한국산업위생학회지 제 9 권 제 1 호
Korean Ind. Hyg. Assoc. J
Vol. 9, No. 1. May, 1999

제조업체에서 발생하는 호흡성분진중 XRD와 FTIR를 이용한 결정형유리규산 농도의 분석
제2부 : 요업, 석재, 콘크리트, 유리, 연탄 및 기타사업장

가톨릭대학교 의과대학 산업보건대학원, 예방의학교실*, 노동부 산업보건환경과**

김현욱 · 피영규*† · 노영만* · 원정일**

- Abstract-

Analysis of Quartz Contents by XRD and FTIR in Respirable Dust from Various Manufacturing Industries
Part 2 - Ceramics, Stone, Concrete, Glass and Briquets, etc.

Hyunwook Kim, Young Gyu Phee*†, Young Man Roh*, Jeoung Il Won**

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

The purpose of this study was to evaluate crystslline silica contents in airborne respirable dusts from various manufacturing industries and to compare analytical ability of two different methods of quantifying crystalline silica, X-ray diffraction(XRD) and Fourie transform infrared spectroscopy(FTIR). Various manufacturing industries with a history of having pneumoconiosis cases and also known to generate dusts containing crystalline silica were investigated. These industries include: ceramics, brick, concrete, and abrasive material, etc. The personal respirable dust samples were collected using 10mm, Dorr-Oliver nylon cyclone equipped with 37mm, 5 μm pore size,

* 이 논문은 한국학술진흥재단의 대학부설연구소 연구비 지원과 기초과학지원연구소(서울분소)의 기술지원에 의하여 이루어졌음.
† 교신저자

polyvinylchloride (PVC) filters as collection media. All samples were weighed before and after sampling and were pretreated according to the NIOSH sampling and analytical methods 7500, and 7602 for dust collection and quartz analysis.

A total of 48 samples were collected from these industries. Initial analyses of these samples showed log-normal distributions for dust and quartz concentrations. Some results from ceramics and stone exceeded current Korean Occupational Exposure Limits.

The average concentrations of personal respirable dust by cyclone were 0.43, 0.24, 0.26, 0.42, 0.53 and 0.29 mg/㎥ in ceramics, stone, concrete, glass, briquets, and others, respectively. A comparison of performance of two analytical methods for quantifying crystalline silica was performed using data from ceramics. The results showed that no significant difference was found between two methods for ceramics. The mean crystalline silica contents determined by XRD were 3.41 % of samples from briquets and 7.18 % from ceramics and were 2.58 % from concrete and 10.33% from ceramics. by FTIR For crystalline silica analysis, two analytical techniques were highly correlated with r2=0.81 from ceramics. Both cristobalite and tridymite were not detected by XRD and FTIR.

Key Words : Pneumoconosis, Manufacturing industry, Quartz, Crystalline Silica, Ceramics, Stone, Concrete, Glass, Briquets, FTIR, XRD,

I. 서 론

사업장에서 발생되는 분진이 건강에 미치는 영향 중 가장 문제가 되고 있는 것은 진폐증이다. 우리 나라에서는 1996년 총 직업병 유소견자 2,497명중 971명이 진폐증으로 보고되어 전체직업병 유소견자중 소음성난청 다음으로 높은 비율(38.9 %)을 차지하고 있다(노동부a 1998).

진폐증이란 진폐유발 분진을 흡입하여 이 분진이 폐의 가스교환 부위에 축적된 후 비가역적인 섬유화 반응을 일으키는 질환으로 1956년 우리 나라에서 학계에 처음으로 보고된 후 많은 연구가 이루어져 왔다. 그 대부분의 대상은 모두가 탄광을 비롯한 광산 근로자였으나 88년 석탄산업합리화방안에 따라 진폐증 발생의 주 사업장인 탄광이 거의 모두 폐광되어 1997년 12월 현재 대규모 탄광 7개소와 소규모탄광 4개소에서 9,700명의 광산근로자만이 남아 탄광에서 발생되는 진폐증은 점차 감소하는 추세이다(윤임중, 1998). 반면 1962년부터 경제개발 5개년 계획이 계속적으로 실시되면서부터 각 지방에 공단이 설립되어 공업화가 빠른 속도로 진행되었다. 1970년대 중반부터는 석공업, 연탄제조업, 요업, 주물업, 유리제조업, 제철업 등의 제조업 근로자에서 진폐증의 발생이 점차 증가하기에 이르렀으며 진폐증 유소견자수를 보면 404명(17.0%)으로서 유소견자중 72명(17.8)은 광업근로자에서 발견되었으며 311명(77.0%)은 제조업에서 발견되었다(1995, 노동부). 따라서 제조업분야에서 진폐증 발생이 광업에서보다 더 높은 비중을 차지하여 관심의 대상이 되고 있다.

진폐증은 비가역적일 뿐만 아니라 진행하기도 하는 질환으로 잠복기가 길기 때문에 조기진단이 어렵고, 효과적인 치료법도 없으며 예방도 쉽지 않다. 또한 여러 연구기관에서 오랫동안 진폐증을 연구했지만 아직까지 병인이나 병리, 진단과 치료, 예방에 대

해 모르는 부분이 많다(조규상, 1998). 이렇기 때문에 지금으로서는 진폐증 예방을 위해서 가장 효율적인 방법은 예방차원으로서 작업환경측정을 통한 분진관리 즉, 기중분진농도를 안전한 수준으로 감소시키는 일이다.

국내에서는 진폐증 예방을 위해 산업안전보건법에서 파쇄, 용접, 연마 등 작업으로 분진이 발생되는 옥내작업장에 대해 작업환경측정을 실시하도록 하고 있으며(산업안전보건법 시행규칙 제 93조 제 1항) 측정의 주기는 6월에 1회 이상이다(노동부c, 1997). 1997년 측정된 분진 노출기준의 초과현황을 보면 상반기 11.6 %, 하반기 9.2 %의 초과율을 보이고 있다(노동부b, 1998). 또한 업종별 분진노출초과율은 석탄광업 16.07 %, 제1차 금속산업 22.34 %, 조립금속광물제품제조업 13.04 %(작업환경측정기관협의회, 1996)를 보여 광물성분진을 사용하는 제조업에서도 광업과 비슷한 유해환경에 노출되고 있음을 알 수 있어 이런 상황이 지속된다면 제조업에서 진폐증은 지속적으로 발생할 것으로 생각된다.

진폐증 가운데 유리규산이 원인이 되는 규폐증은 작업자가 유리규산입자중 호흡성 크기의 유리규산에 노출되었을 때 발생되며 이에 따른 노출양과도 관계가 깊다(Weber & Banks, 1994; Balaan & Banks, 1992; Hogan, 1995). 이러한 진폐 유발분진이 총분진이 아닌 호흡성분진임을 감안한다면 현재 작업환경측정기관에서 수행하는 총분진에 의한 중량분석법 평가는 문제를 안고 있다 하겠다.

규산염(Silicates)은 실리콘(Silicon)과 산소(Oxygen), 그리고 다른 원소로 구성된 복잡한 분자형태를 지닌다. 분석된 광물은 종종 이산화규소(SiO_2), 산화알루미늄(Al_2O_3), 산화칼륨(K_2O), 산화철(Fe_2O_3)과 같이 산화물(Oxide)의 백분율로 표시되는데 이러한 화학적 분석으로 보고되는 이산화규소는 비결합성규산(free silica)과 광물내에 존재하는 규산 전체를 말한다. 따라서 노출을 정확히 평가하기 위해서는 결정형유리규산의 함량을 반드시 X-선 회절기를 이용하거나 다른 특별한 분석화학 과정을 거쳐야 한다(Hogan, 1995). 이렇듯 광물성 분진의 올바른 평가를 위해서는 FTIR 또는 XRD를 이용하여 결정형유리규산 각각에 따른 정량분석이 필요하나 현재는 전혀 이루어지고 있지 않은 실정이다.

따라서 본 연구의 목적은 1) 제 1부에서 제외된 여러 제조업에서 포집한 호흡성분진을 측정하여 각 사업장간의 노출실태를 파악하고, 2) 호흡성분진에 포함된 결정형유리규산중 석영, 크리스토바라이트 및 트리디마이트 등의 동형이성체의 함량을 정량하며, 3) XRD와 FTIR의 분석특성을 비교하여 국내에서 광물성분진을 분석하는데 있어 적합한 분석방법을 제공하는데 목적이 있다.

II. 재료 및 방법

1. 대상 및 공정

결정형유리규산이 포함된 분진이 발생될 것으로 생각되는 주물, 콘크리트, 벽돌, 유리, 분쇄, 요업 등 다양한 제조업체를 대상으로 계획되었으며 이미 1부에서 주물사업장에 대해 발표된 바 있다(김현욱 등, 1998). 그리고 2부로서 본 연구에 조사된 사업장으로는 인천, 경기, 서울 지역에 소재한 요업사업장(8개), 석재사업장(5개), 콘크리트사업장(4개), 유리사업장(2개), 연탄제조사업장(2개)과 기타사업장(9개) 이었다. 기타사업장으로는 단열외벽제 및 건물외장제, 연마, 주물부자제 등을 생산하는 사업장이었으며 각 사업장에 대해 개인시료로서 호흡성 분진 및 물질시료를 포집하였다.

2. 측정 및 분석방법

본 연구에서 실시한 호흡성분진의 포집방법, 물질시료의 채취방법과 필터중량분석, FTIR과 XRD를 이용한 결정형유리규산분석, 물질시료중 XRF를 이

용한 유리규산의 분석방법, 통계분석 등은 본 연구 제 1부 주물사업장(김현욱 등, 1998)에서 발표된 방법과 동일하였다.

III. 결 과

1. 호흡성분진의 농도

각 사업장의 호흡성분진시료의 농도분포는 Sapiro-Wilk tests를 시행한 바 대수변환 후 정규분포(P>0.05)를 보였고, 이에 모든 분진농도는 기하평균(Geometric Mean, GM)과 기하표준편차(Geometric Standard Deviation, GSD)로 표시하였다.

호흡성분진시료의 분진농도 기하평균은 요업사업장의 경우 0.43 mg/㎥ 이었으며, 석재사업장 0.24 mg/㎥, 콘크리트 0.26 mg/㎥, 유리 0.42 mg/㎥, 연탄 0.53 mg/㎥, 기타사업장 0.29 mg/㎥으로 각 업종간 호흡성분진농도를 비교했을 때 연탄사업장에서 가장 높은 농도를 보였으나 Duncan의 다중비교결과 5 % 유의수준에서 통계적으로 유의한 차이를 보이지 않았다<Table 1>.

Table 1. Concentrations of respirable dusts in personal filter samples

Industries	N	GM*(mg/m3)	GSD**	Range(mg/m3)
Ceramics	19	0.43	3.29	0.06-4.53
Stone	8	0.24	2.48	0.08-1.26
Concrete	4	0.26	1.66	0.14-0.45
Glass	4	0.42	4.34	0.11-1.50
Briquets	4	0.53	1.75	0.29-0.88
Others	9	0.29	2.43	0.04-0.93

* GM : Geometric Mean
** GSD : Geometric Standard Deviation

2. 결정형유리규산의 농도

1) 개인시료

개인시료 중 석영농도도 기중분진농도와 마찬가지로 대수정규분포를 보였다. Table 2는 포집된 시료중 XRD를 이용하여 분진중 석영농도를 나타낸 것으로 각 사업장별 평균범위는 10.33 에서 24.08 ㎍/㎥ 이었으며, 석재사업장이 가장 높은 석영농도를 보였지만 통계적으로 유의한 차이를 보이지 않았다.

또한 동일시료를 FTIR을 이용하여 분석한 결과 사업장별 석영농도의 평균범위는 7.64 에서 25.97 ㎍/㎥로 나타나 XRD의 결과와는 달리 요업사업장에서 높은 석영농도를 보였지만 역시 통계적으로 유의한 차이는 없었다. XRD를 이용한 결과에 비해 FTIR을 이용한 결과가 요업과 기타사업장의 시료를 제외하고는 낮은 경향을 보였으며, 각 사업장간의 석영농도에 있어서는 두 기기에 대해 통계적으로 유의한 차이를 보이지 않았다.

Table 3은 각 사업장별로 포집한 호흡성분진 시료의 석영함유량을 나타낸 것으로 XRD에 의한 평균석영함량의 범위는 연탄사업장 3.41 %에서 기타사업장 7.54 %이었으며 각 사업장간의 석영함유량에 대해서 통계적으로 유의한 차이를 보이지 않았다. FTIR은 유리사업장 2.53 %에서 요업사업장 10.33 %를 보여 XRD의 결과와는 달리 요업사업장에서 가장 높은 함유량을 보였으나 그 차이는 통계적으로 유의하지는 않았다. 또한 사업장별로 분석된 두 기기에 대해 석영함량의 차이도 통계적으로 유의하지 않았으며 자세한 분석은 Table 4, Table5에 수록하였다.

2) XRD와 FTIR의 석영함유량 결과의 비교

각 사업장에서 채취한 분진시료중 이상값을 제외한 후 석영농도에 대한 XRD와 FTIR 방법을 비교한 것으로 Fig. 1에 나타내었다.

각 사업장에서 발생하는 분진중 석영농도를 평가하는 두 분석방법에 대한 회귀식 및 상관계수의 결과는 Table 4에, paired t-test 수행한 결과를 Table 5에 나타내었다.

Table 2. Comparison of quartz contents in personal filter samples analyzed by XRD and FTIR

Industries	N		XRD			N		FTIR		
			GM (㎍/m3)	GSD	Ramge (㎍/m3)			GM (㎍/m3)	GSD	Range (㎍/m3)
Ceramics	16	(3)	22.27	2.27	6.97-135.20	14	(5)	25.97	7.59	553.99
Stone	6	(2)	24.08	4.39	6.28-327.08	4	(4)	17.16	2.25	38.07
Concrete	3	(1)	13.36	1.16	11.39-15.29	3	(1)	7.64	2.78	15.74
Glass	3	(1)	16.56	4.18	6.85-86.13	1	(3)	11.83	-	11.83
Briquets	3	(1)	13.17	1.16	11.61-15.54	3	(1)	12.67	2.52	35.26
Others	8	(1)	10.33	1.56	6.63-30.73	8	(1)	14.90	3.63	65.14

( ) : Number of samples in which SiO2 concentrations were below LOD

Table 3. Weight percent of quartz in personal filter samples analyzed by XRD and FTIR

Operations	N		XRD		N		FTIR		P-value
			Mean(%)	S.D			Mean(%)	S.D	
Ceramics	16	(3)	7.18	6.51	14	(5)	10.33	9.70	0.5548
Stone	6	(2)	5.47	1.86	4	(4)	10.12	4.96	0.1419
Concrete	3	(1)	4.75	1.89	3	(1)	2.58	1.29	0.1451
Glass	3	(1)	4.52	5.63	1	(3)	2.53	-	-
Briquets	3	(1)	3.41	1.30	3	(1)	3.01	1.35	0.7326
Others	8	(1)	7.54	7.95	8	(1)	7.97	6.57	0.9086

Table 4. The results of linear regression analysis on quartz contents in personal filter samples analyzed by XRD and FTIR methods

Regression equation	Slopeb	S.E of slope	Intercepta	S.E of intercept	Correlation coefficient	No. of data point
Y on X	1.660	0.127	-0.238	2.411	0.981	28
X on Y	0.520	0.040	1.727	1.308	0.981	28

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

모든 개인시료는 회귀직선상 XRD방법을 독립변수로 FTIR방법에 의한 공기중 석영농도를 종속변수로 했을 때, 또한 그 독립 및 종속변수를 반대로 취했을 때 일치도를 나타내는 기울기 1과 y절편 0에 대해 유의수준 α=0.05에서 two tailed t-test를 수행하였다. 그 결과 기울기 1, y절편 0과 추정된 개인시료의 기울기에 대해서 각각 FTIR과 XRD를 독립변수로 취했을 때 통계적으로 유의한 차이를 보여 두 측정방법간에 일치도가 낮은 경향을 보였다. 이는 제1부의 주물사업장(김현욱 등, 1998)에 비해 조금 더 낮은 일치도를 나타내었지만 두 분석방법간에 상관계수는 다소 높은 0.981를 보였다.

Table 5. Two-tailed t-test applied regression data from table 4.

Regression equation	t-value (slope)	t-value (intercept)
Y on X	5.20*	-12.0*
X on Y	0.10	1.32

* : Significant at α=0.05 level

Table 6은 호흡성분진중 석영에 대한 현행 우리나라에서 사용되고 있는 노동부의 허용기준(0.1mg/-㎥)과 미국 OSHA의 법적 허용기준인 PELs(10/% SiO2+2mg/㎥), 그리고 NIOSH에서 권고하는 기준인 RELs(0.05mg/㎥)을 본 연구의 각 사업장에서 포집한 시료에 적용하여 허용농도 초과율을 나타낸 것이다. 우리나라의 허용기준에 적용하였을 때 사업장별로 살펴보면 XRD를 이용한 경우 요업과 석재사업장의 초과율이 각각 6.25 %와 16.67 %를 보였으며, FTIR은 요업사업장이 21.42 %의 허용농도 초과율을 보였다. 또한 OSHA 허용기준에 적용시 우리나라 기준에 비해 약간 더 높은 초과율을 나타냈으며, NIOSH 기준에 적용시에는 허용농도 초과율이 XRD를 이용한 경우 석재사업장 66.7 %, FTIR은 요업사업장이 42.86 %를 보여 세개의 허용기준 가운데 가장 높은 초과율을 보였다.

3) 물질시료

작업자가 일하고 있는 지역에서 채취한 물질시료중 XRF 분석에 의한 공정별 비결합성유리규산의 함량은 유리사업장이 73.6 %로 가장 높았으며 그 다음으로 콘크리트, 요업, 석재사업장순 이었다. 유리규산 이외의 구성성분으로는 Al_2O_3, Fe_2O_3, CaO 등 이었으며 물질시료 전처리시 0.40-29.60 % 정도의 시료손실이 있었다. 실제 수집한 물질시료에 비해 시료의 수가 다소 부족한 이유는 전처리시 백금도가니와 반응을 하여 시료수가 손실되었기 때문이다<Table 7>.

Table 8은 요업사업장에서 채취한 물질시료내에 존재하는 여러 광물질 함량과 XRD와 FTIR로 분석한 석영함량과의 상관관계를 분석한 것이다. 요업사업장의 경우 XRD의 분석결과에서 Na_2O와 통계적으로 유의한 양의 상관관계를 보였으며 요업 이외의 사업장은 물질시료의 수가 부족하여 통계처리가 불가능하였다.

Ⅳ. 고 찰

세라믹은 일반건축용 타일에서 우아한 중국접시까지 여러 세라믹원료와 다양한 공정에 의해 제조되어진다. 세라믹 산업은 일반적으로 벽돌, 위생도기, 도기제조로 나눌 수 있다. 본 연구의 요업사업장에도 위생도기, 도자기, 벽돌과 타일제조로 분류되었으나 시료수가 적어 요업사업장에 따른 결과는 나타내지는 않았다. 공정상으로는 크게 분쇄, 혼합, 성형, 검사 및 포장을 하는 마무리작업으로 나눌 수 있었다. 공정상으로는 주로 마무리나 분쇄공정시 분진의 발생이 많았으나 분쇄공정의 경우 작업자가 항상 상주하지 않기 때문에 개인시료의 경우 마무리공정보다 다소 낮은 분진농도를 보였다. 석재사업장 2곳은 화강암을 채석하여 운반, 분쇄, 선별, 출하하는 작업이었으며, 2곳은 석재를 절단 및 연마를 하는 작업이었다. 분진의 비산은 심하였으나 작업이 대부분 옥외에서 수행되었으며 요업사업장의 분쇄공과 마찬가지로 간간이 분쇄기를 확인하였다. 석재의 절단 및 연마작업은 자동 및 반자동으로 수행되었으며 습식작업을 철저히 한 결과 지역노출농도는 다른 사업장에 비해 높은 결과를 보였지만 개인시료의 경우 상대적으로 낮은 농도를 보였다. 콘크리트사업자의 원료로는 시멘트, 자갈, 모래 등 이었으며 이를 혼합하여 레미콘차에 투입 후 출하하는 단순한 공정으로 이루어졌다. 모래 및 자갈은 습한 상태로 보관하여 투입하였으며 이로인해 호흡성분진의 대부분은 시멘트로 인해 비산되는 것이 포집된 것으로 생각된다. 유리사업장에서는 혼합, 절단, 투입작업 등이 있었으나 사

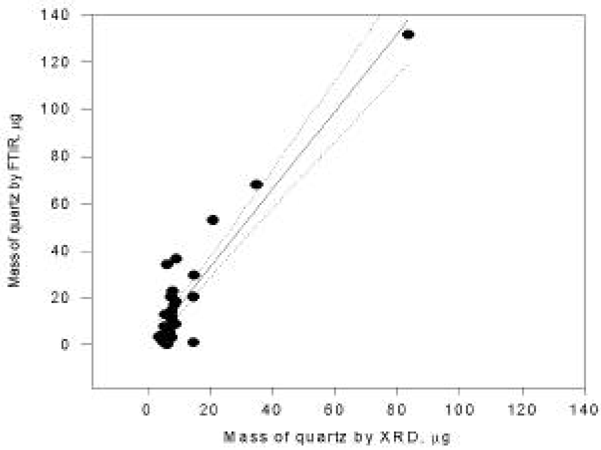

Fig. 1. Comparison of quartz mass analyzied by XRD and FTIR in personal filter samples from ceramics

Table 6. Comparison of number of personal samples exceeding TLV, PEL and REL for crystalline silica

Industries	N	XRD			N	FTIR		
		%> ACGIH TLV	%> OSHA PEL	%> NIOSH REL		%> ACGIH TLV	%> OSHA PEL	%> NIOSH REL
Ceramics	16 (3)	6.25	12.50	25.00	14 (5)	21.42	28.57	42.86
Stone	6 (2)	16.67	16.67	66.7	4 (4)	0	0	0
Concrete	3 (1)	0	0	0	3 (1)	0	0	0
Glass	3 (1)	0	0	0	1 (3)	0	0	0
Briquets	3 (1)	0	0	0	3 (1)	0	0	0
Others	8 (1)	0	0	0	8 (1)	0	0	12.5

업장이 대부분 자동화되어 작업자가 항상 상주하지 않아도 공정의 진행상 어려움이 없었다. 연탄제조업의 경우 분진의 비산이 많을 것으로 예상되었으나 수요가 적은 관계로 차량이 들어왔을 때만 10대의 운전기중 2, 3대 만을 가동하여 작업(하루 2-3시간)하여 분진의 비산이 심하지 않았다.

요업사업장의 작업장소는 거의 폐쇄된 형태로서 창문과 열려진 지붕을 통해서만 환기를 하는 작업장이 대다수였고, 국소배기시설을 이용하는 경우는 1개 사업장이 있었으나 비합리적인 설계로 발생되는 분진을 전부 포집하지는 못하였다. 호흡보호구 사용은 요업사업장에서는 3개의 사업장에서 1회용 방진마스크를 사용(33.3 %)하였다. 면마스크를 착용하는 1개 사업장과 보호구를 전혀 사용하지 않는 사업장은 5개 사업장이 있었다. 또한 석재, 콘크리트, 연탄 사업장의 작업장소는 대부분 실외작업장이었으며 석재 및 콘크리트 사업장은 호흡보호구를 착용하는 곳이 한곳도 없었으나 연탄제조 사업장의 경우는 반대로 작업자가 전부 방진마스크를 착용하고 작업하였다. 2곳의 유리사업장은 환기시설이 없었으며 1곳은 방진마스크를 착용하였고 다른 한곳에서는 착용하지 않았다. 기타사업장으로서 건물외장제와 주물부자제

Table 7. Chemical compositions of bulk samples anal yzed by XRF

(Unit : % Mean±SD)

Componnets	Industries					
	Ceramics	Stone	Concrete	Glass	Briquets	Others
N	11	4	4	1	2	8
SiO2	58.27±28.08	56.86±37.23	66.26±30.63	73.61	27.38± 1.07	45.71±44.57
Al2O3	24.45±23.68	9.72± 6.78	4.55± 3.23	1.72	12.73± 0.59	27.15±38.08
Fe2O3	1.04± 0.67	1.08± 0.97	1.08± 0.74	1.16	1.78± 0.09	1.21± 2.32
TiO2	0.39± 0.41	0.15± 0.15	0.13± 0.09	0.03	0.83± 0.04	0.76± 1.04
MnO	0.02± 0.01	0.03± 0.02	0.05± 0.01	0.01	0.02± 0.00	0.04± 0.02
CaO	4.87±12.14	14.56±26.61	20.45±29.28	10.07	0.42± 0.05	0.32± 0.00
MgO	0.65± 1.14	0.40± 0.28	1.39± 1.33	0.16	4.62±10.77	12.14±14.65
K2O	1.57± 1.35	3.07± 2.09	1.79± 1.50	0.10	1.97± 0.16	0.07± 0.09
Na2O	0.59± 0.60	2.89± 0.57	0.55± 0.27	12.70	0.08± 0.00	0.15± 0.17
P2O5	0.06± 0.08	0.05± 0.04	0.05± 0.05	0.01	0.10± 0.02	0.01± 0.01
LOI*	5.19± 7.08	10.85±19.48	2.59± 1.75	0.40	29.60± 0.97	10.34±15.77

* LOI : Loss on ignition

Table 8. Correlation coefficients between components of bulk samples and mass of quartz

Industry	Analysis	N	Correlation coefficients									
			Al2O3	Fe2O3	TiO2	MnO	CaO	MgO	K2O	Na2O	P2O5	LOI
Ceramics	XRD	12	-0.355	0.291	0.215	0.266	0.216	-0.189	0.253	0.653*	0.344	0.463
	FTIR	12	0.211	0.590	-0.128	0.189	0.242	0.278	-0.235	0.258	-0.325	0.332

* : P < 0.05

를 생산하는 사업장에서는 분진 비산이 많은 공정에서만 이동식국소배기장치를 이용하여 제진하였으며 방진마스크의 착용율은 50 %이었다.

1) 호흡성분진의 농도

요업사업장의 주요한 건강장해는 유리규산을 포함한 기중 분진과 미스트이다(Burgess, 1995). 본 연구에서 보인 호흡성분진농도는 평균 0.43 mg/㎥ 이었다. 이를 국내에서 수행된 연구와 비교해보면 오세민 등(1994)은 호흡성분진으로서 테이블 도기 0.21 mg/㎥ 에서 위생도기 0.88 mg/㎥을 보여 본 연구의 범위와 유사하였으며, 또한 정회경 등(1994)은 개인시료가 1.14 mg/㎥를 나타내 본 연구보다 2배 이상의 높은 연구결과를 보였는데 그 이유로는 분진이 심하게 발생되는 규조토분체와 단열벽돌을 제조하는 1개 사업장을 선정하여 수행한 연구결과로 본 연구와는 다소 차이가 있으리라 생각된다. 외국의 경우 호흡성분진농도는 이탈리아의 Cavariani 등(1995)의 경우 각 공정별 평균이 0.01에서 0.44 mg/㎥을 보여 국내의 연구와 유사한 수준을 보였으며, 또한 중국에서 수행된 요업사업장의 연구(Dosemeci, 1995)중 호흡성분진의 평균은 0.71 mg/㎥을 보여 본 연구보다는 다소 높은 결과를 보였다. 그러나 최근 선진국가에서는 분진농도를 단순히 측정하는데 그치지 않고 근로자를 위해 분진에 대한 대책을 세우거나(Buringh et al, 1990) 개선효과(Cooper et al, 1993)를 이루기 위해

이러한 분진측정 결과를 이용하고 있다. 사실상 우리나라에서는 광물성분진이 발생되는 여러 제조업체의 호흡성분진농도가 어느 정도 되는지에 대한 연구도 거의 없는 실정이라 개선에 대한 노력이 아직 준비되지 않은 단계라 하겠으며 조속히 이런 개선, 대책 등에 대한 연구가 이루어져야 하겠다. 그 외의 사업장으로 석재, 콘크리트, 유리, 연탄 등의 사업장은 국내에서 호흡성분진에 관한 연구가 수행된 바 없어 비교할 수 없었다. 본 연구에서는 석재공장의 경우 0.24 mg/㎥을 보였는데 핀란드의 석재사업장은 0.12-1.47 mg/㎥로 본 연구보다는 다소 높은 경향을 보였으며(Koskela et al, 1987), 미국 Kullman 등(1995)은 0.04-0.06 mg/㎥으로 본 연구결과에 비해 다소 낮은 결과를 보였다. Koskela 등의 연구보다는 다소 낮은 결과를 나타낸 이유로는 우리나라의 석재사업장들은 대부분 실외에서 작업을 시행하고 분쇄기를 이용하여 분쇄작업을 하는 경우 그 작업지역에서 멀리 떨어진 부분에서 다른 작업을 하고 있었기 때문에 분진의 포집량이 다소 적었던 것으로 생각된다. 이렇듯 여러 제조업체에서 발생되는 호흡성분진의 농도는 다소 차이가 있었지만 대책으로서 작업장소에서 물이나 수분의 사용, 원료를 비규산성으로의 대치, 작업장관리의 질적향상과 환기시설의 설치 등을 함으로서 작업장내에 결정형유리규산의 비산을 감소시킬 수 있다(Buringh et al, 1990, Cooper et al, 1993, Burgess, 1995).

2) 기중시료중 호흡성분진의 결정형유리규산

호흡성분진중 석영함량의 평균은 요업사업장이 본 연구에서 XRD로 분석한 시료에서 2.58-10.81 %로 나타났는데 국내에서 수행된 연구의 석영함유량 범위 1.32-8.03 %보다는 높은 함유량을 보였으며 다소 차이는 있지만 정회경 등(1994)이 규조토발생 사업장에서 수행한 연구에서 결정형유리규산은 FTIR과 XRD가 각각 10.3 %, 10.5 %로 나타내 본 연구결과와 유사한 결과를 나타내었다. 외국의 경우 Higgins 등(1985)의 연구에서 석영함유량이 2.9-37.3 %를 보인 것과 Saiyed 등(1995)의 4.2-27.7 %를 연구결과와 비교시 다소 낮은 경향을 보였다. 석재사업장의 경우 3-35 %정도의 함유량을 보이며 원재료가 화강암인 경우가 석영함유량이 높다(Guenel et al, 1989). 본 연구에서는 다소 낮은 4.2-6.3 % 보였으나 이는 국내의 원재료의 차이에 의한 것으로 생각된다. 유리사업장의 경우 규폐증이 일어나는 경우는 매우 드물지만 원재료는 모래를 사용하기 때문에 잠재적인 위험은 있을 수 있다(Burgess, 1995). 그렇지만 유리사업장의 석영함유량은 1-5 %정도를 보인다(IARC, 1997, Burgess, 1995). 본 연구에서도 4.5 %를 보여 비교적 다른 사업장에 비해 낮은 석영함유량을 보였으며 용해로 등의 보수 및 수리시에는 크리스토바라이트 등이 발생될 수 있다는 연구보고가 있어 이런 작업시에는 보호구착용 및 적절한 작업방법 등의 엄격한 작업관리가 필요하다 하겠다. 시멘트사업장의 경우 5 %이하의 석영함유량을 보이며(IARC, 1997) 순수한 시멘트의 경우 1 %이하의 석영함유량을 보인다(Jakobsson, 1993). 본 연구에서는 4.75 %의 석영함유량을 보였는데 이는 시멘트사업장인 경우 대부분의 작업형태가 모래와 혼합하는 작업이기 때문에 1 %이상이 함유된 것으로 보인다. 연탄제조업의 경우 3.4 %의 석영함유량을 보였으며 외국에서 수행된 연구가 없어 비교하지 못했다. 이렇듯 여러제조업체에서 석영함유량이 다소 차이가 있는 이유는 각 국가별 원재료의 특성, 작업환경, 작업방법 등의 차이에 기인된 것으로 추정된다.

영국의 보건안전부(Health and Safety Executive, HSE)에서는 요업사업장의 로(kilns)에서 내화물질을 보수할 때 크리스토바라이트가 방출될 수도 있으며(HSE, 1992) 또한 유리사업장에서도 내화벽돌을 이용하여 용해로를 제작할 때나 그것을 절단, 조각을 내는 작업을 할 경우에도 석영이외에 크리스토바라이트나 트리디마이트에 노출될 수 있다는 보고를 하였다(Cameron & Hill, 1983). 그러나 본 연구에서는

이미 발표된 1부의 주물사업장(김현욱 등, 1998)에서 만 크리스토바라이트가 검출되었다. 이처럼 크리스토바라이트나 트리디마이트가 검출되지 않은 것은 작업환경 측정시 로나 용해로에서 작업이 이루어지지 않았기 때문인 것으로 생각되며 추후 이런 작업이 이루어질 때 좀더 자세한 조사를 해 볼 필요가 있을 것이다.

이미 1부에서 언급한 바 있지만 직업적 노출로서 결정형유리규산에 대한 분석은 IR 방법과 XRD 방법이 가장 많이 이루어지고 있다. 본 연구의 결정형유리규산 분석에 사용된 FTIR은 비결정형유리규산, 방해석(calcite), 크리스토바라이트, 고령토(kaolinite), 트리디마이트 등 간섭물질의 영향과 입자크기의 흡광도에 대한 영향을 받을 수 있다. 또한 XRD 결과에 영향을 주는 간섭물질로 운모, 장석, 규선석, 지르콘, 흑연 등이 있는데 실제 이러한 물질이 존재할 경우 석영농도를 저하시키거나 상승시키는 영향을 미칠 수 있으나 이에 대한 확인은 할 수 없었다. 따라서 이러한 물질의 간접적인 간섭현상을 알아보기 위해서 XRF로 분석된 물질과 FTIR, XRD로 분석한 물질시료의 석영의 농도와 상관분석을 요업사업장 시료에 대해서만 수행한 결과 XRD에 대해서 Na_2O($P<0.05$)의 물질만 석영농도에 대해 통계적으로 유의한 양의 상관관계를 보였다. Na_2O의 함량은 사장석이나 백운모 등에서 유래되는 것으로 판단되며(박진아 등, 1997) 이런 물질이 요업사업장에 원료로 사용되면서 XRD로 분석시 방해물질로 작용한 것으로 사료되나 자세한 것은 알 수 없었다. 백운모(Muscovite)는 NIOSH 분석방법에서 이미 방해물질로 작용한다는 것은 보고된 바 있다(NIOSH, 1994).

XRD에 의한 결정형유리규산의 분석방법에 대해 국제적으로 이미 많은 연구가 이루어 졌다는 사실은 이미 1부에서 여러차례 언급한 바 있지만 국내에서 결정형유리규산에 대한 분석 연구는 사실상 많이 부족한 실정이다. 그러므로 XRD를 이용한 결정형유리규산의 분석방법에 대한 다방면의 연구가 이루어 진 후 현장시료에 적용하는 것이 타당하다고 생각된다. NIOSH에서 제시하는 FTIR방법은 전처리 시간이 길고 동형이성체의 간섭에 대한 영향으로 결정형유리규산 분석에 있어서 권위를 자랑하는 미국 및 캐나다에서는 잘 사용하지 않으며 다른 분석방법을 개발하여 사용하고 있다(Knight, 1984). 그러나 국내의 산업보건유관기관에서 발표된 연구에 의하면 결정형유리규산 분석에 관한 연구의 대부분은 이 방법에 의한 것으로서 이미 분석방법 등은 체계적으로 정립된 상태라 볼 수 있다. 따라서 현재 국내에서 수행할 수 있는 결정형유리규산의 분석은 전처리법을 이용한 FTIR방법이 가장 적절할 것으로 생각된다.

3) 결정형유리규산에 대한 허용농도 비교

호흡성분진에 대한 결정형유리규산에 대해서 우리나라의 허용기준에 적용하였을 때 사업장별로 살펴보면 XRD를 이용한 경우 요업과 석재사업장의 초과율이 각각 6.25 %와 16.67 %를 보였으며, FTIR은 주물사업장 5.56 %, 요업사업장이 21.42 %의 허용농도 초과율을 보였다. 또한 OSHA 허용기준에 적용시 우리나라 기준에 비해 약간 더 높은 초과율을 나타냈으며, NIOSH 기준에 적용시에는 허용농도 초과율이 XRD를 이용한 경우 석재사업장 66.7 %, FTIR은 요업사업장이 42.86 %를 보여 세개의 허용기준 가운데 가장 높은 초과율을 보여 엄격함을 보였다. 이렇듯 미국의 법적기준인 OSHA PELs이 저농도에서는 ACGIH의 TLVs보다 더 엄격하다(Williams, 1995).

국내의 총분진의 허용농도의 모체는 일본으로서 1972년 일본산업위생학회에서는 분진의 유리규산 농도가 30 %를 넘는 광물과 그 이하인 광물, 그리고 기타로 구분하여 분진허용기준을 3종으로 나누어 왔는데, 우리나라의 분진에 대한 허용농도은 과거에 이 기준을 채택하여 현재까지 사용하고 있다. 그러나 일본에서도 1980년부터는 미국 ACGIH와 비슷한 결정형유리규산 농도에 따른 분진허용기준의 공식을 만들고 동시에 분진의 허용농도를 광물에 따라 3종으

로 구분하여 표시하고 있다. (조규상, 1985). 이렇듯 일본의 허용기준을 따르는데 있어서 가장 문제가 되는 것은 일본의 경우 분진측정에 있어서 개인시료채취가 아닌 지역시료를 채취를 기본으로 한다는 것이며 개인시료채취를 기본으로한 국내의 측정을 감안한다면 일본의 총분진에 대한 허용농도를 그대로 적용하여 이용한다는 것은 문제가 있다 하겠다. 또한 진폐증 가운데 유리규산이 원인이 되는 규폐증은 작업자가 유리규산입자에 호흡성 크기의 유리규산에 노출되었을 때 발생되며 이에 따른 노출양과도 관계가 깊어 총분진의 측정은 더욱 의미가 없다.

따라서 광물성 분진은 호흡성분진으로 포집해야 하며 그 분진은 결정형유리규산을 구분하여 정량할 수 있는 FTIR이나 XRD의 분석방법을 이용하여야 한다. 또한 결정형유리규산의 함량에 따라 평가할 수 있는 적절한 허용기준이 도입되어야 할 것이다.

v. 결 론

본 조사는 96년 4월에서 97년 7월까지 요업사업장(8개), 석재사업장(5개), 콘크리트사업장(4개), 유리사업장(2개), 연탄제조사업장(2개)과 기타사업장(9개)에 대해 호흡성분진의 기중농도를 파악하고, 호흡성분진중 결정형유리규산(석영, 크리스토바라이트, 트리디마이트)의 농도와 각각의 함유량을 알기 위해서 XRD와 IR 분석을 한 결과는 다음과 같다.

1. 사업장별 개인시료의 호흡성분진농도의 범위는 석재사업장 0.24 mg/㎥에서 연탄사업장 0.53 mg/㎥이었으며 각 사업장간에 분진농도는 통계적으로 유의한 차이를 보이지 않았다.

2. 각 사업장별 석영농도는 FTIR 방법 분석시 7.54 ㎍/㎥- 25.97 ㎍/㎥이었으며 요업사업장에서 가장 높은 석영농도를 보였지만 통계적으로 유의하지 않았으며 XRD방법으로 분석하였을 때 10.33 ㎍/㎥- 24.08 ㎍/㎥로 FTIR방법과는 달리 석재사업장에서 가장 높은 농도를 보였지만 역시 통계적 유의성은 없었다.

3. 각 사업장별 석영함량은 FTIR방법인 경우 유리사업장 2.53 %에서 요업사업장 10.33 %였으며 XRD방법인 경우 연탄사업장 3.41 %에서 기타사업장 7.54 %를 보였으며 요업사업장에서 다소 높은 결과를 나타내었지만 각 사업장별 석영함량은 통계적으로 유의하지 않았다.

4. 각 사업장에서 포집한 광물성 분진중 크리스토바라이트와 트리디마이트는 FTIR과 XRD방법 모두에서 검출되지 않았다.

5. 요업사업장에서 호흡성분진에 포함된 석영을 분석하는 두 방법은 기울기에 대해서 통계적으로 유의한 차이를 보였으나 다소 높은 상관성(상관계수=0.98)을 보였다. FTIR로 분석시 XRD에 비해 다소 높은 농도를 나타내는 경향을 보였다.

이러한 결과로 제조업에서 발생되는 광물성분진은 총분진이 아닌 호흡성분진으로 평가되어야 하며 결정형유리규산을 구분하여 정량할 수 있는 FTIR이나 XRD의 분석방법을 이용하여 결정형유리규산의 함량에 따라 올바른 평가를 해야할 것이다.

감사의 글

본 연구를 수행함에 있어 협조해주신 산업체 및 근로자들과, 가톨릭대학교 산업의학센터 관련자, 시료 분석기기 사용에 도움을 준 기초과학지원연구소, 그리고 측정과 분석에 많은 도움을 준 산업보건대학원생 김용우, 이정민 군에게 감사드립니다.

REFERENCES

김현욱, 노영만, 피영규, 원정일, 김용우. 제조업체에서 발생하는 호흡성분진중 XRD와 FTIR를 이용한 결정형 유리규산 농도의 비교분석. 한국산업위생학회지 1998;8(1):50-66.

노동부. 근로자 건강진단 실시결과 분석, 노동부, 서울, 1995.

노동부a. 1997년 근로자 건강진단 실시결과 1998.

노동부b. '97 작업환경측정자료집 1998.

노동부c. 작업환경측정 및 정도관리규정 (노동부 고시 제 97-53호), 1997.

박진아. 경상분지북부 의성서부지역 백악기 건주층, 일직층의 사암성분 및 고기후. 암석학회지 1997;6(3):111-122.

오세민, 신용철, 박동욱, 이나루, 박승현, 이광용, 문영한. 일부 요업사업장의 분진, 결정형 유리규산 및 납의 폭로에 관한 연구. 한국산업위생학회지. 1994;4(2):168-179.

윤임중. 진폐증의 최신지견 1998 의학문화사.

작업환경측정 기술협의회. 작업환경측정 종합 연보 1996.

정회경, 김지용, 정해관, 임현술. 모 규조토 가공업체의 규조토 분진폭로평가 및 개선방향에 관한 연구. 산업위생학회지 1994;4(1):81-95.

조규상. 세계에 있어서 진폐증 문제의 중요성. 윤임중 편. 진폐증의 최신지견 1998 의학문화사.

피영규, 노영만, 이광묵 등. 주물사업장 주공정별 발생하는 분진의 석영함유량 및 크기분포 연구. 한국산업위생학회지 1997;7(2):196-208.

American Conference of Governmental Industrial Hygienists. Threshold Llimit Values for Chemical Substances and Physical Agents and Biological Exposure Indices 1994-1995. Cincinnati, ACGIH, 1994.

Balaan MR and Banks DE, silicosis, In Environmental and Occupational Medicine 2nd ed, by William N. Rom USA, 1992).

Buringh E, van de Belt R, van det Wald JF. Dust control measures in Dutch brickworks. Ann Occup Hyg 1990;34:483-497.

Burgess WA. Foundry Operations. In : Recognition of Health Hazards In industry(A review of materials and processes), 2nd ed, John Wiley & Sons, Canada, 1995.

Cameron JD & Hill JW. Glass industry. In: Encyclopaedia of Occupational Health and Safety, Vol. 1, Geneva, International Labour Office, pp. 966-970.

Cavariani FD, Di Dipietro AD, Miceli M, Forastiere F, Biggeri A, Scavalli P, Petti A & Borgia P. Incidence of silicosis among ceramic workers in central Italy. Scan J Work Environ. Health, 1995;21(Suppl.2),:58-62.

Cooper TC, Gressel MG, Froehlich PA, Caplan PE, Mickelsen RL, Valiante D, Bost P. Successful reduction of silica exposures at a sanitary ware pottery. Am Ind Hyg Assoc J 1993;54(10):600-606.

Dosemeci M, McLanghlin JK, Chen JQ, Hearl F et al. Historical total and respirable silica dust exposure levels in mines and pottery factories in China. Scan J Work Environ Health 1995;21 (Suppl 2), 39-43.

Guenel P, Breum NO, Lynge E. Exposure to silica dust in the Danish stone industry. Scan J Work Environ Health. 1989;15:147-153.

Health and Safety Executive. Silica and Lead: Control of Exposure in the Pottery Industry, London, 1992.

Higgins RI, Deere MR, Cinkotai FF. Fettlers' exposure to pottery dust in a factory making sanitary whiteware. Ann Occup Hyg 1985;29(3):365375.

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 evaluation of carcinogenic risk to humans: Silica and Some Silicates, Coal dust and Para-aramid Fibrils Vol 68. Lyon, France: World Health Organization, IARC, 1997.

Jakobsson K, Horstmann V, Welinder H. Mot-ality and cancer morbidity among cement workers. Br J Ind Med 1993;90:264-272.

Knight G. Interlaboratory crosscheck of quartz analysis on mine airborne dust samples. Am Ind Hyg Assoc J 1984:45(9);655-660.

Koskela RS, Klockars M, Järvinen E, Kolari PJ. Mortality and disability among granite workers. Scand J Work Environ Health 1987:13;18-25.

Kullman GJ, Greife AL, Costello J, Hearl FJ. Occupational exposure to fibers and quartz at 19 crushed stone mining and milling operations. Am J Ind Med 1995:27;641-660.

National Institute for Occupational Safety and Health : NIOSH Manual of Analytical Methods, 4th SILICA, CRYSTALLINE by XRD 1994.

Saiyed HN, Ghodasara NB, Sathware NG, Patel GC, Parikh DJ, Kashyap SK. Dustiness, silicosis & tuberculosis in small scale pottery workers. Indian J Med Res 1995;102:138-142.

Weber SL & Banks DE. silicosis. In Textbook of Clinical Occupational and Environmental Medicine. by Rosenstock, Cullen MR. USA, 1994 by W.B. Saunders Company.

Williams PL, Parker MS, Middendorf PJ. Resp-irable free silica: A comparison of the occupational exposure limits. Am Ind Hyg Assoc J 1995;56 :1229-1231.