

이황화탄소, 2-브로모프로판, 니켈, 카드뮴

대한산업보건협회 산업보건환경연구원 / 임성국, 최아름

서론

1. 물리·화학적 특성

허용기준 대상물질 13종 중 유기화합물인 이황화탄소(Cas No. 75-15-0, MW=76.14, BP=46.3 °C)는 무색 내지 담황색의 맑은 액체이며, 순수한 것은 거의 냄새가 없으나 공업용은 매우 불쾌한 황화수소와 비슷한 냄새가 나며, 2-브로모프로판(Cas No. 75-26-3, MW=122.99, BP=59.5 °C)은 무색의 액체로, 폭발 및 화재 위험성이 있는 물질로 알려져 있다.¹⁾

금속류 중 니켈(Cas No. 7440-02-0, MW=58.69, BP=2,837 °C)은 매우 흔한 미량금속으로 흙, 물 및 공기 어디에도 있다. 지표에서의 평균 함량은 0.008%이다. 농촌의 흙은 3~1,000 mg Ni/kg 정도의 니켈을 함유한다. 자연수 속에는 2~10 µg/L (민물)에서 0.2~0.7 µg/L(해수) 정도 함유되어 있다. 외딴 곳의 기중 니켈 농도는 0.1 미만에서 3 ng/m³ 정도이다. 카드뮴 및 그 화합물(Cas No. 7440-43-9, MW=112.4, BP=765 °C)은 은백색의 유연한 금속이고 냄새가 없는 것이 특징이다.¹⁾

2. 노출 특성

이황화탄소의 경우 주로 윤활유 및 그리스 제조, 산업용 비 경화고무제품, 인쇄, 화학섬유 방직, 화학제품 제조, 유기화합물 제조, 화장품 제조, 합성 고무 제조, 석유화학계 기초 화합물 제조에 쓰이고 있고, 노출기준은 우리나라 고용노동부 TLV-TWA 10 ppm(30 mg/m³), ACGIH TLV-TWA 1 ppm(3.13 mg/m³)으로

규정되어 있다.²⁾ 2-브로모프로판은 주로 전자부품을 세척하는데 사용되는 유기용제이다. 냉매나 세정제, 용제로 많이 사용하고 있는 프레온 화합물들이 대기 오존층을 파괴하는 것으로 알려지면서 미국, 일본, 독일 등 선진국을 중심으로 1995년부터 chlorofluorocarbon(CFC), 1,1,1-trichloroethane (TCE)의 생산을 중단하게 되었다. 이러한 물질들을 대체하는 세정제의 일환으로 2-bromopropane(2-BP)과 1-bromopropane(1-BP) 등이 사용되어 왔다. 그러나 2-BP를 세정제로 사용하였으나, 유해성 등의 이유로 1-BP를 대부분 사용하고 있는 실정이다.³⁾ 노출기준은 우리나라 고용노동부 TLV-TWA 1 ppm(5 mg/m³)으로 규정되어 있고, ACGIH에서는 노출기준이 설정되어 있지 않다.

니켈 광석은 황화니켈(대부분 pentlandite)과 laterites가 합쳐진 형태이다. 니켈은 채광된 광석에서 열화 또는 수처리 야금 정련과정을 거쳐 추출된다. 니켈의 대부분은 높은 부식 및 온도 내성이 있는 스테인리스강과 다른 니켈 합금의 제조에 사용된다. 니켈합금과 니켈도금은 자동차, 가공기계, 무기, 기구, 전기기구, 집안용품, 동전 등을 만드는데 사용된다. 니켈화합물은 촉매제, 색소 및 전지에도 사용된다.⁴⁾ 노출기준은 우리나라 고용노동부 0.5 mg/m³, ACGIH 0.2 mg/m³으로 규정되어 있다.

카드뮴은 카드뮴합금작업, 카드뮴코팅금속의 산소 아세틸렌 절단과정 및 카드뮴이 함유된 금속의 제련, 용해 및 정련과정, 용접봉 생산, 세라믹칼라 생산의 믹싱 및 용해과정, 사시 제작의 배합 및 래핑과정 등에서 발생할 수 있다.²⁾ 카드뮴 취급 각종 공정에서 근로자들은 금속 또는 금속화합물의 분진 및 흡 등에 노출되어 호흡기로 흡입되며, 가능성은 매우 적으나 오염된 손 또는 재해로 인한 일부는 경구로도 노출된다. 노출기준은 우리나라 고용노동부는 0.03 mg/m³, ACGIH 0.01 mg/m³으로 규정되어 있다.

3. 흡입 경로 및 독성

이황화탄소의 표적 장기는 신경계로 발암성은 없는 물질이다. 그러나 흡입되었을 시 단기간 노출이라면 자극, 흉통, 호흡곤란, 두통, 졸음, 현기증, 지남력 상실, 정서장애, 얼얼한 느낌, 조정(기능) 손실, 동공확장, 신경 이상, 경련, 혼수를 경험할 수 있고, 장기간 노출 시에는 혈압 변화, 흉통, 불규칙 심장박동, 두통, 졸음, 수면 장애, 환각, 감정변화, 떨림, 조정(기능) 손실, 청력 상실, 시각 장애, 눈 손상, 심장 이상, 신장 이상, 간 이상, 신경 이상, 마비, 생식계 영향, 뇌에 대한 영향을 보일 수 있다.

피부 접촉 시에도 알레르기 반응, 피부장애, 두통, 졸음, 현기증, 정서 장애등을 일으킨다. 그 밖에 생식계에도 해로운 영향을 주는 물질이다. 우리나라 고용노동부와 IARC에서는 발암성이 구분되어 있지 않으며, ACGIH에서는 A4로 구분되어 있으며, 연간 사용량은 약 6천 톤이다. 2-브로모프로판의 경우 흡입시 자극, 명정증상, 간 이상 등이 보고되고 있으며, 피부 접촉, 섭취 시에도 자극, 명정증상이 보고되고 있다. 우리나라 고용노동부, IARC, ACGIH 모두 발암성이 구분되어 있지 않다.²⁾

니켈화합물에 노출되었을 때 나타나는 위해성은 접촉성 피부염, 만성 노출로 인한 폐섬유증, 심혈관 및

신장 질환을 일으킬 수 있으며, 가장 심각한 것은 발암성이다.⁵⁾

발암성의 구분은 우리나라 고용노동부 1A, IARC Group 2B, ACGIH A1으로 구분되어있다. 카드뮴은 주로 호흡기와 소화기를 통해 흡입되어 급만성 폐질환을 일으키거나 신장에 축적되어 근위세뇨관 손상 등 신장장해를 유발할 수 있다. 배설반감기가 길어 생체에 한 번 흡입되면 체내에 장기간 축적되며 신장 등에 심각한 중독증상을 유발한다. 체내에 축적된 카드뮴은 각종 금속 효소의 활성을 저하시키고 생체 필수금속과 비타민의 대사에 관여하며, 뼈, 폐, 간장과 신장에 급만성 중독 증상을 일으킨다.⁶⁾⁷⁾⁸⁾ 발암 가능성으로 인해 우리나라 고용노동부 1A, IARC에서는 group 1로서 human carcinogen 으로 지정하고 있으며, ACGIH A2(suspected human carcinogen)로 구분되어 있다. 카드뮴의 사용량은 연간 약 1백 톤, 생산량은 연간 약 1,600톤이다. 취급 사업장 수는 2003년 기준으로 247개이며, 노출 가능한 근로자수는 약 100여명이다.

4. 직업병 사례

직업병 발생사례를 살펴보면, 1981년 7월에 모 인조견 제조공장에서 최초의 이황화탄소 중독환자가 보고된 이래로 무려 840명(사망 38명 포함, 1998년까지)의 중독환자가 발생되어 단일 화학물질에 한 사업장에서 발생된 중독으로는 엄청난 수의 근로자들에서 환자가 발생된 극히 드문 기록을 가지고 있는 예이다. 예후는 회복이 불안전할 수도 있다. 이들의 직업병 판정소견상 질병명은 고혈압, 감각신경성 난청, 다발성 뇌경색, 망막 미세혈관류, 다발성 말초신경염, 망막변화, 신조직 이상, 정신 장애, 신경염 등의 순으로 많았다.⁹⁾ 1995년 전자부품회사 유기용제 세척공정에서 2-브로모프로판의 집단 중독 사건이 발생했으며, 이로 인해 생식 독성과 폐암으로 인한 사망이 보고되었다.¹⁰⁾

니켈과 관련된 국내 직업병 발생사례를 살펴보면, 2000년에 호산구성 폐렴이 보고된 바 있다.²⁾

본 연구에서는 허용기준 대상물질 13종 중 이황화탄소, 2-브로모프로판, 니켈, 카드뮴의 노출빈도와 높은 농도에 노출되는 업종·공정을 파악하고 국내·외 관련문헌을 고찰하여 노출현황을 파악함으로써 근로자의 작업환경개선을 위한 근거자료로 활용하고자 한다.

연구 방법

1. 조사 대상 및 항목

본 연구의 자료출처는 2004~2011년까지 대한산업보건협회 작업환경측정 자료이며, 측정 대상의 업종, 공정에 대해 조사를 실시하였다.

2. 업종 및 공정 분류

업종의 분류는 한국표준산업분류를 기준으로 분류하였다. 구분 수준은 중분류로 하였으며, 61개의 업종으로 구분하여 평가를 실시하였다. 공정의 분류는 안전보건공단에서 제공하는 표준공정분류표를 기본으로 하였으며, 공정은 35개종으로 나누어 평가하였다.

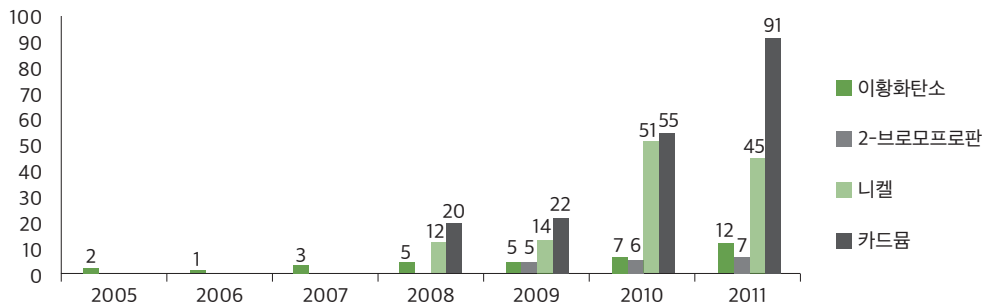
3. 통계적 분석

통계분석은 2001~2011년까지 허용기준 대상물질 13종의 작업환경측정 자료를 Microsoft Excel 2010, IBM SPSS 21.0을 이용하여 빈도분석, 교차분석을 실시하였다.

연구 결과 및 고찰

1. 연도별 발생 빈도 및 평균 노출 농도 변화 추이

이황화탄소와 2-브로모프로판의 경우 특정 업종과 공정에서만 사용이 되고 있어 측정 시료의 수는 많지 않았다. 니켈과 카드뮴은 2008년부터 2011년까지 소폭 증가하는 경향을 보였다(그림 1).



<그림 1> 연도별 물질별 측정시료 수 변화 양상

2. 업종·공정별 노출 현황

이황화탄소는 보건업, 기타 전문·과학 및 기술 서비스업, 기타 개인 서비스업에서 분석실, 2-브로모프로판의 경우 화학물질 및 화학제품 제조업 중 실험실에서 주로 노출되는 것으로 나타났다. 니켈은 금속가공제품 제조업, 전자부품·컴퓨터·영상·음향 및 통신장비 제조업, 전기장비 제조업 등의 업종과 투입, 분쇄, 용접 등의 공정에서 주로 노출이 되었다. 카드뮴 및 그 화합물은 전기장비 제조업, 화학물질 및 화학제품 제조업, 고무제품 및 플라스틱 제품 제조업 등의 업종과 전기전자산업, 혼합, 준비 등의 공정에서 주로 노출이 이루어지고 있다.

<표 1> 물질별 업종·공정별 노출 빈도

순위	이황화탄소		2-브로모프로판		니켈(불용성 무기화합물)		카드뮴 및 그 화합물	
	업종	공정	업종	공정	업종	공정	업종	공정
1	보건업	분석	화학물질 및 화학제품 제조업	실험실	금속가공제품 제조업	투입	전기장비 제조업	전기 전자 산업
2	기타 전문, 과학 및 기술 서비스업				전자부품, 컴퓨터, 영상, 음향 및 통신장비 제조업	분쇄	화학물질 및 화학제품 제조업	혼합
3	기타 개인 서비스업				전기장비 제조업	용접	고무제품 및 플라스틱제품 제조업	준비
4					화학물질 및 화학제품 제조업	성형	기타 기계 및 장비 제조업	검사
5					비금속 광물제품 제조업	준비	보건업	용접

3. 관련 문헌 고찰

이황화탄소와 관련된 연구에서는 분석실을 대상으로 이황화탄소를 측정된 결과 분석이 있는 날과 없는 날의 기하평균농도는 각각 0.219 ppm(노출기준의 0.022배), 0.055 ppm(노출기준의 0.006배)으로 분석업무의 유무에 따라 약 4배의 농도 차이를 보이고 있다.¹¹⁾ 이황화탄소 중독이 발생한 우리나라 모 인조견 제조 사업장의 이황화탄소의 농도를 살펴보면, 1986~1988년까지 2.31~23.1 ppm으로 노출기준의 0.23~2.31배에 해당되는 수준으로 나타났다.¹²⁾

<표 2> 이황화탄소와 관련된 문헌

업종/공정	대상자	농도(ppm)				참고 문헌
		Range	평균 노출지수*	GM(GSD) (Range)	평균 노출지수*	
분석실 (분석 있는 날)	15			0.219(0.129) (0.008~0.416)	0.022	11)
분석실 (분석 없는 날)	15			0.055(0.054) (0.004~0.134)	0.006	11)
인조견 제조(1986)		5.11~19.66	0.51~1.97			12)
인조견 제조(1987)		5.5~23.1	0.55~2.31			12)
인조견 제조(1988)		2.31~15.6	0.23~1.56			12)

AM : Arithmetic mean, SD : Standard deviation, GM : Geometric mean, GSD : Geometric Standard deviation

* : 평균노출지수 = 평균측정농도/노출기준(10 ppm)

1995년 2-브로모프로판 집단 중독사건이 있었던 사업장(전자부품 세척공정)을 대상으로 한 문헌에서 측정농도는 실제 작업했을 때의 농도가 아니라 공정 시뮬레이션의 결과이고, 그 평균농도는 12.4±3.13 ppm으로 노출기준의 약 12배에 해당되는 수준이었다.¹⁰⁾ 화학물질 노출기준 제정 연구(1-브로모프로판)에서는 주로 조립부서에서 사용이 되었으며, 평균노출농도는 0.55±0.33 ppm으로 노출기준의 약 0.6배에 해당되는 수준으로 나타났다.³⁾

<표 3> 2-브로모프로판과 관련된 문헌

업종/공정	대상자	농도(ppm)		측정연도	참고 문헌
		AM±SD (Range)	평균 노출지수*		
전자부품/세척	14	12.4±3.13 (9.2~19.6)	12.4		10)
조립	14	0.55±0.33 (0.1~0.4)	0.6	2005	3)

AM : Arithmetic mean, SD : Standard deviation

* : 평균노출지수 = 평균측정농도/노출기준(1 ppm)

특수강, 니켈강, 스테인레스강의 용접 공정에서의 니켈 평균농도는 0.096~0.372 mg/m³으로 노출기준의 0.19~0.74배에 해당되는 수준이었으며, MIG/스테인레스강 용접 공정에서의 니켈 기하평균 농도는 0.86 mg/m³으로 노출기준의 1.72배인 것으로 나타났다. 도금과 관련된 연구에서 니켈의 평균농도는 0.0093 mg/m³(노출기준의 0.02배)으로 나타났다.

<표 4> 니켈과 관련된 문헌

업종/공정	대상자수(명)	농도(mg/m ³)				참고 문헌
		AM±SD (Range)	평균 노출지수*	GM(GSD) (Range)	평균 노출지수*	
용접(특수강)		0.372 (0.177~0.706)	0.74			13)
용접(니켈강)		0.121 (0.088~0.177)	0.24			13)
용접(스테인레스강)		0.096 (0.038~0.378)	0.19			13)
용접 (MIG/스테인레스강)				0.86(2.6) (0.22~2.02)	1.72	14)
도금 (도금사업장)	14	0.0093±0.013 (0.0018~0.03)	0.02			15)

AM : Arithmetic mean, SD : Standard deviation, GM : Geometric mean, GSD : Geometric Standard deviation

* : 평균노출지수 = 평균측정농도/노출기준(0.5 mg/m³)

강성규 등(1994)의 연구에서 축전지 제조업에서의 카드뮴 평균농도는 0.013 mg/m³으로 노출기준의 0.43배에 해당되는 수준이었으며, 폐축전지 재생업의 경우 평균농도는 각각 0.085 mg/m³(노출기준의 2.83배), 0.051~0.052 mg/m³(노출기준의 1.67~1.73배)으로 축전지 제조업에 비해 높은 농도 수준을 나타내었다.¹⁶⁾¹⁷⁾ 화학물질 및 화학제품 제조업의 경우 유기금속 화합물, 플라스틱 필름 시트, 합성섬유 유연제, 폴리머 안정제, PVC 안정제 등 다양한 업종들이 분포되어 있다. 조성 등(2001)의 연구에서 황산카드뮴액 제조과정에서의 카드뮴 농도는 0.0018~0.0064 mg/m³으로 노출기준의 0.06~0.21배의 수준으로 나타났다. 치과기공소의 연마와 조각 공정에서의 카드뮴의 평균노출농도는 각각 0.02, 0.033 mg/m³으로 노출기준의 0.67, 1.10배의 높은 수준으로 나타났다.¹⁸⁾

<표 5> 카드뮴과 관련된 문헌

업종/공정	대상자수 (명)	농도(mg/m ³)				측정 연도	참고 문헌
		AM±SD (Range)	평균 노출지수*	GM(GSD)	평균 노출지수*		
축전지 제조업	14	0.013±0.016 (0.002~0.054)	0.43	0.00163	0.05	1992	16)
폐축전지 재생업	6	0.085±0.055 (0.02~0.15)	2.83	0.067	0.22	1992	16)
폐축전지 재생업	3	0.051~0.052	1.67~1.73				17)
화학물질제조 (황산카드뮴액 제조)	2	0.0018~0.0064	0.06~0.21				17)
치과기공소 (연마)	7	0.02±0.017	0.67	0.015(2.50)	0.50		18)
치과기공소 (조각)	8	0.033±0.039	1.10	0.016(3.82)	0.53		18)

AM : Arithmetic mean, SD : Standard deviation, GM : Geometric mean, GSD : Geometric Standard deviation

* : 평균노출지수 = 평균측정농도/노출기준(0.03 mg/m³)

결론

본 연구는 허용기준 대상물질 13종 중 이황화탄소, 2-브로모프로판, 니켈, 카드뮴의 업종별 공정별 노출빈도를 파악하고 국내 관련문헌 고찰을 통해 노출현황을 파악함으로써 근로자의 작업환경개선을 위한 근거자료로 활용하고자 하며 주요 결과는 다음과 같다.

1. 이황화탄소는 보건업, 기타 전문·과학 및 기술 서비스업, 기타 개인 서비스업 중 분석실에서 주로 노출이 이루어지고 있다. 분석실을 대상으로 한 연구에서 이황화탄소를 측정할 결과 분석이 있는 날과 없는 날의 기하평균농도는 각각 0.219 ppm(노출기준의 0.022배), 0.055 ppm(노출기준의 0.006배)으로 분석업무의 유무에 따라 약 4배의 농도 차이를 보이고 있다. 이에 분석 업무 수행 시 이황화탄소의 노출에 특히 유의해야 할 것이다.
2. 2-브로모프로판의 경우 화학물질 및 화학제품 제조업 중 실험실에서 노출이 이루어진다. 하지만 2-브로모프로판을 사용하는 사업장은 거의 없으며 대부분의 사업장은 1-브로모프로판을 주로 사용하고 있다.
3. 니켈(불용성 무기화합물)은 2008년부터 2011년까지 소폭 증가하는 경향을 보이고 있으며, 주로 금속가공제품 제조업, 전자부품·컴퓨터·영상·음향 및 통신장비 제조업, 전기장비 제조업 등의 업종과 투입, 분쇄, 용접 등의 공정에서 노출 되었다.
4. 카드뮴 및 그 화합물은 2008년부터 2011년까지 소폭 증가하는 경향을 보이고 있으며, 전기장비 제조업, 화학물질 및 화학제품 제조업, 고무제품 및 플라스틱 제품 제조업 등의 업종과 전기전자산업, 혼합, 준비 등의 공정에서 주로 노출이 이루어지고 있다.

이상의 연구결과로 이황화탄소, 2-브로모프로판, 니켈, 카드뮴의 노출빈도가 높은 업종과 공정을 파악하였다. 이황화탄소와 2-브로모프로판의 경우 과거 직업병 사례가 있었고, 니켈과 카드뮴은 우리나라에서 발암성 물질(고용노동부 1A)로 구분되어 있다. 다른 물질들에 비해 노출 빈도가 낮지만, 직업병 사례와 발암성을 고려하였을 때 이러한 물질을 취급하는 업종과 공정에서는 노출에 대한 관리를 더욱 철저히 해야 할 것으로 생각된다. ☹

참고문헌

1. 정규철. 산업중독편람. 신광출판사. 474-478, 1995
2. 노영만, 김치년 등. 작업환경 허용기준 도입을 위한 유해물질 선정 및 허용기준수준에 관한 연구. 안전보건공단 2008
3. 변상훈. 화학물질 노출기준 제정 연구(1-브로모프로판), 노동부 2005
4. 박정덕. 화학물질 노출기준 개정 연구(니켈), 노동부 2005
5. 박형숙, 박광식. 니켈의 독성과 발암성. 환경독성보건학회 19(2), 119-134, 2004
6. Schroeder HA, Balassa JJ. Abnormal trace metals in man: Cadmium. J Chr Dis 14, 236, 1961
7. Axelsson B, Dahlgran SE, Piscator M. Renal lesions in the rabbit after long-term exposure to cadmium. Arch Environ Health. 17, 24-28, 1968
8. Itokawa Y, Abe T, Tabei R, Tanaka S. Renal and skeletal lesions in experimental cadmium poisoning. Arch Environ Health. 28, 149-154, 1974

9. Lee E, Kim S, Kim H, Yun Y. Carbon disulfide poisoning in Korea with social and historical background. J Occup. Health. 38, 155-161, 1996
10. Park JS, Kim Y, Park DW, Choi KS, Park SH, et al. An outbreak of hematopoietic and reproductive disorders due to solvents containing 2-bromopropane in an electronic factory, South Korea: epidemiological. J. Occup. Health. 39, 138-143, 1997
11. 김치년. 화학물질 노출기준 제·개정(안) 연구 및 물질별 산업보건 편람 작성(II):Carbon disulfide. 안전보건공단. 2008
12. 최재욱, 장성훈. 우리나라에서 발생한 만성 이황화탄소(Carbon disulfide) 중독에 대한 고찰. 대한산업의학회지. 3(1), 11-20, 1991
13. 이광용, 박승현, 이나루, 권은혜, 이용학, 최정근 등 폐암 발생 용접공의 유해물질 노출 평가 및 폐암 원인에 관한 고찰. 한국산업위생학회. 10(1), 93-103, 2000
14. 신용철, 이광용, 이나루, 오세민, 강성규, 문영한, 이기라. 모 조선업체 아크 용접 작업자의 공기중 6가 크롬 및 니켈 노출에 관한 연구. 한국산업위생학회. 8(2), 209-223, 1998
15. 박동욱, 박두용, 신용철, 오세민, 정규철. 일부 영세 도금사업장의 국소배기능력과 공기중 총크롬, 6가 크롬 및 니켈농도와의 관계분석. 한국산업위생학회지. 3(1), 68-77, 1993
16. 강성규, 홍정표, 김기웅, 장재연, 정호근, 정규철. 국내 카드뮴 취급 사업장의 카드뮴 폭로실태 평가. 대한산업의학회지. 6(2), 252-258, 1994
17. 조성, 김용림, 김성록, 조동류, 김용진, 강성규. 카드뮴중독 환자의 임상상-특히 신기능을 중심으로. 대한신장학회지. 20(6), 1004-1013, 2001
18. 민병국, 박정덕, 홍연표, 장임원. 일부 치과기공소의 작업장내 공기와 기공사의 혈중 니켈, 크롬 및 카드뮴함량에 대한 연구. 중앙의대지, 18(3), 387-397, 1993