 상태로 존재함)중 산소가 고온에서 수용액중으로 분리되어 이가 크롬의 산화를 촉진한다고 할 수 있다. 이 가정을 증명하기 위하여 135℃ 조건에서 용접 품량을 인위적으로 조절하고 3가크롬의 산화량을 검증하고자 하였다.

Table 19. Added amount of trivalent chromium and nonstainless welding fume on PVC filter

sample name	added, μg Cr(III)	added nonstainless welding fume mg(S.D.)
WRE-46, 47, 48	50.0	0
WRE-49, 50, 51	50.0	2.03(0.01)
WRE-52, 53, 54	50.0	4.06(0.01)

Added Nonstainless Welding Fume; mg(s.d.)	Added Cr(III), μg	Mean	CV	Recovery(%)
0	50.0	3.42	0.20	6.85
2.03(0.01)	50.0	8.66	0.13	17.32
4.06(0.01)	50.0	10.02	0.22	20.05

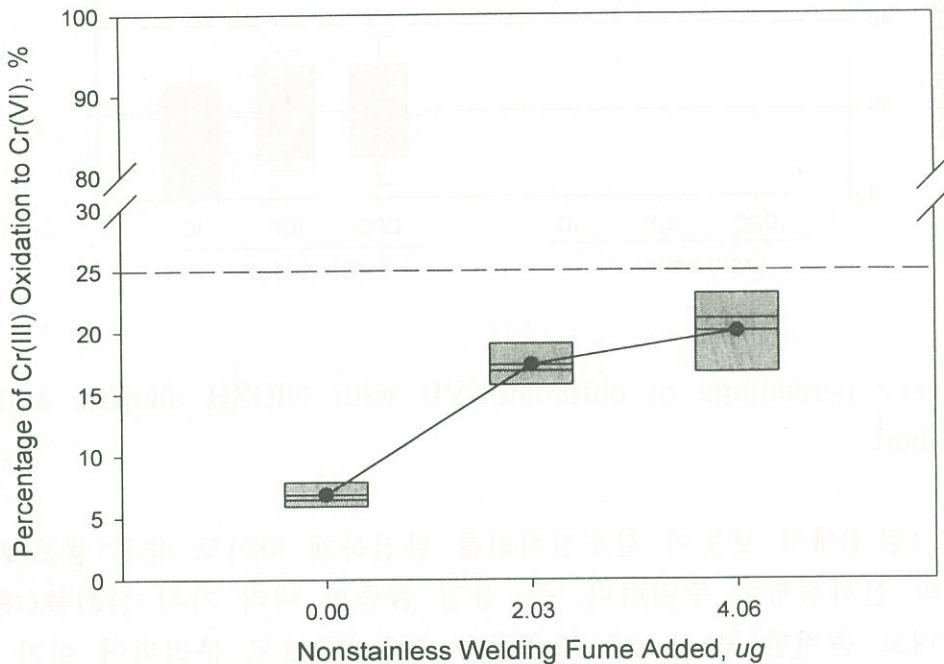


Fig. 9. Oxidation of Cr(III) to Cr(VI) by nonstainless welding fume amount.

표 20 및 그림 9에서 보듯이 용접 품량이 증가함에 따라 3가 크롬이 6가 크롬을 산화되는 양이 증가하고 있다. 즉, 즉 용접 품의 어떤 성분이 3가의 산화에 영향을 주고 있음을 알수 있다. 결론적으로 NIOSH 방법대로 전처리를 하여도 산화가 일어나며 용접 품량이 많으면 산화되는 정도는 증가한다.

따라서 3가가 6가로 산화되지 않고 6가는 3가로 잘 환원되지 않는 다른 방법을 모색하였다. 즉, 알카리로 추출하되 끓이지 않고 상온에서 초음파처리(sonication)하며 3가가 6가로 되는지를 관찰하였다. 상온에서 초음파처리 시간에 따른 3가크롬 및 6가크롬의 회수율을 본 결과는 다음과 같다.

Table 21. Recovery test of Cr(VI) and Cr(III) on welding matrix by sonification time

sonification time	Spiking Amount, μg		Analytical Method	Alkaline extraction	
	Cr(VI)	Cr(III)		analyzed, μg	Recovery relative to hexavalent chromium
15 분	50	0	DPC	48.84	98.68
			ICP	48.20	96.40
			IC	48.10	96.20
	0	50	DPC	2.91	-(5.82)*
			ICP	3.21	-(6.425)*
			IC	5.68	-(11.35)*
30 분	50	0	DPC	49.15	98.29
			ICP	48.95	97.90
			IC	47.30	94.60
	0	50	DPC	2.34	-(4.67)*
			ICP	2.36	-(4.73)*
			IC	0	-(0)*
60 분	50	0	DPC	49.24	98.49
			ICP	48.35	96.70
			IC	47.90	95.80
	0	50	DPC	3.01	-(6.02)*
			ICP	2.96	-(5.92)*
			IC	0	-(0)*
120 분	50	0	DPC	51.25	102.51
			ICP	50.50	101.00
			IC	53.70	107.40
	0	50	DPC	5.23	-(10.47)*
			ICP	4.93	-(9.86)*
			IC	0	-(0)*

* : Recovery relative to total chromium

표 21에서 보듯이 6가 크롬은 초음파처리 시간이 60분 이내일때는 회수율이 모두 95 % 이상이 되어 양호한 결과를 보여주고 있다. 3가크롬의 산화도 60분 이내일때는 분석방법에 따라 약간 차이는 있으나(이는 분석방법의 오차라고 판단됨) 약 6 % 이하로 hot plate처리시의 약 25 %이상의 1/5수준으로 산화량이 훨씬 감소하였다.

위 경향을 농도별로 파악하기 위하여 3가 크롬과 6가 크롬의 농도별로 회수율 실험을 다시 하였다. 각 농도군에서의 시료수는 3개였다. 그 결과는 다음 표 22에 제시하였다. 단 표 22에서의 초음파 처리시간은 위 결과에서 60분 이내에서는 별 차이가 없었

Spiking Amount, μg		Analytical Method	Alkaline extraction		
Cr(VI)	Cr(III)		analyzed, μg	C.V.	Recovery relative to hexavalent chromium
10	0	DPC	10.87	0.02	108.69
		ICP	10.21	0.02	102.07
		IC	10.44	0.05	104.42
50	0	DPC	49.64	0.01	99.28
		ICP	49.72	<0.01	99.44
		IC	47.98	0.01	95.95
100	0	DPC	84.29	0.02	84.29
		ICP	97.50	0.03	97.50
		IC	98.78	-0.02	98.78
0	10	DPC	0.14	0.29	-(1.36)*
		ICP	0.17	0.03	-(1.70)*
		IC	0	0	-(0)*
0	50	DPC	2.26	0.02	-(4.51)*
		ICP	2.32	<0.01	-(4.64)*
		IC	0	-	-(0)*
0	100	DPC	12.82	0.01	-(12.82)*
		ICP	14.06	0.02	-(14.05)*
		IC	12.45	0.07	-(12.45)*

* : Recovery relative to total chromium

Hot plate 전처리할때는 25-30 %가 산화되었지만 초음파처리시 50 μg 이하에서는 5 % 미만 100 μg 에서는 12 %수준으로 산화량이 많이 감소하였다. 따라서 이후 용접 품 중 6가 크롬은 모두 초음파 처리를 한후 분석하였다. 본 연구에서는 3가 크롬의 산화를 완전히 방지할 수 있는 방법을 찾지는 못하였다. 그러나 존재하는 3가크롬의 산화량이 기존의 방법보다는 약 1/3에서 1/5수준으로 감소시킬 수 있는 초음파 전처리 방법을 사용할 것이다. 또한 이방법은 전처리가 기존의 NIOSH방법에 비해 매우 쉽다는 점이다. 일단, 6가 크롬을 현장에서 채취하면 바로 vial에 옮겨 운반하게 되는데 기존의 방법은 실험실에서 다시 비이커에 옮기고 알칼리 추출용액을 넣은다음 5분동안 질소

로 purging을 하고 hot plate상에서 가열하면서 계속적으로 질소가스를 비이커 위로 흘러주게 되어 있는데 이방법은 단순히 현장에서 채취한 vial에 직접 알칼리 추출용액을 넣어 질소 purging만을 한다음 초음파 처리를 45분정도 하면된다는 점이다. 초음파의 강도 실험은 결과는 제시하지 않았지만 추출효율에 큰 영향을 미치지 않았다.

따라서 이후의 모든 실험은 본 연구에서 새로 제안한 초음파 전처리법에 의한 전처리 방법을 사용하였고 분석방법은 IC를 이용하였다.

(4) 용접 품 발생시 자외선과 오존에 의한 크롬의 산화 환원특성 규명

이 실험은 용접 분위기에서 크롬의 산화환원특성 규명. 즉, 용접시 발생하는 오존 및 다른 산화환원 물질이 3가 크롬이나 6가에 변화를 주는지 규명하는 것이다. 3가 크롬과 6가 크롬이 농도별로 각각 spiked된 여과지와 spiked 되지 않은 여과지에 스테인레스 용접이 아닌 일반 용접(크롬이 포함 안되고 용접 분위기만 비슷하게)에서 시료를 채취하였다. 이때 시료채취를 할 때는 open face로 하여 spiked된 3가 크롬 및 6가 크롬이 자외선 및 오존에 잘 노출되도록 하였고 모든 여과지가 용접시 발생하는 아크에 잘 노출되도록 하였다. 여과지에서 아크까지의 거리는 약 10cm-20cm로 가능한 가깝게 하여 높은 자외선 강도에 노출되도록 하였다. 이 때 자외선의 강도는 350 mW/cm²이상으로 측정기기의 최대감지한도 이상이었다. 오존농도는 측정하지 못하였다.

Table 23. Preparation of Samples for Non Stainless Welding

Type of Welding	Number and Amount of Spiked Sample			
	Cr(VI)	Cr(III)	Blank	Total
Non Stainless Welding	10 µg x 3	10 µg x 3	0 µg x 3	21
	50 µg x 3	50 µg x 3		
	100 µg x 3	100 µg x 3		

Spiking Amount, μg		Chromium Spiking before Nonstainless Welding Fume Collection		
Cr(VI)	Cr(III)	analyzed μg	C.V.	Recovery relative to hexavalent chromium
10	0	10.61	0.09	106.08
50	0	49.98	0.01	99.97
100	0	97.39	<0.01	97.39
0	10	0	0	-(0)*
0	50	2.01	0.06	-(4.02)*
0	100	1.37	0.37	-(1.37)*

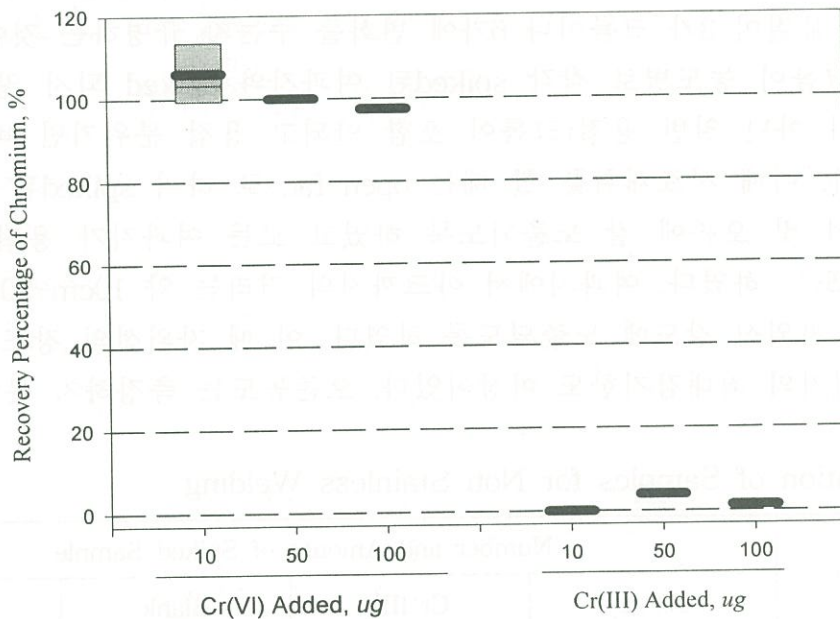


Fig. 10. Recovery percentage of chromium(VI) after ultraviolet and ozone exposure.

이 결과를 용접시 발생하는 자외선 및 오존 또는 다른 산화환원 물질이 공기중에서 크롬의 산화 환원에 영향을 주지 못함을 보여주고 있다. 6가 크롬의 회수율은 97 % ~ 106 % 사이로 용접 품에 직접 6가 크롬을 넣어 실험한 표 21결과와 비슷하다. 또한 3가 크롬의 6가 크롬으로의 산화도 표 21과 비교하여 보면 더 적어짐을 볼 수 있다.

(5) 스테인레스 용접에서의 6가 크롬 함량분석

용접품중 크롬의 함량 및 6가 크롬의 함량을 측정하기 위하여 우리나라 조선업에서 많이 사용하고 있는 용접 와이어와 외국산(미국산 2, 스웨덴산 1, 일본산 1) 용접 wire를 택하여 다음과 같은 실험을 수행하였다. 단, 용접조건에서 가장 큰 변수인 전류와 전압을 세단계로 변화시켰다.

Table 25. Welding Condition and materials for testing fume and chromium

Welding Type :	Flux Cored Arc Welding
Voltage(V) :	22, 25, 30
Current(A) :	120, 180, 230
Current Characteristics :	Direct Current Electrode Positive
Electrode :	S(Sweden), T(USA), U(USA), V(Japan) W(Korea, Shielded Bright 308 Xtra, 1.2 Ø (AWS/ASME SFA 5.22 E 308LT-1) (KS D3612 YF 308LC))
Test Plate :	SUS 304, Travel speed; 6 mm/sec
CTWD* :	14 mm
Torch angle(degree) :	90 °
Wire Feeding Rate(m/min) :	15.1 m/min
Shielding Gas :	CO ₂ , 20 L/min

* Contact Tip to Work Distance

첫째로 총크롬 및 6가 크롬의 함량을 결정하기 위한 조건을 결정하여 이 조건에서 단위시간당 폼 발생량(Fume Generation Rate, FGR, g/min.)을 측정하였다.

둘째로 위 조건에서 폼중 총 크롬량을 결정하기 위하여 NIOSH 7300방법을 적용하여 총 크롬량을 결정하였다.

셋째로 6가 크롬양을 결정하기 위하여 NIOSH 7604 방법으로 분석하였다. 단, 전처리는 본 연구에서 언급한대로 3가 크롬의 산화를 억제하기 위하여 초음파 처리를 하였다. 불용성 6가크롬(엄밀히 말하면 수용성 크롬도 같이 포함하나 모든 문헌에서 편의상 불용성 6가크롬으로 표현함)을 추출하기 위하여 2 % NaOH/3 % Na₂CO₃를 사용하였고, 수용성 크롬을 추출하기 위하여 3차중류수를 추출 용매로 사용하였다. 이 실험결과를 요약하면 다음과 같다.

단위시간당 품질 발생량은 용접이 수행되는 동안 용접와이어와 모재가 용융되면서 발생하는 품질의 양이 많고 적음을 나타내는 양이다. 대부분의 문헌에서 품질 발생량은 전압과 전류에 비례하여 증가한다고 했는데 용접전류가 증가하면 대개 전압이 증가하므로 전압과 전류를 독립적으로 고찰하기가 쉽지 않다.

따라서 본 연구에서는 전압과 전류를 동시에 표시할 수 있는 입열량(용접을 할 때 전류와 전압에 의해서 용접부위에 가해지는 열량; Total Input Energy, J)으로 표시하였다. 입열량은 다음과 같이 표시된다.

$$\text{Total Input Energy(J)} = W \cdot \text{Sec}$$

$$\text{여기서, } W(\text{watts}) : I(\text{Currents}) \cdot V(\text{Volts})$$

$$\text{Sec : Welding Time}$$

5가지 용접와이어의 품질 발생량은 다음과 같다.

Table 26. Fume Generation Rate of several flux cored wire

Wire Types	Voltage, V	Current, A	Total Input Energy, KJ	FGR, g/min	
				Mean	C.V.
S	22.1	123	78.8	0.282	0.06
	25.3	178	132	0.500	0.01
	30.1	227	200	0.781	0.01
T	22.3	122	77.3	0.345	<0.01
	25.1	186	136	0.698	0.04
	29.9	237	208	1.157	0.04
U	22.2	121	77.7	0.189	0.01
	25.1	186	136	0.389	0.03
	29.9	232	203	0.682	0.03
V	22.1	116	74	0.310	0.05
	25.1	182	134	0.640	0.01
	29.9	229	201	1.074	0.03
W	22.3	122	78.7	0.243	0.01
	24.8	182	130	0.495	<0.01
	29.8	232	203	0.808	0.04

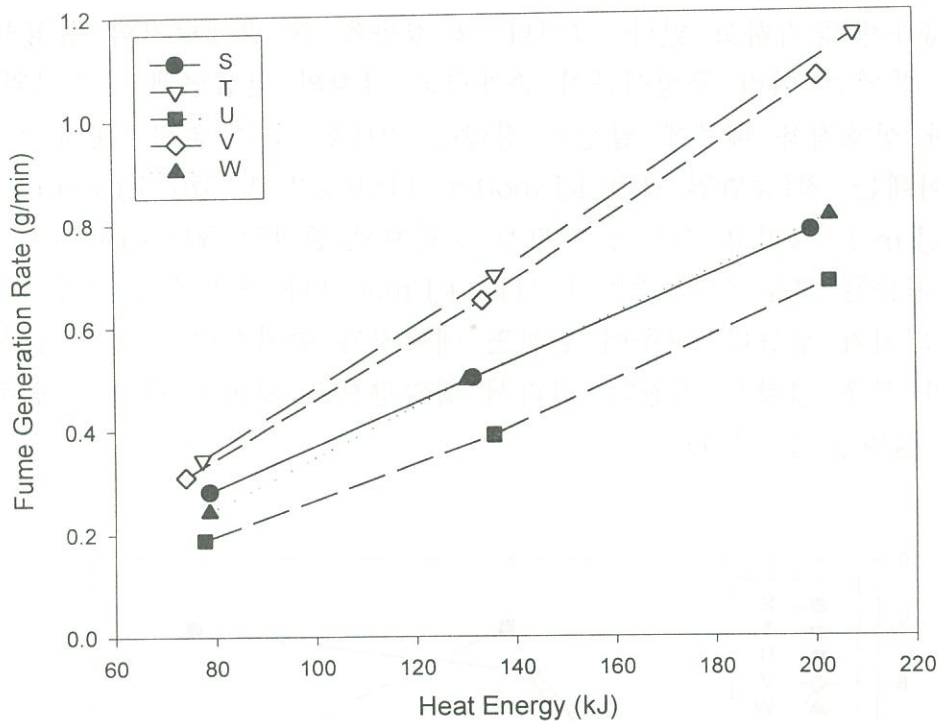


Fig. 11. Fume generation rate of several flux cored wire(S, T, U, V; foreign product, W; domestic product).

위 표 26 및 그림 11에서 보듯이 용접 품의 발생량은 용접입열량이 증가하면서 뚜렷한 증가경향을 보이고 있다. 즉 입열량이 많으면 많을수록 용접와이어의 녹는 양이 많아지고 이에 따라 용착되는 금속량도 증가하지만 용접 품량도 증가하면서 발생함을 알 수 있다. 용접품량의 발생량은 제품별로 차이가 있었는데 같은 용접조건에서 용접 품량은 거의 2배차이가 나는 제품도 있다. 국산제품의 품발생량은 비교적 적은 편에 속하였다. 많은 논문에서는 전류나 전압이 증가하면 품발생량이 증가한다고 하였는데 이런 전류나 전압의 증가는 입열량의 증가를 의미하므로 본 연구결과와 잘 일치한다. 용접 품 발생량도 거의 일치하는데 한 연구에서는 22 V수준(전류는 표시하지 않음)(Hewitt et al., 1993)에서 품의 발생량이 0.4 g/min 였다가 30V로 전압이 증가하면 품발생량이 약 2배 증가하여 0.8 g/min으로 된다고 하였다.

② 용접 품중 총 크롬의 함량

용접 품중 총크롬이 차지하는 함량비는 다음 그림 12와 같다. 그림 12에서 보듯이

증가하면서 9 %까지 증가하고 있다. 그러나 그 경향은 품 발생량처럼 일정하지는 않은데 그 이유는 품에는 여러 구성성분이 존재하고 각각의 결합형태와 증발열, 그리고 금속간의 복잡한 상호작용 때문에 일정한 경향을 기대할 수는 없다. 대개 스테인레스강용 용접와이어에는 철(증발열 349 kJ/mol)과 니켈(증발열 370 kJ/mol), 실리카겔(증발열 384.2 kJ/mol) 그리고 경우에 따라서 몰리브덴(증발열 598 kJ/mol)이 많이 함유되어 있는데 이들은 모두 크롬(증발열 344.3 kJ/mol)보다 증발열이 높아 공기중으로 증발되어 품이 되기가 힘들다. 바꾸어 말하면 에너지가 증가할수록 이런 금속에 비해 크롬이 증발되기 쉬운 경향을 가진다. 따라서 입열량으로 크롬의 품중 함량비는 증가하는 것을 일부 설명할 수 있다.

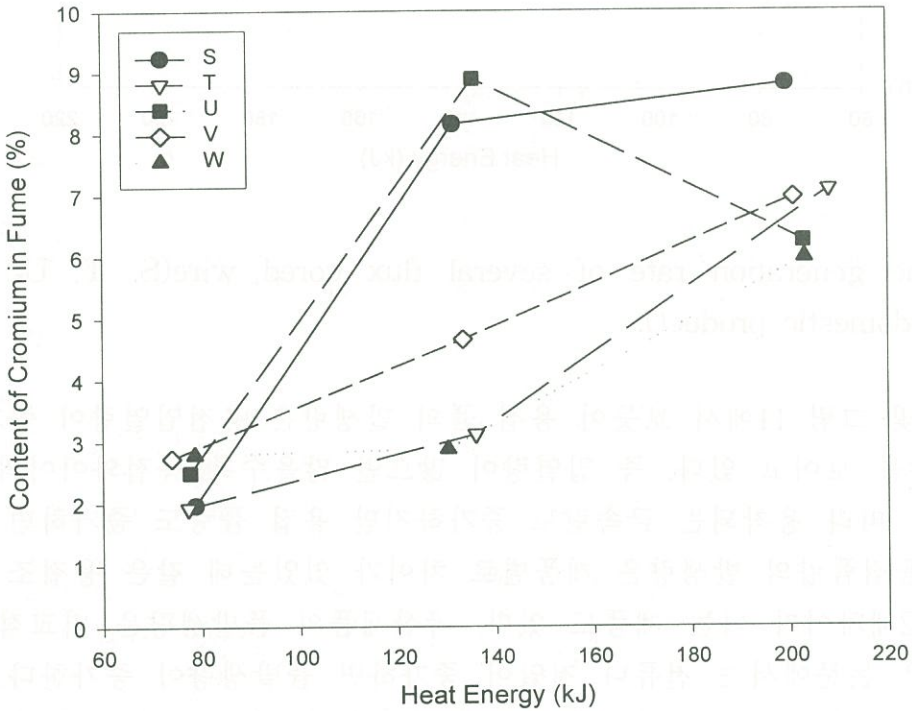


Fig. 12. Chromium content of several flux cored wire by heat input energy.

그러나 반드시 입열량에 의한 금속의 증기압만으로 설명할 수 없다. 각금속간이 반응, 그리고 품입자의 크기와 금속의 품속에서의 위치, 다른 가스상 물질의 존재등이 모두 영향을 미친다. 다른 중요한 한 요소는 용적의 이행형태이다. 저전류영역(위 그림에서 입열량이 제일 작은쪽)에서는 단락이행현상(short circuit mode)이 일어나고 전류가 증가하면서 용적이 방울처럼 떨어지는 globular 이행현상(globular transfer mode)이 일

어나게 되는데 이 중간단계에서는 단락이행현상이 globular 이행으로 천이되는 천이전류구간이 존재한다(김정환, 1997). 본 연구에서 입열량이 중간인 곳으로 전류가 180 A (큰)곳이 천이 전류에 해당된다. CO₂ 용접에서는 spray transfer mode는 나타나지 않는다. 단락이행현상이 일어나면 금속의 증발보다는 금속이 용적으로부터 폭발현상에 의한 떨어짐으로 공기중으로 튀어나갈 수 있게 된다. globular 이행이 되면(위 그림에서 입열량이 가장 큰 오른쪽) 이런 공기중으로 튀어나가는 현상보다는 증발에 의한 영향을 더 많이 받게 된다. 따라서 크롬의 함량비가 증가하게 된다. 천이전류에서는 이 두 가지가 혼합되어 진행되므로 일률적으로 설명하기가 어렵다. 위 그림에서 중간입열량 부분에서 변이 폭이 큰 것도 천이전류지역이기 때문이라고 판단된다.

다음 표는 몇몇 연구자들이 용접 품종 존재하는 크롬양을 요약한 것이다. 그러나 대부분의 연구자들은 용접전류와 전압을 잘 기술하지 않으므로서 본연구에서와 같은 전류 전압에 의한 경향을 파악하지는 않고 용접의 종류에 따른 함량비만을 언급하고 있다. 또한 국내에서 많이 사용되는 CO₂ 용접에 대한 자료는 거의 없는 실정이다.

Table 27. Chromium percentage of Stainless Steel Welding Fumes According to several researcher(Koponen et al., 1981; Voitkevich, 1995)

Welding Type Researcher	Welding Type		
	MMA/SS	MIG/SS	FCW/SS
Stern	3.8	9.8	-
Ulfvarson et al.	4	8.3	-
Koshi	5.2	12.7	-
Kimura et al.	4.9	15.8	-
Pedersen et al.	4.22±0.26	10.51±0.5	-
French et al.	-	8.4 ~ 11.7	-
Voitkevich	0.5 ~ 7	8 ~ 25	2~5
This Study	-	-	저전류 · 저전압 : 2~3 중전류 · 중전압 : 3~9 고전류 · 고전압 : 5~8

참고) 다른 연구자들은 대개 한조건에서 한종류의 용접재료를 사용하였음

일부연구자는 FCW/SS를 MIG/SS로 포함시키기도 하였으나 확실한 구분을 할 수 없음.

③ 용접 품종 6가 크롬의 함량

빠른 환원기작에 의해 3가로 환원되고 6가는 거의 일정한 수준을 유지한다. 그러나 그 이유는 아직 명확하지 않다. 이러한 경향은 외국에서 연구한(Dennis et al. 1996) 결과와 아주 유사하다. 용접 조건이 다소 다르기는 하지만 Dennis등은 전압이 증가(전압이 증가하면 입열량이 증가함)하면서 용접 품 발생량이 증가한다고 하였으나 6가크롬의 함량비는 약간 변동이 있지만 0.2 %수준을 유지한다고 하였다. 다른 논문에서도 본 연구에 사용된 플렉스 코어드 와이어를 사용할 때 품중 총크롬은 9.25 %, 6가크롬은 0.27 %를 차지한다고 하였다(French et al., 1996).

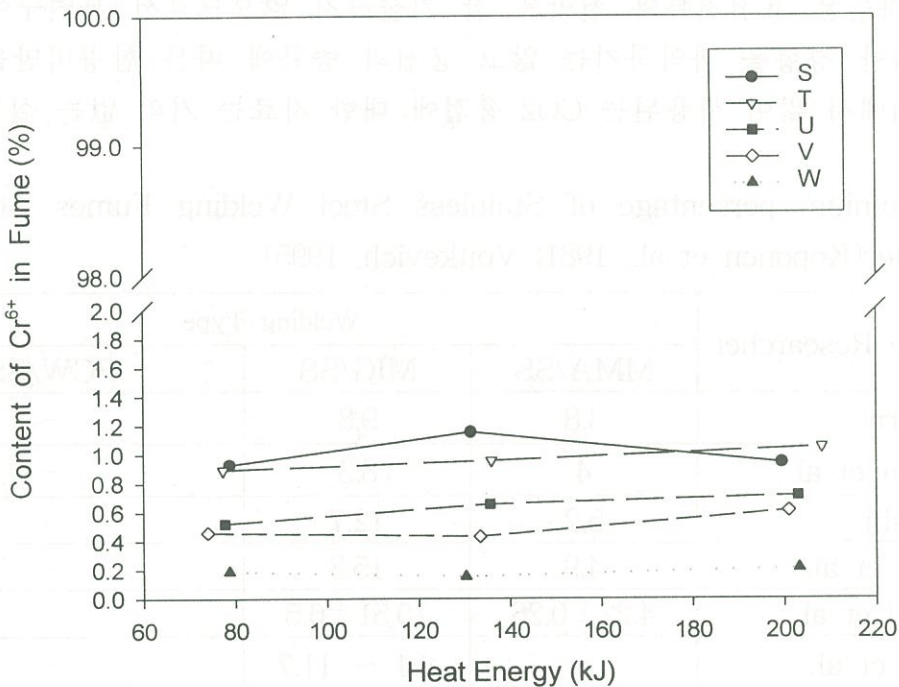


Fig. 13. Hexavalent chromium content in fume by heat input energy.

그러나 용접 와이어 종류별로는 큰 차이가 있어서 품중 약 1 %정도가 6가 크롬으로 존재하는 종류가 있는 가 하면 국산 용접 와이어에서 발생하는 6가 크롬은 총 품량의 약 0.25 %에 해당되었다. 이런 차이에 대한 원인은 더욱 연구되어야 할 분야이다.

Stern은 MIG/SS용접을 할 때 발생하는 품중 총크롬의 함량은 16 %까지 올라갈수 있으며 이 중 대부분이 98 ~ 99 %가 불용성인 3가크롬이나 원소형태의 크롬으로 존재한다고 하였다. 이번 연구에선 CO₂ 용접이지만 품중 6가크롬의 함량비는 1 % 이내로 Stern의 연구결과와 잘 일치하고 있다. Voitkevich연구에서는 플렉스 코아드 와이

어를 사용했을 때 6가 크롬의 함량이 본 연구보다 높은 1.5~4 %로 보고하여 이번 연구보다 함량비가 높다고 보고하였는데 보호가스의 종류와 용접조건이 언급되어 있지 않다.

Table 28. Hexavalent chromium percentage of Stainless Steel Welding Fumes According to several researcher

Welding Type Researcher	Welding Type		
	MMA/SS	MIG/SS	FCW/SS
Pedersen et al.	3.27~3.85	0.32~0.54	-
French et al.	-	0.27~2.26	-
Voitkevich	0.5~5	0.2~1	1.5~4
This Study	-	-	0.90~1.15

참고)일부연구자는 FCW/SS를 MIG/SS로 포함시키기도 하였으나 확실한 구분을 할 수 없음.

④ 크롬 중 6가 크롬의 함량

용접 품에 존재하는 크롬중 6가 크롬의 양은 그림 14에서 보듯이 입열량이 증가하면서 계속 감소하는 경향을 나타낸다. 이는 실제로 6가 크롬의 양이 감소하여 나타나는 현상이 아니라 입열량이 증가하면서 총 크롬의 양이 다른 금속에 비해 더욱 증가하는데 6 가 크롬의 양이 거의 증가하지 않거나 약간 증가하기 때문에 상대적으로 총 크롬중 6가 크롬의 양은 감소하는 것처럼 나타나는 것이다.

입열량이 작은 22 V, 120 A 수준에서는 용접 와이어 종류별로 매우 넓은 총 크롬 중 6가크롬 함량비를 나타내어 약 7~50 %사이였으나 입열량이 증가하였을때는 20 %이하로 함량비가 감소하였다. 특히 국내산은 입열량에 따라 6가크롬의 함량비 변화가 가장적어 3.4 ~ 6 %정도의 차이밖에 없었다. 그림 14에서 보듯이 국산제품인 W가 가장 적은 함량비 변화폭을 나타내고 있다. 용접조건(전류, 전압 및 보호가스)과 용접기의 형식이 다르기는 하지만 French등의 연구에서는 flux cored wire로 스테인레스강 용접을 할 때 총 크롬중 6가 크롬의 함량비가 2.92 ~ 26 %범위에 있다고 보고하였다. 신 등(1998)은 MIG용접을 할 때 용접작업장에서 총크롬에 대한 6가크롬의 함량비는 6.3 ~ 9.7 %라고 보고하였다.

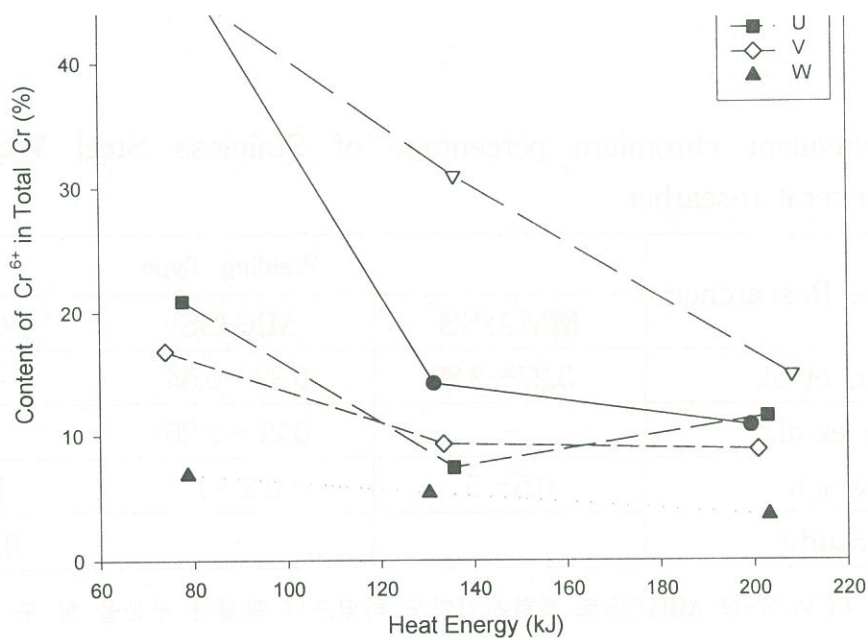


Fig. 14. Hexavalent chromium content in total chromium by heat input energy.

⑤ 6가 크롬중 수용성 6가 크롬의 함량

6가 크롬중 수용성 6가 크롬은 다음 그림 15에서 보듯이 약 80 ~ 90 %에 해당하며 용접종류별 차이는 없었다. 따라서 용접와이어를 사용할 때 발생하는 대부분의 6가 크롬은 수용성 형태로 존재함을 알 수 있다.

이미 언급한대로 수용성 크롬을 측정하기 위하여는 증류수를 사용하여 추출하고 불용성까지를 같이 추출하기 위하여는 알칼리 용액을 사용하여야 한다. 그러나 측정기관에서 일반적으로 측정할때는 알칼리 용액을 사용하여 추출하기를 권장한다. 왜냐하면 수용성만을 추출하게 되면 과소평가하게 되며, 불용성 부분을 알기위하여 시료를 추가적으로 측정하여야 하는 번거로움이 있기 때문이다. 용접품을 불용성으로(알칼리) 추출하게 되면 수용성도 모두 포함되어 측정된다.

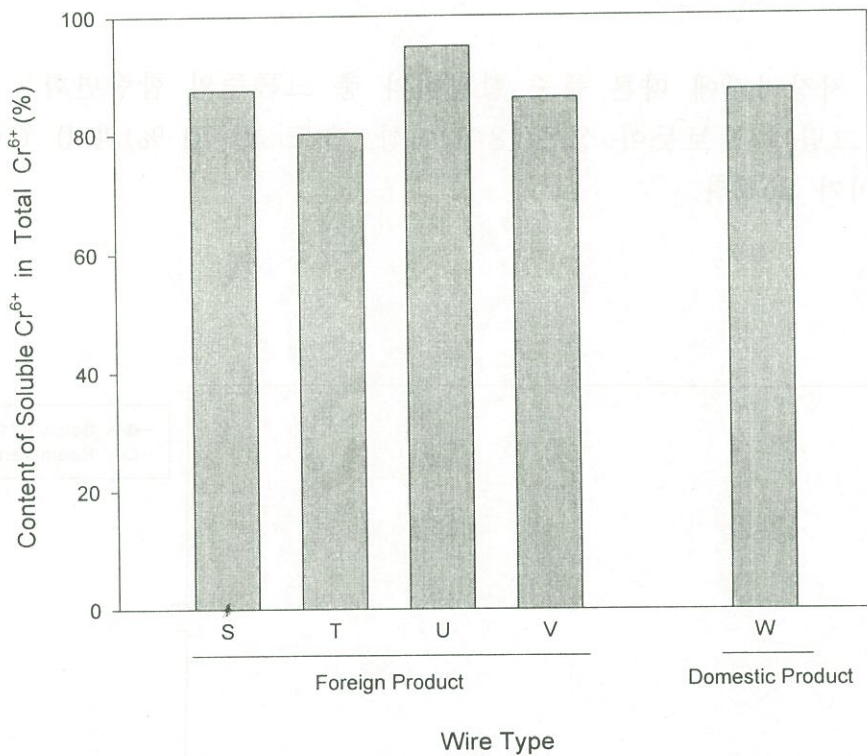


Fig. 15. Soluble chromium content in total hexavalent chromium by heat input energy.

표 29는 지금까지 언급한 내용을 국산 와이어에 대하여 요약한 것이다.

Table 29. Fume generation rate and hexavalent chromium content

	No. of Test	Mean	C.V.
Fume Generation Rate (g/min)	3	0.808	0.04
Total Chromium Content of Fume, %	6	7.4	0.04
Insoluble(alkaline soluble) Hexavalent Chromium Content in fume, %	4	0.251	0.02
Soluble Hexavalent Chromium Content in Fume, %	3	0.219	0.06
Hexavalent Chromium Fraction in Total Chromium, %	-	3.39	-
Soluble Fraction of Hexavalent Chromium, %	-	87.3	-
Nominal Chromium Fraction of Wire, %	-	18	-

6가 크롬의 저장기간에 따른 품중 함량비와 총 크롬중의 함량변화는 다음 그림 16 및 17과 같다. 그림에서 보듯이 상온(18 ℃이상, 습도 40-70 %)과 0 ℃이하에서의 함량변화는 큰 차이가 없었다.

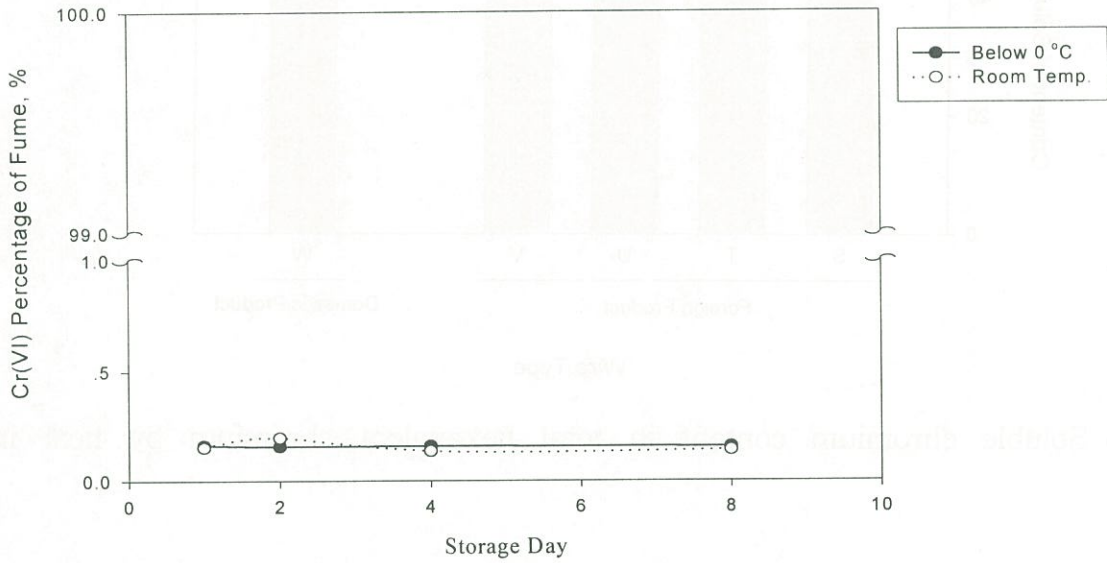


Fig. 16. Percentage of Hexavalent Chromium to Fume by Storage Time.

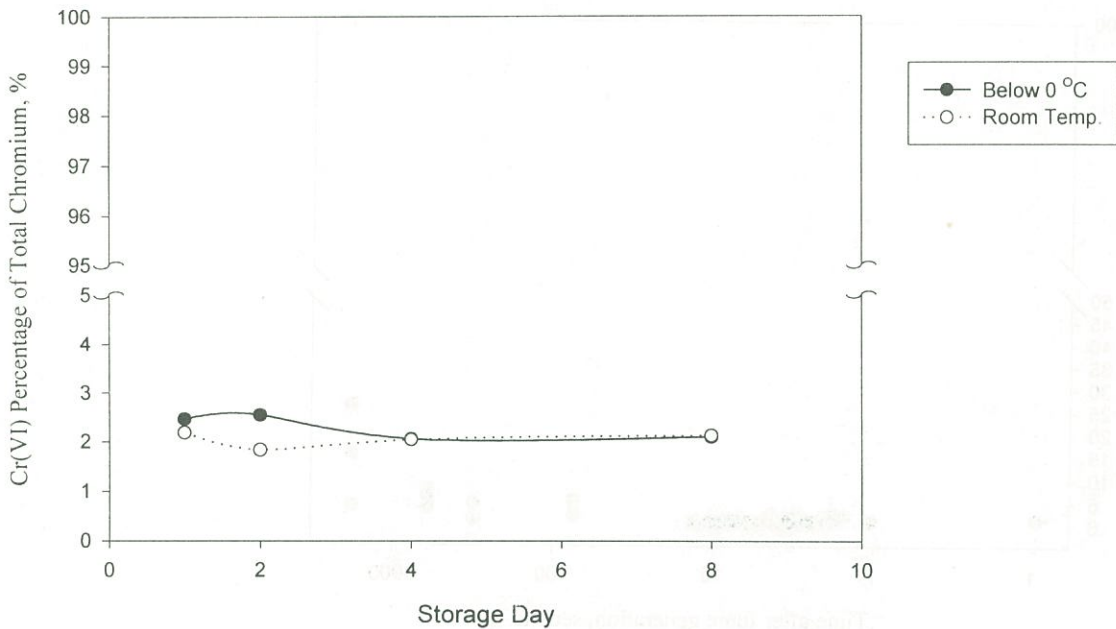


Fig. 17. Percentage of Hexavalent Chromium to Total Chromium by Storage Time.

⑦ 공기 중 6가크롬의 산화환원특성변화

공기중 총 크롬중 6가 크롬의 함량변화는 다음 그림 18과 같다. 그림에서 보듯이 용접아크 중에서 발생된 폼이 공기중에 머무르면서 6가 크롬의 변화는 뚜렷하지는 않지만 거의 변동이 없어 보인다. 그러나 Gray(1983)연구에 의하면 피복아크용접에서는 6가크롬의 함량변화가 없지만 MIG용접에서는 용접초기 20초사이에 총 크롬중 6가 크롬의 함량비가 최대로 증가되었다가 그 이후로 점차 감소한다고 하였다.

본 연구는 MIG용접과 보호가스만 틀리므로 용접 초기에 총 크롬중 6가 크롬의 함량비가 변화하리라 예상하였지만 실제로는 그렇지가 않았다. 이부분에 대해서는 더 연구가 진행되어야 한다. 이 실험 수행시 임핀저의 포집효율이 너무 낮아 문제가 있었다.

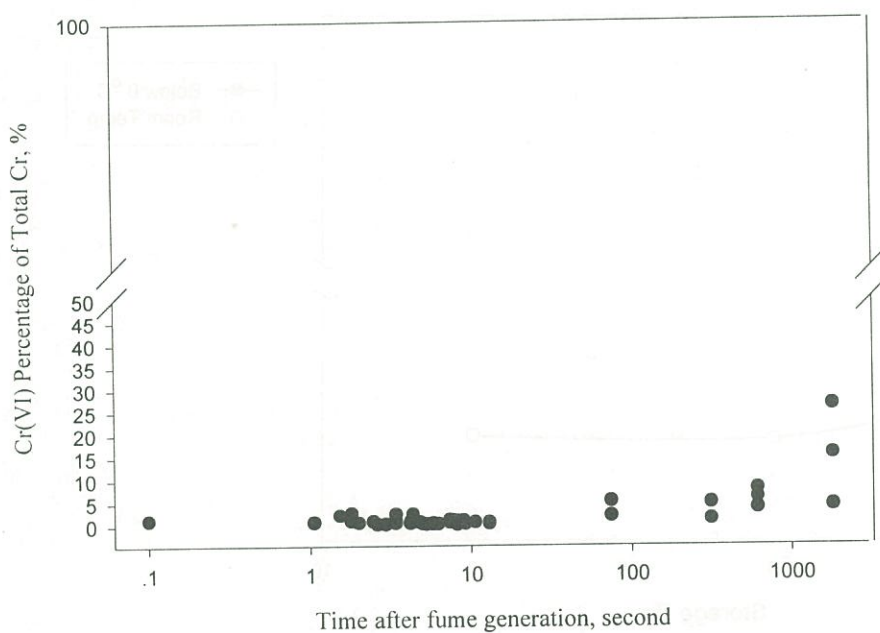


Fig. 18. The Reduction-Oxidation Characteristics of Stainless Fume on Air.

IV. 일부 사업장에서의 6가 크롬

일부사업장에 대한 측정자료는 다음과 같다.

Table 30. Airborne hexavalent chromium and fume concentration in shipbuilding industry

Sampling Area	Sample Type	Hexavalent Chromium		Welding Fume		Chromium Content in Welding Fume (%)
		Measured Value ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Time Weighted Average ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Measured Value (mg/m^3)	Time Weighted Average (mg/m^3)	
A (open space)	Personal	오 전: 5.88 오 후: 12.50	9.38	오 전: 2.17 오 후: 3.50	2.87	오 전: 0.27 오 후: 0.36
B (open space)	Personal	오 전: 10.70 오 후: 7.05	9.22	오 전: 4.29 오 후: 2.58	3.60	오 전: 0.25 오 후: 0.27
A (open space)	Area	1.80	-	0.63	-	0.29
C (confined space)	Personal	오 전: 75.4 오 후: 20.7	49.9	오 전: 30.21 오 후: 5.06	18.48	오 전: 0.25 오 후: 0.41
C (confined space)	Area	10.3	-	2.48	-	0.42
허용기준	6가크롬	50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$				
	용접 품	5 mg/m^3				

* 개인시료는 모두 헬멧안에서 측정한 자료임

측정당시 개방공간(open space)에서 사용하는 용접와이어는 A 사업장에서 직경 1.2 mm의 shield-bright 316L(Alloy Rods Korea Corp.)로 KS 규격 YF316LC(AWS규격 E316LT-1)이며 모재는 SUS 316L을 사용하였고 B사업장에서는 shield-bright 309L(Alloy Rods Korea Corp.)로 KS 규격 YF309MoLC이며 모재는 연강을 사용하였다. 보호가스로는 이산화탄소를 사용하고 있었으며 전압은 34~35 V, 전류는 150~160 였으며 직류 역극성으로 용접을 하고 있다. A, B작업장소는 커다란 건물안에 있어 많이 개방된 편이다. 작업자는 선체 밑에서 주로 윗보기 자세로 작업을 하며 작업방법은 일정하지는 않지만 스패터 방지제를 뿌리고 용접한 다음 슬래그를 제거한후 다시 스패터 방지제를 뿌리고 2차 용접을 하는 순으로 진행하였다. 작업자는 보호용 마스크를 착용하고 있었고 용접할때는 헬멧에 부착된 안면보호구를 내리고 작업하여 UV를 차단하고 작업하였다. 작업시 가능하면 자바라(flexible duct)에 운반용 송풍기를 달아 용접부위 근처에 대어 용접품을 작업장소이외로 배출하려 하고 있으나 작업여건상 불가능한 때는 송풍기 없이 작업하기도 하였다.

매우 낮다. 제품에 따라 다르기는 하지만 플렉스코어드 와이어에는 대개 크롬이 18 % 이상 들어 있고 용접품은 모재보다는 용접와이어에서 발생하는 것을 고려할 때 대부분의 크롬은 6가가 아닌 다른 형태(3가나 금속크롬)로 존재함을 의미한다. 우리나라 허용기준과 비교하여 볼 때 6가크롬이나 용접 품 모두 허용기준미만이다.

밀폐공간인 C 작업에서는 용접재료로 직경 1.2 mm의 shield-bright 309L(Alloy Rods Korea Corp.)로 KS 규격 YF309MoLC이며 모재는 알루미늄 도금이 된 연강이다. 보호가스로는 이산화탄소를 사용하고 있었으며 전압은 34 V, 전류는 180 A 였으며 직류 역극성으로 용접을 하고 있다. 용접기는 모두 CHOWEL AUTO NEWTEC 500였다. 이곳은 완전히 밀폐된 장소로 자바라(flexible duct)를 통한 환기가 전부였다. 작업자는 배관용접을 실시하였다. 이 작업장에서 일하는 근로자의 경우 6가 크롬 노출농도는 $49.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이고 용접 품 노출농도는 $18.5 \text{ mg}/\text{m}^3$ 으로 개방공간에 비해 매우 높게 노출되고 있다. 이는 자바라를 이용한 국소환기장치가 미흡함을 나타내는 것이다. 우리나라 허용기준과 비교하여 볼 때 6가 크롬은 거의 허용기준수준이고 측정 분석시의 오차를 고려하면 충분히 허용기준 초과가능성이 있다고 판단된다. 또한 용접 품농도도 허용기준을 초과하고 있다.

개방공간에서의 장소시료는 용접 작업자의 이동과 상관없이 일정한 장소에 두었기 때문에 6가 크롬과 용접 품의 농도가 개인시료 보다는 낮게 나타났다. 밀폐공간의 장소시료도 마찬가지로 개인시료보다는 낮게 측정되었지만 장소가 밀폐된 관계로 장소가 많이 개방된 작업장보다는 높은 측정치를 보여주고 있다.

표에는 제시하지 않았지만 용접이 일어나는 발생원에서(아크가 형성되는 바로 옆) 6가크롬을 측정하였을 때 그 농도는 매우 높아 $47.3, 160, 1086 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 을 나타내었다. 이 농도는 개인이 흡입하는 양이라고는 할 수 없고, 용접아크가 발생하는 부위에서 측정한 값으로 용접이 일어나는 시간만 모아서 펌프를 가동시켜 측정한 값이다. 이 농도가 근로자가 바로 흡입하는 양이라고는 할 수 없지만 품 발생원의 농도는 매우 높음을 나타내어 주고 있다.

용접 품중 6가 크롬농도는 실험실에서 수행한 것과 비슷한 0.25%로 나타났다.

V. 결 론

용접 품에서 6가 크롬을 정확히 측정하기 위하여 크롬이 없는 용접에서 용접품 matrix를 PVC여과지에 준비한 다음 일정량의 6가 크롬과 3가 크롬을 첨가하여 실험을 수행하였다.

1. NIOSH에서 추천하는 2 % NaOH/ 3% Na₂CO₃ 추출방법은 6가 크롬만 있을 때 적합하나 3가 크롬이 있으면 3가 크롬의 일부가 6가 크롬으로 산화되며 특히 그 경향은 용접 품 matrix가 있을 때 강하여 30 %정도가 산화됨으로 부적절하다.
2. 분광광도계를 이용한 diphenylcarbazide방법은 용접 품 matrix상에서는 다른 미지의 성분과 복합체를 형성할 가능성이 있다. 따라서 알카리 추출시 이 방법은 저농도와 고농도의 6가크롬이 있을때 부적합하다.
3. 3가 크롬의 산화를 방지하기 위하여 마그네슘을 첨가하여도 별 효과가 없었다.
4. 6가 크롬만 있을 경우 알카리 추출을 하면 ICP-OES분석방법이나 IC분석방법이 적절하다. 일반 측정기관에서는 ICP-OES대신 AAS를 사용해도 무난하다.
5. 수용성 크롬만 존재할때는 sodium acetate buffer 용액을 사용하여 추출하였을 때 3가의 6가로의 산화를 잘 방지하였다. 또한 6가의 환원도 관찰되지 않았다. 그러나 이 방법을 사용할때는 불용성 크롬이 없어야 하며 분석방법도 ICP-OES분석방법은 적합하지 않고 IC 방법이 좋은 결과를 보이고 있다. 그러나 용접 품처럼 불용성 크롬이 존재하는 경우 이 방법을 적용하는 것은 적절하지 않다.
7. 용접품중 6가크롬을 전처리방법으로 NIOSH방법의 hot plate로 가열하는 대신 초음파처리를 하면 3가의 6가로의 산화를 훨씬 억제할 수가 있으므로 이 방법을 추천한다. 단, 전처리시 수용성 6가 크롬만을 보려면 증류수를 넣어 전처리하고 불용성까지 같이 보려면 알카리추출용액(2 % NaOH/3 % Na₂CO₃)으로 하면 된다.
8. 이상결과를 요약하면 용접 품중 6가 크롬을 추출하기 위하여서는 2 % NaOH/3 % Na₂CO₃ 로 초음파처리를 60분이내에 실시하여 IC 또는 AAS(또는 ICP)로 측정하여야 한다. 농도가 아주 낮거나 높지않으면 분광광도계법도 무난하다.
9. 용접 품의 발생량은 입열량(전류와 전압)의 증가와 비례하여 증가한다. 시험한 국산

10. 입열량의 증가에 따라 용접품의 발생량 증가량보다 총크롬의 함량비증가가 훨씬 커서 입열량이 작을때(전류 120 A, 전압 22 V) 총 크롬의 2~3 %를 차지하다 입열량이 증가하면(전류 230 A, 전압 30 V) 함량비가 7~9 %까지 증가하였다.
11. 입열량 증가에 따라 품중 총 크롬은 증가하나 6가 크롬의 함량비는 약간 증가하거나 별 증가가 되지 않았고 품중 함량비는 1.15 %미만이였다.
12. 입열량 증가에 따라 총 크롬중 6가 크롬의 함량비는 오히려 감소한다.
13. 수용성 6가 크롬은 총 6가 크롬의 약 80 ~ 90 %로 용접중 발생하는 대부분의 6가 크롬은 수용성 6가 크롬이다.
14. 6가크롬의 총 크롬에 대한 함량비는 약 1주간에 걸쳐 상온과 냉장보관동안 유의한 차이가 없었다.
15. 일부 사업장에서 노출되고 있는 6가크롬농도는 허용기준 이하였지만 밀폐공간인 경우 허용기준을 초과할 가능성이 있다. 또한 품중 6가 크롬 농도도 실험실에서 결정한 것과 유사한 0.25 % 수준을 보이고 있었다.

VI. 참고문헌

노동부 : 작업환경측정 및 정도관리 규정, 노동부고시 제 97-53호, 노동부, pp. 1-5, 1997

신용철, 이광용, 이나루, 오세민, 강성규, 문영한, 이기라 : 모 조선업체 아크 용접작업자의 공기중 6가 크롬 및 니켈 노출에 관한 연구, 한국산업위생학회지, 8(2):209-223, 1998

채현병, 김정한, 김희남 : Arc 용접시 Fume 발생량 평가에 관한 연구, 한국산업안전학회지, 13(2):65-75, 1998

김정한, 채현병 : Arc 용접시 Fume 발생특성 및 Fume의 포집/분석기술, 용접기술 세미나-용접 Fume발생 및 관련기술, 한국생산기술연구원세미나집, pp3-32, 1997

American Conference of Governmental Industrial Hygienists(ACGIH) : Chromium in Documentation of TLV. ACGIH Cincinnati. U.S., 1996

American Industrial Hygiene Association(AIHA) : Welding and Health and Safety-Resource Manual. American Industrial Hygiene Association, OH, 1984

Jenkins, A., J. Moreton, P. J. Oakley, S.M. Stevens : Chapter 6. Chromium in welding fume in Welding Fume-Source · Characteristics · Control, The Welding Institute, Abington Hall. Abington Cambridge, U. K., pp. 179-209. 1981

International Programme on Chemical Safety(IPCS) : Chromium, Environmental Health Criteria 61, World Health Organization, Geneva, 1988

National Institute for Occupational Safety and Health(NIOSH) : Criteria for a Recommended Standard Welding, Brazing, and Thermal Cutting. Cincinnati, Oh, NIOSH, pp. 17-18, 1988

National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH): NIOSH Manual of Analytical Methods, 4th Edition, by P.M. Eller and M.E. Cassinelli, Cincinnati, OH, NIOSH, 1994.

Abell, M. T., J. R. Carlberg: A Simple Reliable Method for the Determination of Airborne Hexavalent Chromium, American Industrial Hygiene Association Journal. 229-233(1974).

Arnold, R. A. : An Investigation of Welder Exposure to Welding Fume in a Large Maintenance Workshop. Aust. Weld J.(winter), pp. 14-18(1983)

Blomquist, G., C.-A. Nilsson, O. Nygren : Sampling and analysis of hexavalent chromium during exposure to chromic acid mist and welding fumes, Scandinavian Journal of Work Environmental & Health 9:489-495(1983)

Dennis J. H., M. J. French, P.J. Hewitt, S. B. Mortaxavi, A. J. Redding : Reduction of Hexavalent Chromium Concentration in Fumes From Metal Cored Arc Welding By Addition of Reactive Metals. Annals of Occupational Hygiene 40(3):339-344(1996)

Dennis J. H., M. S. B. Mortaxavi, J. French, P.J. Hewitt, A. J. Redding : The Effect of Welding Parameters on Ultra-Violet Light Emissions, Ozone and Cr^{VI} Formation in MIG Welding, Annals of Occupational Hygiene 41(1):95-104(1997)

French I. E., V. K. Tyagi, G. Brooks : The Influence of Power Source Characteristics on Particulate Fume Generation and composition

Gray, C.N. A.M. Goldstone, P.R.M. Dare and P.J. Hewitt : The Evolution of Hexavalent Chromium in Metallic Aerosols, American Industrial Hygiene Association Journal. 44(6):384-388(1983).

Koponen, M., T. Gustafsson, P. Kalliomaki, L. Pyy : Chromium and Nickel

Chromium III in Stainless Steel Welding Fumes with Electron Spectroscopy for Chemical Analysis and Neutron Activation Analysis. American Industrial Hygiene Association Journal 39(8) : 651-660(1978)

LO, F. B., D. K. Arai : Determination by Atomic Spectrometry of Chromium on Air Sampling Filters in the Presence of Iron. American Industrial Hygiene Association Journal 49(5):207-212(1988)

Molina, D., M. T. Abell : An Ion Chromatographic Method for Insoluble Chromates in Paint Aerosol. American Industrial Hygiene Association Journal 48(10):830-835(1987)

Palmer, W. G. : Effects of Welding on Health VI. Miami, Fl, American Welding Society, 1989

Sheehy J. W., V. D. Mortimer, J. H. Jones, S. E. Spottswood : Control Technology Assessment: Metal Plating and Cleaning Operations. NIOSH. Technical Report, DHHS (NIOSH) Publication No. 85-102. Cincinnati, Oh, NIOSH, 1984

Shaw, M. L., D. K. Verma, K. L. Ferguson : The Influence of Flame Conditions in the Analysis of Chromium by Atomic Absorption Spectrophotometry and the Evaluation of Chromium Contamination of the Sampling Filters : Applied Occupational Environmental Hygiene 6:1027-1031 (1991)

Norseth, T. : The Carcinogenicity of Chromium and Its Salts. Br. J. Ind. Med. 43:649-651(1986)

Pedersen, B., Thomsen, E., and Stern, R. M. : Some Problems in Sampling, Analysis and Evaluation of Welding Fumes Containing Cr(VI). Ann. Occup. Hyg., 31:325-338(1987)

Sheehan P., R. Ricks, S. Ripple, D. Paustenbach : Field Evaluation of a Sampling and Analytical Method for Environmental Levels of Airborne Hexavalent Chromium. American Industrial Hygiene Association Journal 53(1):57 (1992)

Stern, R.M. : Process-dependent Risk of Delayed Health Effects for Welders. Environ. Health Perspect., 41:235-253(1981)

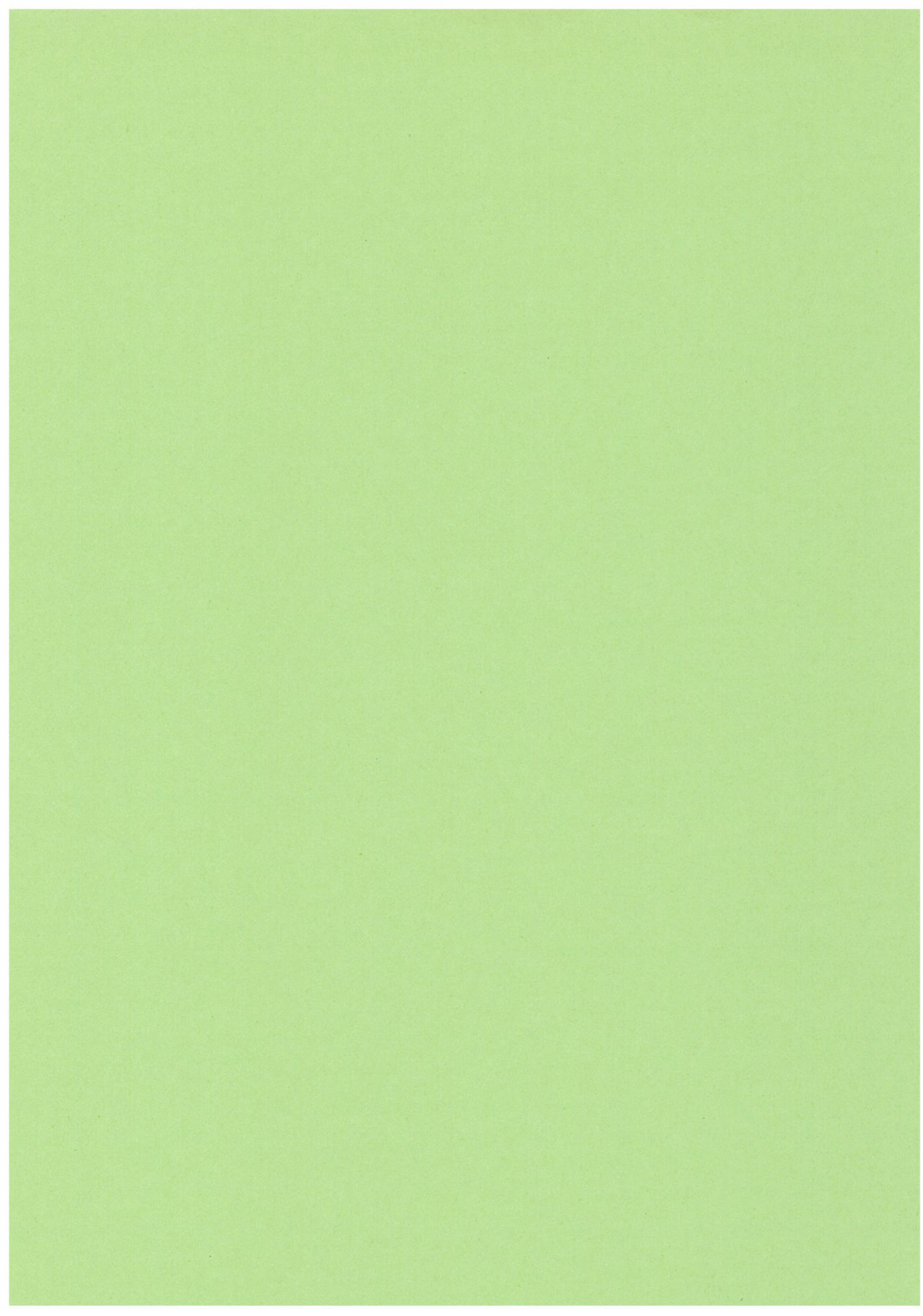
Ulfvason, U : Survey of Air Contaminants from Welding. Scan. J. Work Env. Health 7(Suppl 2) : 1-28(1981)

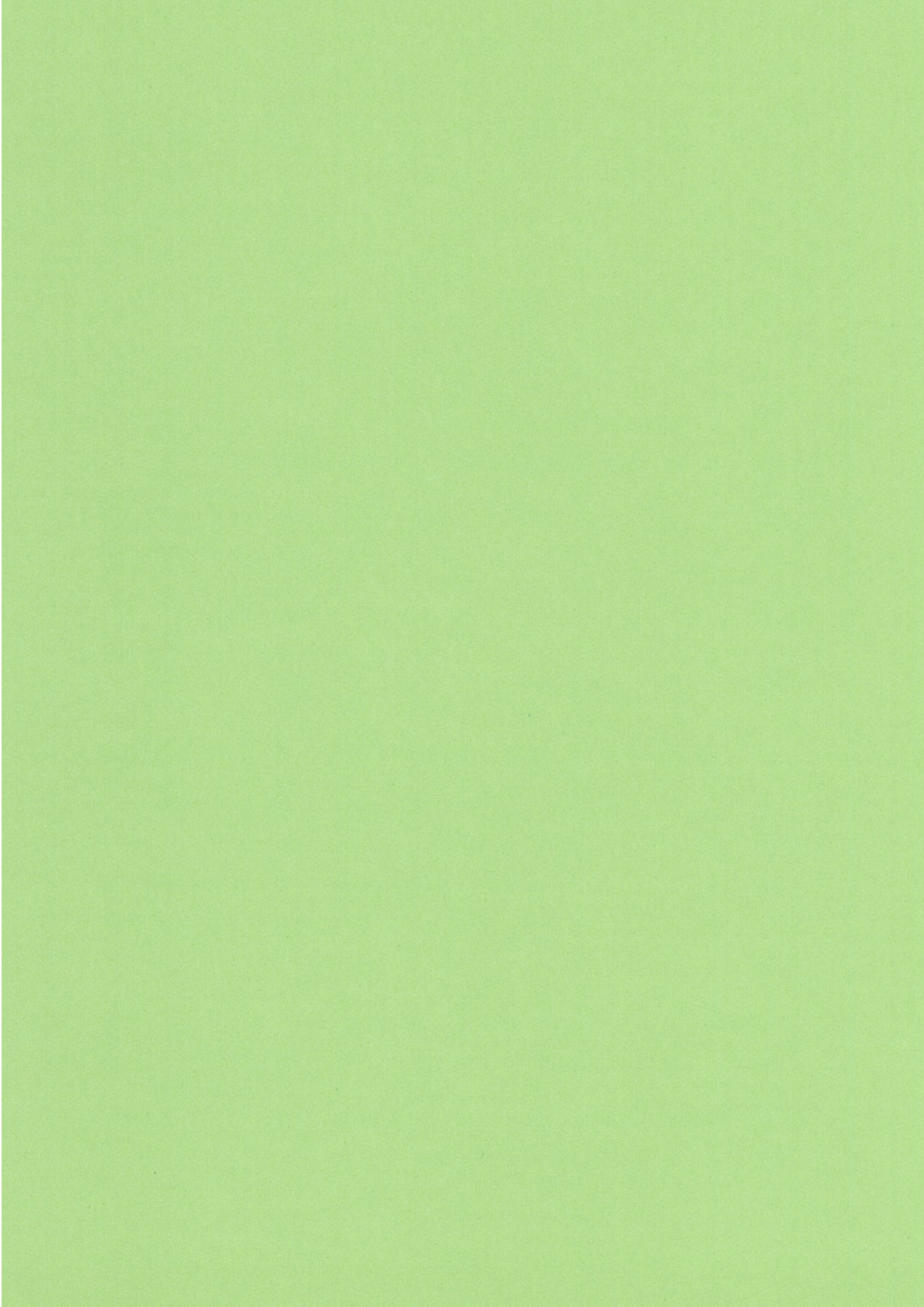
Virtamo, M., : Fumes from Welding of Stainless and Acid Resistant Cr-Ni-Steels., Document No. VIII-635-75. International Institute of Welding, London, England pp. 1-7, 1975

Zatka, V. J.: Speciation of Hexavalent Chromium in Welding Fumes Interference by Air Oxidation of Chromium. American Industrial Hygiene Association Journal. 46(6):327-331(1985)

Thomsen, E., R. M. Stern : A Simple Analytical Technique for the Determination of Hexavalent Chromium in Welding Fumes and Other Complex Matrices. Scan. J. Work Env. Health 5 : 386-403(1979)

Voitkevich, V.: Chapter 2. Welding Fume Properties in Welding Fumes-Formation, Properties and Biological Effects, Abington Publishing, England, pp 18-77(1995)





제 2부. 용접 작업 중 발생하는 유해광선에 관한 연구

1. 서 론

용접작업중 발생하는 유해인자는 여러 가지 금속성분을 포함한 용접품, 오존, 질소산화물 등의 가스 및 증기가 있으며, 물리적 인자로는 소음, 진동, 열, 전류, 이온화 방사선, 비이온화 방사선 등이 있다(AIHA,1984, Burgess,1995). 특히 거의 모든 용접작업시 가시광선, 적외선, 자외선이 혼합된 형태의 광학방사선이 발생한다.

1978년 미국노동부의 통계자료에 의하면, 전체 산업보상재해자의 0.5 %가 용접 및 절단작업중 발생한 재해자였으며, 그들 중 눈을 손상당한 재해자가 67 %, 그중 37 %가 유해광선에 의한 광각막염이었다(Pabley,1981). 특이할만한 사항은 용접중 발생한 유해광선에 의해 손상당한 재해자들의 63 %는 인근 작업자에 의해 손상을 입었다는 점이다. 우리나라의 경우 97년 노동부에서 발표한 최근 직업병 발생동향을 보면, 직업병 유소견자의 대부분(97.7%)이 소음, 분진에 의한 것이었고, 유해광선장애는 0.2 %에 불과하였다(이채필, 1997). 현재 우리나라에서는 유해광선에 대한 직업적 노출기준도 마련되어 있지 않으며, 작업환경측정항목에서도 제외되어 있는데, 이것은 유해광선의 측정을 정확히 할 수 있는 기기의 부족과 올바른 측정법이 정립되어 있지 않기 때문이다. 또한, 용접작업중 발생하는 유해광선의 세기는 용접작업의 종류, 용접봉의 종류 및 직경, 사용전류의 세기, 작업자세 등 많은 작업변수에 영향을 받기 때문에 정확한 측정과 평가가 쉽지 않다.

따라서, 본 연구에서는 아크용접중 발생하는 유해광선중 산업보건학적으로 중요한 200 - 320 nm 파장범위를 가진 자외선의 세기와 각각의 변수와의 관계를 실험실 연구를 통해 수행하고, 실제 현장의 자외선 세기를 정확히 측정, 평가하는 방법을 모색함으로써, 이후 용접작업 현장에서 자외선으로부터 근로자의 건강보호를 위한 관리대책을 수립하는데 기초자료로 활용될 수 있도록 하고자 한다.

1. 전자기방사선의 물리화학적 특성

전자기방사선은 에너지가 전자기파의 형태로 한 위치에서 다른 위치로 이동하는 방식을 갖는다. 방사선은 어떤 물질을 통과하면서 이온화 시킬 수 있을 만큼의 에너지를 가지고 있는지의 여부에 따라 크게 이온화 방사선과 비이온화 방사선으로 분류한다 (Table 1). 어떤 물질을 구성하는 분자 내 원자들의 결합에너지는 1 - 4 eV로 알려져 있으며, 이는 원자핵을 구성하는 양성자와 중성자의 핵력인 수 MeV에 비하면 매우 낮다. 생체를 구성하는 주요 물질인 물, 산소, 수소, 질소, 탄소를 이온화시키는 데에는 12 - 15 eV의 에너지가 필요하다. 따라서 생체에서 이온화 시키는 데 필요한 최소에너지는 대체로 12 eV가 되고, 그 이하의 에너지를 가지는 방사선을 비이온화 방사선이라고 한다(강만식 외 3인, 1997).

Table 1. Classification of Radiation

이온화 방사선 (Ionizing Radiation)	전자기방사선 (Electromagnetic Radiation)	X-Ray, γ 선
	입자방사선 (Particulate Radiation)	α 입자, β 입자, 중성자(neutron)
비이온화 방사선 (Non-Ionizing Radiation)		자외선(UV), 가시광선(VR), 적외선(IR), 라디오파(MW, HF), 저주파(LF), 극저주파(ELF)

아크용접 작업중 발생하는 방사선은 크게 적외선, 가시광선, 자외선이 혼합된 형태의 광학방사선(optical radiation)이 발생한다(Figure 1.).

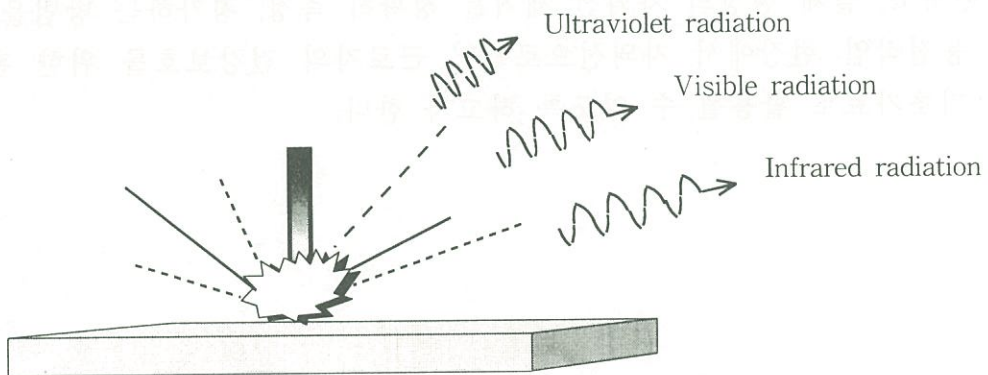


Fig. 1. Radiation Emitted by an Arc.

광학방사선은 비이온화 방사선의 일종으로 파장, 주파수, 광자에너지(photon energy) 등의 특성에 따라 범위를 나눌 수 있으며, 보통 100 - 1,000,000 nm의 파장범위를 말한다. 광학방사선은 각 파장에 따라 자외선(100-400 nm), 가시광선(380-770 nm), 적외선(770-1,000,000 nm)으로 나누어 볼 수 있다(Figure 2.). 산업보건학적 측면에서는 근로자들의 건강영향과 관련되어 생물학적 영향에 따른 CIE(Commission Internationale de l'Eclairage)의 분류를 활용하고자 한다. 생물학적 영향을 고려하여 분류했을 때, 광학방사선은 Table 2와 같이 좀 더 세분된다.

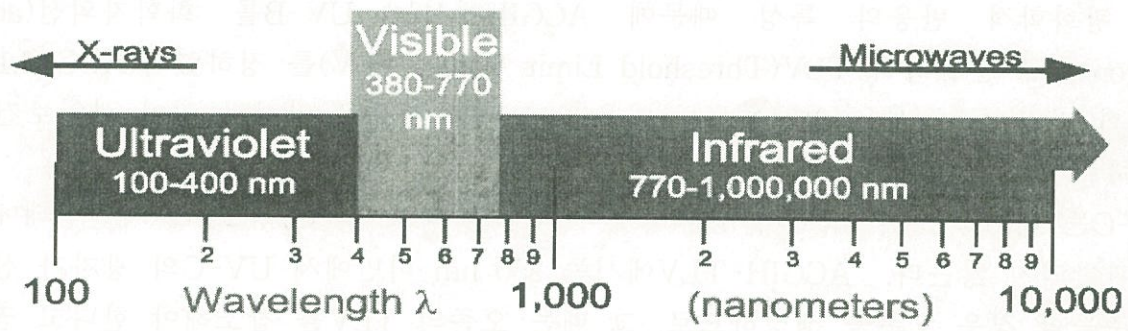


Fig. 2. Optical Portion of the Electromagnetic Spectrum.

Table 2. Spectral Bands for Optical Radiation

Region	Band	Wavelength	Adverse Biological Effects
Ultraviolet	UV-C	100 - 280 nm	Arc flash and slight erythema
	UV-B	280 - 315 nm	Arc flash and slight erythema
	UV-A	315 - 400 nm	Arc flash, erythema, cataracts, and skin cancer
Visible		400 - 770 nm	Photochemical or thermal retinal injury, and thermal skin burns
Infrared	IR-A	770 - 1,400 nm	Retinal burns, thermal skin burns, and cataracts
	IR-B	1.4 - 3.0 μm	Thermal skin burns
	IR-C	3.0 μm - 1.0 mm	

자외선은 아크용접중 발생하는 광학방사선 중 가장 유해한 영향을 주는 방사선이며, 각 세부 분류에 따른 자외선의 특성은 다음과 같다.

UV-A는 자외선중 가장 에너지가 낮으며, 유해성이 가장 적다. 형광물질에 조사했을 때, 가시광선을 발산하도록 하는 성질과 상대적으로 덜 유해한 성질 때문에 대부분의 광치료법(phototherapy)과 tanning booth에서 UV-A lamp를 이용한다(AIHA, 1991).

UV-B는 자외선중 생물조직에 손상을 줄 정도의 충분한 에너지를 가지고 있는 형태이며, 광화학적 반응의 특성 때문에 ACGIH에서는 UV-B를 화학자외선(actinic radiation)으로 분류하여 TLV(Threshold Limit Value, TLV)를 정하였다(ACGIH, 1998). UV-B의 가장 큰 특성은 인체에 피부암을 일으키는 것으로 알려져 있어 산업보건학적으로 주된 관심영역이다.

UV-C는 대기중의 수 백미터 상공내에서 대부분 빠르게 흡수되므로, 자연상태에서는 거의 관찰되지 않는다. ACGIH-TLV에서는 250 nm 미만에서 UV-C의 광자가 산소원자와 충돌할 경우 오존을 생성하므로, 그 때는 오존의 TLV를 참조해야 한다고 권고하고 있다. UV-C는 또한 살균효과가 있기 때문에 외과용 수술시 수술용 램프로 사용한다.

자외선 노출에 대한 정량적 평가는 1954년 최초로 국제광생물학회(International Congress of Photobiology)에서 노출대상의 단위 면적당 조사되는 자외선의 에너지로서 'dose'의 개념을 제시한 이래, '노출양(exposure dose)'으로서 불리우고 있으며, J/m^2 또는 mJ/cm^2 등으로 표현된다(IARC, 1986).

용접작업중 발생하는 자외선의 세기는 용접방법, 사용전류의 세기, 용가재의 직경 및 종류, 보호가스의 종류, 모재의 종류, 용가재와 모재간의 거리, 용접작업자의 자세 등에 따라 달라지는데, 일반적으로 용접방법별로 보면 사용 전류량이 많은 가스금속아크용접작업에서 가장 자외선의 세기가 높으며 피복금속아크용접, 가스텅스텐아크용접, 잠호용접(Submerged Arc Welding, SAW) 작업순으로 알려져 있다(Amrik, 1981). Bartley 등은 5 % 마그네슘이 함유된 용가재를 이용하여 알루미늄 합금 모재에 대해 용접할 경우, 마그네슘의 함량이 0.05 %로 낮아졌을 때 유효방사도(effective irradiance)는 20 배 이상 감소한다고 밝힌바 있다(Bartley, 1981). Eriksen은 아크가 처음 형성될 때 가장 자외선의 세기가 높으며, 아크발생후 50 msec 이내에서의 세기가 아크안정시 세기보다 10배 이상이라고 하였다(Eriksen, 1984).

자외선의 생물학적 영향을 미치는 주요 부위는 눈과 피부이며, 각각 파장에 따른 영향이 다르다. 각 파장별로 생물학적 영향을 미치는 정도를 나타내는 것을 action

spectrum이라고 하는데 눈에 대해서는 270 nm에서 가장 영향이 크고, 피부에서는 295 nm에서 가장 민감한 영향을 주는 것으로 알려져 있다(ACGIH Documentation, 1985). 눈의 각막은 주로 파장이 300 nm 미만인 UV-B와 UV-C가 잘 흡수되며, 300 nm 보다 긴 파장을 가진 자외선은 각막을 투과하여 수정체까지 전달되어 흡수된다. 이러한 자외선의 파장에 따른 흡수 정도에 따라, 'arc eye'라고 일컬어 지는 광각막염 및 결막염 등의 급성영향과 백내장과 같은 장기영향을 가져올 수 있다. 광각막염과 결막염은 주로 270-280 nm의 파장에서 가장 잘 발생할 수 있으며, 동통, 눈물, 충혈, 이물감 등의 증상을 수반하고 약 2일 후면 완화되는 특성을 가진다. 백내장은 290 - 310 nm의 파장이 가장 유효한 파장이며, UV-A는 백내장을 일으킬 수 있지만, 매우 높은 노출량이 필요하므로 실제 영향은 미미하다고 할 수 있다(AIHA, 1991).

자외선이 피부를 투과하는 정도는 자외선의 파장, 피부색, 피부 표피의 두께 등에 의해 좌우된다. 주로 297 nm 미만의 자외선은 표피까지만 침투할 수 있으며, 297 nm보다 긴 파장의 자외선은 표피내로 더욱 깊이 침투할 수 있다. Everret 등에 의한 연구에 의하면 290 nm에서 3 %의 표피 투과도를 나타내고 320 nm에서는 44 %로 증가한다고 하였다. 피부색과의 관계는 피부가 흰 코카서스인이 가장 투과가 잘되며, 황색인종이 중간정도, 흑인이 가장 투과가 안되는 것으로 알려져 있다. 또한 피부의 두께가 증가함에 따라 자외선 투과정도는 기하급수적으로 감소하는 것으로 밝혀졌다(AIHA, 1991). 피부에 미치는 건강장해는 가장 흔한 피부홍반(화상)과 장기적 노출로 나타나는 피부암 등이 있다. 현재 ACGIH TLV에서는 UV-B를 사람에게 발암성이 확인된 것으로 개정공고중이며, 국제암연구기구(International Agency for Research on Cancer, IARC)에서는 2A(probably carcinogenic to humans)로 분류하고 있다(IARC,1987).

자외선에 대한 직업적 노출기준은 ACGIH, 미국국립산업안전보건연구원(National Institute for Occupational Safety and Health, NIOSH), 국제방사선방호위원회(International Radiation Protection Association, IRPA)에서 권고하고 있다(ACGIH,1998,NIOSH,1972,INRC-IRPA,1985). 세 기구 모두 180-400 nm의 파장범위에서 적용할 수 있도록 만들었으며, UV-A와 화학자외선(actinic radiation or UV-B,C)으로 구분하여 irradiance(W/m^2), radiant exposure(J/m^2)으로 기준을 제시하고 있다. 현재 우리나라 노동부 노출기준은 설정되어 있지 않으며, ACGIH-TLV를 참조하도록 제시하고 있다(노동부, 1998). 자외선의 직업적 노출기준은 카프카스 백인종(Caucasian)의 피부 홍반(erythema)과 각막염 및 결막염의 action spectra를 결합한 envelope action spectrum에 기초하고 있다.

3. 가시광선 및 적외선(Visible and Infrared Radiation)

용접작업중 가시광선과 적외선은 산소와 아세틸렌을 이용한 가스용접에서 주로 발생한다. 피복금속아크용접, TIG 용접, 가스금속아크용접과 같은 아크용접에서는 자외선에 비해 산업보건학적인 중요성이 낮다고 할 수 있다. 아직까지 피복금속아크용접에서 적외선에 의해 발생한 눈 장애는 없다고 알려져 있다(Burgess, 1995).

Okuno의 연구에 의하면 현장에서 적외선을 측정할 수 있는 기기를 개발하여 측정한 결과 모재가 연강일 때 50 cm에서 측정했을 때 피복금속아크용접작업은 7.25 mW/cm^2 였고, 가스금속아크용접작업의 경우 1.71 mW/cm^2 라고 했다(Okuno, 1988). 또한 Okuno는 가시광선중 blue light(400-500 nm)을 측정한 결과 피복금속아크용접작업은 $10.5 \text{ W/cm}^2 \text{ sr}$ 였고, ACGIH-TLV에 의한 최대 허용노출시간은 9.5 초였다고 하였다(Okuno, 1988).

특히 blue-violet 범위의 가시광선과 적외선은 눈과 피부에 장애를 줄 수 있다. 따라서, 적절한 보안경과 보안면 필터 플레이트(filter plate)가 필요하다. Pabley 와 Keeny 등에 의하면, 필터 플레이트에 적외선을 흡수 할 수 있는 물질이 포함되어 있을 때 흡수된 적외선이 플레이트 안에서 재반사되어 용접작업자의 눈에 장애를 줄 수 있기때문에 폴리카보네이트 필터 플레이트의 표면에 반사 물질인 금, 은, 알루미늄 등으로 코팅하여 적외선의 흡수를 차단할 수 있다고 제안하였다. Pabley와 Keeny는 반사물질을 코팅하지 않은 녹색 유리 필터와 금으로 코팅 처리한 폴리카보네이트 필터 플레이트의 열 적산량(heat buildup)을 비교한 결과 대기중 온도에 비해 각각 216 %, 54 %를 나타냈다고 보고하였다. 따라서, 적외선에 대한 용접작업자의 노출을 줄이기 위해서는 반사물질을 코팅처리한 폴리카보네이트 필터를 이용하도록 권고하고 있다(Pabley, 1981).

Sliney 등에 의하면 아크로부터 주변 작업자를 보호하기 위해 반투명 차단막을 연구했는데, 적외선의 경우 아크로부터 1 m, 2 m 위치에서 주변 작업자에 미치는 영향이 매우 작다고 하였다(Sliney et al, 1981).

III. 연구목적

본 연구의 목적은 아크용접 작업 중 발생하는 자외선의 세기를 결정하는 작업변수들을 파악하고, 자외선에 대한 직업적 노출정도를 정확히 측정, 평가하는 방법을 제시함으로써 궁극적으로 근로자의 건강보호를 위한 관리대책을 세우는데 기초 자료를 제공하는데 있다. 구체적인 목적은 다음과 같다.

첫째, 각종 작업변수에 대한 자외선의 세기에 미치는 변수들의 영향을 실험실 연구를 통해 평가한다.

둘째, 용접작업 현장의 자외선에 대한 노출정도를 측정하여 자외선에 대한 노출실태를 평가하고, 올바른 자외선 평가방법을 제시한다.

IV. 대상 및 방법

1. 대상

본 연구는 크게 실험실 연구와 현장 측정으로 수행되었다. 실험실 연구에서는 CO₂금속아크용접을 대상으로 용접작업 변수중 아크전류, 전압의 세기, 용가재의 종류, 보호가스의 영향, 폼 발생율과의 관계 등에 대해 수행하였다.

현장조사는 1998년 8월 24일부터 10월 21일까지 용접작업이 많은 조선소 3개 사업장과 중장비 제조업체 1개 사업장에 대해 CO₂금속아크용접(CO₂ Welding), 피복금속아크용접(Shielded Metal Arc Welding, SMAW), TIG(Tungstene Inert Gas Welding, TIG)용접작업을 대상으로 총 66 개 용접작업장소를 측정하였다.

2. 실험재료

용접작업의 각종 변수들을 제어하기 위해 폼 발생 챔버를 이용하였다. 폼 발생 챔버는 수동 및 자동용접이 가능하도록 한국생산기술연구원(Korea Institute of Industrial Technology, KITECH)에서 제작한 챔버를 이용하였다(Figure 3.). 실험에 사용된 주요 장비는 Table 3과 같다.

Automatic welding machine : Dyna Auto Super 600 (JAPAN)

Arc Current & Voltage Monitor : Portable Arc Monitoring System II (UK)

Fume Collection Chamber¹⁾ : Acceptable to 'KS D 0062' (700×700×800 mm)

UVR-radiometer : IL1400A(U.S.A)

1) Designed by KITECH

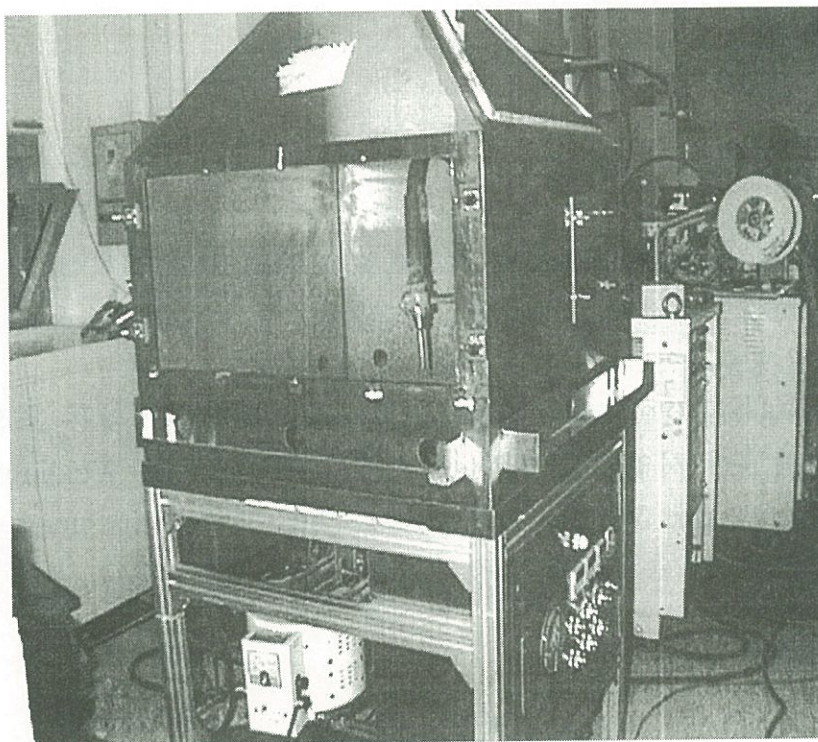


Fig. 3. Fume Collection Chamber.

3. 방 법

가. 측정기기의 선정

IRPA에서는 자외선 측정기기 선택시 평가하고자 하는 특정 자외선 발생원으로부터 관심있는 파장범위의 자외선을 감지할 수 있어야 하며, 우리가 알고있는 특정 파장을 가진 자외선의 세기로 기기보정 할 것을 권고하고 있다(IRPA, 1985). 따라서, 본 연구에서는 용접작업중 발생하는 자외선을 정확히 측정하여 ACGIH-TLV와 비교할 수 있도록 화학자외선(actinic radiation)의 파장범위인 180 - 320 nm의 자외선을 ACGIH-TLV 설정에 이용된 파장별 가중치를 적용하여 보정가능한 기기를 선정하였다 (Table 4, Figure 4.).

Table 4. Characteristics of Radiometer Used in Research

Name	IL 1400A (USA)
Detectable wavelength range	190 - 400 nm
Measurement mode	· Signal mode : $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ · Integrate mode : mJ/cm^2
Detectable intensity range	700 nW/cm^2 - 350 mW/cm^2
Linearity	$\pm 0.2 \%$
Detector type	Solar blind vacuum photodiode tube · SED240/T2ACT3
Calibration	· Light source : 4a Deuterium/EG+G Monochromator · Lamp output : $1.750\text{e-}6 \text{ W}/\text{cm}^2$ · Instrumentation : U522 Radiometer · Temperature : 16 $^{\circ}\text{C}$ · Relative Humidity : 39 % · Date : 98. 1. 26

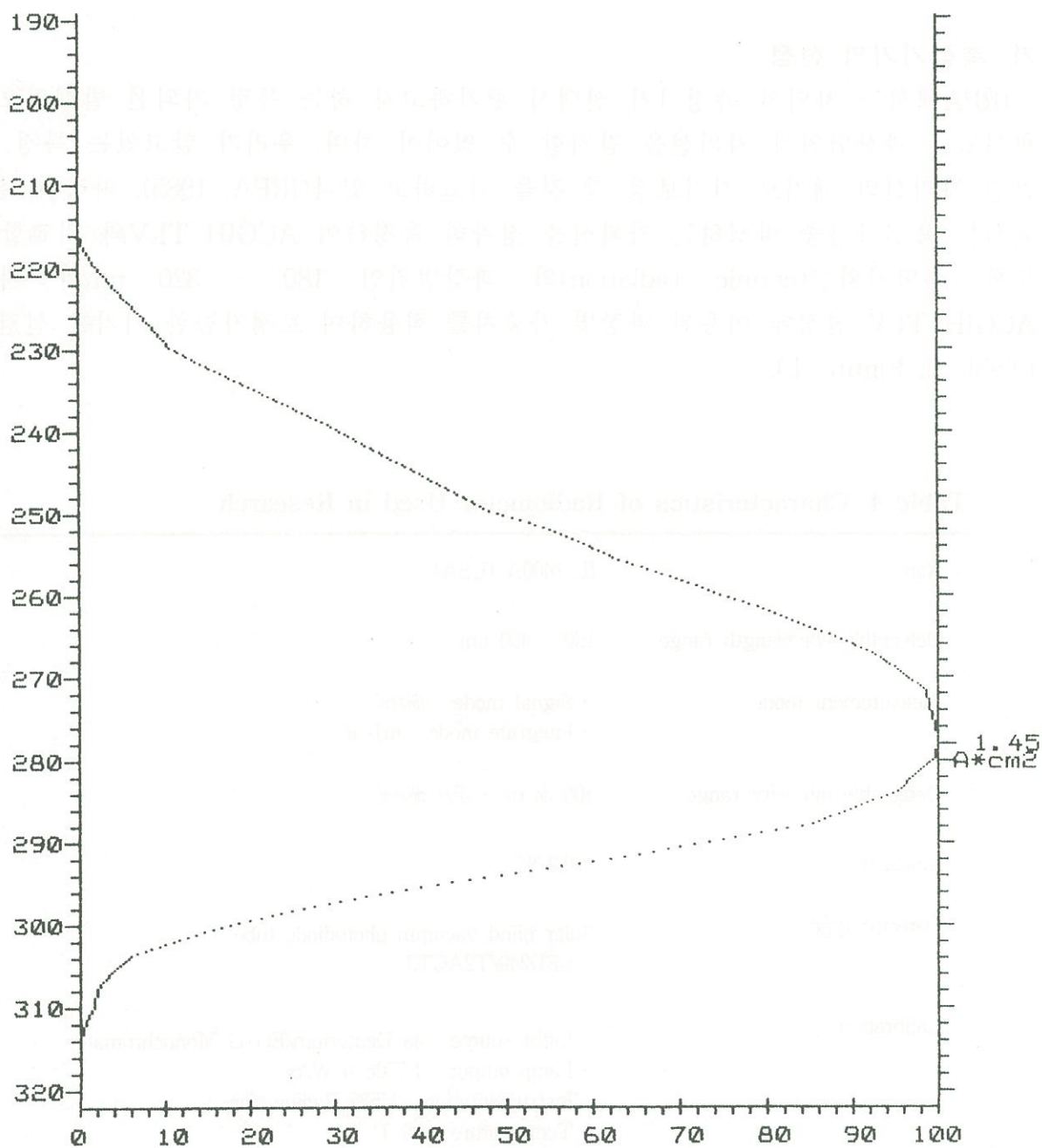


Fig. 4. IL1400A Detector-SED240/T2ACT3 Calibration Curve.

나. 실험조건

실험은 크게 두 단계로 나누어 실시하였다. 첫 단계는 CO₂금속아크용접시 사용되는 용가재의 종류에 따른 폼 발생율과 자외선의 세기를 측정하였고, 두 번째 단계는 보호가스를 CO₂와 Ar의 함량을 변화시키면서 폼 발생율과 자외선의 세기를 측정하였다.

첫 단계 실험에 사용한 용가재는 CO₂금속아크용접중 널리 사용되는 일반 플럭스코아드 와이어(DS 9100 FCW), 스테인레스 스틸용 와이어(SB 308L FCW), 내열강용 와이어(DS800-B2 FCW), 보호가스 없이 용접 가능한 Self-Shielded wire(CS 15 FCW)의 4 종류였으며, 각각의 용가재에 대해 저, 중, 고 전류·전압 3 가지 영역에 따른 폼 발생율과 자외선 세기를 측정하였다. 기타 용접방법, 모재, 용가재 직경, 보호가스 종류 및 유량, 용접극성, 자외선 측정거리 등의 변수는 동일하게 하였다. 두 번째 단계 실험은 기타 용접 변수를 고정시키고 보호가스중 Ar 가스와 CO₂ 가스 성분을 세 가지로 변화시키면서 용접폼 발생율과 자외선 세기를 측정하였다. 세부 실험조건은 Table 5, 6 과 같다.

폼 포집용 챔버를 이용한 폼 포집은 채 등(1998)이 권고한 방법에 의해 각 전류, 전압 조건마다 3 회씩 반복 측정하여 평균값을 구하였다(채현병 외 2인, 1998). 폼 발생율(Fume Generation Rate, FGR)은 (식 1)에 의해 계산하였다.

$$FGR(g/min) = \frac{Weight\ of\ filter\ after\ fume\ collection(g) - Weight\ of\ filter\ before\ fume\ collection(g)}{Welding\ Time(min)} \quad \text{--(식 1)}$$

자외선 측정은 IL1400A radiometer를 이용하여 측정하였으며, 측정전과 후에는 배경 빛의 세기에 대해 보정하였다. 센서의 위치는 1 단계 실험은 아크로부터 40 cm 거리에 고정시키고, 2 단계 실험은 강한 아크를 발생시키는 solid wire를 사용하였기 때문에 아크로부터 2 m 위치에 고정시키고 아크 발생시간(30 초) 동안 자외선 조사량 irradiance, mJ/cm²)을 측정한 후 (식 2)에 의해 평균 유효방사도(Effective irradiance, E_{eff} μW/cm²)를 계산하였다. 1, 2 단계 실험 모두 각 전류-전압 조건에서 최소 3회 이상 반복 측정하였다.

$$E_{eff}(\mu W/cm^2) = \frac{Dose(mJ/cm^2) \times 1,000}{Measurement\ Time(sec)} \quad \text{----- (식 2)}$$

Welding

	Parameter	First Experiment	Second Experiment
Welding Condition	Welding Type	GMAW ¹⁾	GMAW
	Torch Angle (deg)	0	0
	Polarity of Current	DCRP ²⁾	DCRP
	Travel speed (mm/s)	6 - 8	6
	CTWD ³⁾ (mm)	14 - 24	20
	Welding Time (sec)	30	30
	Arc Current (Ampere)	see Table 5	280
	Arc Voltage (Volt)	see Table 5	33
Wire	Type	Flux Cored Wire	SM70(Solid Wire)
	Diameter (mm)	1.2	1.2
Shield Gas	Compositon	CO ₂ (100 %)	Ar:CO ₂ %(87:13, 90:10, 95:5)
	Flow Rate (ℓ/min)	20	25
Base Metal	Type	Mild Steel	Mild Steel
	Dimension (mm ¹)	260×260×21	260×260×21
UVR measurement Parameter	Distance (cm)	40	200
	Measurement time (sec)	30	30
Fume Collecting Parameter	Collecting Time (min)	5	5
	Humidity	40 - 50 %	40 - 50 %
	Temperature	23 - 25 °C	20 - 23 °C

1) GMAW : Gas Metal Arc Welding

2) DCRP : Direct Current Reverse Polarity

3) CTWD : Contact Tip to Work Distance

Table 6. Condition of Arc Voltage and Current in First Experiment

		Wire Type			
		DS9100	CS15 (Self Shielded)	SB 308L (Stainless Steel)	DS8000-B2 (Heat resistance)
Arc Voltage (Volt)	H ¹⁾	40	30	30	40
	M ²⁾	30	24	24	30
	L ³⁾	24	24	22	24
Arc Current (Ampare)	H	350	280	230	350
	M	285	200	180	280
	L	185	180	125	185

1) H : High level 2) M : Middle level 3) L : Low level

다. 현장조사

현장의 용접작업자에 대한 노출정도를 평가하기 위해 보안면 앞에서 측정하였고, 용접작업 근처의 작업자에 대한 노출정도를 평가하기 위해 용접작업자를 중심으로 전, 후, 좌, 우측면 1 m, 2 m, 3 m의 위치에서 센서를 선자세의 눈 위치에 놓고 측정하였다. 측정방법을 간단히 도해하면 Figure 3과 같다.

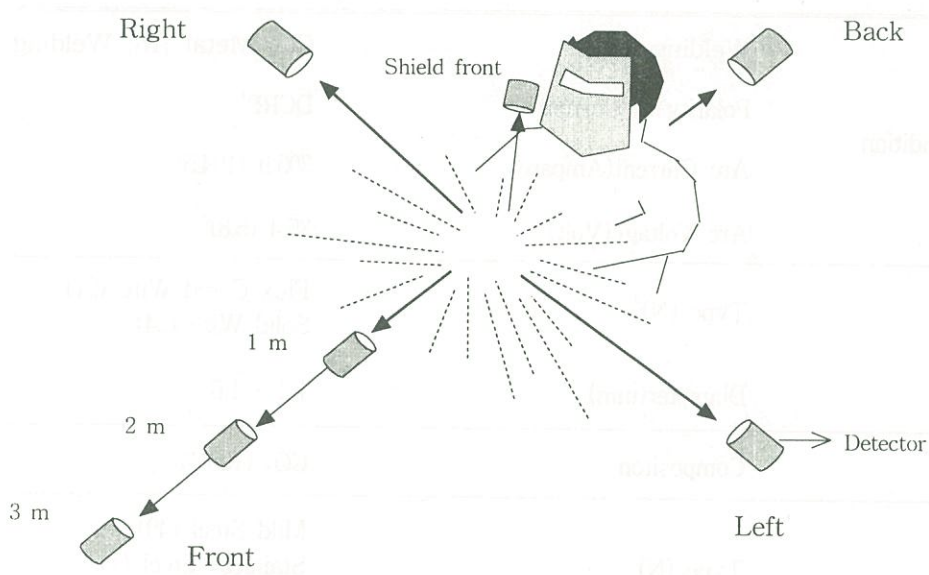


Fig. 5. Configuration for UVR Measurement in Welding Operation.

을 조사하였다. 측정된 자외선 노출량은 (식 2)에 의해 평균 유효방사도(Effective irradiance, E_{eff} $\mu W/cm^2$)를 계산하였고, (식 3)에 의해 최대허용노출시간(Maximum Permissible Exposure Time, MPET)을 계산하였다.

$$MPET(sec) = \frac{3.0(mJ/cm^2) \times 1,000}{Arithmetic\ Mean\ of\ E_{eff}(\mu W/cm^2)} \quad \text{----- (식 3)}$$

V. 결 과

1. 용접방법에 따른 자외선 세기

현장 측정결과 CO₂금속아크용접, 피복금속아크용접, TIG 용접 작업에 따른 작업조건과 자외선 세기는 Table 7, 8, 9 과 같다.

Table 7. Welding Parameters of CO₂-Metal Arc Welding

Parameter		Condition
Welding Condition	Welding Type	CO ₂ Metal Arc Welding
	Polarity of Current	DCRP ¹⁾
	Arc Current(Ampare)	305.9 (104.5) ²⁾
	Arc Voltage(Volt)	35.4 (5.8) ³⁾
Wire	Type (N) ⁴⁾	Flux Cored Wire (27) Solid Wire (24)
	Diameter(mm)	1.2 - 1.6
Shield Gas	Compositon	CO ₂ (100 %)
Base Metal	Type (N)	Mild Steel (49)
		Stainless Steel (1)
		Al alloy (1)

1) DCRP : Direct Current Rverse Polarity

2),3) : Mean (SD), 4) N : Number

Table 8. Results of UVR Irradiance in CO₂-Metal Arc Welding

Site	Distance	N ¹⁾	Irradiance ($\mu W/cm^2$)		
			Min	Mean	Max
Front	1 m	14	14	440	1559
	2 m	11	10	165	530
	3 m	7	1	71	190
Back	1 m	4	29	687	1409
	2 m	2	93	225	358
	3 m	3	69	329	822
Right	1 m	27	87	954	2380
	2 m	19	24	495	1940
	3 m	10	4	124	372
Left	1 m	20	19	637	1380
	2 m	17	1	315	1295
	3 m	7	14	171	416

1) N : number of measurement site

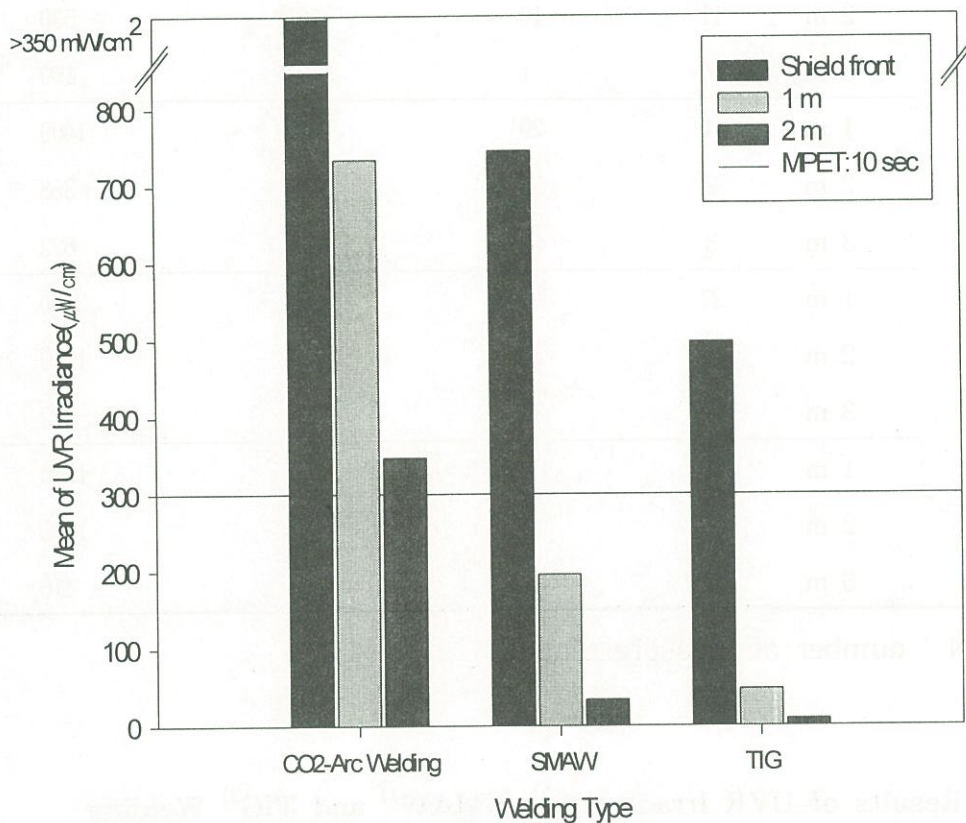
Table 9. Results of UVR Irradiance in SMAW¹⁾ and TIG²⁾ Welding

Welding Type	Site	N ³⁾	Irradiance($\mu W/cm^2$)		
			Min	Mean	Max
SMAW	Shield Front	6	133	746	2400
	1 m	7	16	196	416
	2 m	4	0.7	34	84
TIG	Shield Front	5	298	498	780
	1 m	8	23	48	73
	2 m	1	9	9	9

1) SMAW : Shielded Metal Arc Welding

2) TIG : Tungstene Inert Gas

3) N : number of sites



- * UVR irradiance of shield front in CO₂-Metal Arc Welding : over range ($>350 \text{ mW}/\text{cm}^2$)
- * MPET : Maximum Permissible Exposure Time

Fig. 6. Comparison of UVR Irradiance by Welding Type.

2. 측정위치와 자외선의 세기

CO₂금속아크용접에 대해 1 m 지점에서 측정한 결과 Figure 7에서 보는 바와 같이 작업자의 오른쪽 방향에서 측정했을 때 가장 강한 자외선 세기를 나타내었고, 전방에서 측정한 값이 가장 낮게 나타났다.

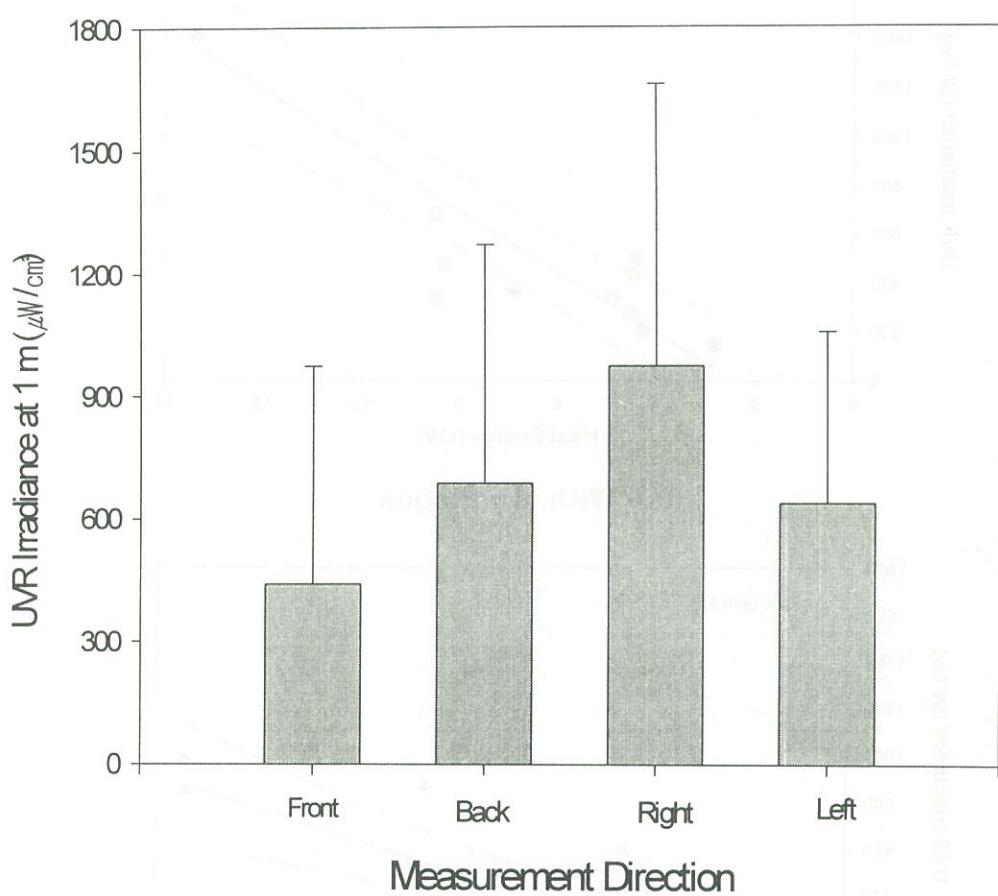
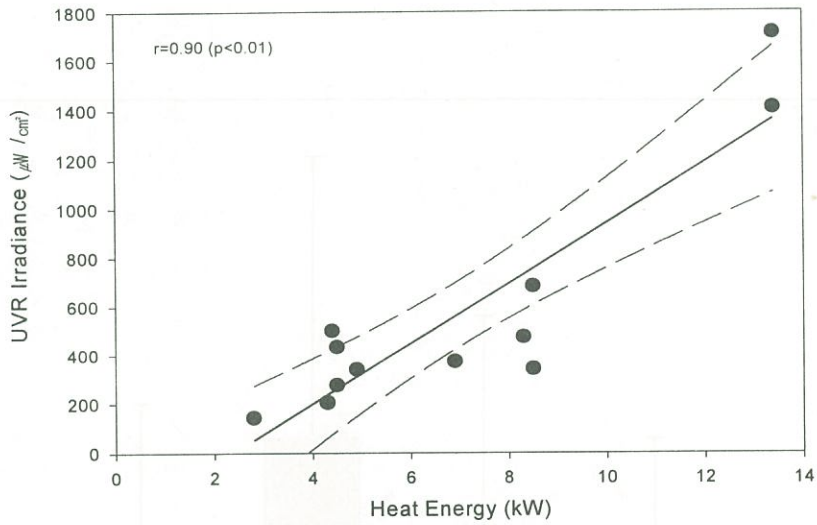
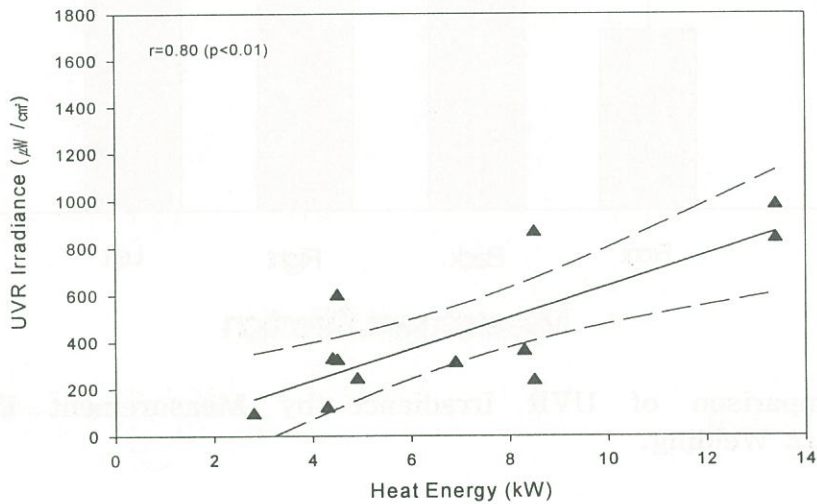


Fig. 7. Comparison of UVR Irradiance by Measurement Direction in CO₂-Metal Arc Welding.

실험결과 Figure 6에서 보듯이 열에너지와 자외선의 세기는 국소배기 상태에서 상관 계수(r)는 0.90 이고, 국소배기를 하지 않았을 경우 0.80을 나타내어 국소배기에 상관없이 강한 양의 상관성을 보여주었다(Figure 8).



(a) With ventilation



(b) Without ventilation

Fig. 8. Relationship between Heat Energy and UVR Irradiance by Ventilation.

4. 용가재 종류와 자외선의 세기

용가재 종류에 따른 자외선 세기는 Heat Resistant Wire > Self Shielded Wire > Stainless Steel Wire > DS9100 Wire의 순서로 나타났으며, 폼 발생율이 가장 낮았던 Heat Resistant Wire가 자외선 세기는 가장 높았다(Table 10, Figure 9.)

Table 10. UVR Irradiance and Fume Generation Rate by Wire Type

Wire Type	Heat Energy(kW)		UVR irradiance(μ W/cm ²)		FGR(g/min)
			Ventilation	No Ventilation	
DS9100 (General FCW ¹⁾)	L ²⁾	4.4	502	325	0.53
	M ³⁾	8.5	342	233	0.99
	H ⁴⁾	13.4	1408	836	1.31
CS15 (Self Shielded FCW)	L	4.5	277	596	0.91
	M	4.9	341	239	0.95
	H	8.3	475	359	1.73
SB 308L (Stainless Steel FCW)	L	2.8	144	91	0.31
	M	4.3	205	118	0.54
	H	6.9	373	308	0.85
DS8000 B2 (Heat Resistant FCW)	L	4.5	434	320	0.41
	M	8.5	685	863	0.60
	H	13.4	1712	978	0.85

1) FCW : Flux Cored Wire
 2) L : Low, 3) M : Middle, 4) H : High

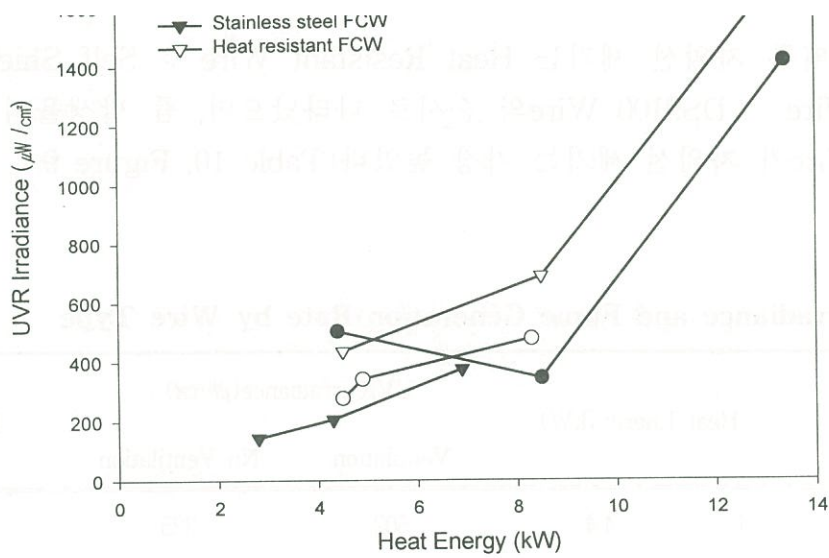


Fig. 9. UVR Irradiance by Wire Type.

품 포집 챔버에서 품 포집용 송풍기를 가동시켜서 국소배기환경을 조성했을 때와 국소배기환경을 만들지 않았을 때의 자외선 세기를 측정 한 결과, Figure 10에서 보듯이 모든 와이어 종류에서 국소배기환경을 조성했을 때, 자외선의 세기가 강해지는 것을 확인 할 수 있었다.

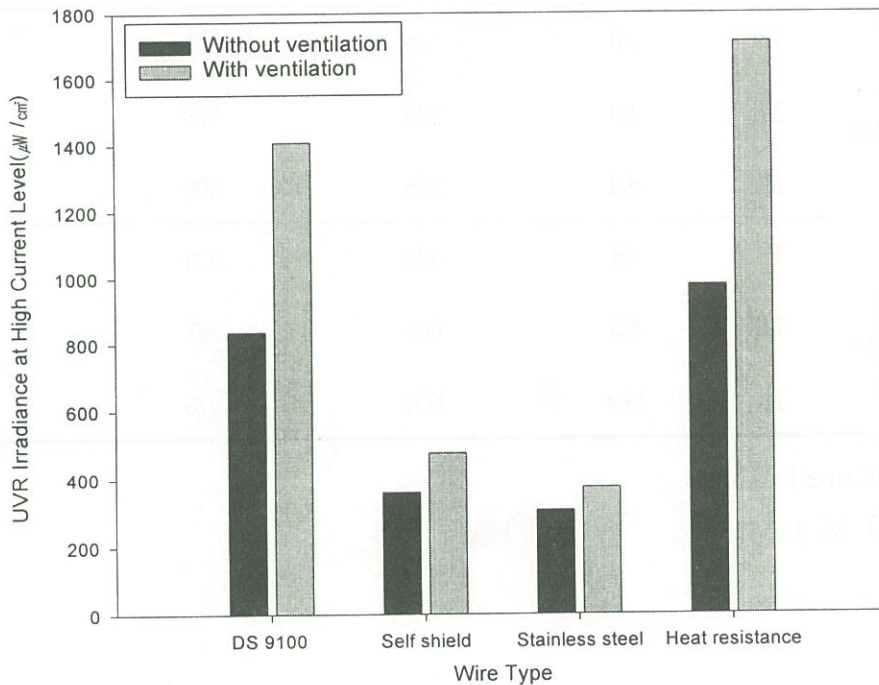


Fig. 10. Effect of Ventilation on UVR Irradiance by Wire Type.

5. 보호가스과 자외선 세기

CO₂금속아크용접에 이용되는 보호가스 중 CO₂ 가스의 함유율이 5 %, 10 %, 13 %로 증가할수록 평균 자외선 세기는 1432 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 1062 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$, 723 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 로 감소했고, 반대로 폼 발생율은 0.21 g/min, 0.27 g/min, 0.36 g/min로 증가하였다(Table 11, Figure 11.).

Table 11. UVR Irradiance and Fume Generation Rate by Shielding Gas Composition

Shield Gas Compositon (Ar:CO ₂)	Heat Energy(kW)	UVR Irradiance($\mu\text{W}/\text{cm}^2$)	FGR(g/min)
95 : 5	8.7	1317	0.18
	9.2	1497	0.19
	9.2	1390	0.23
	9.3	1523	0.22
	9.1*	1432*	0.21*
90 : 10	8.9	1283	0.25
	9.0	753	0.30
	9.1	1150	0.25
	9.0*	1062*	0.27*
87 : 13	8.8	540	0.41
	8.8	1013	0.25
	8.8	615	0.42
	8.8*	723*	0.36*

* : arithmetic mean

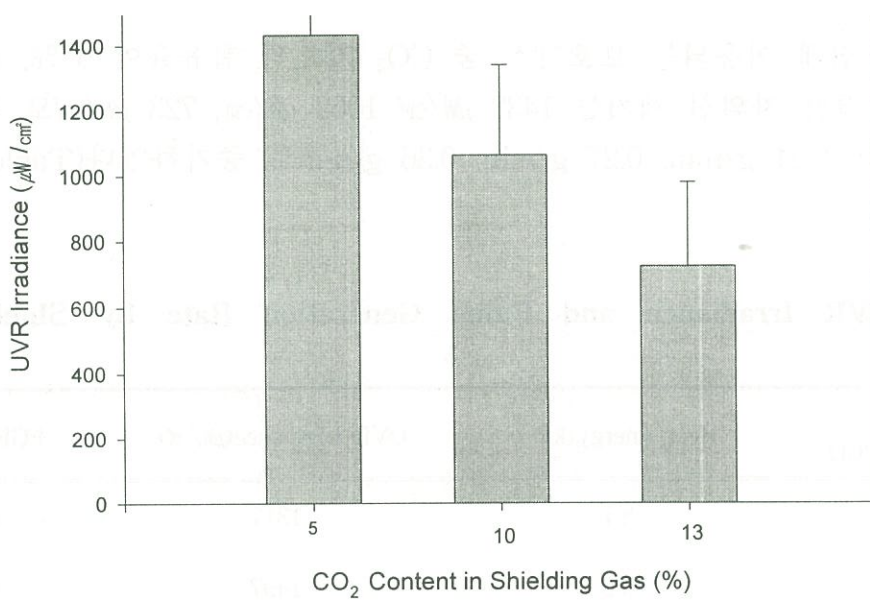


Fig. 11. UVR Irradiance by CO₂ Content of Shielding Gas.

VI. 고 찰

1. 현장조사 결과의 특성

현장 조사는 CO₂아크용접작업 51개, 피복금속아크용접작업 7개, TIG 용접작업 8개 장소에 대해 실시되었다. 보안면 앞과 작업자를 중심으로 1 m, 2 m, 3 m 지점에서 측정을 원칙으로 하였으나, 측정장소의 제약과 작업의 특성상 모든 측정 장소에서 일관되게 측정되지는 못하였다. 현장 측정의 주요 대상인 조선소는 CO₂아크용접이 주종을 이루었으며, 피복금속아크용접은 가용접과 모서리진 부분, 마무리 용접 등으로 사용되고 있었다. TIG 용접은 선체 작업 보다는 특수강 및 합금강의 용접에만 부분적으로 이용되고 있었다. 따라서, 주된 측정은 CO₂금속아크용접작업에 대해 이루어졌다. 용접작업중 발생하는 자외선의 세기에 가장 큰 영향을 미친다고 판단되는 아크전류와 전압의 세기를 모두 고려하기 위해 측정시 아크 전류와 전압의 세기를 파악하고, 두 변수의 영향을 함께 반영하는 열에너지(Heat energy, kW)를 (식 4)에 의해 계산하였다.

$$\text{Heat Energy(kW)} = \{\text{arc current(Ampare)} \times \text{arc voltage(Volt)}\} \div 1,000 \text{ ----- (식 4)}$$

CO₂금속아크용접의 경우 보안면 앞에서는 자외선 세기가 매우 강하여 측정기기의 검지상한값인 350 mW/cm²를 초과하여 검지되지 않았다. 측정방법에 따른 평균 자외선의 세기는 CO₂금속아크용접 > 피복금속아크용접 > TIG 용접 순이었다. 현재 자외선에 대한 우리나라 노동부 노출기준은 없으며, ACGIH-TLV를 참조하도록 하고 있다 (ACGIH, 1998). 측정결과를 ACGIH-TLV와 비교하면, CO₂금속아크용접작업은 보안면 앞, 1 m, 2 m 지점 모두 최대허용노출시간이 10 초일 때의 자외선 세기인 300 μW/cm²를 초과하였다. 피복금속아크용접은 CO₂금속아크용접보다 자외선의 세기는 약하고, 아크 광원이 지속되는 시간이 매우 짧지만, 아크를 발생시키는 빈도는 높았다. Eriksen의 연구에 의하면, 아크가 발생된지 약 50 msec 내에서의 자외선 세기는 아크가 안정화 된 후 세기의 10배가 넘는다고 하였다(Eriksen, 1985). 간혹 피복금속아크용접법으로 작업하는 근로자들 중 아크지속시간이 짧기때문에 보안헬멧이나 보안경을 쓰지 않고 작업하는 경우가 많이 있으므로 각별한 주의가 요구되었다.

2. 측정위치와 자외선 세기

측정 거리에 따른 자외선 세기는 네 방향 모두 거리가 멀어짐에 따라 자외선 세기가 낮아짐을 보여주었다. 그러나, 현장에서 자외선 측정도중에 용접작업자에 의한 아크 차폐, 주변 물체에 의한 반사효과 등에 의해 거리가 멀어져도 오히려 자외선 세기는 강해지는 경우도 있었다.

측정 방향에 따른 자외선 세기는 작업자의 오른쪽 방향에서 측정한 값이 가장 높게 나타났고, 작업자의 전방에서 측정한 값이 가장 낮게 나타났다. 따라서, 현장에서 자외선에 대한 근로자의 노출정도를 정확히 평가하기 위해서는 측정거리 뿐만 아니라, 측정방향을 고려해야 한다.

오른쪽 방향에서 높게 측정된 것은 작업자의 대부분이 오른손잡이였기 때문에 작업자의 팔이나 자세에 의해 아크가 차폐될 기회가 다른 방향에 비해 가장 작기 때문이다. 그러나, 작업자의 전방은 작업자의 자세에 의한 아크의 차폐효과 뿐만 아니라 작업대에 의한 차폐효과가 가중되어 자외선 세기가 가장 낮게 측정되었다. 따라서, 자외선의 발생원인 아크의 소멸이 잦고, 작업자의 자세, 아크의 전류 및 전압의 세기 변화 등에 의해 자외선의 세기 자체가 변이가 심한 용접작업의 경우 자외선 노출에 대해 과소 평가하지 않기 위해서는 최대한 아크의 차단이 적은 작업자의 오른쪽 방향에서 측정하는 것이 바람직하다.

와이어 종류에 따른 자외선 세기는 Heat Resistant Wire > Self Shielded Wire > Stainless Steel Wire > DS9100 Wire의 순서로 나타났으며, 폼 발생율은 Self Shielded Wire > Stainless Steel Wire > DS9100 Wire > Heat Resistant Wire 순서로 나타났다. 폼 발생율이 가장 낮았던 Heat Resistant Wire가 자외선 세기는 가장 높은 것을 보아 자외선 세기와 폼 발생율과는 역의 관계에 있음을 확인 할 수 있었다. 또한, 네 가지 와이어 모두 폼 발생 챔버의 송풍기를 가동시켜 국소배기환경을 조성하였을 때가 국소배기환경을 조성하지 않았을 때보다 자외선 세기가 강해지는 것을 통해 자외선 세기와 폼 발생율간의 역관계를 재확인 할 수 있었다. 이것은 국소배기를 통해 용접시 발생하는 폼의 제거는 효과적이지만, 폼 및 가스에 의한 자외선의 산란과 차단 효과가 낮아져서 자외선의 세기는 오히려 강해지는 것이다.

따라서, 용접작업중 발생하는 폼의 제거를 위해 CO₂-금속아크용접의 경우 토치 끝에 폼 포집장치를 설치하거나, 국소배기장치를 활용할 경우 자외선의 세기는 보다 강해진다는 사실을 명심하고 적절한 차광도를 지닌 보안경과 보안면을 착용하도록 해야 한다.

4. 보안경의 적절한 차광도

우리나라 노동부 고시에서는 차광안경의 필터렌즈에 대한 차광번호를 313 nm, 365 nm에 대한 자외선 투과율에 따라 1.2 - 16까지 분류하고 있다(노동부, 1998). 미국산업안전보건청(Occupational Safety and Health Administration, OSHA)의 눈 및 안면 보호에 대한 규정에 따르면, 피복금속아크용접의 경우 아크전류 250 - 550 Ampere 에서 차광번호는 11 이상, 가스텅스텐아크용접은 아크전류 50 - 150 Ampere에서 8 이상, CO₂금속아크용접에서는 14 이상의 차광번호를 가지는 차광안경을 착용토록 하고 있다(OSHA, 1994). 본 연구결과 용접작업 현장에서 대부분의 용접근로자들은 보안면을 착용하고 있었으나, 차광안경은 잘 착용하고 있지 않았다. 주로 착용한 보안경은 차광안경이 아닌 외래물로부터 눈을 보호하는 안전안경을 착용하거나, 차광도가 낮은 차광안경을 착용하고 있었다. 미국 산업위생학회(American Industrial Hygiene Association, AIHA)에서는 용접작업장의 적절한 차광번호인 S#(Shade number)를 (식 5)를 이용해 설정하도록 권고하고 있다(AIHA, 1984).

$$S\# = (7/3) \times OD + 1 \quad \text{-----} \quad (\text{식 } 5)$$

$$OD = \log_{10}(H/EL)$$

여기서, S# : 차광번호(Shade Number)

OD : 광밀도(Optical Density)

H : 8 시간 노출량(평균 $E_{\text{eff}}(\text{mW}/\text{cm}^2) \times 28,800\text{sec} = \text{mJ}/\text{cm}^2$)

EL : 노출허용기준(Exposure Limit, $3.0 \text{ mJ}/\text{cm}^2$)

본 측정결과를 (식 5)에 의해 차광번호를 계산해 보면, Table 12와 같다.

따라서, CO₂금속아크용접의 경우 보안면 앞에서는 최소 16 이상의 차광번호를 가진 보안경을 착용해야 하고, 3 m 위치에서도 10 이상의 차광번호를 가진 보안경을 착용해야 한다.

Table 12. Shade Number Calculated from UVR Irradiance in Field Monitoring

Welding Type	Shade Number by Distance			
	Shield Front	1 m	2 m	3 m
CO ₂ -Metal Arc Welding (Site : Right)	≥ 16	≥ 11	≥ 10	≥ 10
Shielded Metal Arc Welding	≥ 11	≥ 9	≥ 8	-
Tungstene Inert Gas Welding	≥ 10	≥ 8	≥ 6	-

5. 보호가스과 자외선 세기

보호가스 실험 결과 CO₂ 가스의 함유율이 5 %에서 13 %로 증가했을 때, 자외선의 세기는 49.5 %의 감소율을 나타냈고 스파 발생율은 76.8 % 증가율을 나타냈다. 이론적으로 살펴보면 100 % Ar 가스와 같은 불활성 가스에 비해 CO₂ 함량비가 많을수록 CO₂ 가스가 아크열에 의해 열분해 되어 강한 산화성을 띠어 용융금속 주위를 산성 분위기로 만들기 때문에 스파의 발생을 증가 시키는 것으로 파악할 수 있다. 따라서, CO₂ 가스 대신 불활성 가스를 사용하면 스파의 발생율이 감소되고 반대로 자외선의 세기는 강해지는 것이다. 따라서, 보호가스중 Ar 가스의 함량이 높을수록 스파 발생율을 낮추는데는 효과적이나, 자외선의 세기는 보다 강해짐을 명심하고 자외선에 대한 경각심을 갖어야 한다.

본 연구는 아크용접 작업중 발생하는 자외선에 대한 근로자의 노출정도를 정확히 평가하는 방법을 모색하고자 실시하였다. 연구는 크게 용접변수와 자외선 세기와의 관계를 평가하기 위해 실험실 연구와 용접작업이 많은 조선소와 중장비 제조 사업장을 대상으로 CO₂금속아크용접작업, 피복금속아크용접작업, TIG 용접작업에 대한 현장 근로자들의 자외선 노출정도를 측정하였다.

용접방법에 따른 자외선의 세기는, 보안면 앞과 작업자를 중심으로 아크로부터 1 m, 2 m 위치에서 CO₂금속아크용접 > 피복금속아크용접 > TIG 용접 순으로 나타났다. 세 가지 용접작업 모두 보안면 앞에서는 최대허용노출시간이 평균 7초 미만이며, 자외선 세기의 최대 측정값을 고려할 때 4초 미만으로 나타나 보호장비 없이는 짧은 시간이라도 노출되어서는 안되는 높은 세기를 나타냈다.

CO₂금속아크용접작업을 중심으로 측정방향과 거리에 따라 자외선 세기를 측정한 결과 아크로부터의 거리가 멀어짐에 따라 자외선 세기는 낮아졌으며, 전,후,좌,우의 네 방향중 오른쪽 방향에서 측정했을 때 가장 강하게 나타났다. 따라서, 용접작업장에서 근로자들의 자외선 노출정도를 평가하고자 할 때, 반드시 측정방향과 측정거리를 고려해야 하며, 특히 아크의 차폐 가능성이 가장 적은 작업자의 오른쪽 방향에서 측정함으로써 과소평가하지 않아야 한다.

용접작업중 자외선의 세기에 가장 큰 영향을 미치는 주요 변수는 아크전류와 전압세기이며, 실험실에서 다른 변수를 제어한 상태에서 전압-전류의 영향을 동시에 반영해주는 단위시간당 에너지인 열에너지(kW)와 자외선 세기는 강한 양의 상관성을 나타내었다($r=0.90$, $p<0.01$). 그러나, 용가재 종류와 보호가스 중 CO₂ 가스 함량에 대한 실험을 통해 폼 발생율과 자외선은 역비례 관계를 나타낸다는 것을 확인 하였다.

결론적으로, 아크용접 작업중 발생하는 자외선의 세기는 매우 강하여, 용접작업자 뿐만 아닌 주변 근로자에게도 건강장해를 줄 수 있다. 자외선의 올바른 평가를 위해서는 측정 거리 뿐만 아니라 방향도 고려해야 하며, 아크의 차단 효과가 가장 적은 오른쪽 방향을 포함시킴으로써 과소평가되지 않도록 해야 한다. 아크용접 작업 근로자의 자외선에 대한 보호를 위해서는 적절한 차광도를 가진 차광안경의 착용이 필수적이다. 또한, 자외선의 세기는 아크 전류 및 전압과는 강한 양의 상관성을 나타내므로 용접이 가능한 범위에서 전류, 전압의 세기를 낮춤으로써 자외선의 세기를 약화시킬 수 있다. 그러나, 폼 제거를 위해 국소배기를 사용하거나, CO₂금속아크용접의 보호가스를 불활성 가스로 사용 할 경우 폼 제거에는 효과적이거나, 자외선의 세기는 오히려 높아짐을 각별히 주의해야 하겠다.

VIII. 권고안

1. 아크 발생원으로부터의 차단

전기 아크를 이용한 용접작업의 경우 아크로 인한 자외선의 발생 자체를 막을 수는 없다. 따라서, 용접작업중 발생하는 자외선에 대한 관리대책은 대부분 보안면, 보안경, 보호장갑, 보호의, 차단막 등을 이용하여 자외선으로부터 작업자를 보호하거나, 자외선을 차단하는 방법이 일반적이다. 그러나, 자외선으로부터 근로자를 보호하기 위한 가장 좋은 방법은 아크 발생원으로부터 자외선을 차단하는 것이다. 따라서, 현재 개발되지는 않았으나 CO₂금속아크용접의 경우 토치 부분에 아크를 덮을 수 있는 크기의 자외선 차단막을 우산 개폐식 원리를 이용하여 장착하는 아이디어를 제시한다(Figure 12).

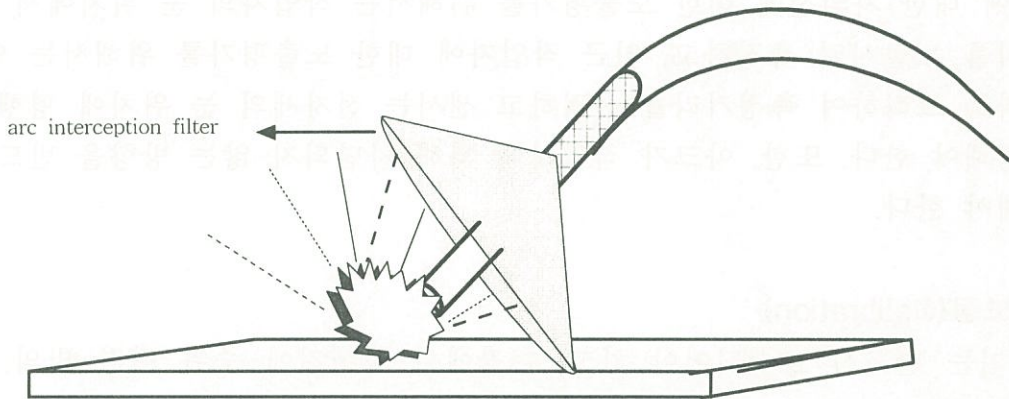


Fig. 12. Scheme of UVR Interception with Filter in Arc

2. 아크용접 작업중 자외선 측정 및 평가방법

(1) 발생원의 특성 파악(Source Characterization)

자외선을 측정하기 이전에 가장 먼저 해야 할 것은 자외선 발생원의 특성을 파악하

경 및 종류, 모재의 종류, 보호가스의 종류 및 유량 등을 적절한 Check list를 작성하여 조사한다(부록 참조).

② 아크발생원과 작업자간의 상호작용(source-operator interaction) : 용접자의 작업자세, 아크 지속시간(간헐적인지, 연속적인지) 등을 조사한다.

③ 측정 대상이 되는 작업공간의 특성과악 : 알루미늄과 같이 자외선에 대해 반사효과가 높은 반사물체들이 주변에 존재하는지를 조사한다.

(2) 측정기기의 선정(Selection of UVR Radiometer)

측정기기는 반드시 ACGIH-TLV 선정기준인 action spectrum과 동일한 파장범위의 검량선(calibration curve)을 가진 UVR radiometer를 선정해야 하고, 측정 대상의 자외선 파장 범위와 측정기기의 반응가능한 파장 범위가 동일 해야 한다.

(3) 측정위치의 선정(Determination of Measurement Site)

용접작업중 발생하는 자외선의 세기는 측정거리와 측정방향의 영향이 크므로, 반드시 측정거리와 방향을 전략적으로 결정하여 모든 대상을 일괄되게 측정해야 한다. 용접작업자에 대한 자외선에 대한 노출평가를 위해서는 작업자의 눈 위치에서 눈과 평행하게 센서를 노출시켜 측정하고, 인근 작업자에 대한 노출평가를 위해서는 인근작업자와의 거리를 고려하여 측정거리를 선정하고 센서는 선자세의 눈 위치에 평행하게 노출시켜 측정해야 한다. 또한, 아크가 작업자에 의해 차단되지 않는 방향을 반드시 포함시켜 측정해야 한다.

(4) 기기보정(Calibration)

측정기기는 반드시 보정되어야 하고, 현장에서 측정전에 주위 배경 빛의 세기를 '0' 점 조정(zeroing)을 통해 보정한 후 측정해야 한다.,

(5) 노출량 측정(Measurement of Radiant Exposure)

용접작업의 자외선 발생원인 아크는 매우 불안정하기 때문에 순간순간의 자외선 세기(irradiance, $\mu\text{W}/\text{cm}^2$)를 측정하면 그 변이가 매우 크다. 따라서, 반드시 일정한 시간동안의 자외선 노출량(radiant exposure, mJ/cm^2)을 측정한 후 측정시간으로 나누어 평균 자외선 세기를 산출하는 방식을 취하도록 한다(식 1).

$$\text{평균 자외선 세기}(\mu\text{W}/\text{cm}^2) = \frac{\text{Radiant Exposure}(\mu\text{J}/\text{cm}^2)}{\text{Measurement Time}(\text{sec})} \text{-----}(\text{식 1})$$

자외선 세기는 아크발생후 50 msec 이내에서 가장 강하므로, 아크가 안정화 된 후 측정하면 과소평가할 우려가 있으므로 반드시 아크발생 시점부터 측정해야한다.

(6) 평가(Evaluation)

① 최대허용노출시간을 이용한 평가

: 측정한 평균 자외선 세기(Effective irradiance, E_{eff})는 (식 2)에 의해 최대허용노출시간을 산출하고 측정시간과 계산된 최대허용노출시간을 비교 평가한다.

$$MPET(sec) = \frac{3,000(\mu J/cm^2)}{Arithmetic\ Mean\ of\ E_{eff}(mW/cm^2)} \quad \text{-----} \quad \text{(식 2)}$$

예를들어, 10 초 동안 측정한 값의 최대허용노출시간이 5 초라면, 허용기준을 2배 초과하는 세기라고 판단 할 수 있다.

② 보안경의 적절한 차광번호를 이용한 평가

: 측정한 평균 자외선 세기를 (식 3)을 이용하여 적절한 차광번호를 구하고, 실제 착용하고 있는 보안경의 차광번호와 비교 평가한다.

$$S\# = (7/3) \times OD + 1 \quad \text{-----} \quad \text{(식 3)}$$

$$OD = \log_{10}(H/EL)$$

여기서, S# : 차광번호(Shade Number)

OD : 광밀도(Optical Density)

H : 8 시간 노출량(평균 $E_{eff}(mW/cm^2) \times 28,800sec = mJ/cm^2$)

EL : 노출허용기준(Exposure Limit, $3.0 mJ/cm^2$)

- 강만식, 김종봉, 민봉희, 정규희, 정해원 : 방사선생물학. 교학연구사, pp. 15-16 (1997)
- 노동부 : 화학물질 및 물리적인자의 노출기준. 고시 제97-65호, p. 3 (1998)
- 노동부 : 보호구 성능 검정 규격(보안경). 고시 제97-45호, (1998)
- 엄기원 : 최신 용접공학. 동명사, p. 1 (1996)
- 이채필 : 최근 직업병 발생동향과 산업보건 정책방향. 용접작업관리대책-제 30 회 산업안전보건대회 세미나-, 한국산업안전공단, pp. 5-20 (1997)
- 채현병, 김정한, 김희남 : Arc 용접시 Fume 발생량 평가에 관한 연구. *한국산업 안전학회지*, 13(2):65-75 (1998)
- American Conference of Governmental Industrial Hygienists : Documentation of the Threshold Limit Values and Biological Exposure Indices. 5th, pp. 671-673 (1986)
- American Industrial Hygiene Association : Welding Health and Safety Resource Manual. pp. 5-7 (1984)
- Bartley, D.L., W.N. McKinnery and K. Wiegand : Ultraviolet Emissions from Arc-Welding of Aluminum-Magnesium Alloys. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 42:23-31 (1981)
- Burgess, W.A. : Recognition of Health Hazards in Industry-A Review of Materials and Processes. John Wiley & Sons, Inc., 2nd, pp. 169-179 (1995)
- Eriksen, P. : Time Resolved Optical Spectra from MIG Welding Arc Ignitions. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 46:101-104 (1985)
- Foukal, P. : Solar Astrophysics. New York, John Wiley & Sons, pp. 66-75 (1990)
- International Agency for Research on Cancer : Appendix: Ultraviolet Radiation. In *IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans*. World Health Organization, Vol. 40, pp. 379-414 (1986)
- International Radiation Protection Association : Guidelines on Limits of Exposure to Ultraviolet Radiation of Wavelengths Between 180 nm and 400 nm (Incoherent Optical Radiation). *Health Phys.* 49:331-340 (1985)

Occupational Safety and Health Administration : "Eye and Face Protection",
Code of Federal Regulations, Title 29, Section 1910.133. (1994)

Okuno, T : Development of an Instrument to Measure Blue-light Radiation.
Ind. Health 26:55-67 (1988)

Okuno, T : Development of an Instrument to Measure Infrared Radiation.
Ind. Health 26:159-172 (1988)

Pabley, A.S. and A.H. Keeney : Welding Processes and Ocular Hazards and
Protection. *Am. J. Ophthalmol.* 92:77-84 (1981)

Sliney, D.H., C.E. Moss, C.G. Miller and J.B. Stephens : Semitransparent
Curtains for Control of Optical Radiation Hazards. *Applied Optics*, 20(14):2352-2366
(1981)

