

우리나라 작업환경 측정기관의 정도관리를 위한 기준값에 관한 연구

서울대학교 보건대학원 산업보건학교실

전정화·백남원

— Abstract —

An Evaluation of Reference Values Used for Quality Control of the Korean Industrial Hygiene Laboratories

Cheong Hwa Cheon and Nam Won Paik

Division of Industrial Health, School of Public Health Seoul National University, Seoul, Korea

This study was conducted to evaluate accuracy and precision of reference values used for quality control of the Korean industrial hygiene laboratory for three rounds. Factors affecting on accuracy and precision, including analytical procedures, were investigated. The results are summarized as follows.

1. Pooled relative standard deviation of reference values analyzed by reference laboratories was 2.01–5.91%, and that by both reference laboratories and participated laboratories was 3.18–6.63%. Better results were obtained when results of reference laboratories were employed.
2. Significant relationship was indicated between analytical precision and concentration of materials in samples. Variation increased by decreasing sample concentration.
3. Recoveries of lead and cadmium were about 98.6% and 99.8% respectively. There was a significant difference between lead values with and without recovery correction.
4. Organic solvent results corrected by desorption efficiency only and those corrected by Both internal standards and desorption efficiency were more accurate than those uncorrected. But, the latter was the best.

I. 서 론

작업환경측정은 사업장의 환경관리 및 근로자

의 건강보호라는 측면에서 매우 중요하다. 따라서 작업환경 측정결과는 정확하고 신뢰성이 있어야 하며 측정시 정확도와 정밀도를 향상시키기 위해 오차의 원인을 규명하고, 이를 일정한 한계

내로 관리하는 정도관리(Quality Control)의 필요성이 절실하게 요구되었다. (AIHA, 1988; Kirchner, 1983). 작업환경측정은 크게 시료채취와 시료분석으로 나누는데, 아직까지 시료채취에 대한 정도관리는 개발되어 있지 않으며 단지 시료분석의 경우 정도관리를 통해 정확도에 접근하려는 노력이 있어왔다.

선진 외국에서는 이미 오래전부터 실시되어 왔으며 1972년부터 실시된 미국 국립산업안전보건연구원(U.S National Institute for Occupational Safety and Health, 이하 NIOSH)의 분석능력평가제도(Proficiency Analytical Testing Program, 이하 PAT)와 1988년부터 실시된 영국 보건안전위원회(British Health and Safety Executive)의 분석능력평가제도(Workplace Analysis Scheme for Proficiency, 이하 WASP)를 들 수 있다.

국내에서는 1992년 4월에 작업환경측정의 정도관리에 관한 고시가 공포되어 제1회 정도관리는 1992년 5월에, 제2회 정도관리는 1992년 10월에, 제3회 정도관리는 1993년 2월에 실시되었다. 그리하여 제 1회에는 30기관이, 제 2회에는 35기관이, 제3회에는 67기관이 참여하여 중금속과 유기용제에 대하여 분석에 대한 정도관리를 받았다.

작업환경측정기관의 분석능력을 평가하는 기본이 되는 기준값의 설정방법을 보면, 각 회마다 방법이 달라졌는데 미국의 NIOSH PAT에 참여하여 분석능력이 우수한 것으로 평가된 서울대학교 보건대학원 산업보건학교실과 산업보건연구원이 기준실험실로 선정되어 기준값이 설정되거나 기준실험실의 분석결과와 일반 작업환경측정기관의 분석결과를 합쳐서 기준값이 설정되었다.

따라서 본 논문의 목적은 기준값의 설정방법에 따른 기준값의 변이와 각 대상 물질의 농도에 따른 분석변이를 평가하고, 정도관리 시료분석에서 정확도와 정밀도에 영향을 주는 요인을 파악하는데 있다. 그리하여 앞으로 기준값 설정의 기본자료로서 활용될 수 있으며, 정도관리에 참가하고 있는 일반 작업환경측정기관의 분석의 정확도와 정밀도를 향상시키는 데 도움이 될 것으로 기대한다.

II. 연구자료 및 방법

1. 연구자료

1992년 5월부터 1993년 2월까지 총 3회에 걸쳐 기준실험실과 일반 작업환경측정기관에서 중금속과 유기용제 시료를 분석한 자료를 이용하였다.

기준실험실은 서울대학교 보건대학원 산업보건학교실과 산업보건연구원으로 2기관이었으며 그 외 기관은 참여기관으로 분류하였다.

정도관리 대상시료 종목은 3회 동안 모두 동일하였는데, 중금속으로는 납(Lead)과 카드뮴(Cadmium) 2종류이고 유기용제는 벤젠(Benzene), 톨루엔(Toluene) 및 크실렌(o-Xylene) 3종류이었다. 각 물질당 산업보건연구원에서 제작한 6-9개의 기지시료중 임의로 4개의 시료를 선정하여 각 참여기관에서 분석하도록 하였고, 기준실험실에서는 각 농도별로 6-13개씩 분석하도록 하였다. 각 회별로 분석대상 자료수는 표 1과 같다.

2. 자료 분석 방법

제 1회때 사용한 기준실험실의 분석결과만을 이용한 기준값 설정방법과 제 2, 3회에 참여기관을 포함시켜 기준값을 설정한 방법 2가지를 3회 모두 적용하여 각각의 기준값을 비교 평가하였다.

자료 분석은 대상물질과 농도수준이 다르므로 분석변이를 이용하여 파악하였는데, 각 평가방법은 다음과 같다.

(1) 기준값 설정방법에 따른 분석변이 평가

정도관리 분석변이로는 상대표준편차(Relative Standard Deviation, RSD, Sr)를 이용하였는데, 이 값은 기준값 M과 표준편차 s를 이용하여 다음식①에서 구했다.

$$Sr = \frac{S}{M} \dots\dots\dots \text{①}$$

Table 1. Participated Industrial Hygiene Laboratories and Number of Samples Analyzed

Round	Laboratory	Number of Samples by Materials	
		Organic Solvents	Metals
1	Reference lab	2 labs ×3 materials/lab ×9 level/material ×12 samples/level =648	2 labs ×2 materials/lab ×7 level/material ×12 samples/level =336
	Participated lab	30 labs ×3 materials/lab ×4 samples/material =360	29 labs ×2 materials/lab ×4 samples/material =232
2	Reference lab	2 lab ×3 materials/lab ×6 level/material ×6 samples/level =216	2 lab ×2 materials/lab ×7 level/material ×12 samples/level =336
	Participated lab	35 labs ×3 materials/lab ×4 samples/material =420	34 labs ×2 materials/lab ×4 samples/material =272
3	Reference lab	2 labs ×3 materials/lab ×6 level/materials ×13 samples/level =468	2 labs ×2 materials/lab ×6 level/materials ×13 samples/level =312
	Participated lab	66 labs ×3 materials/lab ×4 samples/materials =792	67 labs ×2 materials/lab ×4 samples/material =536

식 ①에서 구해진 각 농도별 상대표준편차를 이용하여 상대표준편차의 합병추정치, Sr(pool-ed)를 다음 식 ②에서 구했다(Taylor, 1987; Abell 등, 1989; Burkart 등, 1984; Paik, 1993).

$$Sr(\text{pooled}) = \sqrt{\frac{Sr_1^2 \times (N_1 - 1) + Sr_2^2 \times (N_2 - 1) + \dots + Sr_n^2 \times (N_n - 1)}{(N_1 - 1) + (N_2 - 1) + \dots + (N_n - 1)}} \quad \text{②}$$

N : 농도별 시료수(number of sample)
n : 농도 수준의 수(number of concentration level)

식 ②에서 구해진 값은 물질별 분석변이로서 미국 NIOSH PAT의 분석능력평가제도 106-112 회에 발표된 분석변이와 비교하였다(Groff, 1991-1993).

(2) 기준값 설정방법에 따른 농도별 분석변이 평가

정도관리 시료분석에 있어 시료농도와 분석변이와의 상관성을 알아보기 위해 총 3회동안 기준값과 그 기준값에 해당하는 분석변이 Sr(식 ① 참조)를 이용하였다. 기준실험실의 분석결과만을 이용하여 기준값을 설정한 경우와 기준실험실 및

참여기관의 분석결과를 이용하여 기준값을 설정한 경우로 나누어서 회귀분석하였다.

(1)과 (2)를 구하기 위해 각각의 기준값 설정방법(A, B)을 살펴보면 다음과 같다.

A. 기준실험실의 분석결과를 이용한 기준값 설정
 기준실험실의 분석결과를 크기 순으로 나열하여 전체 시료수의 하위 5% 값은 그중에서 제일 큰 값으로 변환하고, 상위 5% 값은 그 중에서 가장 낮은 값으로 변환한 후 평균값과 표준편차를 구하였다.

B. 기준실험실과 참여기관들의 분석결과를 이용한 기준값 설정:

다음과 같이 Smirnov 검정을 통해 극단값을 제외시켰다(정규철, 1990).

1) 기준실험실과 참여기관의 모든 분석결과를 크기 순으로 나열한다.

$$X_1 < X_2 < X_3 < \dots < X_{N-1} < X_N$$

2) 가장 작은 값인 X_1 이나 가장 큰 값 X_N 은 평균 m 과 표준편차 s 를 이용하여 다음과 같이 변환시킨다.

$$T = \frac{m - X_1}{s} \quad \text{또는} \quad T = \frac{X_N - m}{s} \dots \dots \dots \text{③}$$

3) 식 ③에서 구한 변환값 T 를 Smirnov의 95% 신뢰수준까지 그 표본크기에 해당하는 기각한계치와 비교하여 클 경우, 기각하였다.

4) 범위를 벗어나는 값이 여러개 있어 보일 때에는 위의 방법으로 극단값을 한개씩 제거하면서 나머지 표본에 대하여 차례로 위의 기각검정을 거듭하여 극단값이 나타나지 않을 때까지 실시하였다.

Smirnov 검정이 끝나면 95% 신뢰구간 범위내에 드는 결과를 선정하여 평균과 표준편차를 계산하였다.

(3) 정도관리 시료분석의 정확도와 정밀도를 위한 요인 분석

서울대학교 보건대학원 산업보건학교실에서 분석한 정도관리용 기준시료의 분석결과를 이용하였다. 먼저 정도관리시료 분석의 정확도에 영향을 미칠 수 있는 요인을 분석하기 위해서 유기용제는 내부 표준물질(internal standard)과 탈착효

율(desorption efficiency)적용의 영향을, 증감속은 회수율(recovery)적용시의 영향을 물질별로 작비교(paired t-test)를 실시하였다(이동우, 1985)

다음으로 서로 다른 농도 수준에 해당하는 분석값들의 상대적인 비교를 위해 각 농도수준에 해당하는 이론값 즉, 시료를 제조할 당시 계산하여 주입된 농도로 분석결과들을 나눈 표준화비(Standardized ratio)를 구하였다(식 ④)(박두용 등, 1992; Park 등, 1993)

$$\text{표준화비} = \frac{\text{분석치}}{\text{이론치}} \dots \dots \dots \text{④}$$

이렇게 구해진 물질별 표준화비는 누적정규분포를 이용하여 분석의 정확도와 정밀도를 평가하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 기준값 설정방법에 따른 분석변이 평가

외국의 산업위생분야에서 정도관리를 실시하고 있는 경우의 기준값 설정방법을 고찰하면 다음과 같다.

1972년부터 실시된 미국 NIOSH PAT에서는 이 제도에 참가하고 있는 기관들 중에서 앞 회에서의 분석결과가 모든 대상물질에 대하여 우수하였고, 미국산업위생학회(American Industrial Hygiene Association)로부터 인정받은 실험실을 기준실험실(reference laboratory)로 정한다. 그리하여, 매회 약 70개 정도의 기준실험실의 분석결과를 크기 순으로 나열하여 전체 시료수의 하위 5%의 값은 그 중에서 제일 큰 값으로 변환하고, 상위 5%값은 그 중에서 제일 낮은 값으로 변환하여 평균한 값을 기준값으로 설정한다. 합격범위는 기준값에 표준편차의 3배수를 가감한 범위로 하고 있다(Groff 등, 1990).

1988년부터 실시된 영국의 WASP에서는 정도관리 대상기관들의 모든 분석값들중 제조시 이론농도의 82-118%를 벗어나는 값을 제외한 후 평균한 값을 기준값으로 설정하고, 합격범위는 기준값에서 표준편차의 2배수 가감한 범위로 하고 있다(Jackson과 West, 1992).

국내의 경우, 미국 NIOSH PAT처럼 기준값을

설정하기 위한 기준실험실을 설정하려면 각 실험실의 분석능력을 평가할 수 있는 자료가 필요하고, 영국의 WASP처럼 정도관리에 참여하는 기관들의 분석결과를 평균하여 기준값을 설정하려면 대부분의 기관들이 분석한 값은 비교적 정확하고 정규분포하여야 한다. 그러나 국내의 경우 정도관리가 초기 단계이므로 이러한 자료가 부족할 수 밖에 없다. 그러므로, 제1회 정도관리의 기준값은 미국의 NIOSH PAT에 참여하여 분석능력이 우수한 것으로 평가된 서울대학교 보건대학원 산업보건학교실과 정도관리를 주관하여 실시한 산업보건연구원을 기준실험실로 선정하여 전체 시료의 50%를 분석하였다. 그 분석결과를 크기 순으로 나열하여, 전체 시료수의 하위 5%의 값은 그중에서 제일 큰값으로 변환하고, 상위 5% 값은 그중에서 제일 낮은 값으로 변환하였다. 변환된 전체 자료의 산술평균값을 기준값으로 설정하였고, 이 기준값에 표준편차의 3배수를 가감한 범위를 합격범위로 정하였다. 이 때의 변이계수가 4% 미만인 경우, 분석오차를 충분히 인정하기 위해 정도관리 위원회의 결정에 따라 변이계수 4%까지 상향조정하여 평가범위를 설정하였다(박두용등, 1992; Park 등, 1993).

제2, 제3회에서는 2개의 기준실험실에서 전체 시료중 각각 12%씩을 분석한 결과와 참여기관의 분석결과를 이용하였다. 분석결과를 Smirnov 검정을 통하여 극단값을 제외하고, 95% 신뢰구간 범위내에 드는 결과를 선정하여 평균과 표준편차를 계산하였다. 이 때의 평균값을 기준값으로 하였고, 합격범위는 기준값에서 표준편차의 3배수를 가감한 범위로 하였다. 이 때의 변이계수가 4% 미만인 경우, 분석오차를 충분히 인정하기 위해 정도관리 위원회의 결정에 따라 변이계수 4%까지 상향조정하여 평가범위를 설정하였다(Paik, 1993; Barkart등, 1984).

이러한 절차에 따라 구해진 기준값의 분석변이를 평가하기전에 먼저 분석결과를 분포를 보기위해 기준값으로 나누어 구한 표준화비를 누적정규분포로 나타내었다.

그림 1의 벤젠을 살펴보면, 기준실험실의 분석결과들은 표준화비 1에 밀집된 정규분포를 형성

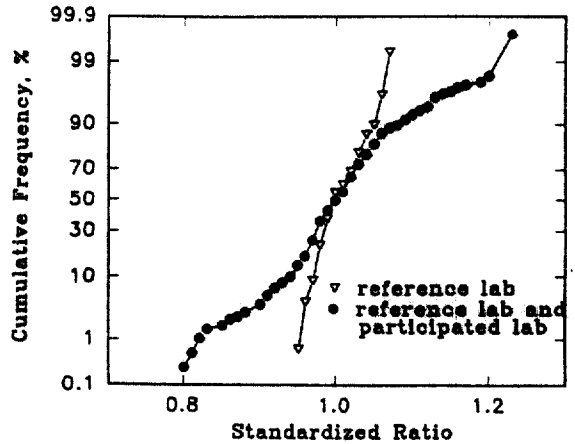


Fig. 1. Distribution of standardized ratio of data by reference lab and data by both reference lab and participated lab for benzene at the Korean QC Round 3.

하고 있는 반면 참여기관의 분석결과를 포함하여 기준값을 계산한 경우에는 표준화비 1을 중심으로 넓은 정규분포를 형성하고 있었다. 그 외 다른 물질들의 누적정규분포도 대체로 벤젠과 비슷한 분포를 나타내었다.

일반적으로 어느 한 농도의 시료를 반복 측정하는 경우 그 측정값이 동일하게 나올 경우는 드물며 다소간의 오차가 생길 수 있으나 그 측정값이 대체로 정확하다면 1을 중심으로 밀집된 정규분포를 하게 된다.

미국 NIOSH PAT이나 영국의 WASP 경우 기준값 설정할 때의 분석결과값은 대체로 정규분포를 나타낸다. 이는 정도관리에 참가하는 기준실험실 및 일반산업위생실험실의 분석결과들이 비교적 정확하다는 것을 알 수 있다.

국내의 경우 참여기관을 포함시켜 기준값을 설정했을 경우는 대체로 정규분포를 하거나 정규분포에 가까운 분포를 나타내고 있었다. 각 시료의 분석치는 정도관리 횟수를 거듭할수록 도리어 정규분포에서 어긋나는 경향을 보였는데 이는 당시 새로이 신설되는 작업환경측정기관이 많이 참여했기 때문이라 생각된다. 즉 신규 작업환경측정기관은 분석기기를 구입한 지 얼마 안되고 분석자도 경험이 거의 없는 경우가 많아 분석의 정확도가 떨어져 전체적인 분포에 영향을 미쳤으리라

본다.

기준실험실의 분석결과만을 이용한 경우는 모두 정규분포를 나타내고 있는데, 이는 두 기준실험실에서 나온 분석결과들이 매우 정확하기 때문이다.

두 방법에 의한 가장 큰 차이는 그림 1에서도 나타나듯이 참여기관이 포함된 경우가 기준실험실보다 표준편차가 크다는 것이다. 이것은 곧 기준값의 분석변이로서 표현된다.

시료의 분석과정에서 분석자의 경험이나 숙련도 등의 주관적인 요인이나 전처리, 시약의 선정이나 준비, 초자기구 및 기구의 관리나 사용 등으로 분석오차가 발생된다. 이러한 분석오차를 수치화한 것이 분석변이이다. 일반적으로 실험실간의 정도관리(Intra laboratory Quality Control Program)나 실험실 자체내의 정도관리(Internal Quality Control Program)를 실시할 때는 분석자 개인에서의 분석변이, 동일 실험실내 분석자간 분석변이 및 실험실간의 분석변이를 측정하여 이를 감소시키고 개선하여 분석 능력을 향상시킬 목적으로 사용된다.

기준값의 분석변이라 하면 일반적으로 동일한 정도관리 시료를 여러 실험실에서 측정하였을 때 생기는 실험실간의 변이를 의미하며, 곧 분석의 정밀도를 나타낸다. 또한 이것은 서로 다른 실험

실간의 분석 능력을 비교하는 지표로서 신뢰구간을 구하는데 이용된다. 따라서 이 분석변이가 작을수록 정밀도는 커지고 신뢰구간이 좁아지게 되며, 분석변이가 클수록 정밀도가 떨어지고 신뢰구간이 넓어지게 된다고 할 수 있다.

일반적으로 작업환경중 측정의 정확도는 시료채취부터 분석결과를 보고할 때까지 전체 오차로서 미국 국립산업안전보건연구원이나 미국 산업안전보건청(U.S. Occupational Safety and Health Administration)에서는 $\pm 25\%$ 이하를, 유럽 국가의 경우 $\pm 30\%$ 미만을 설정하고 있다. 이것은 계통적인 오차가 없는 최적의 경우에 시료채취와 분석에서의 변이 15% 를 나타낸다.

따라서 작업환경측정의 전체오차는 시료채취에서 발생하는 오차까지 포함되므로 분석에서 허용되는 오차의 한계는 15% 보다 더 낮아야 한다. 미국 NIOSH PAT의 경우에는 대체로 유기용제(벤젠 제외)와 금속의 기준값 분석변이가 $3-5\%$ 의 범위에 걸쳐 분포한다. 영국의 WASP에서는 분석능력이 적합한 것으로 판정되는 category 2의 범위(벤젠제외)에 해당하는 분석변이는 6% 이고, 최대로 허용되는 분석변이(cut-off value)는 8% 이다(Jackson과 West, 1992).

국내의 기준값 설정방법에 따른 분석변이 즉, 기준실험실의 결과만으로 기준값을 설정한 경우

Table 2. Summary of Pooled Relative Standard Deviation, Sr (pooled), in Reference Values in the Korean QC Round 1, 2 and 3

Material Analyzed	Method	Sr (pooled) %			NIOSH***
		Round 1	Round 2	Round 3	
Lead	A*	5.46	5.91	3.96	4.4-5.0
	B**	5.41	5.98	5.75	
Cadmium	A	2.98	5.25	4.33	3.9-5.2
	B	3.18	5.02	4.64	
Benzene	A	3.13	3.56	3.00	4.2-6.8
	B	3.94	4.83	6.63	
Toluene	A	3.18	4.28	2.88	3.8-4.6
	B	3.64	3.71	4.05	
o*-xylene	A	3.23	2.09	4.36	4.6-5.1
	B	4.05	3.74	4.81	

*A : Reference laboratories (reference lab)

**B : Reference laboratories and participated laboratories

***NIOSH: Sr of NIOSH PAT round 106-112

(A)와 기준실험실 및 참여기관의 분석결과를 이용하여 기준값을 설정한 경우(B)를 각 회의 물질에 따라 구해진 기준값을 표2에서 비교하였다.

이때 실제 정도관리를 주관하는 정도관리위원회는 참여기관의 분석오차를 충분히 인정하기 위하여 분석변이가 4% 미만일 경우 4%까지 상향조정하여 평가범위를 설정하였다. 그러나 이 연구에서는 그러한 보정은 하지 않은 채 그대로 분석하였는데, 표 2에서 나타나듯이 기준실험실의 전체 분석변이는 2.09-5.91%로서 참여기관의 분석결과는 포함시킨 경우의 분석변이 3.64-6.63%보다 작은 경향을 보였다.

그림 2, 3은 각각의 물질별로 분석변이의 범위를 나타낸 것이다.

그림 2에서 납의 경우를 보면, 기준실험실의 납 분석변이는 3.96-5.91%로 참여기관이 포함된 경우의 분석변이 5.41-5.75%보다 작은 경향을 보였다.

NIOSH PAT의 분석변이와 비교해볼때 참여기관이 포함된 경우의 분석변이는 미국의 NIOSH PAT의 분석변이 4.5-5%보다도 큰 경향을 보인 반면, 기준실험실은 이 범위를 포함하는 다소 넓은 경향을 보였다.

카드뮴의 경우 국내 기준실험실의 카드뮴에 대

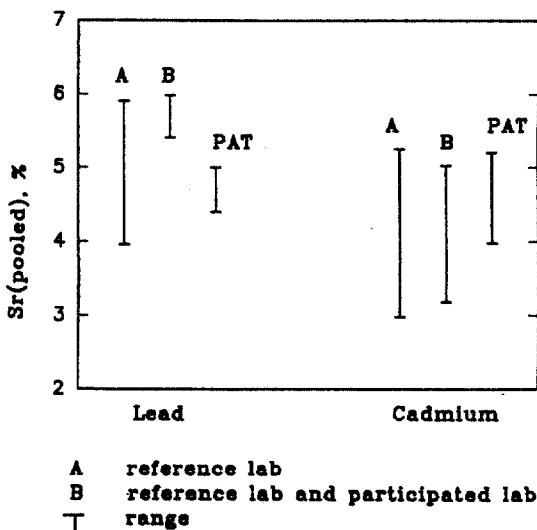


Fig. 2. Precision of reference value by type of metal in the Korean QC program.

한 분석변이는 2.98-5.25%로 참여기관이 포함된 경우의 분석변이 3.18-5.02%와 비슷한 분포를 나타내었고, 두 경우 모두 NIOSH PAT의 3.9-5.2% 범위를 포함하는 넓은 분포를 나타내었다.

그림 3의 벤젠의 경우 국내 기준실험실의 분석변이는 3-3.56%로 참여기관의 분석변이 3.94-6.63%보다 작았다. NIOSH PAT의 분석변이와 비교해보면, 기준실험실의 분석변이는 NIOSH PAT의 분석변이 4.2-6.8% 보다 낮았고, 참여기관이 포함된 경우의 분석변이는 NIOSH PAT의 범위와 비슷한 분포를 보여주었다.

톨루엔의 경우 국내의 기준실험실의 분석변이는 2.88-4.28%로 참여기관이 포함된 경우의 분석변이 3.64-4.05%보다 작았다. NIOSH PAT의 분석변이와 비교해보면, 두 경우 모두 NIOSH PAT의 분석변이 3.8-4.6%보다 작았다.

크실렌의 경우를 보면, 국내 기준실험실의 분석변이는 2.09-4.36%로 참여 기관이 포함된 경우의 분석변이 3.74-4.81%보다 작았다. NIOSH PAT의 분석변이와 비교해보면, 두 경우 모두 NIOSH PAT의 분석변이 4.6-5.1%보다 작았다.

전체적으로 NIOSH PAT 기준실험실의 기준값

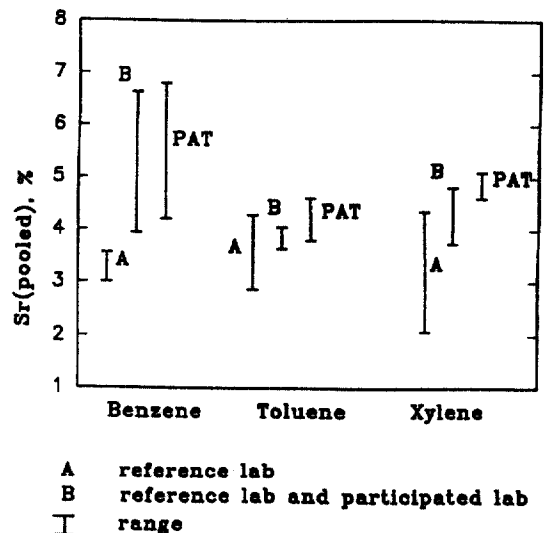


Fig. 3. Precision of reference value by type of organic solvents in the Korean QC program.

분석변이와 국내 기준실험실의 분석변이를 비교해보면 국내 기준실험실의 분석변이는 2.19-5.91%로서 미국 NIOSH PAT 기준실험실의 분석변이 3.64-6.63%보다 작았다. 이것은 국내의 기준실험실의 분석 능력이 더 정밀하다는 것을 보여준다. 반면, 참여기관을 포함한 경우의 분석변이는 미국의 NIOSH PAT과 비슷하거나 큰 경향을 보였다. 그러므로, 1회처럼 2개의 기준실험실만을 이용하여 기준값을 설정한다면, 참여기관들에 대한 합격범위가 엄격해질 수 있다.

원래 정도관리란 각 작업환경측정기관의 분석에 따른 오차를 규명하고 이를 제어하도록 함으로서 분석 능력을 향상시키는 것을 목적으로 한다.

따라서 우리나라 실정상 새로 신설된 작업환경측정기관이 다수를 점하고 있고 분석자들이 제대로 훈련되지 못한 상태를 고려할 때, 정도관리 초기에는 참여기관들의 분석결과를 이용하여 기준값을 설정하다가 어느정도 기관들의 분석능력이 향상되었다고 판단되는 시기에는 분석능력이 우수한 실험실을 다수 선정하여 기준값을 설정한다면 참여기관의 분석능력을 더욱 향상시킬 수 있으리라 생각된다.

2. 농도에 따른 분석변이 평가

정도관리 시료는 작업환경에서 측정된 시료를 대표할 수 있도록 실제 작업환경 상태와 비슷한 농도수준으로 제조된다. 시료중 대상물질의 양은 작업환경 중 유해물질의 허용농도를 기준으로 하여 약 0.1-2배의 농도범위내에서 공기량을 유기용제의 경우 약 10 Liter, 금속은 약 300 Liter로 가정한 후 임의로 결정되어진다(박두용 등, 1992; Park 등 1993). 현재 국내에 설정되어 있는 중금속으로 납과 카드뮴의 허용농도는 $0.05\text{mg}/\text{m}^3$ 이고, 톨루엔과 크실렌의 허용농도는 100ppm이고, 벤젠의 허용농도는 10ppm이다(노동부, 1991).

그림 4의 납을 보면, 기준실험실의 분석변이는 8%이하에서 농도가 증가함에 따라 분석변이가 작아지는 경향을 보였으며 이 때의 상관계수는 0.46 이었다($p < 0.05$). 참여기관이 포함된 경우 농도와 분석변이간의 상관관계는 보이지 않았다.

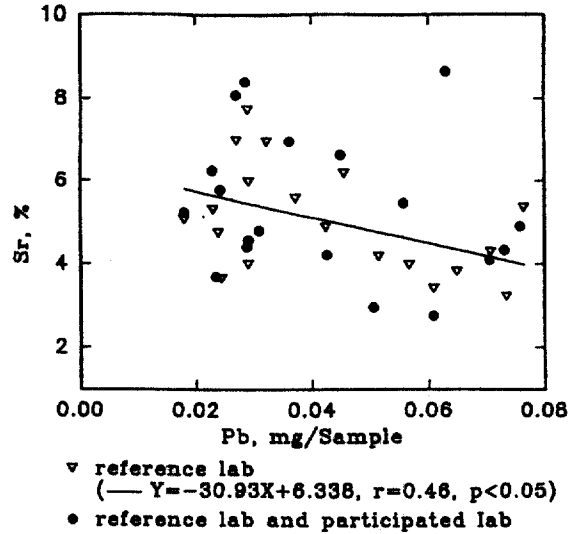


Fig. 4. Correlation between Sr and lead concentration.

그림 5의 카드뮴을 보면, 참여기관이 포함된 경우의 분석변이는 농도가 증가함에 따라 작아지는 경향을 보였으며 상관계수는 0.42이었다($p < 0.05$). 반면 기준실험실의 분석변이는 농도에 따른 상관성은 없었다.

그림 6의 벤젠을 보면, 참여기관이 포함된 경우의 분석변이와 기준실험실의 분석변이는 농도가 증가함에 따라 분석변이가 작아지는 경향을 보였

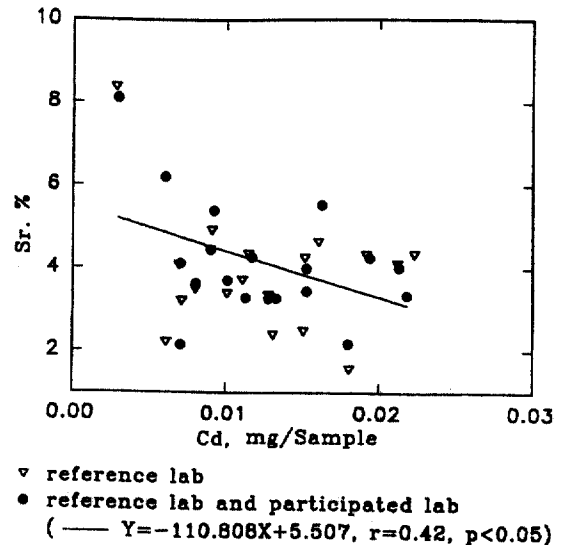
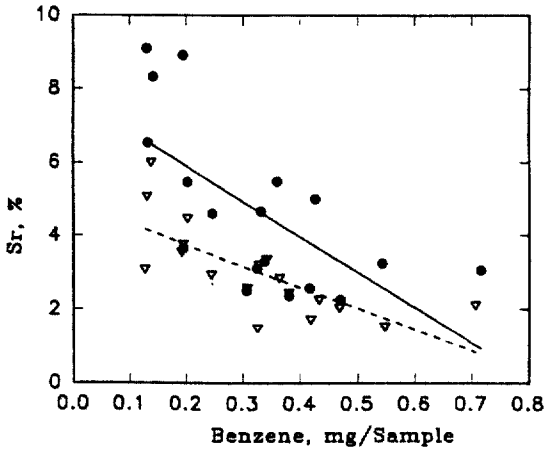


Fig. 5. Correlation between Sr and cadmium concentration.



▽ reference lab
 (——— $Y = -5.738X + 4.865$, $r = 0.73$, $p < 0.05$)
 ● reference lab and participated lab
 (——— $Y = -9.815X + 7.807$, $r = 0.66$, $p < 0.05$)

Fig. 6. Correlation between Sr and benzene concentration.

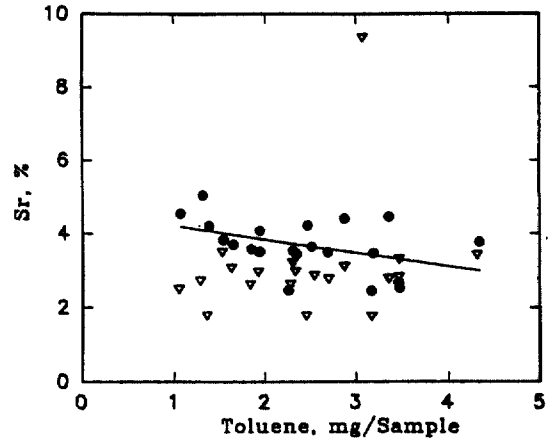
고, 이때의 상관계수는 각각 0.66, 0.73로서 의미가 있었다($p < 0.05$).

그림 7의 톨루엔을 보면, 참여기관이 포함된 경우의 분석변이는 농도가 증가함에 따라 분석변이가 작아지는 경향을 보였고 상관계수는 0.45로 의미가 있었다($p < 0.05$). 반면 기준실험실의 분석변이는 농도와 상관계수가 보이지 않았다.

그림 8의 크실렌을 보면, 기준실험실의 경우와 참여기관이 포함된 경우 모두 농도가 증가함에 따라 분석변이가 작아지는 경향을 보였으며 이때의 상관계수는 0.39, 0.39로서 의미가 있었다($p < 0.05$).

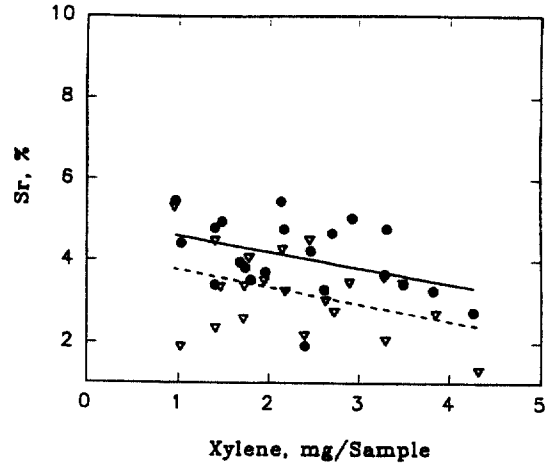
이상의 벤젠, 톨루엔, 크실렌의 농도에 따른 분석변이를 비교해 보면, 벤젠의 낮은 농도에서 변이가 컸으며, 이는 벤젠이 톨루엔이나 크실렌에 비하여 허용농도가 낮음으로 인해 시료 중에 포함된 벤젠의 양이 적어 상대적으로 분석하기 어렵기 때문이라 생각된다.

농도별 중금속과 유기용제의 분석변이는 기준실험실의 분석결과를 이용한 경우가 참여기관의 분석결과를 포함한 경우보다 작게 나타났다. 이는 정도관리 시료분석에 있어 전반적인 농도수준에서 기준실험실은 참여기관보다 정밀한 분석을



▽ reference lab
 ● reference lab and participated lab
 (——— $Y = -0.37X + 4.592$, $r = 0.45$, $p < 0.05$)

Fig. 7. Correlation between Sr and toluene concentration.



▽ reference lab
 (——— $Y = -0.413X + 4.17$, $r = 0.39$, $p = 0.05$)
 ● reference lab and participated lab
 (——— $Y = -0.387X + 4.964$, $r = 0.39$, $p < 0.05$)

Fig. 8. Correlation between Sr and xylene concentration.

하고 있음을 알 수 있다.

기준실험실은 납, 벤젠, 크실렌에서 농도가 증가함에 따라 분석변이는 작아지는 경향을 나타내었고 참여기관이 포함된 경우에는 카드뮴, 벤젠, 톨루엔, 크실렌에서 농도가 증가함에 따라 분석변이가 작아지는 경향을 보였다.

이로써 정도관리 시료의 농도는 분석의 정밀도에 영향을 미치는 것으로 판단된다.

3. 정도관리 시료분석의 정확도와 정밀도에 미치는 요인 분석

시료분석의 정확도와 정밀도에 영향을 주는 요인을 알아보기 위해 서울대학교 보건대학원 산업보건학교실에서 분석했던 기준시료의 결과를 이용하였다. 이 분석대상이 되었던 시료의 이론농도와 시료수는 표 3에 나타내었다.

(1) 중금속 분석의 정확도와 정밀도에 미치는

요인 분석

중금속 분석시 정확도와 정밀도를 향상시키는 방법으로 회수율의 적용을 들 수 있다. 여과지상의 금속을 분석할 때 반드시 필요한 과정인 시료의 전처리 과정(회화 과정)에서 발생하는 오차를 파악하고, 채취된 금속의 양을 정확하게 산출하기 위하여 회수율을 이용하여 검정해야 한다. 정도관리 시료는 분석시에는 회수율을 검정할 수 있도록 정도관리시료 제조시 사용된 것과 같은 제품의 여과지가 제공된다(박두용등, 1992). 그리하여 최소한 허용농도의 0.5, 1, 2배 수준에서

Table 3. Theoretical Values of Spiked Samples

Type of Material	Sample Group	Theoretical Value mg/Sample	Number of Sample
Lead	1	0.0245	13
	2	0.0296	13
	3	0.0439	13
	4	0.0571	13
	5	0.0663	13
	6	0.0755	13
Cadmium	1	0.0072	13
	2	0.0092	13
	3	0.0118	13
	4	0.0164	13
	5	0.0195	13
	6	0.0215	13
Benzene	1	0.1304	10
	2	0.1928	10
	3	0.2474	10
	4	0.3237	10
	5	0.3642	10
	6	0.4298	10
Toluene	1	1.2750	10
	2	1.6056	10
	3	1.8063	10
	4	2.2902	10
	5	2.4873	10
	6	3.2351	10
o-xylene	1	0.9806	10
	2	1.4361	10
	3	1.8181	10
	4	2.1900	10
	5	2.4333	10
	6	2.8985	10

각각 3번 이상 반복검정하도록 권장하고는 있으나 참여기관에서는 중금속시료를 분석할 때 이 과정을 거치지 않는 경우가 많다.

회수율을 적용했을 경우와 하지 않았을 경우를 각각 95%신뢰구간에서 유의한 차이가 있는지 짝비교(paired t-test)를 한 결과, 납은 유의한 차이가 있었고($p < 0.05$), 카드뮴은 유의한 차이가 없었다.

납과 카드뮴의 분석결과를 각각에 해당하는 이론값으로 나눈 표준화비의 누적정규분포를 회수율 적용했을 경우와 하지 않았을 경우로 구분하여 그림 9와 그림 10에 각각 나타냈었다. 그림 9

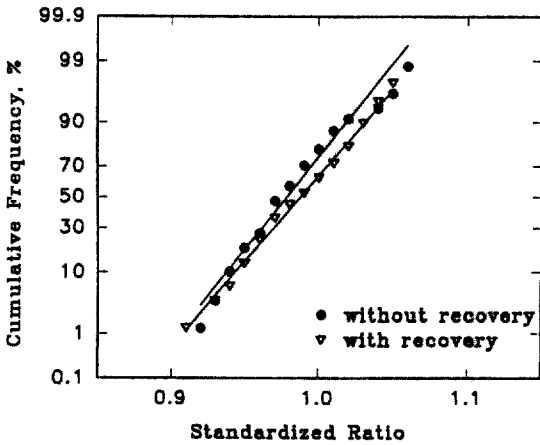


Fig. 9. Distribution of standardized ratio with and without recovery correction for lead.

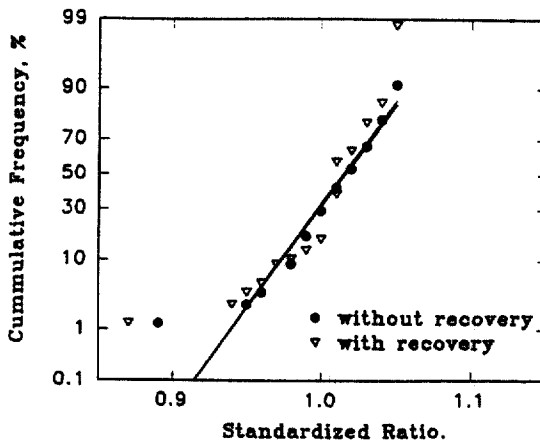


Fig. 10. Distribution of standardized ratio with and without recovery correction for cadmium.

에서 납은 회수율을 적용한 경우가 적용하지 않은 경우보다 이론값에 더 가까워졌다.

반면 그림 10의 카드뮴에서는 별 차이가 없었다. 실험 당시 납의 평균 회수율은 98.6%였고, 카드뮴의 평균 회수율은 99.8%였다. 따라서 카드뮴의 회수율은 100%에 가깝기 때문에 실제 회수율을 적용한 것과 안 한 것간의 차이가 없는 것으로 나타났다고 생각된다.

정도관리시료인 경우 오염되지 않은 여과지에 표준 정량물질을 사용하였기 때문에 회수율이 상당히 좋았던 것으로 보인다. 그러나, 회화 과정의 차이 또는 간섭물질의 존재등으로 인해 회수율이 크게 떨어지는 경우 회수율의 적용 여부는 큰 차이를 가져오리라 본다.

따라서, 참여기관은 매 번 실험시보다 회화과정에서의 오차를 파악하고 채취된 금속의 양을 정확하게 산출하기 위하여 회수율을 검정하여 분석의 정확도와 정밀도를 향상시켜야 할 것이다.

(2) 유기용제 분석의 정확도와 정밀도에 미치는 요인 분석

그림 11, 12, 13은 탈착효율과 내부 표준물질의 적용여부에 따른 표준화비를 누적정규분포로 나타낸 것이다. 대체로 벤젠, 톨루엔, 크실렌 모두 내부표준물질만을 적용하여 보정한 경우보다 탈

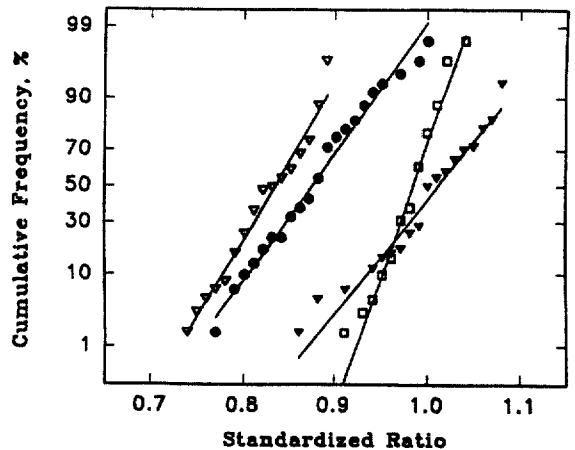


Fig. 11. Distribution of standardized ratio for benzene with and without application of desorption efficiency and internal standard.

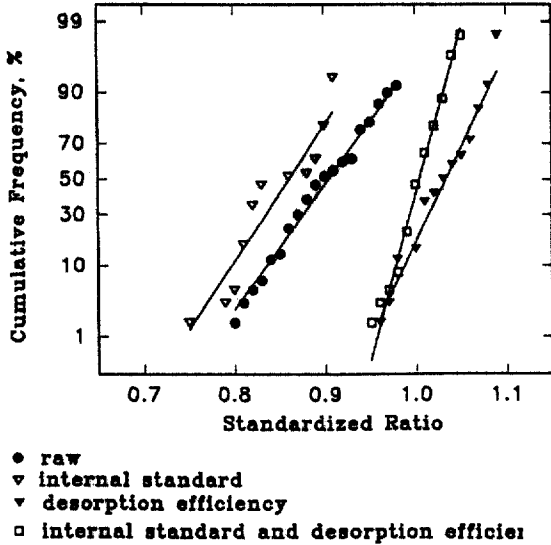


Fig. 12. Distribution of standardized ratio for toluene with and without application of desorption efficiency and internal standard.

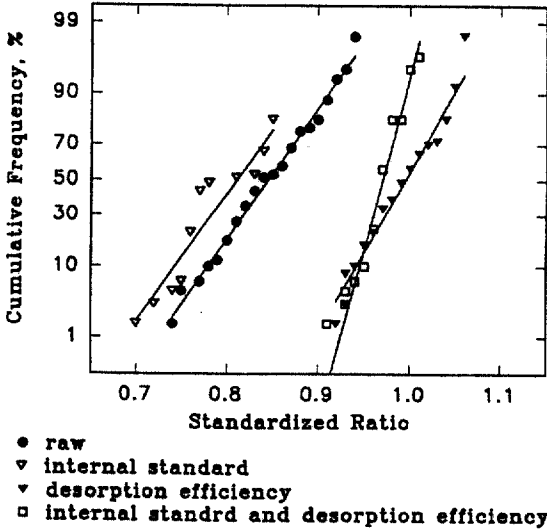


Fig. 13. Distribution of standardized ratio for xylene with and without application of desorption efficiency and internal standard.

착효율만을 적용한 경우와 두 가지 방법을 다 적용했을 경우가 이론값에 더 근접하는 분포를 보였다.

일반적으로 작업환경에서 채취한 활성탄 시료 중의 유기용제를 분석할 때에는 탈착효율을 검정하도록 되어 있다. 이것은 활성탄에 포집된 유기

용제를 적절한 용매로 탈착하는 과정에서 발생하는 오차를 보정하기 위함이다. 정도관리 시료의 탈착효율을 최소한 허용농도의 0.5, 1, 2배의 세 농도수준에서 각각 3번이상 반복검정하도록 되어 있으나, 참여기관에서는 잘 이루어지지 않고 있다(박두용 등, 1992).

위와 같이 탈착효율을 검정한 결과 벤젠은 평균 86.17%, 톨루엔은 86.63%, 크실렌은 84.16%였다. 탈착효율을 적용한 경우의 영향을 알아보기 위해 실험을 통해 구해진 탈착효율을 적용했을 경우와 하지 않았을 경우를 짝비교한 결과 95% 신뢰구간에서 유의한 차이를 보였다($p < 0.05$). 결과적으로 탈착효율을 적용했을 때가 이론값에 더 가깝게 나타났다.

다음으로 내부 표준물질 적용시의 영향을 알아보았다. 유기용제를 가스크로마토그래피(Gas Chromatography, GC)에 주입할 때 미량주사기(microsyringe)를 사용하는데 그 양이 4-5 μ l로 미량이기 때문에 주입양에 오차가 생길 수 있다. 그래서 분석량을 정확하게 하기 위해 내부 표준물질로 decane, n-undecane, octane중 하나를 선택하여 유기용매인 이황화탄소(CS_2)에 0.1%(v/v)정도 첨가한다(NIOSH, 1987). 이황화탄소에 첨가된 표준물질은 분석하고자 하는 유기용제와 반응하지 않고 가스크로마토그래프의 그래프상에서 안정한 면적(peak area)을 나타내며, 분석대상물질과 머무름시간(retention time)이 달라 그래프상의 면적이 완전히 분리되는 물질이어야 한다.

따라서 내부 표준물질의 사용에 따른 보정은 내부 표준물질의 면적을 이용하여 시료의 면적을 보정함으로써 실제 분석에 사용된 시료량을 계산해 주는 방법이다. 이 실험에서는 위와 같은 방법으로 내부 표준물질로서 옥탄을 사용하였다.

표준물질인 옥탄을 적용했을 경우와 하지 않았을 경우를 짝비교한 결과, 95% 신뢰구간에서 유의한 차이를 보였다($p < 0.05$).

하지만 내부 표준물질인 옥탄을 적용한 경우는 오히려 적용하지 않은 경우보다 값이 과소평가되었다. 유기용제를 분석시 시료를 탈착시키는 용매인 이황화탄소에는 내부 표준물질이 일정한 비율로 첨가된다. 이 동일한 용매를 사용하여 표준

용액(standard solution)을 만들게 되며, 이를 몇 단계 희석시켜 분석하여 얻어진 면적과 농도와 의 관계로 검량선을 구하게 된다. 이때 이황화탄소가 시료를 포함하고 있던 활성탄과 어느 정도 결합하는데 그 정도가 내부 표준물질보다 클 경우 추출된 이황화탄소내의 옥탄의 농도가 처음 주입 때보다 높아지게 되므로 이를 검량선에 그대로 적용하는 경우 실제값보다 상당히 과소평가하게 되었다고 본다. 바로 이점이 탈착효율을 이용하여 다시 보정해야 하는 이유가 된다.

따라서 본 연구의 경우 내부 표준물질 및 탈착효율을 동시에 적용한 경우의 탈착효율은 벤젠이 88.52%, 톨루엔이 89.84%, 크실렌이 87.18%로 떨어지게 되지만 이를 적용하여 계산한 값은 이론값에 가까웠다.

대체로 기준값은 이론값의 97-104% 범위내에 존재하는데, 탈착효율만을 적용한 경우와 내부 표준물질 및 탈착효율을 적용한 경우 모두 기준값의 범위에 들었다. 그러나, 그림 11-13을 보면 내부 표준물질 및 탈착효율을 적용한 경우는 단순히 탈착효율만을 적용한 경우보다 더 정밀한 분석이 이루어졌음을 알 수 있다.

따라서 유기용제의 분석시 정확도와 정밀도를 향상시키기 위해서는 내부 표준물질을 사용하여 분석량을 보정한 후 탈착효율을 적용해야 한다고 생각된다.

IV. 결 론

본 연구에서는 1992년 5월부터 1993년 2월까지 총 3회에 걸쳐서 우리나라에 처음으로 실시된 작업환경측정기관에 대한 정도관리에서 기준실험실과 정도관리 참여기관에 배분된 정도관리 시료인 중금속과 유기용제의 분석결과를 이용하여 기준값의 분석변이를 평가하였고, 시료분석의 정확도와 정밀도에 영향을 미치는 요인에 대한 분석을 하였다.

1. 기준실험실에서 분석한 경우의 분석변이 $Sr(p\text{-ooled})$ 는 2.09-5.91%로서 일반 작업환경측정기관이 포함된 경우의 분석변이 $Sr(p\text{ooled})$ 3.18-6.63%보다 낮았고, 미국의 NIOSH

PAT기준값의 분석변이보다도 작았다. 참여기관이 포함된 경우의 분석변이는 NIOSH PAT의 분석변이와 비슷하거나 큰 분포를 보였다.

2. 물질별로 농도에 따른 분석변이를 보면, 기준실험실은 납, 벤젠, 크실렌에서 농도가 증가함에 따라 분석변이가 작아지는 경향을 보였으며, 각각의 상관계수는 0.46, 0.73, 0.66였다. 참여기관이 포함된 경우에는 카드뮴, 벤젠, 톨루엔, 크실렌에서 농도가 증가함에 따라 분석변이가 작아지는 경향을 보였으며, 각각의 상관계수는 0.42, 0.66, 0.45, 0.39였다. 농도별 기준실험실의 분석변이들의 분포는 일반 작업환경측정기관이 포함된 경우보다 작게 나타났다. 이로서 분석의 정밀도는 농도에 영향을 받는다고 판단된다.

3. 납 분석시 회수율 98.6%를 적용한 경우와 회수율을 적용하지 않은 경우를 짝비교한 결과 유의한 차이를 나타냈으며($p < 0.05$), 회수율을 적용한 경우가 회수율을 적용하지 않은 것보다 이론값에 가깝게 나왔다.

카드뮴은 회수율 99.8%를 적용했을 경우와 하지 않았을 경우의 차이가 없었다. 하지만, 분석시 회화과정의 차이 또는 간섭물질의 존재등으로 인해 회수율이 크게 떨어지는 경우 회수율의 적용은 큰 차이를 가져오리라 본다.

4. 유기용제의 분석시 탈착효율은 벤젠이 86.17%, 톨루엔이 86.63%, 크실렌이 84.16%이였으나, 내부 표준물질인 옥탄을 적용했을때의 탈착효율은 벤젠이 88.52%, 톨루엔이 89.84%, 크실렌이 87.18%였다. 탈착효율을 적용, 내부 표준물질을 적용, 내부 표준물질 및 탈착효율만을 적용한 경우들은 각각 전혀 보정하지 않은 경우와 비교했을 때 유의한 차이를 보였다($p < 0.05$).

내부 표준물질만을 적용한 경우에는 분석값이 과소평가되었고, 탈착효율을 적용한 경우와 내부 표준물질 및 탈착효율을 적용한 경우는 모두 이론값에 가깝게 나타났고, 후자가 더 정밀한 분석값을 보였다.

2년간 3회에 걸쳐 시행되었던 정도관리는 향후

국내 작업환경측정기관의 분석능력의 향상을 가져오리라 본다. 정도관리의 목적은 실험실의 분석치와 기준값과의 비교를 통해 그 오차의 원인을 규명하고 이를 줄이도록 유도하기 위한 것이라고 볼때 정확한 기준값의 설정은 상당히 중요한 문제이며 이에 대한 연구가 더 필요하다고 본다.

본 연구의 경우 각 작업환경측정기관의 정도관리 시료에 대한 최종 결과값만을 대상으로 분석한 것으로 각 실험 과정의 오차나 시약, 기구등의 실험실 내부의 오차에 대한 조사등에 대한 분석은 이루어지지 않았다.

따라서 차후 이에 대한 연구가 진행됨으로써 분석에 대한 정확도와 정밀도를 향상시키려는 실제적인 노력이 있어야 된다고 생각된다.

참 고 문 헌

노동부 : 유해물질의 허용농도, 노동부 고시 제91-21호, 노동부, 1991
 박두용, 신용철, 박동욱, 오세민, 정규철 : 제1회 작업환경 측정기관의 정도관리 실시결과, 한국산업안전관리공단, 1992, 87-104
 이동우 : 보건통계학방법, 서울, 신광출판사, 1985, 224-227
 정규철 : 지역사회 보건학, 서울, 수문사, 1990, 92
 Abell MT, Shulman SA, Baron PA : *The Quality of the Fiber Count Data. Appl Ind Hyg* 1989;4(11)
 American Industrial Hygiene Association : *Quality Assurance Manual for Industrial Hygiene Chemistry*

Committee of the American Industrial Association, Akron, Ohio, 1988, 2930
 Burkart JA, Eggenberger LM, Nelson JH, Nicholson PR : *A Practical Statistical Quality Control Scheme for the Industrial Hygiene Chemistry Laboratory. Am Ind Hyg Assoc J* 1984;45(6):386392
 Groff JH : *Results from the Proficiency Analytical Testing(PAT) Program for Round 106112, Cincinnati, Ohio, Letter Report to Paik NW from National Institute for Occupational Safety and Health(NIOSH), 19811983*
 Groff JH, Schlecht PC, Schulman S : *Laboratory Reports and Rating Criteria for the Proficiency Analytical Testing(PAT) Program, Cincinnati, Ohio, DHHS(NIOSH), 1990, 1-7*
 Jackson HM, West NG : *Initial Experience with the Workplace Analysis Scheme for Proficiency(WASP). Ann Occup Hyg* 1992;36(5):545561
 Kirchmer CJ : *Quality Control in Water Analysis, Environ Sci Technol* 1983;17(4):174181
 NIOSH : *NIOSH Manual of Analytical Methods, 3rd ed., DHHS(NIOSH) Publication No. 1003, Cincinnati, Ohio, NIOSH, 1987*
 Paik NW : *Application and Evaluation of the American Industrial Hygiene Association (AIHA) Proficiency Analytical Testing (PAT) Program for Use by the Korean Industrial Hygiene Program, Ann Arbor, Michigan, Thesis for Dr.P.H, 1993, 44157*
 Park DU, Shin YC, Lee NR, Oh SM, Chung KC : *First Year Report of Analytical Proficiency Testing Program for Industrial Hygiene Laboratories. The Kor J of Occup Med* 1993;5(2)
 Taylor JK : *Quality Assurance of Chemical Measurement, Michigan, Lewis Publishers, 1987, 539*