한국산업위생학회지, 제23권 제2호(2013)
Journal of Korean Society of Occupational and Environmental Hygiene, 2013: 23(2): 75-83

콘크리트 취급사업장의 공기 중 석영 분석방법 비교

배혜정 · 정종현[1] · 피영규[1]*

대구한의대학교 산업보건연구소 · [1]대구한의대학교 보건학부

Analysis of Quartz Concentrations by FTIR-DOF and FTIR-Transfer method in Concrete Manufacturing Industries

Hye Jeong Bae · Jong-Hyeon Jung[1] · Young Gyu Phee[1]*

Institute for Industrial Health, Daegu Haany University · [1]Faculty of Health Science, Daegu Haany University

ABSTRACT

Objectives: This study was conducted to estimate quartz concentrations in the airborne respirable dust from concrete manufacturing industries and to compare performance of two analytical methods, direct on filter(DOF) and the transfer methods in the Fourier Transform Infrared Spectroscopy(FTIR).

Methods: Total 36 area samples were collected from 8 concrete manufacturing industries. Each respirable dust sample was collected by a 25 mm cassette attached to a 10 mm Dorr-Oliver nylon cyclone. The quartz content was estimated using the intensity of the absorption peak of quartz at 799 cm^{-1} by FTIR.

Results: By the comparison of quartz content in respirable dust between the two methods, the results of using DOF method were higher than that of transfer method. And the result of quartz concentrations in respirable dust estimated by DOF method were mostly higher than those by transfer method. Statistically significant difference of quartz concentrations in respirable dust were not found in shakeout, input, loading and transporting processes by two methods. But quartz concentrations in the molding process had the statistically significant difference between DOF and transfer method.

Conclusions: The results of the study is suggested that, it be needed to correct the influence of the interferences in order to establish the DOF method when interfering minerals have an effect on quantitative analysis of quartz in respirable dust by the direct on filter method with FTIR.

Key words : concrete, FTIR, quartz, direct on filter, transfer method

I. 서 론

콘크리트는 주재료인 시멘트를 모래, 자갈, 물과 함께 혼합해서 만든 복합재료로서, 우리 주변에서 흔히 볼 수 있는 인공재료 가운데 가장 많은 양을 차지하고 있다(KICT, 2000). 콘크리트에 포함된 시멘트의 화학적 성분은 산화규소(SiO_2)와 산화칼슘(CaO)으로 구성되어 있으며, 그 외에 모래 및 골재와 혼합되면 콘크리트 내 산화규소 함유량은 더 높을 것으로 예상된다.

산화규소는 크게 결정형(Crystalline)과 비결정형(Amorphous)으로 나누어지며, 결정형은 온도와 압력에 따라 그 구조가 변하여 석영(Quartz), 크리스토바라이트(Cristobalite) 및 트리디마이트(Tridymite)로 변할 수 있지만 680°C 이상의 고온환경이 아니면 대부분 석영으로 존재하게 된다(Klein & Hurlbut, 1993).

석영이 함유된 광물성 분진은 석재가공, 주물, 요업, 벽돌, 유리제조 등의 제조업과 광업 및 건설업 등에서 많이 발생하며(Smith, 1992; Balaan & Banks, 1992; Kelly, 1995; IARC, 1997), 석영이 주성분인 호흡성분진에 노출되었을 때 규폐증, 폐결핵, 폐암, 만성폐쇄성폐

*Corresponding author: Young Gyu Phee, Tel: 053-819-1590, E-mail: yphee@dhu.ac.kr
Faculty of Health Science, Daegu Haany University. 1 Hannydae-ro, Gyeongsan-si, Gyeongbuk 712-715,
Received: May 15, 2013, Revised: June 7, 2013, Accepted: June 18, 2013

질환(Chronic Obstructive Pulmonary Disease, COPD) 등이 발생되는 것으로 보고되고 있다(Weill et al., 1994; Weber & Banks, 1994; IARC, 1997; NIOSH, 2002). 특히, 건설업 중 착암공, 석공, 콘크리트공 등의 직종에서 석영 등이 고농도로 노출된다고 알려져 있으며(NIOSH, 1997), 콘크리트 분진의 경우 낮은 농도수준의 결정형 규산이 호흡기에 영향을 주는 것으로 보고된 바 있다(Meijer et al., 2001).

이에 국제암연구기구(International Agency for Research on Cancer, IARC)에서는 석영 등을 포함한 결정형 규산 동형이성체를 인체 발암물질(Group 1)로 분류하고 있으며(IARC, 1997), 미국 산업위생전문가 협의회(American Conference of Governmental Industrial Hygienist, ACGIH)에서도 2000년에 건강 위해성을 인지하여 석영의 노출기준을 호흡성분진으로서 0.05 mg/m^3에서 0.025 mg/m^3로 강화하였으며 발암성에 관한 분류도 인체 발암성 추정물질(A2)로 엄격하게 반영하였다(ACGIH, 2012).

이러한 결정형 규산의 대표적인 정량방법으로는 X-선 회절분석법(X-ray diffraction method, XRD)과 퓨리에변환적외선분광광도계법(Fourier Transform Infra-Red spectroscopy, FTIR)이 가장 많이 이용되고 있다(Madson et al., 1995). 우리나라에서는 XRD방법에 비해 검색시간도 적게 소요되고, 정확한 파장측정으로 민감도가 높으며 방해물질이 존재할 경우 보정방법으로 스펙트럼 공제를 정확히 할 수 있는 장점을 가진 미국직업안전보건연구원(National Institute for Occupational Safety and Health, NIOSH)의 공정시험방법인 7602에 의한 FTIR-회화법이 널리 이용되고 있다(NIOSH, 1994; Phee et al., 2005), 그러나 이 방법은 전처리 시간이 상당히 오래 소요되어 여러 개의 시료를 처리하는데 적합한 방법이라 할 수 없으며, 시료의 잦은 이동으로 인한 분진 손실로 과소평가 될 수 있다는 단점 등이 보고된 바 있다(Kohyama, 1985; Pickard et al., 1985; Lorberau, 1990; Lorberau et al., 1990; Madson et al., 1995; Shinohara, 1996). 이러한 단점을 극복하기 위한 FTIR-직접필터법(Direct On Filter method, DOF)은 필터를 바로 FTIR에 장착하여 흡광도를 측정하는 방법으로서, 시료의 잦은 이동으로 인한 손실을 줄이고, 전처리 시간을 많이 단축 할 수 있어 외국의 경우 직접필터법을 실제 사업장에 적용한 연구가 수행된 바 있다(Toffolo & Lackington, 1981; Pickard et al., 1985). 우리나라에서도 FTIR-회화법과 직접필터법에 따른 비교 연구가 수행된 바 있으나 실험실 내 연구(Ko et al., 2002; Phee et al., 2005; Phee et al., 2007)로 국한되어 현장 적용 가능성만을 제시하였다. 또한, 콘크리트 사업장의 석영 노출가능성은 충분함에도 불구하고 그동안 석영 노출수준에 대한 국내 연구는 거의 이루어지지 않았고, 외국의 경우에도 콘크리트 석영노출 평가는 도로 및 건축물의 가공 과정 등 대부분 건설업종에 한정되어 보고되어 있다(Akbar-Khanzadeh & Brillhart, 2002; Linch, 2002; Flanagan et al., 2003; Middaugh et al., 2012; Shepherd & Woskie, 2013).

따라서 본 연구는 콘크리트 취급 사업장을 대상으로 석영 분석방법인 회화법과 직접필터법을 비교하여 직접필터법의 현장 적용 가능성을 확인하고, 공정별 석영 노출실태를 파악하여 향후 동종 업종 근로자의 건강보호와 적절한 관리방안을 마련하기 위한 기초자료를 제공하고자 하였다.

II. 연구 방법

1. 연구대상

이 연구는 콘크리트를 주 원료로 사용하여 콘크리트관 및 블록 등의 제품을 생산하는 제조사업장을 대상으로 석영의 노출실태를 파악하였다. 대부분의 공정은 원료를 투입하여 제품을 성형하는 과정과 탈형공정을 거쳐 출하하는 작업으로 이루어져 있었으며 사업장 규모는 근로자수 50인 미만 사업장이 6개소, 50인 이상 사업장이 2개소이었고 시멘트 등의 원재료 취급량은 1,000톤 이하가 5개소 1,000톤 이상이 3개소이었다. FTIR-직접필터법과 회화법에 의한 석영농도를 비교하기 위하여 2012년 4월 10일부터 2012년 6월 19일 까지 8개소를 대상으로 현장조사를 실시하였다.

2. 연구방법

1) 공기 중 호흡성 분진의 채취

호흡성분진은 NIOSH 0600 공정시험법에 따라 실시하였으며, 직경 25 mm, 공극 5 ㎛의 GLA 5000 필터(GLA 5000, SKC, USA)를 2단 카세트(2-piece cassette)에 담아 10 mm nylon cyclone(Dorr-Oliver, Gillian, USA)에 장착하여 사용하였다. 고유량 펌프(GilAir-3RC, Gilian, USA)에 사이클론을 연결하여 작업공정에서 근로자의 작업 위치로부터 최대한 가까운 지점을 선정하여 360

분간 시료를 측정하였다. 시료 채취 시 유량은 1.7 ℓ/min이었고, 측정 전· 후에는 건식유량보정계(Defender 510, BIOS, USA)로 유량을 확인하여 평균값을 활용하였다.

2) 시료의 분석

(1) 호흡성분진의 중량 분석

모든 필터는 칭량 전 데시게이터(OH-3S, AS ONE, Japan) 내에서 하루 이상을 건조시킨 후 사용하였다. 호흡성분진의 시료는 카세트를 분리하여 필터에 대한 중량만을 확인하였고 칭량은 0.01 mg의 감도를 가진 전자저울(CPA225D, Sartorius, Germany)을 사용하였으며, 3회 반복하여 무게를 칭량한 후 평균값을 사용하였다.

(2) 석영의 정량 분석

① 직접필터법

진공여과장치에 GLA5000 필터를 장착하여 미국 표준과학연구소(National Institute of Standard and Technology, NIST) 표준물질(Standard Reference Material., SRM) 1878a(Respirable quartz, NIST, USA)를 일정량 칭량하여 2-propanol(Sigma-Aldrich, USA)에 균일하게 희석한 후 검량선을 작성하였다. 표준시료와 시료가 채취된 필터는 자체 제작한 FTIR용 홀더에 장착한 후 90°로 4회 회전시켜 흡광도를 측정하였다. 회수율은 시료손실에 대한 오차를 줄이기 위하여 분석 후 표준 필터의 무게를 분석 전 표준 필터의 무게로 나눈 값으로 측정값을 보정하였다.

② 회화법

직접필터법으로 분석한 후 그 필터를 데시게이터에 하루 이상 보관하였고, NIOSH의 공정시험법 7602를 가급적 준용하여 전처리하였다. 검량선은 7개 농도 수준(blank, 12.5, 25, 50, 100, 150, 200 ㎍)으로 SRM 1878a (NIST, USA)와 KBr(160-8010, PIKE, USA)을 혼합하여 표준분말을 만들고 13 mm 펠렛다이(Pellet die)로 이동시킨 후 유압프레스를 이용하여 7톤의 압력으로 펠렛화하였다. 이후 공시료와 함께 FTIR로 분석하여 측정된 흡광도를 표준분말을 이용한 검량식에 대입하여 검출량을 계산하였다. 채취한 시료는 도가니에 넣어 뚜껑을 덮은 후 600°C 회화로에서 2시간동안 회화시켰고 석영을 포함한 무기물 재만 남아 있는 상태에서 200 mg의 KBr과 균질해지도록 혼합하였다. 이것을 펠렛으로 만들어 FTIR(Cary 640, Agilent, USA)를 이용하여 1500 cm^{-1}~400 cm^{-1} 까지 주사하였고, 799 cm^{-1}에서 석영의 흡광도를 측정하였다. 회수율은 SRM 2679a (Quartz on filter, NIST, USA)를 시료와 동일한 방법으로 전처리하여 펠렛으로 만든 후 제공된 참고치와 비교하였고, 시료손실에 대한 오차를 줄이고 표준물질의 순도를 보정하기 위해 펠렛의 무게와 표준분말의 무게로 나눈 값으로 측정값을 보정하였다. 또한 검출한계는 미국 환경보호청(Environmental Protection Agency, EPA)의 표준편차를 이용한 방법으로 표준시료 중 가장 낮은 농도를 7번 반복 분석한 후 구해진 표준편차의 3배를 검출한계로 활용하였으며(EPA, 2013), 검출한계 미만의 자료는 LOD× $\sqrt{2}$ 로 처리하였다.

(3) 물질시료의 분석

① 원소 성분별 함유량

콘크리트 물질시료(Bulk sample) 분말 표면의 미세구조와 원소성분을 파악하기 위하여 초 고분해능 전계방출형 주사현미경(Ultra High Resolution Field Emission Scanning Electron Microscope, UHR-FE-SEM, Model S-4800, Hitach, Japan)을 사용하였으며, 시료로부터 발생한 2차 전자 및 X-ray를 검출하여 정성 · 정량을 분석하였다.

② 화학적 구성 성분

콘크리트의 물질시료 분말에 대한 화학적 구성성분을 파악하기 위하여 X-선 형광분광기(X-ray Fluorescence Spectrometer, XRF, Model PW2400, Philips, Netherlands)를 이용하였다. 균질화를 위해 시료와 dilithium tetraborate($Li_2B_4O_7$)를 1:5의 비율로 혼합하여 백금(Pt_2O_2)이 5% 함유된 도가니에 넣은 후 1,100°C에 6분간 녹인 후 유리편(Glass bead)을 제작하여 분석하였다. 분석 시 측정강도를 얻기 위한 X-선 발생기의 전압은 3 kW이었으며, 2Θ값은 0에서 148이었고 물질시료는 규소(Silicon, Si)에 중점을 두고 정량을 하였다. 규소에 대한 스펙트럼은 142.2와 144.6의 2Θ의 위치로 동정하였다.

3) 자료의 분석

조사된 자료들의 통계분석은 SPSS(Version 20.0K, USA) 프로그램을 사용하였다. 공기 중 호흡성분진 및 석영농도는 Sapiro-Wilk의 정규성 검정결과 대수정규분포

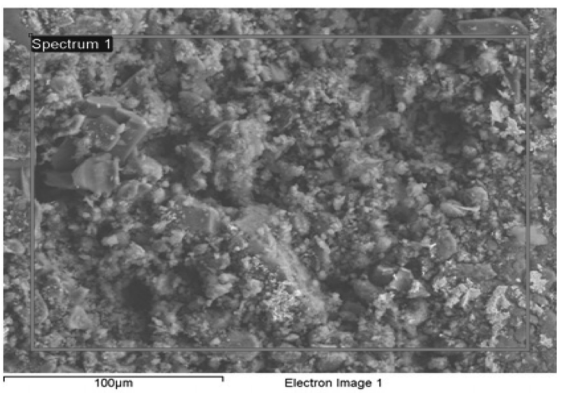
를 보여 기하평균과 기하표준편차로 제시하였고 결과의 이해를 위하여 산술평균과 표준편차도 결과에 수록하였다. 콘크리트 취급 사업장의 옥내·외 두 군간의 공기 중 호흡성분진 농도와 석영함유량의 비교는 Mann Whitney U-test를 사용하였고, 공정별 호흡성분진의 농도는 Kruskal-Wallis test를 이용하였다. 동일 시료의 분석방법에 따른 농도 및 함유량 비교는 Wilcoxon signed-rank test를 활용하였다.

III. 연구결과

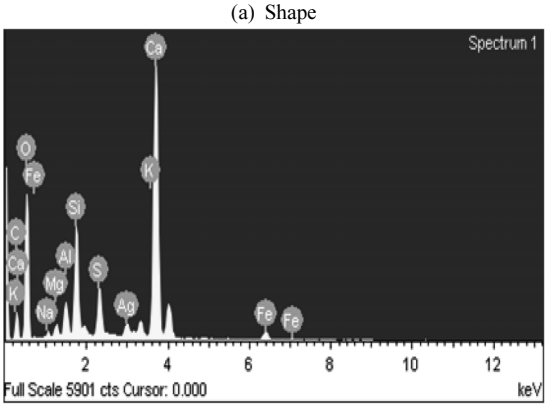
1. 물질시료의 성분분석

1) 원소 성분 및 함유량

콘크리트 물질시료의 미세구조와 원소성분 파악하기 위하여 전자주사현미경으로 분석한 결과 입자형상이 불규칙하고 각이 많은 모양을 하고 있었으며, 전반적으로 10~30 ㎛ 크기로 나타났다(Figure 1a).



(a) Shape



(b) Spectrum

Figure 1. A shape of concrete bulk sample analyzed by UHR-FE-SEM

원소별 성분분석을 수행한 결과 약 1.8 KeV에서 규소(Silicon, Si)피크를 볼 수 있었으며(Figure 1b), 산소가 59.9%로 가장 많았고, 탄소 21.7%, 칼슘 9.7%, 규소 3.7% 등으로 이루어져 있었다(Table 1).

2) 화학적 구성 성분

콘크리트 물질시료의 화학적 구성성분을 XRF로 검출한 결과 SiO_2가 약 53.1% 정도를 차지하고 있었고 CaO, MgO 순 등으로 검출되었다(Table 2).

2. 공기 중 시료의 농도

1) 호흡성분진의 농도

콘크리트 취급사업장의 호흡성분진 측정결과 기하평균농도는 0.09 mg/m^{3}로 나타났다(Table 3). 옥내에서 발생되는 호흡성분진의 기하평균 농도는 0.11 mg/m^{3}로 옥외 기하평균 농도 0.07 mg/m^{3}보다 높게 나타났으며, 이는 통계적으로 유의한 차이를 보였다($p<0.05$).

공정별 호흡성분진의 농도는 투입 > 탈형 > 성형 > 운반 > 적재 순으로 높게 나타났다(Table 4). 투입공정에서 공기 중 호흡성분진의 기하평균은 0.19 mg/m^{3}로 적재(0.05 mg/m^3) 및 운반(0.06 mg/m^3)에 비하여 통계적으로 유의하게 높은 농도를 보였다($p<0.05$).

Table 1. Atomic percent of element in concrete bulk sample analyzed by UHR-FE-SEM

Element	O	C	Ca	Si	S	Al	Mg	Fe	Na	K	Ag
Component Rate (%)	59.90	21.68	9.71	3.66	1.60	1.16	0.55	0.53	0.47	0.43	0.31

Table 2. Chemical composition of concrete bulk sample analyzed by XRF

Element	SiO_2	CaO	MgO	Fe_2O_3	Al_2O_3	K_2O	SO_3	Cr_2O_3
Component Rate (%)	53.12	20.75	13.20	5.48	5.16	1.46	0.53	0.31

Table 3. Respirable dust concentrations by sampling location (Unit : mg/m^3)

Location	N*	GM**(GSD†)	Mean ± S.D.‡	Min	Max	p-Value
Indoor	18	0.114(2.113)	0.143 ± 0.094	0.016	0.370	0.023
Outdoor	18	0.068(2.354)	0.102 ± 0.135	0.011	0.616	
Total	36	0.088(2.304)	0.123 ± 0.117	0.011	0.615	

* N ; Number of samples, **GM ; Geometric Mean,
† GSD ; Geometric Standard Deviation,
‡ Mean ± S.D. ; Arithmetic mean ± Standard Deviation

Table 4. Respirable dust concentrations by process

(Unit : mg/m^3)

Process	N	GM(GSD)	Mean ± S.D.	Min	Max	p-Value
Molding	11	0.110^{ab}(2.285)	0.142 ± 0.103	0.016	0.370	
Shakeout	7	0.120^{ab}(1.945)	0.144 ± 0.088	0.055	0.256	
Input	4	0.187^{b}(2.355)	0.253 ± 0.245	0.087	0.616	0.011
Loading	10	0.048^{a}(1.974)	0.057 ± 0.034	0.011	0.131	
Transportation	4	0.059^{a}(1.614)	0.064 ± 0.028	0.033	0.087	
Total	36	0.088(2.304)	0.123 ± 0.117	0.011	0.616	

^{a,b} ; Group with the same letters were not significantly different by Duncan's multiple comparison at α=0.05

2) 공기 중 석영의 함유량 비교

각 사업장에서 채취한 호흡성분진 시료를 FTIR-직접필터법과 회화법으로 분석하여 석영함유량을 비교한 결과 직접필터법의 경우 기하평균 4.7%로 회화법(2.6%)에 비하여 통계적으로 유의하게 높게 나타났다(Table 5).

3) 공기 중 석영의 농도 비교

채취한 시료를 FTIR-직접필터법과 회화법으로 분석하여 석영농도를 비교한 결과 석영함유량과 유사하게 전반적으로 직접필터법을 이용한 결과가 회화법을 이용한 결과보다 높게 나타났다(Table 6). 직접필터법의 경우 옥외 지역 석영의 기하평균 농도는 3.92 $\mu g/m^3$이었고, 동일 시료를 회화법으로 분석한 결과 기하평균은 3.19 $\mu g/m^3$로 두 방법간에는 차이가 없는 것으로 나타났다. 그러나 옥내 지역의 경우 직접필터법에서 석영농도 기하평균은 4.30 $\mu g/m^3$이었고, 회화법은 기하평균 2.64 $\mu g/m^3$로 두 분석방법간에는 차이가 있는 것으로 나타났다($p<0.05$).

공정별 석영농도를 비교한 결과 탈형에서 직접필터법의 석영농도 기하평균은 2.53 $\mu g/m^3$이었고, 동일시료를 회화법으로 분석한 결과 기하평균 2.42 $\mu g/m^3$을 보였다(Table 7). 투입공정은 직접필터법에서 석영농도 기하평균 3.04 $\mu g/m^3$, 회화법은 3.17 $\mu g/m^3$이었다. 적재공정의 경우 직접필터법에서 석영농도의 기하평균이 4.84 $\mu g/m^3$이

Table 5. Comparison of quartz contents between FTIR-DOF and Transfer methods by sampling location (Unit : %)

Classification	N	DOF method				Transfer method				p-Value
		GM (GSD)	Mean ± S.D.	Min	Max	GM (GSD)	Mean ± S.D.	Min	Max	
Total	36	4.67 (3.09)	8.12 ± 8.97	0.35	41.46	2.62 (3.59)	4.84 ± 5.55	0.08	28.27	0.002

Table 6. Comparison of quartz concentrations between FTIR-DOF and Transfer methods by sampling location (Unit : $\mu g/m^3$)

Location	N	DOF method				Transfer method				p-Value
		GM (GSD)	Mean ± S.D.	Min	Max	GM (GSD)	Mean ± S.D.	Min	Max	
Indoor	18	4.302 (2.134)	5.293 ± 2.933	0.628	11.711	1.815 (2.999)	2.640 ± 1.842	0.148	6.289	0.003
Outdoor	18	3.916 (2.195)	5.229 ± 3.916	0.825	15.7533	2.926 (1.593)	3.190 ± 1.224	0.794	5.971	0.398
Total	36	4.105 (2.144)	5.261 ± 4.105	0.628	15.7533	2.304 (2.377)	2.915 ± 2.304	0.148	6.289	0.002

Table 7. Comparison of quartz concentrations between FTIR-DOF and Transfer methods by process (Unit : $\mu g/m^3$)

Process	N	DOF method				Transfer method				p-Value
		GM (GSD)	Mean ± S.D.	Min	Max	GM (GSD)	Mean ± S.D.	Min	Max	
Molding	11	6.026 (1.528)	6.523 ± 2.671	3.048	11.711	1.781 (3.623)	2.782 ± 1.906	0.148	6.289	0.003
Shakeout	7	2.533 (2.436)	3.361 ± 2.315	0.6283	6.3330	1.869 (2.245)	2.415 ± 1.860	0.469	6.159	0.398
Input	4	3.040 (1.572)	3.304 ± 1.678	2.1503	5.7451	3.172 (1.350)	3.274 ± 0.887	2.088	4.165	1.000
Shakeout	10	4.840 (2.237)	6.425 ± 5.081	1.5074	15.7533	2.701 (1.756)	3.046 ± 1.409	0.794	5.971	0.169
Transportation	4	2.972 (2.743)	4.163 ± 3.644	0.8248	9.2636	3.295 (1.451)	3.467 ± 1.248	2.353	4.567	1.000
Total	36	4.105 (2.144)	5.261 ± 3.628	0.6283	15.7533	2.304 (2.377)	2.915 ± 1.566	0.148	6.289	0.002

었고, 회화법 3.05 $\mu g/m^3$로 나타났으며, 운반공정에서는 직접필터법에서 석영농도 기하평균 2.97 $\mu g/m^3$, 회화법 3.45 $\mu g/m^3$로 다소 차이가 있었지만 통계적 유의성은 없었다. 다만, 성형공정의 경우 직접필터법에서 기하평균이 6.03 $\mu g/m^3$이었고, 회화법 1.78 $\mu g/m^3$로 두 분석방법간에 통계적으로 유의한 차이가 있는 것으로 나타났다($p<0.05$).

IV. 고 찰

규소는 결정형 규산의 분립으로 자연계에 광범위하게 존재하나 폐 내 섬유형성 잠재력 면에서는 트리디마이트, 크리스토바라이트 및 석영 등의 순으로 영향력이 있으며 폐포에 도달하여 규폐증을 일으킬 위험성이 있는 입자의 크기는 5 ㎛이하로 알려져 있다(Nagleschmidt, 1960; IARC, 1997). 이러한 호흡성분진에 포함된 결정형 규산은 자연 상태에서 대부분 석영으로 존재하기 때문에 산업보건 분야에서는 주로 석영에 관한 농도로 평가 되고 있다(Jeong et al., 1994). 우리나라의 경우 석영으로 인한 근로자의 건강보호를 위하여 2008년부터 노출기준을 0.1 mg/m^3에서 0.05 mg/m^3로 강화하였고, 결정형은 호흡성분진으로서 석영, 크리스토바라이트, 트리디마이트, 트리폴리 4가지로 분류하고 있다(MoEL, 2012).

규산염은 규소와 산소 그리고 다른 원소로 구성된 복잡한 분자형태를 지니며, 이러한 화합물 중 이산화규소는 광물 내에 결정형과 비결정형을 포괄한다. 본 연구결과 콘크리트 사업장에서 채취한 물질시료의 화학적 구성성분을 XRF로 검출한 결과 SiO_2가 약 53.1% 정도 나타났으며 이는 콘크리트 광물 내 존재하는 규산 전체를 의미한다. IARC(1997)에서는 콘크리트의 주재료인 시멘트의 경우 5% 이하의 석영함유량을 보이며, 순수한 시멘트의 경우 1% 이하의 석영 함유량을 보이는 것으로 알려져 있다(Jakobsson, 1993). 본 연구에서는 FTIR-회화법에서 2.62%의 석영함유량을 보였는데 이는 콘크리트사업장인 경우 모래 및 골재와 혼합되어 노출되기 때문에 1% 이상이 함유된 것으로 보인다. 한편, 콘크리트 취급 사업장에서 채취한 호흡성분진의 기하평균 농도는 0.09 mg/m^3로 나타났다. 이는 Kim et al.(1999)이 보고한 콘크리트 사업장의 호흡성분진 농도 0.26 mg/m^3과 Kim et al.(2002)이 보고한 호흡성분진 농도 0.25 mg/m^3보다 낮은 수준이었으며, 외국의 경우 Meijer et al.(2001)이 수행한 콘크리트 사업장의 호흡성분진 농도 0.77 mg/m^3보다 역시 낮은 수준으로 평가되었다. 이는 해당 사업장에서 분진의 비산은 있었으나, 모든 공정의 작업이 자동 및 반자동으로 수행되고 있어 다른 연구에 비해 다소 분진의 농도가 낮게 나타난 것으로 추정된다. 비록 노출기준을 초과하지는 않았지만 호흡성분진의 경우 옥외 지역보다 옥내 지역의 농도가 약 57% 높게 나타나 옥내에서 작업을 수행할 때 보다 철저한 호흡용 보호구의 착용과 국소배기장치 제어풍속의 정기적인 점검이 필요한 것으로 판단된다.

현행 산업안전보건법의 작업환경측정과 관련하여 광물성분진 등 산화규소가 포함된 분진의 노출기준을 적용하기 위해서는 우선 1% 이상의 결정체가 포함되어 있는지 분석이 필요하다. 이는 채취된 분진 내 결정형 규산의 함유량을 확인하는 것이 선행되어야 함을 의미한다. 이러한 결정형 규산의 정량방법으로는 현미경법(Microscopy method), 원자흡광도법(Atomic Absorption Method), 비색법(Colorimetry method), 핵자기공명법(Nuclear Magnetic Resonance method), 퓨리에변환 적외선분광광도계법(Fourier Transform Infra-Red spectroscopy, FTIR) 및 X-선 회절분석법(X-ray diffraction method, XRD) 등이 있으며 국내의 경우 일부 XRD를 이용하여 분석한 연구(Kim et al., 1998; Kim et al., 1999)도 수행된 바 있지만 FTIR을 이용한 석영 농도에 대한 연구가 대부분 이다(Choi et al., 1987; Jeong et al., 1989; Song & Lee, 1994; Jeong et al., 1995; Phee et al., 1997; Ko et al., 2002). FTIR을 이용한 석영의 정량분석에 사용되는 3 종류의 파장(799, 779, 695 cm^{-1}) 중에서 NIOSH 방법 7602에서는 크리스토바라이트가 함유된 시료는 파장이 겹치지 않는 695 cm^{-1}에서 분석하는 것을 권장하고 있다(NIOSH, 1994). 그러나 본 연구대상인 콘크리트 사업장의 경우 크리스토바라이트가 검출되지 않으며 작업환경이 상온에서 이루어짐을 감안하여 최적의 피크로 알려진 799 cm^{-1} 파장에서 주사하여 농도를 산출하였다. 그 결과 콘크리트 취급 사업장의 공기 중 석영의 농도는 회화법에서 2.30 $\mu g/m^3$로 나타나 국내에서 보고된 Kim et al(1999)의 7.64 $\mu g/m^3$, Kim et al.(2002)의 7.52 $\mu g/m^3$보다 다소 낮은 수준으로 나타났다. 이는 이전의 연구들은 콘크리트 취급 사업장 내 분진이 다소 많이 발생되는 일부 공정만을 측정하여 본 연구결과에 비해 다소 높게 나타난 것으로 추정된다. 또한, FTIR-회화법에서 옥내

지역(1.82 $\mu g/m^3$)보다 옥외 지역(2.93 $\mu g/m^3$)에서 석영의 농도가 높게 평가 되었다. 이는 콘크리트 사업장의 원료를 사용하는 대부분의 작업이 옥외에서 수행되었기 때문으로 판단지만 정확한 원인은 알 수 없었다. 조사대상 콘크리트 사업장의 옥내공정은 모두 폐쇄된 공간에서 작업을 수행하고 있었으며, 환기는 창문과 개방된 문을 통해서만 이루어지고 있었다. 호흡보호구를 착용하는 근로자는 찾아볼 수 없었으며, 국소배기장치도 전혀 설치되어 있지 않았다. 따라서 석영이 인체발암성 확인물질임을 감안할 때 콘크리트 취급종사 근로자들의 건강보호를 위해서는 반드시 호흡보호구 착용이 필요하며 석영 노출공정에는 농도를 저감할 수 있는 국소배기장치 설치가 시급할 것으로 판단된다. 한편, Meijer et al.(2001)이 조사한 콘크리트 사업장의 공기 중 석영의 농도는 0.3~186 $\mu g/m^3$로 국내연구보다 높은 수준을 보였으나, 낮은 수준의 호흡성 콘크리트 분진에 노출되었을 경우에도 만성폐쇄성폐질환을 유발할 수 있다고 보고한 바 있다. 또한, Hnizdo et al.(1993)과 Kreiss & Zhen(1996)은 규폐증의 발생은 유전적 요인, 흡연력, 기저질환 같은 숙주 요인도 기여하지만 분진 중의 결정형 규산 함유율, 작업환경의 분진농도를 가장 중요한 요인으로 보고하였다. 따라서 저농도의 석영에 노출된다 할지라도 근로자별 근속기간 등을 감안한 건강보호가 이루어져야 할 것으로 판단된다.

FTIR-직접필터법은 표준물질을 제조하는 과정은 Foster & Walker(1984)가 수행한 연구에서 공기 중에서 에어로졸 형태의 표준물질을 채취하도록 하였고, Shinohara(1996)와 Pickard et al.(1985)의 연구에서는 표준검량선 작성을 위한 표준시료는 필터의 모든 면에 균일하게 침착되는 액체침강법을 이용하였다. 이 연구에서는 실제 사업장에서 분진이 공기 중으로 발생되지만, 공기 중 채취법보다는 보다 높은 상관계수 값을 얻을 수 있는 액체침강법을 적용하였다. 이 연구에서 동일시료에 대해 FTIR-직접필터법과 회화법을 이용하여 석영의 정량분석을 한 결과 전반적으로 직접필터법이 회화법보다 높은 것으로 나타나 Kim et al.(2002)과 유사한 경향을 보였다. 구체적으로는 옥외 지역의 경우 두 분석방법간의 석영농도는 차이가 없었으나, 옥내의 경우 통계적으로 유의한 차이가 있는 것으로 나타났다. 또한, 공정별로 비교했을 때 성형공정에서 두 분석방법간에 차이를 보였다. 이는 대부분 옥내 지역에서 진행되는 성형공정 등에서 배합된 원재료를 제품으로 만드는 과정에서 방해물질의 간섭으로 농도차이가 발생한 것으로 보인다. Lorberau & Abell(1995)은 직접필터법 및 회화법이 지닌 가장 중요한 문제는 분석에 사용되는 피크에 간섭하는 물질이 존재하는 경우라고 보고하였다. 구체적으로 크리스토바리이트, 카올리나이트 및 산화철이 방해물질로 석영의 정량에 영향을 줄 수 있고(Toffolo & Lackington, 1981; Pickard et al., 1985), NIOSH 공정시험법에서도 방해물질로서 카올리나이트에 대해서만 보정하도록 되어 있으며, 크리스토바라이트가 간섭물질로 정량 시 영향을 줄 수 있다는 내용만 언급되어있다(NIOSH, 1994). 이러한 방해물질들은 직접필터법 뿐만 아니라 회화법에서도 영향을 미칠 것으로 판단되나 회화법은 회화하는 과정에서 다소 방해물질이 감소되어 직접필터법보다 영향을 덜 받을 수 있을 것으로 추측되지만, 그 영향의 정도는 확인할 수 없었다. 한편, XRD방법의 경우에도 방해물질로 중정석, 백운모, 흑운모, 철 등의 간섭이 있는 것으로 알려져 있다(NIOSH, 2003). 이와 같이 방해물질들이 혼재되어 있을 경우 존재여부를 확인해야 하고 그 영향정도 및 보정이 수반되어야 하며 이러한 방법 개발에 대한 연구도 필요하다고 판단된다. 이번 연구의 경우 대부분의 석영 농도가 저농도에 밀집되어 있었으며, 전처리가 필요 없는 장점으로 FTIR-직접필터법을 활용하는 것도 권장될 수 있지만 회화법과의 차이가 명확히 규정되기 전에는 저농도 석영 시료에 대한 직접필터법의 현장적용 가능성은 다소 무리가 있다고 판단된다.

이번 연구는 대상 지역이 한정되었고 시료 수의 제한으로 우리나라 콘크리트 취급사업장을 대표하기에는 다소 무리가 있다. 또한 시료 내에 존재하는 방해물질이 석영농도에 영향이 있을 것으로 추측되나 그 원인물질이 고려되지 못한 제한점을 가지고 있다. 그러나 현장에서 채취한 콘크리드 시료를 대상으로 두 분석방법의 비교를 수행하여 FTIR-직접필터법의 현장 적용가능성을 파악하였고, 석영의 노출수준 등을 제시함으로서 동종 업종 근로자들의 건강보호를 위한 기초자료로 활용될 수 있을 것으로 판단된다.

V. 결 론

본 연구는 콘크리트를 원료로 취급하는 제조사업장을 대상으로 석영의 노출실태를 파악하고, FTIR-

회화법과 직접필터법을 비교하여 현장 적용 가능성을 확인하고자 하였다. 그 결과 호흡성분진 중 석영의 기하평균 농도는 FTIR-직접필터법의 경우 4.1 $\mu g/m^3$, 회화법은 2.3 $\mu g/m^3$이었고, 석영의 함유량 역시 FTIR-직접필터법이 4.7%로 회화법(2.6%)에 비해 보다 높게 나타났다.

채취한 시료를 FTIR-직접필터법과 회화법으로 분석하여 석영함유량 및 농도를 비교한 결과 전반적으로 직접필터법을 이용한 결과가 회화법을 이용한 결과보다 높게 나타났으며 공정별로는 성형공정의 석영농도에서 두 분석방법간의 차이를 보였다. 따라서 콘크리트 사업장의 석영 분석을 위한 직접필터법의 현장 적용은 회화법에 비해 방해물질의 간섭 영향이 있는 것으로 판단되어 보정이 선행되어야 할 필요가 있다.

참고문헌

Akbar-Khanzadeh F, Brillhart RL. Respirable crystalline silica dust exposure during concrete finishing (grinding) using hand-held grinders in the construction industry. Ann Occup Hyg 2002;46(3):341-6

American Conference of Governmental Industrial Hygienists, 2012 threshold limit values for chemical substances and physical agents and biological exposure indices. ACGIH.; 2012. p. 53

Balaan MR, Banks DE. Silicosis, In : Rom WN, Ed, Environmental and occupational medicine 2nd Ed, New York; USA.; 1995. p. 254

Choi HC, Chun YH, Yoon YN, Kim HJ. Quartz concentration and respirable dust of coal mines in Taeback and Kangneung areas. J Prev Med Public Health 1997;20(2):261-269

EPA. Technical guidance manual. EPA region 3 Guidance on handling chemical concentration data near the detection limit in risk assessments[Accessed 2013 June]. Available from http://www.epa.gov/reg3hwmd/risk/-human/info/guide3.htm

Foster RD, Walker RF, Quantitative determination of crystalline silica in respirable of crystalline silica in respirable size dust samples by infrared spectrophotometry. Analyst 1984;9:1117-1127

Flanagan ME, Seixas N, Majar M, Camp J, Morgan M. Silica dust exposures during selected construction activities. Am Ind Hyg Assoc J 2003;64(3):319-328

Hnizdo E, Murray J, Sluis-Cremer GK, Thomas RG, Correlation between radiological and pathological diagnosis of silicosis: an autopsy population based study. Am J of Ind Med 1993;24:427-445

International Agency for Research on Cancer. IARC monographs on the evaluation of the carcinogenic risks to humans: silica, some silicates, coal dust and para-aramid fibrils. Vol 68. Lyon, France: World Health Organization, IARC.; 1997. p. 49, 51

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

Jeoung JY, Lee YG, Jang SM, Shin YC. Particle size distribution and exposure level to airborne dust in ferrous foundries. 10th Anniversary symposium of graduate school of public health. Seoul; Seoul National University Press; 1995. p. 172-186

Jeoung HK, Choi HC, Kim KJ. Analytical methods of crystalline silica in respirable dust. Seoul; Institute for Occupational Disease. Korea Worker's Welfare Corporation Press.; 1989. p. 2-8

Kelly RJ. Particulates. In: Plog BA, Ed, Fundamentals of industrial hygiene, 5th Ed, Illinois; National Safety Council.; 1995. p. 169-174

Kim HW, Phee YG, Roh YM, Won JI. Analysis of quartz contents by XRD and FTIR in respirable dust from various manufacturing Industries Part 1-Foundry. J Korean Soc Occup Environ Hyg 1998;8(1):50-66

Kim HW, Phee YG, Roh YM, Won JI. Analysis of quartz contents by XRD and FTIR in respirable dust from various manufacturing industries Part 2-Ceramics, stone, concrete, glass and briquets, etc. J Korean Soc Occup Environ Hyg 1999;9(1):99-111

Kim HJ, Phee YG, Roh YM, Kim HW. Study on the field application of FTIR-direct on filter method for the analysis of quartz in respirable samples. J Korean Soc Occup Environ Hyg 2002;12(2):73-78

Klein C, Hurlbut CS Jr. Manual of mineralogy, 21st Ed, New York: John Wiley & Sons Inc,; 1993. p. 527

Kohyama N. A new x-ray diffraction method for the quantitative analysis of free silica in the airborne dust in working environment. Ind Health 1985;23:221-234

Korea Institute Of Construction technology. KICT Guide book of concrete definition and characteristics. Seoul; Korea Institute Of Construction Technology Press.; 2000. p. 1

Kreiss K, Zhen B, Risk of silicosis in a Colorado mining community. Am J of Ind Med 1996;30:529-539

Linch KD. Respirable concrete dust--silicosis hazard in the construction industry. Appl Occup Environ Hyg 2002; 17(3):209-21

Lorberau CD, Investigation of the determination of respirable quartz on filter measuring fourier transform

infrared spectrophotometry. Appl Occup Environ Hyg 1990;5(6):348-350

Lorberau CD, Carsey TP, Fischbach TJ, Mulligan KJ. Evaluation of direct on methods for the determination of respirable α-quartz. Appl Occup Environ Hyg 1990; 5(1):27-35

Lorberau CD, Abell MT. Methods used by the united states national institute for occupational safety and health to monitor crystalline silica. Scand J Work Environ Health 1995;21(suppl. 2):25-38

Ko WK, Phee YG, Roh YM, Kim HW. Performances of the direct-on-filter and transfer methods for the analysis of crystalline silica with FTIR. J Korean Soc Occup Environ Hyg 2002;12(3):155-161

Madson FA, Rose MC. and Cee R. Review of quartz analytical methodologies present and Future Needs. Appl Occup Environ Hyg 1995;10(12):991-1001

Meijer E, Kromhout H, Heederik D. Respiratory effects of exposure to low levels of concrete dust containing crystalline silica. Am J lnd Med 2001;40(2):133-140

Middaugh B, Hubbard B, Zimmerman N, McGlothlin J. Evaluation of cut-off saw exposure control methods for respirable dust and crystalline silica in roadway construction. J Occup Environ Hyg 2012;9(3):157-65

Ministry of Employment and labor(MoEL). Exposure limits for chemical substances and physical agents (MoEL Public Notice No. 2012-31).; 2012. p. 27

Nagleschmidt G. The relationship between lung dust and lung pathology in pneumoconiosis. Br J Ind Med 1960;112:673-720

National Institute for Occupational Safety and Health. NIOSH manual of analytical methods, 4th silica, crystalline by IR.; 1994. p. 1

National Institute for Occupational Safety and Health(NIOSH). A guide to working safety with silica; If it's silica, it's not just dusts.; 1997. p. 4

National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH). NIOSH manual of analytical methods, 4th silica, crystalline by XRD; 2003. p. 1-9

National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH). NIOSH hazard review: Health effects of occupational exposure to respirable crystalline silica. Washington, DC: Autor; 2002.(DHHS Publication No. 2002-129) Retrieved Dec. 5, 2009. Available from http://www.cdc.gov/niosh/docs/2002-129/pdfs/02-129.pdf

Phee YG, Roh YM, Lee KM, Kim HY, Kim YW, Won JI, Kim HW. Analysis of quartz content and particle size distribution of airborne dust from selected foundry operations. J Korean Soc Occup Environ Hyg 1997;7(2):196-208

Phee YG, Kim HW. The preliminary study on the quantitative analysis of quartz by fourier transform infrared spectrophotometric direct on filter(FTIR-DOF) method -effects of filter materials, inhomogeneity of deposition, and humidity. J Korean Soc Occup Environ Hyg 2005;15:1-7

Phee YG, Roh YM, Kim HW. The effect of cristobalite on quantitative analysis of quartz in respirable dust by FTIR direct-on-filter method. J Korean Soc Occup Environ Hyg 2007;17(1):21-30

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)149-167

Shepherd S, Woskie S. Controlling dust from concrete saw cutting. J Occup Environ Hyg 2013;10(2):64-70

Shinohara Y. Direct quantitative analysis of respirable cristobalite on filter by infrared spectrophotometry. Ind Health 1996;24:25-34

Smith DK. Evaluation of the detectability and quantification of respirable crystalline silica by X-ray powder diffraction methods. Department of Geoscience and Material Research Laboratory. The Pensylvania State University Press.; 1992. p. 1-5

Song SW, Lee KM. Exposure concentrations of respirable coal dust and silica contents by work processes in coal mines. J Korean Soc Occup Environ Hyg 1994;33 (4):153-161

Toffolo D, Lockington N. Direct infrared spectrophotometric analysis of free crystalline silica in respirable dust from a steel foundry. Am Ind Hyg Assoc J 1981; 42:579-585

Weber SL, Banks DE. Silicosis. In : Rosenstock, Cullen MR editors. Textbook of clinical occupational and environmental medicine. by W.B. Saunders Company,; 1994. p. 254

Weill H, Jones RN, Parkes WR. Silicosis and related diseases. In: Parkes WR, editor. Occupational lung disease, 3rd ed. Oxford:Butterworth-Heinemann.; 1994. p. 285-339