

제조업체에서 발생하는 호흡성분진중 XRD와 FTIR를 이용한 결정형 유리규산 농도의 비교분석 제 1부 - 주물사업장[†]

가톨릭대학교 산업보건대학원, 의과대학 예방의학교실*, 노동부 작업환경과**

김현욱 · 노영만* · 피영규 · 원정일** · 김용우

— Abstract —

Analysis of Quartz Contents by XRD and FTIR in Respirable Dust from Various Manufacturing Industries Part I-Foundry

Hyunwook Kim, Young Man Roh*, Young Gyu Phee,
Jeoung IL Won**, Yong Woo Kim

*Dept. of Occupational Hygiene, Graduate School of Occupational Health,
Depat. of Preventive Medicine*, College of Medicine, The Catholic University of Korea
Industrial Safety Bureau**, Ministry of Labour*

This study was conducted to estimate crystalline silica contents in airborne respirable dust from various manufacturing industries and to compare analytical performance of two methods of quantifying crystalline silica, X-ray diffraction(XRD) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). For this study, various manufacturing industries with a history of having pneumoconiosis cases and also known to generate dusts containing crystalline silica were investigated. These industries include: foundry, brick, potteries, concrete, and abrasive material, etc. Both personal and area respirable dust samples were collected using 10 mm, Dorr-Oliver nylon cyclone equipped with 37mm, 5 μ m pore size, polyvinylchloride (PVC) filters as collection media. In addition, total dust samples were collected side-by-side to the respirable samples. All samples were weighed before and after sampling and were pretreated according to the NIOSH sampling and analytical methods 0500, 7500, and 7602 for dust collection and quartz analysis. In addition, bulk samples were collected and analyzed by X-ray fluorescence (XRF) for minerals.

[†] 이 논문은 한국학술진흥재단의 대학부설연구소 연구비 지원에 의하여 이루어졌음.

In this article, only the results obtained from foundry are reported. The results from various other industries will be published in future articles. The respirable dust concentrations from personal samples by cyclone were 0.46-1.06 mg/m³ and those from area samples were 0.34-0.73 mg/m³. Dust concentrations of personal samples were significantly higher than those of area samples. The highest dust concentration was obtained from the personal samples of the finishing operation. Total dust concentration ranged 1.24-3.40 mg/m³. The mean quartz contents estimated by FTIR and XRD in the personal respirable dust samples were 5.12 % and 4.41%, respectively, without significant difference between them. For quartz analyses, the two techniques were highly correlated with r^2 ranged 0.803-0.920. But the results by FTIR were mostly higher than those by XRD. In addition, cristobalite was not detected by FTIR. Significant correlations between contents of crystalline silica and such minerals as Al₂O₃, CaO, TiO₂, and K₂O suggest possible interferences from these minerals.

Key Words : Pneumoconiosis, Manufacturing Industry, Quartz, Crystalline Silica, Foundry Operation, FTIR, XRD, XRF

I. 서 론

우리 나라에서 진폐증은 과거에는 전체 직업병의 70% 이상을 차지하였으며, 1996년에는 전체 직업병의 약 24%를 차지해 소음성난청 및 직업성요통과 함께 우리 나라에서 많이 발생하는 직업병중의 하나로 자리하고 있다(노동부, 1997). 진폐증이 과거에는 석탄광업에서 주로 발생하였으나 1988년 정부의 석탄산업 합리화정책으로 석탄광업 근로자가 감소하면서 진폐증 발생 건도 점차 감소하는 반면, 제조업(요업, 유리, 연탄 등)에서 진폐증이 차지하는 비율은 상대적으로 점차 증가하고 있다. 최근 연구에 의하면 제조업 진폐증의 유병율이 1989년 12.7 %에서 30.9 %로 증가되었다는 보고가 있다(이원철 등, 1997). 우리 나라에서는 현재 280만 명의 제조업 근로자중 150,000명 이상이 진폐증을 유발시킬 수 있는 분진에 노출되고 있다. 1996년 노동부의 산업재해 분석에 의하면, 진폐증의 대부분이 조선 및 선박수리 및 비철금속 제품업에서 발생되고 있다고 한다. 이러한 추세와 작업환경측정기관에서 분진을 측정된 결과(작업환경측정기술협의회, 1996) 대상 사업장중 허용농도 초과율이 33% 이상으로 매우 높은 수준을 보이고 있는 점을 감안한다면 앞으로도 제조업에서 진폐증은 지속적으로 발생할 것으로 생각된다.

진폐증이란 진폐 유발 분진을 흡입하여 이 분진이 폐의 가스교환 부위에 축적된 후 비가역적인 섬유화 반응을 보이는 것을 말한다. 분진 독성연구 결과, 결

정형 유리규산의 동형이성체(석영, 크리스토팔라이트, 트리디마이트 등)는 그 자체로 진폐증을 발생시킬 뿐 아니라, 석탄분진, 활석, 규조토에 같이 혼합되면 이 분진의 독성을 더 증가시킨다고 한다. 즉 결정형 유리규산을 함유한 분진을 흡입하면 상대적으로 짧은 시간에 폐의 섬유화를 유발시킬 수 있고, 결정형 유리규산이 함유되지 않은 분진의 흡입과 견주어 볼 때 진폐증으로 발전할 위험성이 더 크다고 한다. 또한 결정형 유리규산의 발암성에 대해서는 차츰 규명이 되어가고 있어, 국제 암 연구기관(International Agency for Research on Cancer, IARC)(IARC, 1997)과 미국 국립산업안전보건연구원(National Institute for Occupational Safety and Health, NIOSH)(NIOSH, 1994)에서는 결정형 유리규산을 인체발암성인 Group 1으로 구분하고 있으며, 미국 산업위생전문가협의회(American Conference of Governmental Industrial Hygienists, ACGIH)의 Threshold Limit Values(TLV)에서는 인간에 대해 발암 예상물질(suspected human carcinogen)로 정의하고 있다(ACGIH, 1996).

한국에서는 진폐증 예방을 위해 산업안전보건법에서 분진발생 작업장에 대해 1년에 2회 작업환경측정을 통해 유해정도를 평가토록 규정하고 있으며, 그 평가기준으로 사용되는 유해물질의 허용농도는 유리규산의 함량에 따라 총분진을 제 1, 2, 3종 분진으로 분류하여 허용농도를 달리 정하고 있다(노동부, 1997). 그리고 호흡성분진의 노출기준은 결정형 유리규산의 종류에 따라 석영 0.1 mg/m³, 크리스토팔

라이트 0.05 mg/m³, 트리디마이트 0.05 mg/m³으로 ACGIH의 허용기준과 동일하게 설정되어 있다 (노동부, 1998). 미국 산업안전보건청 (Occupational Safety and Health Administration, OSHA)에서는 석영에 대한 허용기준 (Permissible Exposure Limit, PEL)으로서 10 mg/m³ / (%SiO₂) + 2로 제시하고 있으며, 동형이성체가 존재할 경우에는 10 / (% quartz) + 2 (% cristobalite) + 2 (% tridymite) + 2 mg/m³로 허용농도를 달리 규정하고 있다 (U.S. Department of Labor, 1996). 특히 우리 나라 충분진 허용기준의 모체인 일본의 경우는, 분진에 관한 허용농도로 10 % 이상 free silica를 함유한 분진에 대해서는 호흡성 분진으로서 2.9/0.22 (% free silica) + 1 mg/m³로 규정하고 있다 (Sakurai, 1997).

그 동안 국내에서 수행된 제조업체에 대한 분진 연구는 대부분 충분진을 중량분석으로 평가하였고 (김병수 등, 1986) 호흡성분진에 관한 조사는 일부 이루어져 왔으나 (김희만과 김돈균, 1993), 결정형 유리규산이나 혼합분진의 함량에 대한 분석은 이루어지지 않았다. 호흡성 분진내 석영함량에 관한 분석 연구로는 적외선 분광기를 이용해 결정형 유리규산의 함유율이 5% 미만인 석탄광업을 대상으로 수행된 것과 (최호춘 등, 1987; 송세옥과 이광목, 1994), 제조업체에 대한 연구로는 구조도 발생 사업장에서 발생하는 분진에 대해 X선 회절분석을 실시하여 결정형 유리규산의 함량을 분석한 연구 (정희경 등, 1994; 임현술 등, 1995)와 주물사업장 분진의 석영 함유율에 관한 연구 (정지연 등, 1995; 피영규 등, 1997) 등이 있다. 그러나 연구목적이 아니고 법규에 의하여 작업환경측정기관에서 분진발생 작업장에 대하여 6개월에 1회씩 수행하는 측정에서는 아직도 충분진으로 포집하여 중량분석으로 평가하고 있고 호흡성 분진을 포집하지 않고 있으며 결정형 유리규산의 성분별 함량에 대한 분석도 전혀 이루어지고 있지 않다 (작업환경측정기술협의회, 1995). 앞서 언급하였듯이 진폐증은 흡입된 분진중 호흡성 분진에 의해 발생되므로, 현재와 같이 충분진 및 호흡성분진으로 이원화된 기준은 불합리하며 이러한 기준은 차제에 정비되어야 할 것으로 본다. 게다가, 석영은 온도가 상승하게 되면 실리콘-산소 결합이 깨지면서 크리스토팔라이트나 트리디마이트로 변화

하게 되며 (Fronzel, 1962), 이러한 결정형 유리규산의 동형이성체는 석영보다 더 독성이 강하다고 알려져 있다 (ACGIH, 1996). 따라서 이러한 결정형 유리규산의 동형이성체를 포함한 분진의 올바른 평가를 위해서는 각각의 물질에 따른 정량분석이 필요하며, 이러한 물질이 혼합된 경우 바르게 허용기준을 적용하도록 하는 지침이 정해진 바가 없다 (노동부, 1998). 따라서 진폐증으로부터 작업자의 건강을 보호하기 위하여는 정확한 측정과 분석, 그리고 혼합분진의 평가에 필요한 적용기준을 마련하는 것이 중요하다 하겠다.

따라서 본 연구의 목적은 1) 여러 제조업체에서 포집한 충분진 및 호흡성분진을 작업공정별로 측정하여 공정별 노출실태를 파악하고, 2) 호흡성분진에 포함된 결정형 유리규산중 석영, 크리스토팔라이트 및 트리디마이트 등의 동형이성체의 함량을 정량하며, 3) 결정형 유리규산의 함량을 분석하는 X선 회절분석법과 적외선 분광광도법간의 분석결과를 비교하여 분석능력 및 실무적용 가능성 측면에서 향후 우리나라에 더 효율적이고 경제적인 방법을 선택하는데 목적이 있으며, 4) 나아가 진폐유발 분진에 대하여 우리나라의 허용기준 설정 및 노출 평가기준의 방향을 제시하고자 실시하였다.

II. 재료 및 방법

1. 대상 및 공정

본 연구는 결정형 유리규산이 포함된 분진이 발생될 것으로 생각되는 주물, 콘크리트, 벽돌, 유리, 분쇄, 요업 등 다양한 제조업체를 대상으로 분진을 포집하였으며, 본 논문에서는 그중 주물사업장에서 얻은 자료를 대상으로 하였다. 조사대상은 인천, 경기, 서울 지역에 소재한 근로자 100인 이하의 21개 주물사업장으로서 용해, 조형, 중자, 형해체, 마무리작업의 5공정을 선정하였다. 각 작업공정에 대해 개인시료로서 호흡성 분진을 포집하였고, 지역시료는 호흡성 분진 및 충분진을 포집하였으며 포집시간은 약 100 - 300분이었다 (표 1).

주물사업장의 경우 전기용해로를 이용하여 금속을 용융시켰으며, 조형물의 모래를 다지는 조형작업은 수동작업과 다짐봉을 가지고 하는 기계작업이 있었

Table 1. Number of samples collected by selected foundry operations

Operations	Cyclone sampler		37 mm cassette
	Personal	Area	Area
Melting	6	6	6
Molding	18	19	17
Coremaking	6	7	7
Shakeout	7	6	9
Finishing	9	7	7
Total	46	45	46

으나 수동작업이 대부분이었다. 용융된 금속을 이동하는 작업은 용해작업자가 하였으나 때로는 조형작업자가 이동 및 주입작업을 실시하기도 하였다. 주물이 식은 후, 형해체 장소로 이동하여 대부분 손으로 파쇄하여 주물을 꺼낸 후 기계로 완전히 털어내는 형태로 작업을 하였고, 컨베이어를 이용하여 이동시키는 사업장은 1곳이 있었다. 모래를 털어낸 주물에서 필요하지 않은 부분을 처리하는 마무리작업은 형해체공정 옆에서 작업을 하는 경우가 많았고, 작업형태는 절단작업과 연삭작업이 대부분이었으며 가장 분진 비산이 많았다. 작업장소는 반정도가 개방된 형태로 창문과 열린 지붕을 통한 자연환기를 하거나 벽에 붙은 환풍기를 이용하여 회석환기를 하는 작업장이 대다수이었다. 작업장내에 고열 대책의 목적으로 작업자 근처에 선풍기를 이용하는 사례가 많아서 분진이 전 사업장으로 확산되는 경우가 있었다. 국소배기시설을 설치한 경우는 4개 사업장이 있었으나 가동하지 않거나 효율이 떨어지는 곳이 대부분이었다. 호흡보호구의 사용은 6개 사업장에서 1회용 방진마스크를 사용하였으나 이것도 분진 비산이 많은 연마, 형해체작업 등에서만 착용하였고, 면마스크를 착용하는 사업장은 2곳이었으며 보호구를 전혀 사용하지 않는 사업장도 13개 사업장(61.9%)이 나 있었다.

2. 측정방법

1) 총분진 및 호흡성분진

총분진 포집은 NIOSH method 0500방법인 37 mm closed-face cassette를 이용하여 PVC 멤브레인 필터(37 mm, 5 µm pore size)를 사용하여 포집하

였다. 호흡성분진은 10mm Dorr-Oliver nylon cyclone에 위와 동일한 필터를 사용하였다(NIOSH, 1994). 개인시료 채취기(SK, Model 224-52, USA)를 사용하였으며, 유량은 비누 거품 보정계(Gilian, Model 713, USA)를 이용하여 총분진 포집시 분당 2.0 리터, 호흡성분진 포집시 분당 1.7 리터로 보정하였고, 측정 후 유량을 재 측정하여 측정 전후의 평균 유량 값을 사용하였다. 개인시료 포집은 근로자의 호흡영역에서 cyclone 포집기를 부착시켜 시료를 채취하였고, 지역시료의 포집은 분진이 발생하는 공정에 종사하는 근로자의 작업 위치로부터 최대한 가까운 지점을 선정하여 카메라 삼각대를 이용, 지상 1.5 m 높이에서 cyclone포집기와 37 mm closed-face cassette를 부착하여 시료를 채취하였다.

2) 물질시료

공기중 분진 시료 외에 원료에 함유된 물질의 성분분석을 위하여 포집기를 부착한 근로자가 작업을 하는 곳에서 적당량의 물질시료를 50 ml 크기의 플라스틱 병을 이용하여 수집하였다.

3. 분석방법

1) 필터 중량분석

총분진 및 호흡성분진의 중량분석은 측정 전-후에 필터를 항습기에 보관한 뒤, 0.01 mg 까지 판독할 수 있는 직시천평(Ohaus, model ap250d, Switzerland)으로 3회 이상 칭량한 후 평균값을 사용하였으며, 공시료로 보정하여 최종 분진농도를 산출하였다.

2) 결정형 유리규산의 분석

① FTIR (Fourie Transform Infrared Spectroscopy)

호흡성분진 시료와 물질시료내의 결정형 유리규산을 FTIR(BIO-RAD, Model FTS-155, USA)로 분석하였으며, 국내에서 사용된 분석방법을 인용하여 분석하였다(최호준 등, 1988; 정호근 등, 1989). 적외선 분광기용 KBr은 습기를 제거하기 위해 건조기에서 110 - 120 ℃에서 하룻밤 건조시킨 후 사용하였고, 시료의 전처리하는 도가니를 이용

650 °C의 머플로(muffle furnace)에서 2시간 동안 여과지 및 물질시료내의 유기물질을 회화시킨 후, KBr 200 mg을 첨가하여 10여분 동안 혼합시켰다(Freedman et al, 1974). 혼합된 시료와 KBr을 13 mm die를 이용하여 펠렛(pellet)을 만들었고 FTIR를 이용하여 $1,000\text{ cm}^{-1}$ - 400 cm^{-1} 까지 분석하였다. 흡광도의 스펙트럼을 얻은 후 석영, 크리스토팔라이트, 트리디마이트의 혼합된 시료는 피크의 겹침 현상에 영향을 받지 않는 피크를 선정하여 석영은 696 cm^{-1} , 크리스토팔라이트는 622 cm^{-1} , 트리디마이트는 568 cm^{-1} 에서 흡수도를 측정하였다(정호근 등, 1989). 유리규산 표준분말(Min-U-Sil 5, U.S. Silica Company., Washington, D.C.)과 석영의 표준물질(NBS, SRMs # 2679a, U.S. Department of Commerce, National Bureau of Standards, Washington, D.C. 20234), 크리스토팔라이트 표준물질(NBS, SRMs # 1879, U.S. Department of Commerce, National Bureau of Standards, Gaithersburg, MD 20234), 트리디마이트(NIOSH Reference Mineral, IIT Research Institute, Chicago, Illinois, Project No. c6353)를 사용한 검량선으로 분진 및 물질시료 중에 유리규산을 정량하였다.

② XRD

호흡성 분진과 물질시료중의 결정형 유리규산 함량을 간접식 적외선 분광기 결과와 비교를 위해 X선 회절분석(Philips, Model X'PERT-MPD, Netherlands)을 하였으며 시료는 간접식 적외선 분광기에 사용된 pellet을 1회용 petri dish에 3차 증류수를 이용하여 녹인 후 진공 여과장치를 통해 은막여과지(직경 25 mm, 공극 $0.45\mu\text{m}$, SKC, USA)에 올려 전처리하였다(Bye et al, 1980). X선 회절분석으로 결정형 유리규산의 동형이성체를 측정하기 위한 기기의 분석조건은 전압 45 kV, 전류 45 mA, 측정각속도 $2^\circ/\text{분}$ 이었으며 검색형태는 2 θ 로 범위는 20에서 60이었다. 회절선의 강도에 따라 4개 강회절선(100, 101, 112, 211)이 나타나는데, 본 연구에서는 결정형 유리규산을 회절선 101을 이용하여 정량 하였으며 특징적으로 나타나는 회절각을 가지고 결정형 유리규산의 동형이성체 정성분석을 실시하였다.

③ X선 형광분광기 - X-ray Fluorescence Spectrometer (XRF)

물질시료내의 유리규산 함유량과 다른 광물의 구성성분을 알기 위해 XRF(Philips, Model PW1480, Netherlands)를 사용하였으며 분석시 측정강도를 얻기 위한 전압, 전류는 각각 40 kV, 30 mA이었다. 시편제작은 950 °C에서 가열한 시료와 di-lithium tetraborate($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$)를 1:5로 혼합하여 자동유리편 기구(automatic bead machine)로 1,200°C에서 용해시켜 유리편(glass bead)을 제작하여 분석에 이용하였다. 검정에 이용된 표준물질은 미국 지질조사소(U.S Geological Survey, USGS)에서 제작한 국제공인 표준물질(Standard Reference Material, SRM) 12개와 상용으로 시판되는 표준물질 12개이며, 이 시료들의 화학조성의 범위가 한정되어 있어 그 범위를 확장시키기 위해 표준물질 및 표준시약을 이용해 15개의 표준시료를 만들었으며, 이들은 각각 950 °C에서 30분 이상 가열시킨 후 표준시편을 제작하여 물질시료내의 유리규산 함유량을 구하였다.

4. 통계분석

1) 분진농도 분석

기중 분진농도와 석영농도는 대수변환한 후 정규분포 검정(Sapiro-Wilk test)을 하였으며, 각 공정별 호흡성분진의 개인시료와 지역시료의 비교는 t-test를, 각 공정별 총분진 및 호흡성 분진농도 차이는 대수변환시킨 농도에 대해 General Linear Model을 이용하여 Duncan의 다중비교(SAS/STAT, 1988)를 실시하였다.

2) XRD와 FTIR을 이용한 결정형 유리규산 농도의 비교

XRD와 FTIR를 이용한 석영농도의 공정별 비교는 paired t-test를, 전체 시료에 대한 기기간 비교는 two tailed t-test를 이용하여 $\alpha=0.05$ 수준에서 비교하였고 단순선형회귀분석을 통하여 분석방법간의 상관성을 구하였다(SAS/STAT, 1988). 또한 석영함량에 다른 광물들이 미치는 간섭영향을 알아보기 위해 XRF에서 분석된 다른 광물질과 XRD, FTIR 방법에서 구한 결정형 유리규산함량에 대해 상관분석을 실시하였다.

III. 결 과

1. 총분진 및 호흡성분진의 농도

1) 개인시료

총분진 및 호흡성분진 시료의 농도분포는 Sapiro-Wilk tests와 누적분포도를 이용하여 검정하였다 (그림 1).

기존 문헌에서 밝혀진 것처럼, 분진농도는 대수변

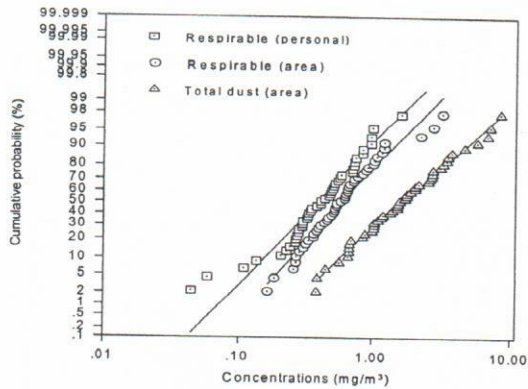


Fig. 1. Cumulative distribution of airborne dust concentrations by sampling methods.

환 후 정규분포($P>0.05$)를 보였고 이에 모든 분진농도는 기하평균(Geometric Mean, GM)과 기하표준편차(Geometric Standard Deviation, GSD)로 표시하였다. 측정대상 전체 주물사업장을 평균한 호흡성분진 기하평균(기하표준편차)은 0.58 mg/m^3 (1.89)이었으며, 각 공정별 평균은 용해공정 0.69 mg/m^3 (1.44), 조형공정 0.46 mg/m^3 (1.66), 중사공정 0.46 mg/m^3 (1.40), 형해체공정 0.53 mg/m^3 (2.03), 마무리공정 1.06 mg/m^3 (2.19)으로 나타났다.

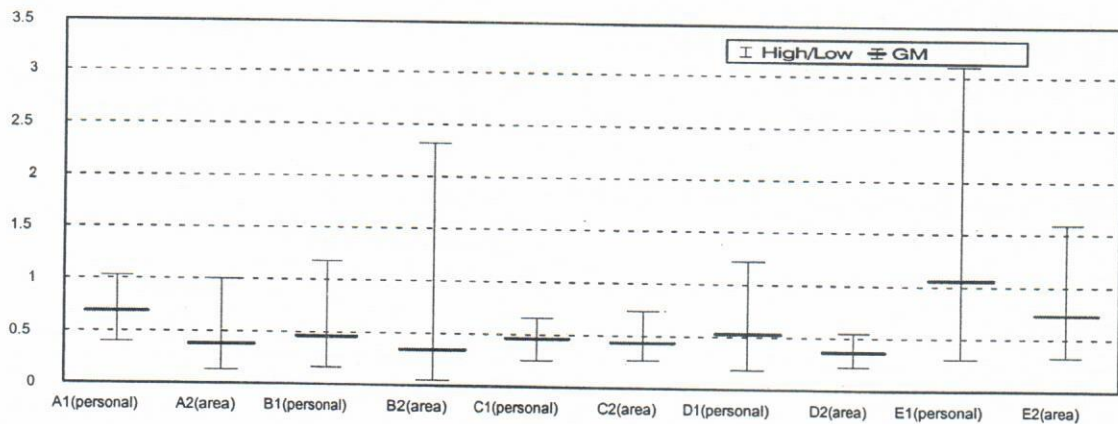
Table 2. Concentrations of respirable dusts by operations in personal filter samples

Operations	Concentrations (mg/m^3)			
	N	GM*	GSD**	Range
Melting	6	0.69	1.44	0.40-1.03
Molding	18	0.46	1.66	0.16-1.18
Coremaking	6	0.46	1.40	0.25-0.66
Shakeout	7	0.53	2.03	0.18-1.22
Finishing	9	1.06†	2.19	0.30-3.10
Total	46	0.58	1.89	0.16-3.10

† : significantly different at 5 % level(Duncan's procedure)

* GM : Geometric Mean

** GSD : Geometric Standard Deviation



A1, A2 : Melting operation B1, B2 : Molding operation
C1, C2 : Coremaking operation D1, D2 : Shakeout operation
E1, E2 : Finishing operation

Fig. 2. Comparison of respirable dust concentrations between personal and area sampling by operations.

으며, Duncan의 다중비교 결과 마무리공정의 분진 농도가 다른 공정에 비해 통계적으로 유의하게 높았다($P<0.05$) (표 2).

2) 지역시료의 호흡성분진과 총분진

표 3은 지역시료로부터 얻은 결과로, 전체를 평균한 호흡성분진 농도의 기하평균(기하표준편차)은 0.40 mg/m^3 (2.11)이었으며, 각 공정에 대한 평균 호흡성분진 농도는 0.34 에서 0.73 mg/m^3 의 범위를 보였다. 개인시료에서와 같이 마무리공정에서 가장 높은 분진농도를 나타내었지만 각 공정간에 통계적인 유의성은 없었다.

호흡성분진과 side-by-side로 포집한 총분진의 전 공정에 대한 평균농도는 1.60 mg/m^3 (2.14)이었으며, 각 공정에 대한 기중 총분진 농도 범위는 1.24 에서 3.40 mg/m^3 로 나타나, 개인 호흡성분진 농도의 결과와 유사하게 마무리공정에서 통계적으로 유의하게 높은 결과를 보였다 ($P<0.05$). 호흡성분진농도는 총분진농도의 약 25 % 정도였다. 그림 2는 각 공정별로 포집된 호흡성분진(개인 및 지역)을 그림으로 나타내었다.

3. 결정형 유리규산의 농도 분석

1) 개인시료

개인 및 지역시료 중 석영농도는 호흡성분진 농도와 마찬가지로 대수정규분포를 보였다 ($P>0.05$) (그림 3). 표 4는 개인시료에서 포집한 시료를 XRD를 이용한 석영농도를 나타낸 것으로 평균범위는 15.38 에서 $23.14 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ 이었으며 각 공정별

석영농도는 통계적으로 유의한 차이를 보이지 않았다.

또한 동일시료를 FTIR을 이용하여 분석한 결과 석영농도의 평균범위는 10.84 에서 $31.75 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ 로서 XRD를 이용한 결과와 마찬가지로 각 공정간 통계적 유의성은 보이지 않았다. FTIR을 이용한 결과에 비해 XRD를 이용한 결과는 조형과 중자공정의 시료를 제외하고는 일정하게 낮은 경향을 보였다. 각 공정간의 석영농도에 있어서는 두 기기간에 통계적으로 유의한 차이를 보이지 않았으나 전체 개인시료에 대한 석영농도는 FTIR로 분석한 결과가 매우 유의하게 높았다 ($P<0.01$).

표 5는 각 공정별로 포집된 호흡성분진 시료내의 석영함량(%)을 나타낸 것으로 XRD에 의한 평균

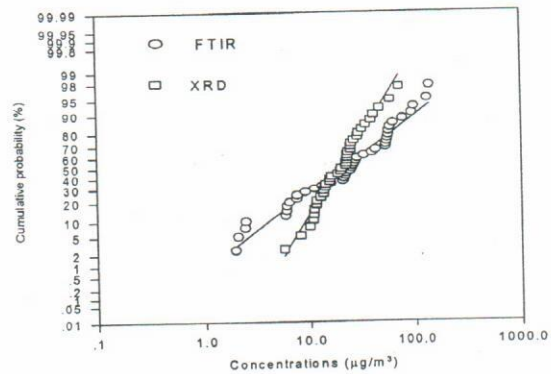


Fig. 3. Cumulative distribution of quartz concentrations in personal samples by analysis methods.

Table 3. Comparison of respirable and total dust concentrations by operations

Operations	N	Concentrations (mg/m^3)						
		respirable dust			N	total dust		
		GM	GSD	Range		GM	GSD	Range
Melting	6	0.38	2.03	0.13-1.00	6	1.44	1.91	0.57-3.35
Molding	19	0.34	2.55	0.05-2.32	17	1.42	1.99	0.38-6.70
Coremaking	7	0.43	1.49	0.26-0.74	7	1.52	1.85	0.67-3.16
Shakeout	6	0.36	1.43	0.22-0.55	9	1.24	2.49	0.37-7.00
Finishing	7	0.73	1.67	0.32-1.59	7	3.40 [†]	1.95	1.03-8.37
Total	45	0.40	2.11	0.05-2.32	46	1.60	2.14	0.37-8.37

† : significantly different 5 % level(Duncan's procedure)

석영함량은 4.41 %, FTIR은 4.39 %를 보여 두 기기간에 석영함량은 통계적으로 유의한 차이를 보이지 않았다. 각 공정간 석영함량의 평균범위는 XRD를 이용했을 경우 3.5 - 5.1 %, FTIR은 2.8 - 5.9 % 정도를 나타내었으며, XRD를 이용한 경우 조형과 형해제공정에서 FTIR은 용해공정에서 다

른 공정에 비해 높은 석영함량을 나타내었지만 두 방법간 결과는 통계적으로 유의하지 않았다.

2) 지역시료

지역시료에 대한 석영농도의 기하평균은 XRD를 이용했을 경우 각 공정별 평균 석영농도는 용해공정

Table 4. Comparison of quartz concentrations by XRD and FTIR in personal filter samples (Unit : $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Operations	N	XRD			N	FTIR			P-value
		GM	GSD	Range		GM	GSD	Range	
Melting	6	17.69	2.48	8.23-69.71	6	23.00	4.71	2.46-140.09	0.1130
Molding	13 (5)	21.39	1.34	11.08-33.13	13 (5)	15.85	3.20	2.06-60.72	0.5380
Coremaking	4 (2)	15.38	1.29	12.71-22.27	4 (2)	10.84	1.77	7.66-25.34	0.5825
Shakeout	6 (1)	18.98	2.03	5.77-39.29	6 (1)	23.85	2.45	5.99-75.43	0.2629
Finishing	7 (2)	23.14	1.67	13.54-56.83	7 (2)	31.75	3.83	1.95-132.67	0.0608
Total	36 (10)	19.88	1.71	5.77-69.71	36 (10)	21.28	3.15	1.95-140.09	0.0079†

() : Less than Limit of Detection

† : $P < 0.01$

Table 5. Weight percent of quartz by XRD and FTIR in personal filter samples Unit (%)

Operations	N	XRD		N	FTIR		P-value
		Mean(%)	SD		Mean(%)	SD	
Melting	6	3.53	2.93	6	5.94	6.61	0.1941
Molding	13	5.09	3.14	13	4.27	3.81	0.5666
Coremaking	4	4.31	1.85	4	2.78	1.43	0.3199
Shakeout	6	5.00	4.97	6	4.26	1.74	0.7532
Finishing	7	3.44	2.18	7	4.29	2.49	0.5351
Total	36	4.41	3.05	36	4.39	3.69	0.9745

Table 6. Comparison of quartz concentrations by XRD and FTIR in area filter samples (Unit : $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Operations	N	XRD			N	FTIR			P value
		GM	GSD	Range		GM	GSD	Range	
Melting	3(3)	13.87	1.16	11.81-15.76	3(3)	16.11	1.83	10.16-31.83	0.5369
Molding	13(6)	17.09	1.58	8.82-42.27	13(6)	22.63	2.62	2.96-94.92	0.0210
Coremaking	7	13.19	1.56	7.25-27.25	7	11.40	2.22	4.02-39.20	0.8508
Shakeout	5(1)	12.67	1.39	8.22-18.29	5(1)	17.10	2.72	3.17-56.27	0.3440
Finishing	6(1)	20.84	1.78	8.07-37.95	6(1)	30.85	1.95	15.66-103.54	0.1365
Total	34(11)	14.88	1.60	7.25-42.27	34(11)	19.51	2.42	2.96-103.54	0.0021†

() : Less than Limit of Detection

† : $P < 0.01$

13.87 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 조형공정 17.09 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 중자공정 13.19 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 형해체공정 12.67 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 마무리공정 20.84 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었으며, 마무리 공정이 다른 공정에 비해 다소 높은 석영농도를 보였지만 공정별 유의성 검정 결과 통계적으로 유의한 차이는 없었다(표 6). 개인시료와 유사하게 FTIR을 이용한 결과에 비해 중자시료를 제외하고는 일정하게 높은 경향을 보였으며 각 공정별 석영농도는 통계적으로 유의한 차이를 보이지 않았다.

동일시료를 FTIR을 이용하여 분석한 결과, 석영농도는 XRD에 비해 중자시료를 제외하고는 일정하게 높은 수준을 보였다. 각 공정간 두 분석방법에 의한 석영농도는 통계적으로 유의한 차이를 보이지

않았으나 전체 시료를 비교한 결과 FTIR로 분석한 결과가 XRD로 분석한 결과보다 매우 유의하게 높았다($P < 0.01$).

크리스탈라이트의 경우 FTIR로는 검출되지 않았으나 XRD로 분석시 개인시료중 조형작업에서 18.45 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (5.4 %의 함유량)과 지역시료중 후처리공정 19.31 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (4.11 %)이 검출되었으며, 트리디마이트는 전 공정에서 FTIR과 XRD 방법 모두에서 검출되지 않았다.

표 7은 지역에서 포집한 호흡성분진내의 석영함량으로 XRD에서 3.12-4.03 %, FTIR에서 3.52-6.87 %를 보였다. FTIR과 XRD로 분석된 석영함량의 paired t-test 결과 각 공정간에 석영

Table 7. Weight percent of quartz by XRD and FTIR in area filter samples

Operations	N	XRD		N	FTIR		P-value
		Mean(%)	S.D		Mean(%)	S.D	
Melting	3	3.12	1.65	3	3.54	2.17	0.7519
Molding	13	4.03	1.96	13	5.15	2.46	0.1220
Coremaking	7	3.75	1.19	7	3.52	2.46	0.7625
Shakeout	5	3.89	1.01	5	6.87	7.19	0.3740
Finishing	6	3.30	1.22	6	5.09	1.67	0.0406*
Total	34	3.73	1.51	34	4.92	3.39	0.0364*

* $p < 0.05$

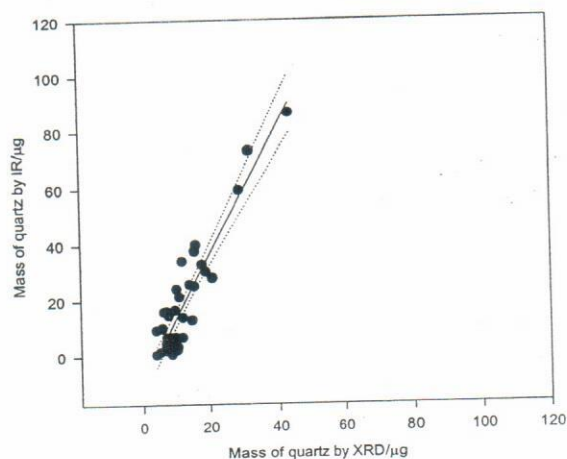


Fig. 4. Comparison of quartz mass analyzed by XRD and FTIR in personal filter samples from foundry operations.

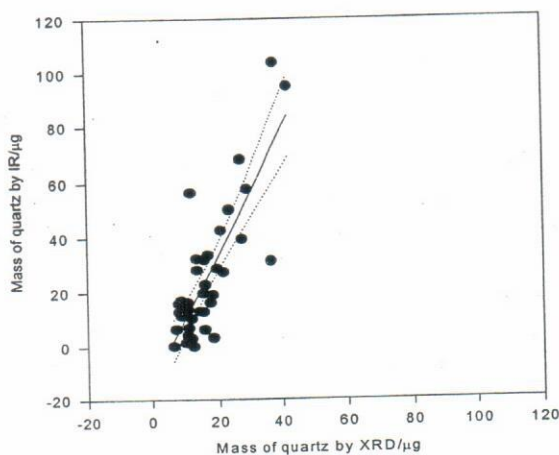


Fig. 5. Comparison of quartz mass analyzed by XRD and FTIR in area filter samples from foundry operations.

함량은 마무리공정에서 FTIR 결과가 유의하게 높았고 ($P<0.05$), 나머지 공정간에는 통계적으로 유의한 차이가 없었다. 전체시료에 대해서는 FTIR 결과가 XRD 결과보다 통계적으로 유의하게 높았다 ($P<0.05$).

3) XRD와 FTIR로 분석한 석영함량의 비교

주물사업장에서 채취한 분진시료중 석영농도에 대한 XRD와 FTIR 방법간의 차이를 비교한 것을 그림 4, 5에 나타내었다.

두 방법간 비교에 사용된 석영의 함량분석은

FTIR에서는 799 cm^{-1} 의 피크를 이용하였고, XRD에서는 회절선 101을 이용하였다. 선형회귀분석시 독립변수의 경우 확률오차가 반영되지만 종속변수에 대한 확률오차는 반영되지 않기 때문에 XRD와 FTIR의 각각의 석영농도를 독립변수로 지정하여 두 번의 회귀분석을 실시하였고 두 분석방법에 대한 회귀식 및 상관계수와 paired t-test 수행한 결과를 표 8, 9에 나타내었다. 개인시료와 지역시료를 회귀직선상 XRD를 독립변수로 하고, FTIR법에 의한 공기중 석영농도를 종속변수로 했을 때, 또 그 독립 및 종속변수를 반대로 취했을 때 일치도를 나타내는

Table 8. The results of linear regression analysis on quartz contents in personal and area samples by XRD and FTIR methods

Type	Regression equation	Slope ^b	S.E of slope	Intercept ^a	S.E of intercept	Correlation coefficient	No. of data point
Personal	Y on X	2.293	0.168	-10.053	2.512	0.920	36
	X on Y	0.369	0.027	5.65	0.740	0.920	36
Area	Y on X	2.073	0.2782	-6.686	3.132	0.803	34
	X on Y	0.311	0.0410	5.754	0.805	0.803	34

X : quartz contents by XRD S.E : Standard error of estimate
Y : quartz contents by FTIR $Y=bX+a$

Table 9. Two-tailed t-test applied on regression data from Table 7.

Type	Regression equation	t-value(slope)	t-value(intercept)
Personal	Y on X	4.85*	-2.40*
	X on Y	-18.56*	6.64*
Area	Y on X	4.57*	-2.41*
	X on Y	-20.43*	7.65*

* : Significant at 5 % level

Table 10. Weight percent of quartz in bulk samples analyzed by XRD and FTIR

Operations	N	XRD		N	FTIR		P-value
		Mean(%)	S.D		Mean(%)	S.D	
Melting	2	8.18	1.39	2	6.23	6.23	0.3037
Molding	15	12.92	15.40	16	6.99	6.99	0.1486
Coremaking	3	13.19	7.11	3	11.01	11.01	0.6824
Shakeout	5	8.04	3.89	4	5.68	5.68	0.3677
Finishing	4	11.37	7.30	5	5.15	5.15	0.1232
Total	29	11.56	11.60	30	6.86	6.86	0.0401*

* : $P<0.05$

기울기 1과 y절편 0에 대해 유의수준 $\alpha=0.05$ 에서 two tailed t-test 수행한 결과 기울기 1, y절편 0과 추정된 개인 및 지역시료의 기울기와 y절편 사이에 통계적으로 유의한 차이가 있어 두 분석방법간에 일치도가 낮았다. 또한 두 분석방법간에 상관계수는 각각 개인시료 0.920, 지역시료 0.803을 보였다.

4) 물질시료

작업자가 일하고 있는 지역에서 수집한 물질시료 중 석영함량의 평균범위는 XRD 방법은 8.0에서 13.2 %였으며 평균은 11.56 %를 보여 기준시료보다는 높은 석영함유량을 보였다(표 10). 그러나

FTIR의 경우는 평균 6.9 % (범위 5.2-11.0 %)로 XRD에 비해서 다소 낮은 결과를 보였다. 각 공정 간의 석영함유율은 통계적으로 유의한 차이는 없었으나 중자공정에서 가장 높은 함유량을 나타내었다. 분석기기에 대한 석영함유율의 비교는 각 공정간에는 유의한 차이가 없었으나 전체 시료에 대해서는 통계적으로 유의한 차이가 있었다($P<0.05$). XRF 분석에 의한 공정별 총 유리규산의 함량은 조형공정 83.21 %, 형해체 및 마무리공정 74.06 %를 보였으며, 그 다음으로 많은 구성성분은 알루미늄, 산화철 등으로 나타났다. 물질 전처리시 2.4-3.9 % 정도의 시료손실이 있었다(표 11).

Table 11. Chemical compositions of silica in bulk samples analyzed by XRF

(Unit : % Mean \pm SD)

Elements	Operations			
	n	Molding	n	Shakeout & Finishing
SiO ₂	14	83.21 \pm 11.34	6	74.06 \pm 16.54
Al ₂ O ₃	14	5.81 \pm 3.90	6	11.83 \pm 15.24
Fe ₂ O ₃	9	1.80 \pm 1.35	5	2.89 \pm 2.04
TiO ₂	9	0.21 \pm 0.12	5	0.16 \pm 0.09
MnO	9	2.04 \pm 0.04	5	0.04 \pm 0.02
CaO	9	0.82 \pm 0.84	5	0.73 \pm 0.46
MgO	9	0.47 \pm 0.40	5	0.75 \pm 0.53
K ₂ O	9	1.60 \pm 1.01	5	1.02 \pm 0.92
Na ₂ O	7	1.08 \pm 0.41	5	1.13 \pm 0.56
P ₂ O ₅	9	0.03 \pm 0.01	5	0.03 \pm 0.02
LOI*	9	3.89 \pm 2.71	5	2.43 \pm 1.48

* LOI : Loss on ignition

Table 12. Correlation coefficients between elements in bulk samples and mass of quartz

Elements	N	XRD		N	FTIR	
		Correlation coefficients	P-value		Correlation coefficients	P-value
Al ₂ O ₃	11	-0.554	0.0768	11	-0.768	0.0058 [†]
Fe ₂ O ₃	11	0.298	0.3736	11	0.096	0.7784
TiO ₂	11	-0.411	0.2091	11	0.812	0.0024 [†]
MnO	11	0.176	0.6052	11	-0.340	0.3067
CaO	11	-0.335	0.3140	11	-0.616	0.0433*
MgO	11	0.169	0.6408	10	0.156	0.6671
K ₂ O	11	-0.425	0.1921	11	-0.862	0.0006 [†]
Na ₂ O	11	-0.532	0.1137	10	-0.021	0.9547
P ₂ O ₅	11	0.017	0.9598	11	-0.199	0.5581

* : $P<0.05$ [†] : $P<0.01$

표 12에는 물질시료내에 존재하는 여러 광물질 함량과 XRD와 FTIR로 분석한 석영 함량과의 상관관계를 분석하여 수록하였다. XRD 분석 결과에서는 유의한 상관관계가 있는 물질이 없었으나 Al_2O_3 만 $p=0.077$ 로 근접하게 음의 상관관계를 보였다. 그러나 FTIR 결과에서는 Al_2O_3 , CaO, K_2O 3가지 물질이 통계적으로 유의한 음의 상관관계를, TiO_2 는 유의한 양의 상관관계를 보였다.

IV. 고 찰

1. 호흡성분진의 농도

본 연구에서 개인시료의 호흡성분진 평균농도는 0.58 mg/m^3 을 보였는데 이는 국내에서 수행된 주물사업장의 호흡성분진 평균 농도 2.54 mg/m^3 (정지연 등, 1995) 보다는 상당히 낮은 농도이다. 이는 사업장간에 국소배기장치의 설치 유무나 작업환경의 관리상태, 제품의 생산량 등의 차이에 기인한 것으로 생각된다. 외국에서 수행된 연구와 비교해 보면 미국 주물사업장 ($n=205$)의 경우 평균 호흡성분진 농도는 중앙값으로 0.9 mg/m^3 이었으며 (Oudiz & Brown, 1983), 독일의 주물사업장은 호흡성분진 농도(개인시료, $n=75$) 0.8 mg/m^3 을 보여 본 연구에 비해 약간 높은 농도였다(IARC, 1987).

공정별 개인시료의 호흡성분진 농도는 용해공정 0.69 mg/m^3 , 조형공정 0.46 mg/m^3 , 중자공정 0.46 mg/m^3 , 형해체공정 0.53 mg/m^3 , 마무리공정 1.06 mg/m^3 으로 마무리공정에서 다소 높은 노출수준을 나타내었고 국내 연구에서도 마무리공정의 분진농도가 높게 나온 것과 일치하였다. 외국의 경우 핀란드의 강철 주물사업장에서 개인시료에 대한 호흡성분진 농도가 조형공정 0.27 mg/m^3 , 형해체공정 0.42 mg/m^3 , 마무리공정 0.45 mg/m^3 으로 본 연구에서의 노출농도 보다는 낮은 경향을 보였으나, 역시 형해체공정과 마무리공정에서 높은 결과를 보였다(Siltanen et al, 1976). 본 연구대상 사업장은 대부분 영세사업장으로 형해체 작업과 마무리작업은 국소배기시설이 없는 경우가 대부분이었으며 자연환경으로 작업을 수행하므로 분진의 비산이 다른 공정에 비해 많았다. 이런 결과로 볼 때, 형해체공정과 마무리공정은 작업장 주위를 습식화하거나 2차 분진의 비산을 막기 위한 작업장 청결 등의 관리가 필요하다.

며 특히 호흡보호구의 착용과 공학적 대책이 요구된다.

2. 기중시료중 호흡성분진의 결정형 유리규산

호흡성분진중 석영함량의 평균은 XRD로 분석한 개인시료에서 3.4 %에서 5.1 %를 보였으며 외국의 경우 석영함량에 관한 조사를 보면 스웨덴 철 주물사업장의 개인시료($n=821$) 조사결과 13.0 %, (IARC, 1987)정도, 미국 주물사업장에서 개인 호흡성분진 시료($n=1743$)에 대한 조사결과 석영함량은 7.3 %에서 12.0 %로 나타나(Oudiz et al, 1983), 본 연구와는 달리 좀더 높은 함유량을 보였다. 국내는 주물사업장에 대해 XRD를 이용하여 석영을 분석한 결과는 없어 본 연구와 비교할 수 없었다. 본 조사에서 얻은 결과가 다른 국가에서 밝힌 결과보다 낮은 이유는 각 국가별 주물사의 특성, 작업환경, 작업방법 등의 차이에 기인된 것으로 추정된다.

결정형 유리규산을 분석하는 방법으로는 비색법(colorimetric method), X선 회절분석법(powder XRD), 간섭식적외선분광법(FTIR), 원자흡광법(Atomic Absorption), 핵자기공명법(Nuclear Magnetic Resonance), 현미경법(Microscopy Methods) 등이 있으나, 그중 결정형 유리규산의 동형이성체를 구분할 수 있는 X선 회절분석법과 간섭식적외선분광법이 선호되고 있다(Pickard et al, 1985; Madsen et al, 1995; Lorberau et al, 1995). 또한 호주, 영국, 미국 등에선 시료의 전처리 없이 직접 필터법(Direct on Filter technique, XRD & IR)을 사용하기도 한다(Madsen et al, 1995). 결정형 유리규산은 자연상태에서 대부분 석영으로 존재하여 산업보건분야에서는 주로 석영에 관한 농도 평가를 하고 있으나(정호근 등, 1989), 스테인레스강과 같은 합금 제작시 1100°C 이상의 온도를 유지해야하는데 이처럼 고온일 때는 크리스토팔라이트가 고농도로 존재할 수 있다는 연구가 있다(Janko et al, 1989). 본 연구에서는 크리스토팔라이트는 검출되었지만 개인시료의 경우 1개 작업공정, 지역시료에서도 1개 작업공정에서만 검출되었다. 이는 모두 XRD에서 검출된 것으로서 크리스토팔라이트는 FTIR로 정성분석을 하기엔 정확성이 다소 떨어지는 경향을 보였다. 트리디

마이트는 사업장에서 검출된 자료는 거의 존재하지 않으며(Madson et al, 1995) 본 연구 결과에서도 트리디마이트는 검출되지 않았다.

직업적 노출로서 결정형 유리규산에 대한 분석은 IR 방법과 XRD 방법이 가장 선호되고 있고 분석력도 좋다(Pickard et al, 1985, Madson et al, 1995). 본 연구의 결정형 유리규산 분석에 사용된 FTIR은 실리콘과 산소의 원자량과 관계된 진동에너지를 측정하는 것으로서 석영의 세립질 구조에 민감하여 정성 및 정량적인 광물상 분석에 사용된다. 장점으로는 새로운 물질이나 알지 못하는 순수한 물질에 대해 IR 스펙트럼을 정보로 하여 혼합물의 구조를 예측하는 정성분석 및 미량분석은 용이하지만 비결정형 유리규산(amorphous silica), 방해석(calcite), 크리스토팔라이트, 고령토(kaolinite), 트리디마이트 등 간섭물질의 영향으로 정량분석을 하는데는 약한 단점이 있다(Madson et al, 1995; NIOSH, 1994; Pickard et al, 1985). 본 연구에서는 석영을 검출할 수 있는 세 종류의 피크 799, 779, 695 cm^{-1} 중에서 크리스토팔라이트와 트리디마이트가 검출되지 않았기 때문에 감도가 가장 뛰어난 799 cm^{-1} 을 선택하여 정량 하였다. 따라서 크리스토팔라이트와 트리디마이트의 영향은 배제하더라도 다른 물질의 간섭현상은 있을 수 있어 전반적으로 FTIR에서 XRD보다는 높은 수준을 보인 것으로 사료된다. 특히 비결정형 유리규산의 간섭현상은 석영농도를 상당히 과대평가 할 수 있는 것으로 연구된 바 있고(Bye et al, 1980) 본 연구에서도 XRD보다 전반적으로 FTIR이 높게 나타난 것도 이러한 영향을 배제할 수 없는데 이에 대한 확인은 할 수 없었다.

주물사업장 분진에 함유된 일부 광물질은 석영농도에 영향을 주는 것으로 알려져 있으며 그중 주요 간섭현상으로는 산화철을 들 수 있는데, 이는 검출기로 가는 방사선을 효율적으로 방해할 수 있는 정도의 함량이면 배경농도를 높여 석영의 농도를 떨어뜨리는 결과를 보인다고 한다(Pickard et al, 1985). 이러한 물질의 간섭현상을 알아보기 위해서 XRF로 분석된 9개의 물질과 FTIR로 분석한 석영의 농도와 상관분석을 수행한 결과 Al_2O_3 , K_2O ($P<0.01$) 및 CaO ($P<0.05$)의 물질이 석영농도에 대해 통계적으로 유의한 음의 상관관계를, TiO_2

($P<0.01$)는 양의 상관관계를 보여 실제 이러한 물질이 존재할 경우 석영농도를 저하시키거나 상승시키는 영향을 미칠 수 있다고 하겠다. 이와 같이 여러 간섭물질들은 석영농도에 대해 매우 유의한 영향을 미칠 수 있으므로 이에 대한 추후 지속적인 연구가 필요하다. 본 연구의 한계점으로는 포집한 필터에 함유된 다른 광물질을 분석하지 못하였고 다만 물질시료내의 광물질을 분석하여 이 결과와 필터 분석에서 얻어진 결과를 비교하였다. 그러나 일부 연구에서는 물질시료내의 광물질 함량과 공기중 분진의 광물질 함량이 반드시 일치하지는 않는다는 연구 결과도 있어 추후 연구에서는 필터에 함유된 광물질을 측정하여 이들 광물질이 결정형 유리규산의 농도 분석에 미치는 영향을 연구하여야 할 것이다.

또한 입자크기도 FTIR의 흡광도에 영향을 미칠 수 있는데 입자크기가 2 μm 이하일 때 가장 높은 흡수도를 나타내고 입자가 커질수록 흡광도의 점진적인 감소를 보여 입자의 크기가 8 μm 이상이면 799와 779 cm^{-1} 의 이중피크가 하나로 합쳐지는 현상을 보인다(Bye et al, 1980). 그러나 본 연구에 이용된 나이론 사이클론은 8 μm 이상인 분진의 포집율은 1% 정도로 흡광도에 그다지 영향을 미치지 않는 것으로 생각된다.

국내에서 수행된 주물분진에 대한 연구에서 FTIR을 이용하여 공정별 석영함량을 제시한 바 용해공정 1.68%, 조형공정 1.52%, 후처리공정 3.91%를 보인다고 하였으나, 본 연구의 경우 용해공정 5.94%, 조형작업 4.27%, 형해제작업 4.26%, 마무리공정 4.29%를 보여 마무리공정에서 다소 높은 석영함량을 나타낸 것은 일치하였지만 각 공정별 함유량에 있어서는 차이가 있었다(정지연 등, 1995).

XRD는 분말시료에 파장 3Å 이하의 X선을 조사하여 결정물질 고유의 회절형태를 측정하여 정성분석을 하고 특정회절 X선의 강도를 측정하여 정량분석을 할 수 있는 방법으로 외국에서는 이미 오래 전부터 결정형 유리규산을 분석하는데 이용되어져 왔다(Lorberau et al, 1995; Madson et al, 1995). 결정형 유리규산중 석영을 분석할 수 있는 회절 X선 중에서 피크의 강도에 따라 4개의 회절선(100, 101, 112, 211)이 특징적으로 나타나는데 본 연구에서는 가장 감도가 좋은 101을 이용하여 정량 하였는데 그 이유는 다른 회절선들은 배경피크와 구분을 할 수 없

있기 때문이다. 그러나 주물사업장에서의 회절선 101은 간섭현상이 있을 수 있어 네 개의 회절선 중 간섭물질의 영향을 피할 수 있는 가장 최적의 선택을 권하고 있다 (Pickard et al, 1985).

XRD 결과에 영향을 주는 간섭물질로는 운모 (mica), 장석 (feldspar), 규선석 (sillimanite), 지르콘 (zircon), 흑연 (graphite), 규회석 (wollastonite), 백류석 (leucite), 정장석 (orthoclase) 등이 있으나, 이 방법은 비결정형 유리규산에 대한 간섭은 배제할 수 있다 (Bye et al, 1980; NIOSH, 1994). 주물 분진에 함유된 간섭물질에 대한 영향을 보기 위하여 XRF에서 분석된 9개의 물질에 대해 XRD로 분석한 석영농도와 상관분석을 한 결과, 통계적으로 유의하지는 않았지만 Al_2O_3 가 음의 상관관계를 보였다 ($P=0.07$). 이 물질은 FTIR 결과에서도 유의한 음의 상관관계를 보여 이 물질이 함유되면 석영 함유량이 과소평가되는 결과를 가져올 것으로 판단된다. 그러나 어느 정도 영향을 받게되는지는 추후 연구결과에서 밝혀야 할 것으로 본다. 그러나 일부 연구에서 밝힌 것처럼 (Toffolo & Lockington, 1981) 산화철이 많으면 XRD 분석시 배경 강도를 높여 결과가 낮게 나오는 경향이 있다고 하였으나 본 연구에서는 산화철과 석영 함량사이에서는 유의한 상관관계를 볼 수 없었다.

기존에 발표된 문헌에서는 기중 결정형 유리규산을 분석하는 XRD 방법이나 IR 방법간에는 함량에 대한 결과는 차이가 거의 없는 것으로 보고한 연구가 있는 반면 (Pickard et al, 1995), XRD 결과가 IR로 분석한 결과보다 낮게 나온다는 연구 (Toffolo & Lockington, 1981)가 있다. 본 연구 결과는 후자의 경우처럼 FTIR로 분석한 결과가 XRD로 분석한 결과보다 높게 나타났다. 이러한 차이를 야기한 원인은 아직 확실히 알 수는 없었다. Toffolo & Lockington (1981)은 시료가 copper target에서 나오는 X-선의 형광을 야기해 배경강도가 높아지며 이것이 회절 강도를 낮게하는 요인일 것으로 보았다. 그러나 기존 연구에서는 본 연구 방법과는 달리 분석에서 직접필터방법을 사용하였으며, 각 피크에 대해 최적의 선택을 한 것 등, 기술적인 차이를 보여 본 연구 결과와 직접 비교는 어렵다. 기존 연구에서도 밝힌 것처럼 분진내 함유된 간섭물질은 두 분석방법(FTIR, XRD)에 대해 영향을

미칠 수 있는 것으로 보인다. 그러나 두 분석방법을 병행한다면 결정형 유리규산의 농도를 보다 더 정확히 평가할 수 있을 것으로 본다.

FTIR방법은 전처리 시간이 너무 길고 동형이성체의 간섭에 대한 영향으로 일본과 스웨덴에서는 많이 사용하지 않고 있다. 그러나 분석시 기기의 재현성이 좋고, 유지비용, 사용되는 필터 등이 XRD 방법에 비해 경제성이 뛰어나 현재 국내 일부기관에서 사용되고 있지만 효율성은 다소 떨어진단다. 그에 반해 XRD방법의 경우 검출한계가 FTIR방법에 비해 뛰어나고, 결정형 유리규산의 동형이성체의 정성을 확실히 할 수 있으며 비결정형 유리규산에 대한 간섭현상도 피할 수 있고, 결정형 유리규산 외에 산화아연, 포트랜드 시멘트와 같은 다른 결정형 혼합물을 확인, 분석할 수도 있어 (Madsen et al, 1995), 추후 산업보건 관련기관에서 사용될 것으로 생각되지만 전처리에 사용되는 은막여과지가 가격이 비싸고, 기기도 상당히 고가라는 단점이 있다. 따라서 XRD 방법을 사용하되 전처리를 하지 않는 직접 필터분석방법이 개발되어 (Toffolo & Lockington, 1981; Groves & Ellwood, 1985; Lorberau et al., 1990) 외국에서 결정형 유리규산을 평가하는데 있어서 이미 오래 전부터 사용되었고 이에 따른 연구도 많지만 국내에서는 아직 수행된 바 없다. 이 방법의 장점은 사용되는 필터가 저가이면서 전처리가 필요없는 방법이므로 국내에 적용될 수 있도록 다방면의 연구수행이 절실히 필요하다.

3. 결정형 유리규산에 대한 허용농도 및 평가방법의 비교

각 국가별 석영에 대한 노출기준은 호흡성분진으로서 벨기에, 캐나다, 덴마크, 프랑스, 이태리, 스웨덴 등이 0.10 mg/m^3 로, 일본은 10 % 이상의 자유유리규산 (free silica) 을 함유한 분진에 대해 $2.9/0.22 (\% \text{ free silica}) + 1 \text{ mg/m}^3$ 로, 미국 NIOSH가 REL로서 0.05 mg/m^3 로 제시하고 있으며, ACGIH의 TLV는 국내 허용기준과 같다 (IARC, 1997). 그리고 총분진으로는 OSHA가 PEL로서 $30/(\% \text{ SiO}_2 + 2)$ 로, 일본의 OEL (Occupational Exposure Limits) 은 $12/0.23 (\text{free silica}) + 1$ 로 제시하고 있는데 이처럼

충분진의 허용기준도 유리규산의 함량을 알아야 평가가 가능하다. 그러나 국내의 충분진에 대한 허용기준은 결정형 유리규산의 분석을 하지 않아도 평가가 가능한 실정이다. 현재 우리 나라 작업환경측정기관에서는 여러 제조업체에서 발생하는 분진을 충분진으로 포집하여 유리규산의 함량을 임의로 추정하여 1종, 2종, 3종 분진으로 나누어 평가하고 있다. 특히 주물분진은 형해제공정을 제외하고는 보통 2종 분진으로 평가되고 있는데 이마저도 각 측정기관마다 평가 시에 차이가 있을 것으로 생각된다. 그러나 진폐증을 유발하는 것은 충분진내의 호흡성분진이므로 충분진에 대한 허용기준은 전혀 의미가 없는 것으로 생각된다.

본 조사에서 개인시료에 대한 기중농도를 충분진의 허용농도를 이용해 초과여부를 판별한 결과 허용기준을 초과되는 시료는 하나도 없었다. 그러나 호흡성분진으로서 석영에 대한 기준인 0.1 mg/m^3 에 적용하여 평가를 해본 결과, XRD방법으로는 초과하는 공정이 없었으나 FTIR방법의 경우 용해, 후처리공정 각각 1곳이 초과되었다. 또한 OSHA PELs에 적용한 결과, XRD방법은 후처리공정에서 1곳, FTIR방법은 용해 2곳, 조형 3곳, 후처리 1곳이 초과되었으며, NIOSH RELs에 적용시 XRD방법은 용해, 후처리공정에서 1곳이 허용기준을 초과하였으며 FTIR방법은 용해 2, 조형 5, 탈사 2, 후처리 4곳이 초과되었다. 따라서 우리나라에서는 주물사업장 근로자들이 노출되는 분진에 대해 정확한 평가를 받지 못하는 것으로 추정된다.

미국의 기준치를 보면 NIOSH RELs은 가장 낮은 권고농도이며, 법적 기준인 OSHA PELs은 저농도에서는 ACGIH의 TLV보다 더 엄격하다 (Williams et al, 1995). 우리나라에서 향후 유리규산에 대한 기준을 변경한다면, 호흡성분진에 대한 기준을 그대로 유지하면서 평가시에는 OSHA 혼합물질에 대한 식을 받아들이는 것이 주물사업장에서 발생하는 분진에 대해 올바른 평가를 할 수 있을 것으로 생각된다. 또한 유리규산에 대한 발암성이 계속 밝혀지고 있으므로 근로자들에 대한 유해성에 대한 교육을 한층 강화하여야 할 것이다. 한 예로 OSHA의 Hazard Communication Standard에서는 결정형 유리규산이 0.1%를 초과하면 잠재성

발암물질이라는 라벨을 붙이도록 요구하고 있다 (Bhaskar et al, 1994).

이상과 같은 결과로 보아 현재처럼 진폐 유발분진을 충분진으로 측정을 하여서는 주물작업장에서 발생하는 분진농도를 올바르게 평가할 수 없고, 특히 진폐증을 발생시키는 분진은 호흡성분진임을 감안한다면 충분진에 대한 국내의 허용기준은 더욱 의미가 없다. 국내의 허용농도는 결정형 유리규산 종류에 따라 호흡성분진에 대한 허용농도는 제시하고 있지만, 평가하는 방법으로는 모든 분진은 중량분석방법(석면분진을 제외)을 원칙으로 하고 있다 (노동부, 1997). 그러나 중량분석만으로는 분진중의 석영, 크리스토팔라이트, 트리디마이트 등을 정량분석 할 수 없으므로 현행 국내 허용기준은 사실상 유명무실하다. 따라서 진폐증을 유발할 수 있는 주물분진을 포함하여 여러 제조업체에서 발생하는 분진을 올바르게 평가하려면 호흡성분진을 포집할 수 있는 기구를 이용하여 이를 포집한 후, 결정형 유리규산을 구분하여 정량할 수 있는 FTIR이나 XRD의 분석방법을 이용하여야 결정형 유리규산의 함량에 따른 올바른 평가가 이루어질 수 있을 것이다.

V. 결 론

본 조사는 96년 4월에서 97년 7월까지 21개 주물사업장을 대상으로 용해, 조형, 중사, 형해제 및 마무리 작업시 발생하는 주물분진의 충분진과 호흡성분진의 기중농도를 파악하고, 호흡성분진중 결정형 유리규산(석영, 크리스토팔라이트, 트리디마이트)의 농도와 각각의 함유량을 알기 위해서 XRD와 FTIR 분석을 한 결과는 다음과 같다.

1. 공정별 개인시료의 호흡성분진농도는 0.46 mg/m^3 에서 1.06 mg/m^3 , 지역시료는 0.34 mg/m^3 - 0.73 mg/m^3 , 또한 지역시료로서 충분진은 1.40 mg/m^3 - 3.40 mg/m^3 으로 각각 마무리작업에서 통계적으로 유의하게 높았다 ($P < 0.05$). 충분진에 비해 호흡성분진의 비율은 약 25 %정도였으며 현행 법규상 충분진의 작업환경 노출기준을 초과하는 시료는 없었다.

2. FTIR 방법으로 분석한 석영농도(개인시료)는 기하평균을 보였으며 $10.84 \mu\text{g}/\text{m}^3$ - $31.75 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 지역시료는 $11.40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ - $30.85 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 각 공정간에 통계적으로 유의한 차이는 없었지만 마무리공정에서 가장 높은 석영농도를 보였고, 동일시료(개인시료)를 XRD방법으로 분석하였을 때 $15.38 \mu\text{g}/\text{m}^3$ - $23.14 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 지역시료는 $13.19 \mu\text{g}/\text{m}^3$ - $20.84 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 을 보여 역시 마무리공정에서 가장 높은 농도를 보였으나 통계적으로 유의하지 않았다. 또한 호흡성분진의 노출기준을 초과하는 시료는 용해, 마무리공정에서 각각 1개가 있었다(FTIR방법).

3. 개인시료의 석영함량은 FTIR방법인 경우 9.67 %-11.20 %로 용해공정이 가장 높았고, 지역시료는 6.26 %-10.12 %로서 형해체공정에서 가장 높았으나 통계적으로 유의성은 보이지 않았다. 또한 XRD방법인 경우 개인시료는 3.53 %-5.09 %로 형해체와 조형공정에서 다소 높은 결과를 나타내었으며, 지역시료는 3.12 %-4.03 %로 조형공정이 다소 높은 결과를 나타내었지만 통계적으로 유의하지 않았다.
4. 크리스토팔라이트의 경우 FTIR방법으로는 검출되지 않았으나 XRD방법은 조형작업(개인시료)에서 $18.45 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (5.4 %의 함유량)과 후처리공정(지역시료)은 $19.31 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (4.11 %)이 조사되었으며 트리디마이트는 FTIR과 XRD방법 모두에서 검출되지 않았다.
5. 호흡성분진에 포함된 석영을 분석하는 두 방법은 다소 높은 상관성(상관계수=0.920)을 보였고, 전반적으로 FTIR 결과가 XRD 결과보다 높았으나 각 공정별로는 통계적으로 유의한 차이를 보이지는 않았다. 그러나 전체 시료를 비교했을 때는 FTIR 결과가 XRD보다 유의하게 높았다.
6. FTIR방법과 XRD방법은 전처리시간이 길고 재료 및 장비가 고가라는 단점은 있지만 XRD방법이 결정형 유리규산 동형이성체를 확인하는데는 유용할 것으로 생각되며, 앞으로 좀더 효율적이고 실용적인 결정형 유리규산의 분석

방법과 이에 따르는 간섭물질에 관한 심도 있는 연구가 필요하다.

이러한 결과로 보아 제조업에서 발생하는 진폐 유발 분진을 올바르게 평가하려면 호흡성분진을 포집하여야 하고, 결정형 유리규산을 구분하여 정량할 수 있는 FTIR이나 XRD의 분석방법을 이용하여야 하며, 결정형 유리규산의 함량에 따른 올바른 평가 지침이 마련되어야 할 것이다. 따라서 현행 법상 진폐유발 분진에 대한 노출기준은 적절하게 개정되어야 할 것이다.

REFERENCES

- 구정완. 유리규산분진이 주물작업 근로자들의 환기기능에 미치는 영향. 가톨릭대학교 대학원 보건학박사 학위논문 1998.
- 김병수, 김성천, 이채언, 전진호, 김진욱, 김준연. 제조업 산업장의 작업공정과 분진 작업장내의 분진농도에 관한 조사 연구. 인제의학 1986;7(2):61-69.
- 김희만, 김돈균. 분진 발생 작업장의 분진 발생 실태 및 영향인자에 관한 연구. 한국산업위생학회지 1993;3(2): 227-239.
- 김수진, 광물학원론. 서울: 석성문화사 1988.
- 이승한. 규폐증. 조규상 편, 진폐증. 서울: 최신의학사, 1985:203-224.
- 노동부. 작업환경측정 및 정도관리규정 (노동부고시 제 97-53호), 1997.
- 노동부. 화학물질 및 물리적인자의 노출기준(고시 제97-65호), 1998:110-112.
- 노동부. '97 산업재해분석, 1997.
- 대한산업보건협회. 특수건강진단 종합연보, 1991:35.
- 백남원. 산업위생학개론. 서울: 신광출판사, 1995:61-67.
- 송세욱, 이광목. 일부 석탄광산의 공정별 호흡성 분진 및 유리규산의 폭로 농도. 한국의 산업의학 1994;33(4): 153-161.
- 이승한. 규폐증. 조규상 편, 진폐증. 서울: 최신의학사, 1985:203-224.
- 이원철, 임현우, 맹광호, 김현욱, 구정완, 임영, 윤임중. 제조업 진폐증의 역학적 특성, 가톨릭대학교 산업의학 연구소 1997.
- 작업환경측정 기술협의회. 작업환경측정 종합 연보. 1995.
- 정지연, 이운근, 장순문, 신용철. 주물사업장의 분진폭로 실태와 입경분포 특성. 서울대학교 10주년기념 학술논문집 1995:172-186.
- 정호근, 최호춘, 김해정. 호흡성분진 중 유리규산 농도 분석법. 근로복지공사 중앙병원부설 직업병연구소. 직연

- 보 2-89-2. 1989.
- 최호춘, 천용희, 윤영노, 김해정. 태백 및 강릉지역 석탄광의 호흡성 분진과 석영농도에 관한 조사. 예방의학회지 1987;20(2):261-269.
- 최호춘, 천용희, 김해정, 이정주. 간섭식 적외선 분광기에 의한 태백지역 석탄광의 호흡성 분진 중 석영, 운모 및 장석의 정량분석. 대한예방의학회지 1988;21(2):271-283.
- 피영규, 노영만, 이광목, 김형아, 김용우, 원정일, 김현옥, 주물사업장 주공정별 발생하는 분진의 석영함유량 및 크기분포 연구, 한국산업위생학회지 1997;7(2):196-208
- American Conference of Governmental Industrial Hygienists. Threshold limit values for chemical substances and physical agents and biological exposure Indices 1994-1995. Cincinnati, ACGIH, 1994.
- Bhaskar R, Li J, Xu L. A comparative study of particle size dependency of IR and XRD methods for quartz analysis. Am Ind Hyg Assoc J 1994;55(7):605-9.
- Boone CW, Houten RW. Comparison of foundry dust evaluation by various methods. Am Ind Hyg Assoc J 1976;537-540.
- Burgess WA. Foundry Operations. In : Recognition of health hazards in industry(A review of materials and processes), 2th ed, John Wiley & Sons, Canada, 1995.
- Bye E, Edholm G, Gylseth B, Nicholson DG. On the Determination of crystalline silica in the presence of amorphous silica. Ann occup Hyg 1980;23:329-334
- Freedman RW, Toma SZ, Lang HW. On-filter analysis of quartz in respirable coal dust by infrared absorption and x-ray diffraction. Am Ind Hyg Assoc J 1974;411-8.
- Fronzel, C. The system of Mineralogy, 7th Ed., Vol.III, Silica Minerals, New York, John Wiley & Sons, 1962.
- Groves JA, Ellwood PA. A comparison of the analyses of respirable quartz by infra-red spectrophotometry at HSE field and Headquarters laboratories, Ann Occup Hyg 1985;29(3):429-433
- Groves WA, Hanne RA, Levine SP, Schoch MA. A field comparison of respirable dust samplers. Am Ind Hyg Assoc J 1994;55(8):748-755.
- Hogan TJ. Particulates. In : Fundamentals of industrial hygiene, 4th ed, by B.A. Plog, Itasca, Illinois, National Safety Council, 1995.
- International Agency for Research on Cancer. IARC monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans: Silica and some silicates. Vol 42. Lyon, France: World Health Organization. IARC, pp 49, 51 1987.
- Janko M, McCrae R E, O'Donnell J F, Austria R J. Occupational exposure and analysis of microcrystalline cristobalite in mullite operations. Am Ind Hyg Assoc J 1989;50(9):460-465.
- Lorberau CD, Abell MT. Silica sampling, industrial hygiene and modeling. Scan J Work Environ Hlth 1995;suppl 2; 35-8.
- Madsen FA, Rose MC, Cee R. Review of quartz analytical methodologies: present and future needs Appl Occup Environ Hyg 1995;10(12):991-1001.
- National Institute for Occupational Safety and Health : NIOSH manual of analytical methods, 4th SILICA, CRYSTALLINE by IR 1994.
- Occupational Safety and Health Administration : OSHA analytical methods manual, 2th ed, Quartz and cristobalite in workplace atmospheres 1991.
- Oudiz J, Brown JW, Ayer HE, Samuels S. A report on silica exposure levels in United States foundries. Am Ind Hyg Assoc J 1983;44:374-376.
- Perrault G, Dion C, Ostiguy C, Michaud D, Baril M. Selective sampling and chemical speciation of airborne dust in ferrous foundries Am Ind Hyg Assoc J 1992;53(7):463-70.
- Pickard KJ, Walker RF, West NG. A comparison of x-ray diffraction and infrared spectrophotometric methods for the analysis of α -quartz in airborne dusts. Ann Occup Hyg 1985;29(2):149-67.
- Sakurai H. Brief introduction to occupational exposure limits in Japan. J Occp Health 1997;39: 246-260.
- SAS/STAT User's guide, release 6.03, SAS Institute Inc., Cary, NC, USA, 1988.
- Toffolo, D & Lockington J. Direct infrared spectrophotometric analysis of free crystalline silica in respirable dust from a steel foundry. Am Ind Hyg Assoc J 1981; 42(8): 579-585.
- U.S. Department of Labor. Silica dust exposure can cause silicosis fact sheet No. OSHA 96-54. 1996.
- Williams PL, Parker MS, Middendorf PJ. Respirable free silica: a comparison of the occupational exposure limits. Am Ind Hyg Assoc J 1995;56:1229-1231.