

직접필터법을 이용하여 호흡성 분진내 석영을 정량분석할 때 크리스토파라이트가 미치는 영향

피영규[†] · 노영만¹ · 김현욱²

노동부 산업안전보건국 산업보건환경팀 · ¹한양대학교 환경 및 산업의학교실 · ²가톨릭대학교 의과대학 예방의학교실

The effect of cristobalite on quantitative analysis of quartz in respirable dust by FTIR direct-on-filter method

Young Gyu Phee[†] · Young-Man Roh¹ · Hyun wook Kim²

Industrial Health & Environment Division, Industrial Safety & Health Bureau, Ministry of Labor

¹Dept. of Preventive Medicine, College of Medicine, The Catholic University of Korea

²The Environment & Industrial Medicine Center, The Hanyang University of Korea

To establish the Fourier-transform infra-red spectrophotometry (FTIR) direct-on-filter(DOF) technique as a useful analytical method for quartz in respirable dust samples, influence of the interference should be corrected. This study was designed to compare three methods of correction for cristobalite when quantifying the content of quartz, including the least square, the optimum choice and the spectral subtraction methods. Respirable dust, created in a dust chamber containing the standard material of quartz, cristobalite was collected using a cyclone equipped with a 25 mm, 0.8 μm pore size DM filter as a collection medium.

The quartz weights overestimated about 100% when mixed of cristobalite by measure using 799 cm^{-1} absorption peak of quartz. The quartz weights appeared over estimated by optimum

choice, spectral subtraction and least square method in mixtures of 33% cristobalite were 90.3%, 60.1% and about 4.3%, respectively. The least square method have been adopted to correction methods of cristobalite and satisfactory results have been obtained.

The results of this study suggest that, when correcting for effect of cristobalite on quantitative analysis of quartz in respirable dust by FTIR direct-on-filter method, the least square method produce the most unbiased results compared with those of other correction methods.

Key Words : Quartz, Cristobalite, FTIR direct-on-filter Method, Interference, correction methods

I . 서 론

진폐증이란 진폐유발 분진이 흡입되어 폐의 가스교환 부

위에 축적된 후 비가역적인 섬유화 반응을 보이는 것을 말한다. 이러한 진폐증 가운데 규폐증은 작업자가 석영이 주성분인 호흡성 분진에 노출되었을 때 발생된다(Weber & Banks,

접수일 : 2006년 11월 13일, 채택일 : 2007년 1월 26일

† 교신저자 : 피영규 (경기도 과천시 중앙동 1번지 노동부 산업안전보건국 산업보건환경팀,

TEL : 02-504-2054, E-mail : yphee@molab.go.kr)

1994 ; Hogan, 1995). 우리나라에서 진폐증 발생은 과거에 석탄광업에서 주로 많이 발생되었으나(조규상, 1999) 최근에는 제조업에서도 증가하는 추세에 있으며(이원철 등, 1998) 건설업에서도 발생되고 있다(노동부, 2006). 이러한 석영은 573 °C 이하에서 안정된 물질로 지구표면의 약 12% 이상을 차지하고 광물표면에 17% 정도 존재하고 있어 광산, 주물, 채석장, 요업사업장 등에서 석영을 포함하지 않은 재료는 거의 없을 것으로 추정된다. 그러나 이러한 석영이 고온으로 올라갈수록 실리콘과 산소의 결합이 깨져 트리디마이트(870 °C 이상)나 크리스토파라이트(1470 °C 이상)로 전이되는데 석영이나 비결정형규산을 가열할 수 있는 내화물산업 및 세라믹 산업 등에서 근로자에게 노출될 수 있다(Smith, 1992). 이에 석영 등을 포함한 결정형규산 동형이성체를 국제암연구기구(International Agency for Research on Cancer, IARC)에서는 인체 발암물질(Group 1)로 분류하였으며(IARC, 1997), 미국산업위생전문가협회(American Conference of Governmental Industrial Hygienist, ACGIH)에서도 건강 위해성을 인지하여 석영의 허용기준을 호흡성 분진으로서 0.1 mg/m³에서 0.05 mg/m³으로 낮추었으며 발암성에 관한 분류도 인체 발암예상물질(A2)로 엄격하게 반영하였다(ACGIH, 2000).

석영의 정량방법으로는 현미경법, 원자흡광도법, 비색법, 푸리에변환적외선분광광도계법(Fourier transform infra-red spectrophotometry, FTIR), X-선 회절분석법(X-ray diffraction methods, XRD)이 있으나, 최근에는 X-선 회절분석법과 적외선분광광도계법이 호흡성 분진내 석영농도를 평가하는데 가장 많이 사용되고 있다(Pickard et al, 1985 ; Madson et al, 1995). FTIR을 이용한 석영의 대표적인 분석방법은 미국산업안전보건연구원(National Institute for Occupational Safety and Health, NIOSH)의 NIOSH 공정시험방법 7602가 가장 널리 이용되고 있다(NIOSH, 1994). 그러나 이 방법은 전처리 시간이 하루 이상 소요되며 시료의 이동으로 인한 손실로 인해 저평가와 방해물질로 인한 영향이 있을 수 있다는 단점들이 여러 연구자에 의해 지적되어 왔다(Lorberau & Abell, 1995 ; Madson et al, 1995 ; Shinohara, 1996). 이러한 단점을 보완할 수 있는 분석방법으로 FTIR 직접필터법은 전처리과정이 필요 없어 시료 손실이 전혀 없으며 포집된 원재료에 대해 물리적 변형을 주지 않아 석영의 정량분석을 빠르고 정확히 할 수 있다는 데 의견을 같이하고 있다(Madson et al, 1995 ; Shinohara, 1996). 그러나 FTIR 직접필터법도 NIOSH 공정시험법 7602와 같이 방해물질에 의한 오차가 생길 수 있다는 단점이 있다(Lorberau et al, 1990 ; Miles, 1999). 현재 NIOSH 공정시험법 7602와 광산 발생물질중 석영을 분석하는 방법에는 벽돌, 요업사업장에서 사용되는 카올리나이트(Kaolinite)에 대해서만 보정하도록 되어 있다. 그러나 세라믹, 내화, 에

나멜 제조 등에서 발생될 수 있는 크리스토파라이트는 석영의 정량분석에 방해물질로서 널리 알려져 있으나(IARC, 1997 ; Osinsky & Stellman, 1998) 그 영향 정도와 보정방법은 제시되지 않고 있다. 따라서 우리나라도 분진중 석영의 분석 방법 개발에 관한 관심과 함께 실정에 맞는 분석방법 개발이 필요하나 국내에서는 FTIR 직접필터법을 이용하여 석영을 분석한 사례가 없고 더욱이 사업장에서 분진이 발생될 경우 석영 외에 크리스토파라이트 대한 영향과 보정방법에 대한 연구도 국내외적으로 거의 없는 실정이다.

따라서 본 연구의 목적은 FTIR 직접필터법을 이용하여 광물성 분진중 석영을 정량분석할 때 간섭을 줄 수 있는 크리스토파라이트의 영향 정도를 파악하고, 가장 적절히 보정할 수 있는 방법을 제시하고자 시도하였다.

II. 재료 및 방법

1. 공기중 표준 광물성 분진의 발생 및 포집

1) 공기중 표준 광물성 분진의 발생

본 실험을 위해 광물성 분진의 발생장치를 자체 제작하여 사용하였다(Fig. 1). 공기 중으로 표준 광물성 분진을 발생시키기 위해 N₂ 가스를 이용하였으며 액체유량계를 연결하여 6.8±0.2 Lpm의 유량으로 조절하면서 원심력 발생관에서 1차로 부유시켰다. 여기서 부유된 분진 표준물질들은 고무관(flexible tube)을 통하여 챔버로 이동되며 챔버 중앙에 있는 원심력 발생관을 지나 챔버 벽쪽으로 비산되게 된다.

2) 공기중 호흡성 분진의 포집

25 mm 여과지가 들어있는 카세트를 10 mm Dorr-Oliver 나일론 사이클론에 장착시켰다. 4개의 사이클론은 챔버 내에서 비산된 표준 광물성 분진중 호흡성 분진을 포집하게 되며 각 사이클론을 공기시료 포집기(Model 224-52, SKC Inc, Illinois)에 연결하였다. 공기시료 포집기의 유량은 비누거품 보정계(Model 713, Gilian, W.caldwell)를 이용하여 각각 분당 1.7 liter로 보정하였으며 포집 후에도 확인하여 유량 전후의 평균값을 이용하였다. 방해물질로서 크리스토파라이트는 알고 있는 무게의 석영이 포집된 여과지에 챔버를 이용하여 다시 재포집함으로 혼합하였다. 석영과 크리스토파라이트의 비율은 액체유량계를 이용하여 N₂가스의 유량을 조절하거나 포집시간을 적절히 분배하면서 가능한 석영과 크리스토파라이트의 혼합비율을 50:50에서 ±20~40%가 되도록 조절하였다.

2. 분석

1) 중량분석

여과지는 습도에 영향을 많이 받으므로 포집전과 분석 전에 항상 항습기에서 24시간 건조시킨 후 사용하였다. 또한 여과지의 정전기 영향을 배제하기 위해 정전기 제거장치 (Model 4000464, Simco, Hatfield)를 이용하여 포집 전· 후에 정전기를 제거하였다. 중량분석은 0.001 mg의 감도를 가진 천평기 (Model 4503 MP6, Sartorius, Germany)를 사용하여 5 회 반복하여 무게를 잰 후 최대값과 최소값을 제거한 평균값을 사용하였다. 표준 광물성 분진을 채취한 후 오염이나 물질손실을 방지하기 위하여 유리 페트리접시를 이용하여 시료를 보관하고 이동시켰다.

2) 기기분석

직접필터법을 이용한 광물성 분진 표준물질의 분석은 FTIR (Model FTS-155, Bio Rad, Cambridge)을 이용하였으며 기기조건은 Table 1과 같다. 표준 광물성 분진이 포집된 여과지는 자체 제작한 25 mm 여과지형판 (filter holder)에 고정시킨 후 FTIR 기기내에 장착하였다. 검색대상 주사범위는 3000 cm⁻¹~300 cm⁻¹ 이었으며 형판에 고정된 여과지는 120° 씩 3회 전시켜 측정된 흡광도의 평균값을 사용하였다.

공여과지에 대한 분광도 보정을 기본으로 하였으며 정량 분석을 위해 사용된 표준 석영 (Min-U-Sil 5, U.S. Silica Company, Washington, D.C.)의 특징적인 피크는 799cm⁻¹, 779cm⁻¹, 694 cm⁻¹이었으며 표준 크리스토파라이트 (NBS,

SRMs #1879, U.S. Department of Commerce, Gaithersbrug)는 620cm⁻¹, 496cm⁻¹, 796 cm⁻¹이었다. 피크의 측정방법은 각 특징 피크의 좌, 우측에 범위를 산정한 후 최소 흡광도를 찾고 이를 포인트로 잡는 기준선 보정방법을 이용하였다. 또한 μg 단위의 미량 표준물질을 다룰 때 생기는 시료손실에 대한 오차를 줄이고 표준물질의 순도를 보정하기 위해 아래와 같은 보정계수를 구하여 측정값을 보정하였다.

$$correction\ factor = \frac{A3}{A1+A2} \times \frac{100}{A4}$$

A1 : 처음 여과지의 무게 (μg)

A2 : 표준물질의 무게 (μg)

A3 : 분석 후 여과지의 무게 (μg)

A4 : 각 표준물질의 순도 (%)

3. 방해물질의 보정방법

석영을 정량분석할 때 가장 적절하게 방해물질의 영향을 보정하는 방법을 찾기 위하여 최적피크선별법, 분광공제법, 최소자승법을 시행하였다. 첫째, 최적피크선별법은 방해물질이 혼재할 경우 석영의 3종류 특징피크 (799, 779, 695 cm⁻¹) 중 방해물질의 피크에 가급적 영향을 받지 않는 피크의 흡광도를 이용하여 정량하는 방법이며 둘째, 분광공제법은 석영과 크리스토파라이트가 혼합된 분광도에서 크리스토파라이

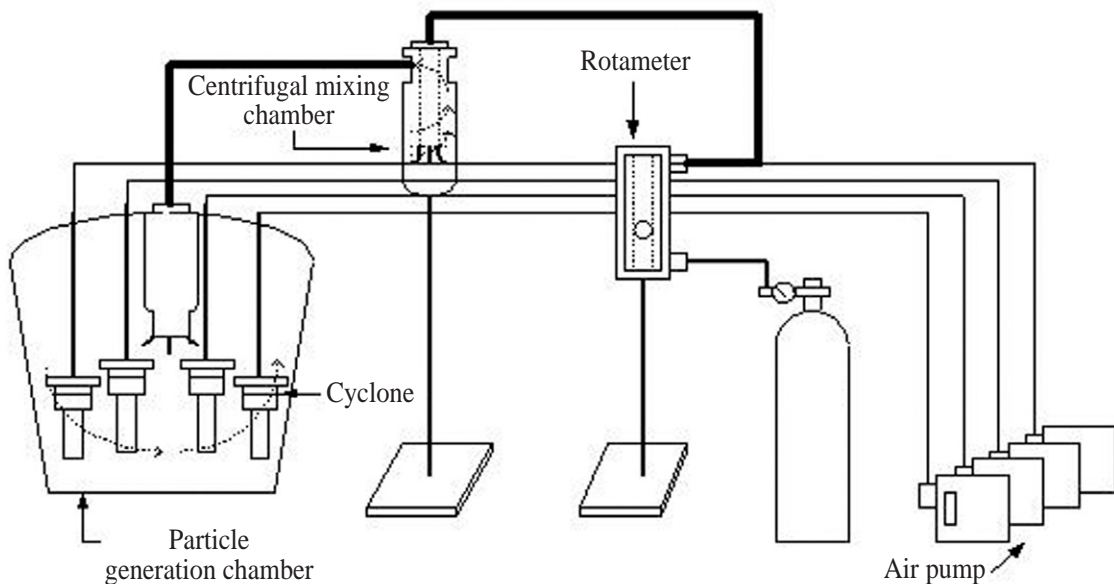


Fig. 1. Schematic diagram of equipment layout for producing and collecting respirable mineral dust standards.

트의 특징적인 피크인 620 cm⁻¹의 흡광도를 이용하여 방해물질의 대표적인 분광도로 공제하는 방법이다. 셋째, 최소자승법이란 방해물질의 간섭은 석영의 799 cm⁻¹피크의 흡광도를 증가시키게 되며 이러한 간섭은 방해물질의 특징적인 다른 피크에서 측정하여 799 cm⁻¹ 피크에 존재하는 방해물질의 양을 추정함으로써 석영의 피크로부터 간섭이 예상된 양에 상응하는 것을 수학적으로 보정하는 방법이다. 석영의 정량분석에 사용되는 799 cm⁻¹ 피크에 방해물질로서 크리스토파라이트가 혼합되면 800 cm⁻¹주변의 흡광도가 상승되며 이로 인해 양의 편이가 발생된다. 따라서 방해물질이 799 cm⁻¹피크에 영향을 주는 정도를 분리정량이 가능한 특정피크를 이용하여 다중회귀곡선으로 추정하여 수학적으로 빼는 방법으로 최소자승법의 공식은 아래와 같다.

$$Y(\text{abs}) = \beta_1 \chi(\text{abs})_1 + \beta_2 \chi(\text{abs})_2 \pm \epsilon \dots\dots\dots(1)$$

- Y(abs) : 혼합시료 흡광도
- $\chi(\text{abs})_1$: 석영시료 흡광도
- β_1 : 석영 회귀계수
- $\chi(\text{abs})_2$: 크리스토파라이트 흡광도
- β_2 : 크리스토파라이트 회귀계수
- ϵ : 실험환경, 측정자, 기구의 부정확성으로 인한 오차항

방해물질로서 크리스토파라이트는 620 cm⁻¹에서 분리정량이 가능하며 각 방해물질은 석영 799 cm⁻¹피크에 각각 R배로 영향을 주게되므로, 식 2와 같은 일차회귀식이 성립된다.

$$\chi(\text{abs})_2 = R\chi(\text{abs})_3 \pm \epsilon_1 \dots\dots\dots(2)$$

$\chi(\text{abs})_2$: 799 cm⁻¹구간에 영향을 주는 방해물질의 흡광도

- $\chi(\text{abs})_3$: 크리스토파라이트의 분리정량이 가능한 흡광도
- R : 두 피크간 회귀계수
- ϵ_1 : 두 일차회귀곡선의 오차항

따라서, 석영과 방해물질의 혼합물에서 순수한 석영에 대한 흡광도를 얻기 위한 다중회귀식은 식 2를 식 1에 대입해서 식 3과 같이 얻을 수 있다.

$$\therefore \beta_1 \chi(\text{abs})_1 = Y(\text{abs}) - (\beta_2 R \chi(\text{abs})_3 \pm \epsilon_1) \pm \epsilon \dots\dots\dots(3)$$

보정방법중 최소자승법을 적용함에 있어 석영과 방해물질에 대해 다중회귀분석을 수행하여 두 변수간의 모델을 산출하였다.

III. 결과

1. 표준검량곡선 작성

1) 석영(Quartz)

3개의 석영피크는 흡광도와 석영무게에 대해 직선성을 보였다(Fig. 2). 695 cm⁻¹는 다른 피크에 비해 흡광도치가 작고 상관계수도 0.9452로서 가장 낮았다. 흡광도가 큰 799, 779 cm⁻¹ 피크와 석영 무게간 상관계수는 각각 0.9963, 0.9973으로 석영을 정량함에 있어 가장 적당한 피크였다.

2) 크리스토파라이트(Cristobalite)

크리스토파라이트는 620, 496, 385 cm⁻¹에서 특징적인 피크가 나타났으며 석영의 799 cm⁻¹피크에 영향을 미칠 수 있는 796 cm⁻¹ 피크에서도 흡광도가 발생되었다(Fig. 3). 가장 높은

Table 1. FTIR conditions for analyzing standard mineral dusts

Interferometer	90° Michelson, Solid State Bearing
Source	High intensity ceramic, air-cooled
Detector	Room temperature DTGS, Standard Narrow-band MCT, Optical wide-band MCT
Beam splitter	Multi-layer on KBr
Spectral range	7,000–360 cm ⁻¹ (single beam)
Signal to noise	5,500 : 1
Maximum resolution	2.0 cm ⁻¹
Multiplier	16 times
Resolution	3.0 cm ⁻¹
Scan speed	5 kHz

상관계수를 보인 피크는 796 cm^{-1} 로서 0.9910이었으며 가장 낮은 상관계수는 0.9013으로 385 cm^{-1} 피크에서였다.

2. 방해물질인 크리스토파라이트가 석영의 정량화에 미치는 영향

크리스토파라이트는 석영 정량에 대표적인 방해물질이며, 석영의 측정점에서 하나 또는 그 이상으로 중첩될 수 있어 정량분석에 영향을 줄 수 있으므로 각 피크에서 방해작용에 대한 영향을 조사하였다. 석영이 $81.5\text{ }\mu\text{g}$ 에 크리스토파라이트

트가 $114.5\text{ }\mu\text{g}$ 이 혼합되면 석영이 $189.5\text{ }\mu\text{g}$ 으로 검출됨으로서 100% 이상 과평가되어 석영의 정량에 있어 반드시 보정이 필요한 것으로 나타났다(Table 2).

크리스토파라이트의 혼합비율이 적은 경우로, 석영에 크리스토파라이트가 10.3% 혼합되면 석영농도가 39.3% 상승된 편의를 보이게 된다. 따라서 크리스토파라이트는 799 cm^{-1} 를 이용하여 정량할 경우 크리스토파라이트가 혼합된 양만큼 석영의 농도를 증가시키는 것으로 나타났다. 그림 4는 크리스토파라이트가 혼합될수록 변화되는 FTIR 분광도이다. A, B, C 분광도는 석영에 크리스토파라이트가 각각 8.0%, 54.2%, 92.5%포함된 경우로 석영의 혼합율이 감소하더라도

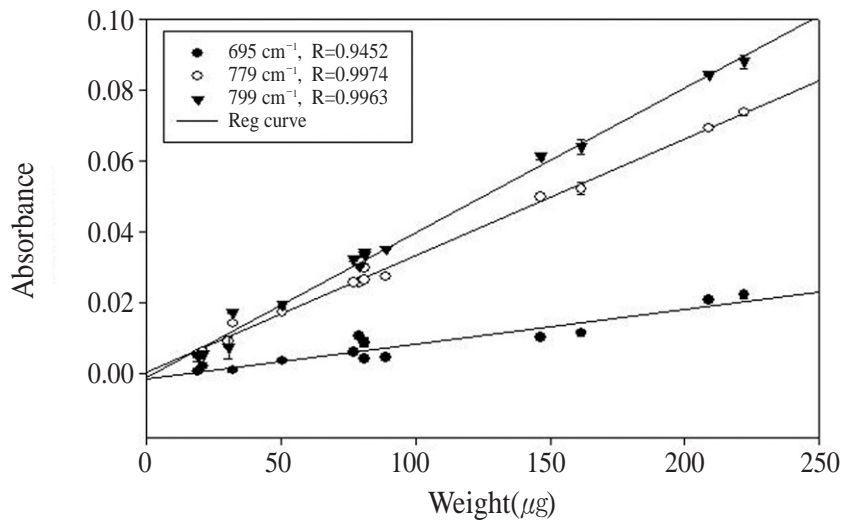


Fig. 2. Calibration curves for the quartz peaks at 695, 779 and 799 cm^{-1} .

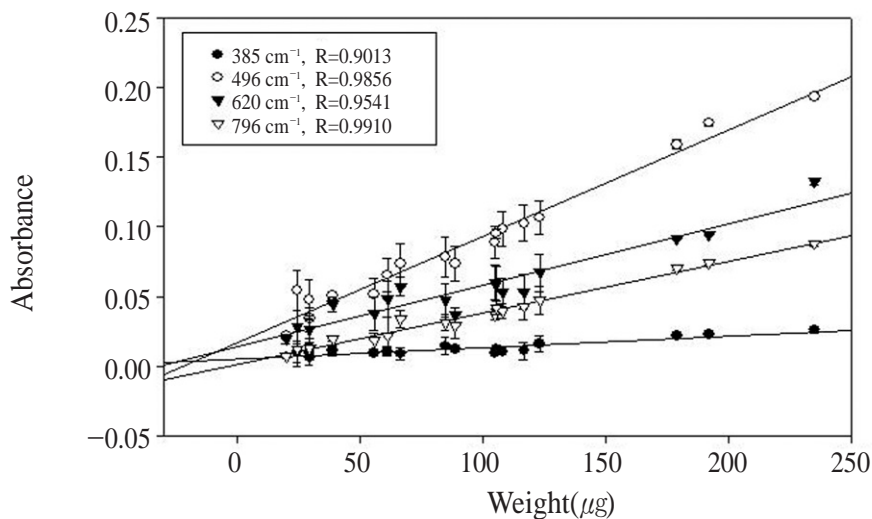


Fig. 3. Calibration curves of cristobalite

Table 2. Effect of cristobalite on quartz analysis

Quartz		Cristobalite		Mixtures (μg)	Absorbance		
(μg)	(%)	(μg)	(%)		Quartz	Cristobalite	Mixtures
210.2	89.7	24.1	10.3	225.8	0.0743	0.0063	0.0806
158.5	81.4	35.5	18.6	194.4	0.0639	0.0145	0.0784
81.5	41.3	114.5	58.7	189.5	0.0334	0.0436	0.0770
21.3	10.5	178.7	89.5	196.4	0.0055	0.0707	0.0762

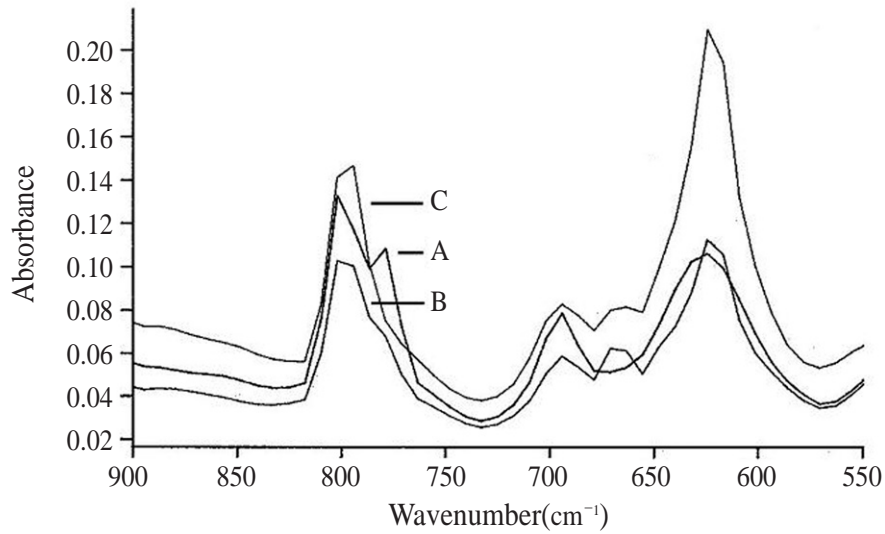


Fig. 4. Infrared spectrum of a sample containing quartz and cristobalite.

(A) : Quartz (92.0%) +Cristobalite (7.98%) (B) : Quartz (45.8%) +Cristobalite (54.2%) (C) : Quartz (7.5%) +Cristobalite (92.5%)

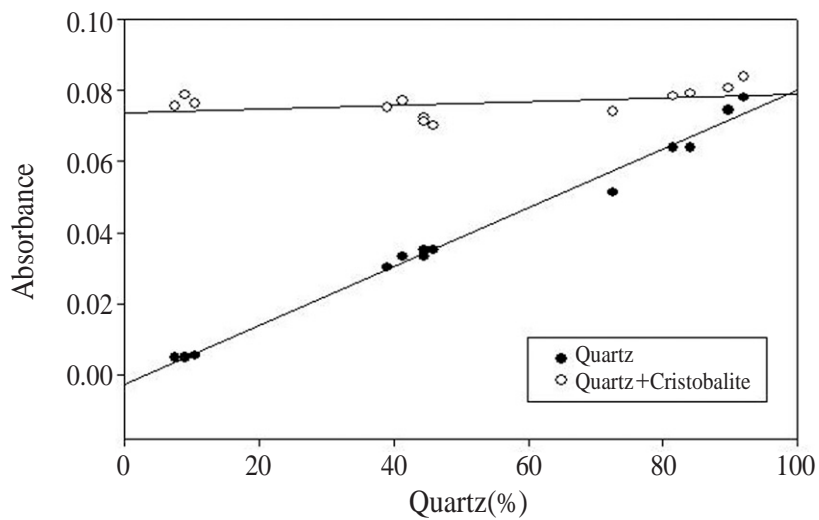


Fig. 5. The absorbance for mixtures of quartz and cristobalite analyzed at 799 cm^{-1} .

799 cm^{-1} 의 피크 강도가 증가하는 것을 쉽게 확인할 수 있었다. 크리스토파라이트가 50% 이상 혼합되면 석영의 특징피크인 799, 779 cm^{-1} 가 비결정형규산과 같이 하나로 통합되려는 경향을 보이며 80% 이상 혼합되면 779 cm^{-1} 피크에서 흡광도 측정이 불가능하게 된다. 크리스토파라이트가 혼합되면서 나타나는 다른 특징적인 변화는 625 cm^{-1} 피크의 모양이 명확하게 피크가 드러나면서 함량이 높아질수록 증가된다는 것이다.

Fig. 5는 석영과 크리스토파라이트가 어떤 비율로 혼합되더라도 흡광도는 일정한 경향을 보이고 있다. 이것은 석영과 크리스토파라이트가 공존하는 경우 동일하게 799 cm^{-1} 피크

측정에서 검출된다는 것을 의미한다.

3. 방해물질인 크리스토파라이트의 영향에 대한 보정 방법의 평가

석영 정량화에 있어 가장 영향을 주는 크리스토파라이트가 방해물질로 작용할 때 분광도를 보정하는 과정을 나타내었다(Fig. 6). A 곡선은 석영과 크리스토파라이트가 혼합된 총 분광도를 나타내었다. B 곡선은 620 cm^{-1} 피크를 기준으로 혼합물질에서 크리스토파라이트 분광도 공제 후 나타난 분

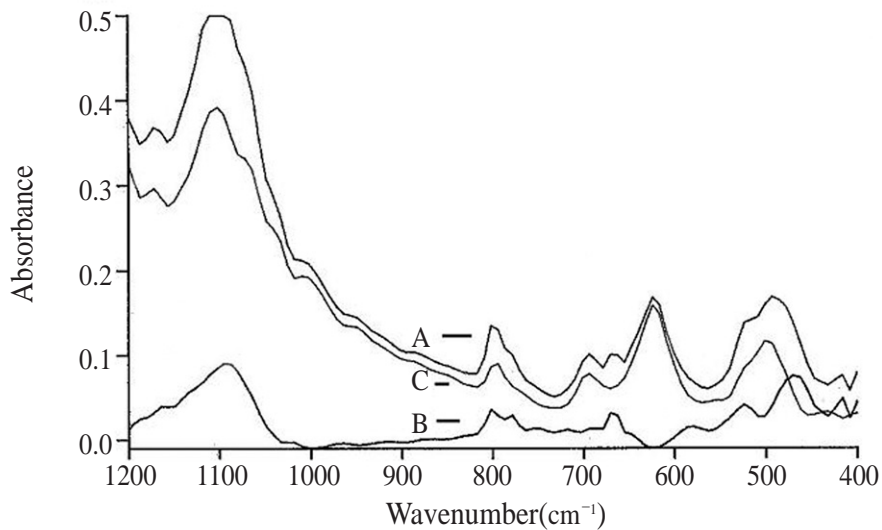


Fig. 6. Infra-red spectrum of spectral subtraction of cristobalite.

(A) : Mixtures of quartz and cristobalite (B) : After spectral subtraction of cristobalite (C) : Spectrum of cristobalite

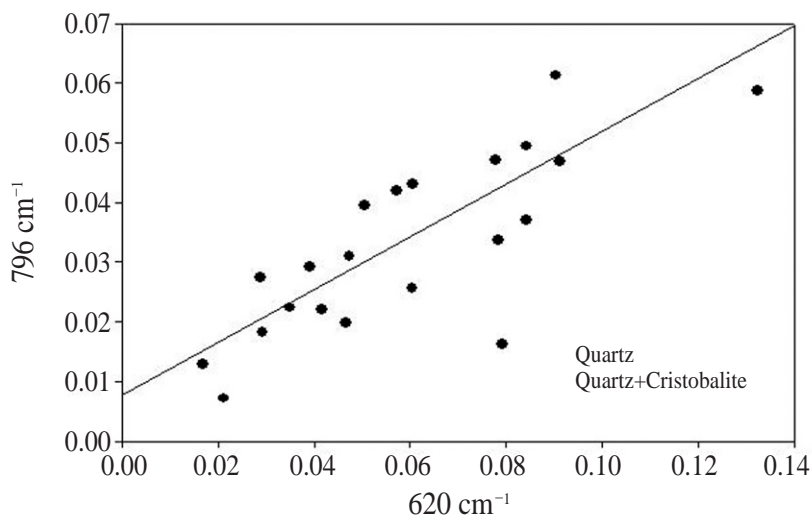


Fig. 7. Correlation of absorbance between 796 cm^{-1} and 620 cm^{-1} peaks of cristobalite.

광도이다. C 곡선은 분광도 공제에 사용한 크리스토파라이트의 전형적인 분광도이다.

크리스토파라이트의 특징피크인 796 cm^{-1} 과 620 cm^{-1} 사이에 흡광도의 상관성과 회귀직선을 나타낸 것이며 상관계수는 0.8687, 회귀계수는 0.4414이었고 회귀식을 이용하여 최소자승법을 수행하였다(Fig. 7). 크리스토파라이트가 39.0% 혼합된 석영에 대해 최적피크선별법을 이용하여 보정했을 경우 90.3% 높게 평가되며, 분광공제법은 60.1%, 최소자승법은 4.3% 높게 평가되어 최적피크선별법과 분광공제법은 보정 방법으로서 의미가 없었다(Table 3). 석영중 크리스토파라이트를 보정함에 있어 오차범위를 보면 최적피크선별법에서 혼합수준에 따라 6.5~90.3%의 가장 높은 양의 편의를 보였으며, 분광공제법은 0.3~60.1%, 최소자승법은 0.1~4.4% 정도 가장 적은 양의 편의가 발생되었다.

IV. 고찰

우리나라에서는 2005년 총 직업병자 2,524명중 1,994명(79.05%)이 진폐증으로 보고되어(노동부, 2006), 산업보건학적 측면에서 분진중 석영의 노출은 간과되어서는 안될 상당히 중요한 의미를 가지고 있다. 이에 산업안전보건법에서도 석영에 대해 호흡성 분진으로서 0.1 mg/m^3 을 노출기준으로 규정하고 있지만 법적으로 작업현장에서 분진작업 근로자를 대상으로 석영을 측정할 결과는 아직까지 보고된 바 없다. 그러나 근래에는 석영의 유해성 때문에 이를 측정하고자 하는 연구가 우리나라에서도 일부 진행되어왔다. 수행된 논문들은 90년대에 들어서야 제조업이 대상이 되었으며 요업사업장(오세민 등, 1994 ; 김현욱 등, 1999), 주물사업장(피영규

등, 1997 ; 김현욱 등, 1998), 구조토발생 사업장(정희경 등, 1994), 석재, 유리사업장 등(김현욱 등, 1999)에서 NIOSH 공정시험법 7602를 이용한 석영농도를 측정할 것이 전부이다. 그리고 이 모든 연구에서 방해물질이 석영의 정량분석시 영향을 줄 수 있다는 내용과 필요성을 고찰에 간략히 언급했을 뿐이다. 실제 주물사업장에서는 크리스토파라이트, 카올리나이트, 산화철이 방해물질로 석영 정량시 영향을 줄 수 있으며(Toffolo & Lockington 1981 ; Pickard et al, 1985), 따라서 방해물질로서 크리스토파라이트는 본 연구결과에서 나타난 것과 같이 석영의 농도에 영향을 주기 때문에 이를 보정하지 않았다면 편의가 발생되었을 가능성이 높다.

세계적으로 많이 이용되고 있는 NIOSH 공정시험법에서도 방해물질로서 카올리나이트에 대해서만 보정하도록 되어 있으며, 크리스토파라이트가 간섭물질로 정량시 영향을 줄 수 있다는 내용만 언급 되어있다(NIOSH, 1994). 특히 FTIR을 이용하여 고체물질을 분석하는 경우 물질의 분광도가 중복되는 것은 주요한 문제이다. Lorberau(1989)의 크리스토파라이트 방해작용 연구에서 크리스토파라이트가 있을 때 저 농도의 석영에서 약 27% 정도의 음의 편의가 발생하는 결과를 보고하여, 본 연구결과와는 대조적인 결과를 보였다. 본 연구는 석영 $81.5\text{ }\mu\text{g}$, 크리스토파라이트 $114.5\text{ }\mu\text{g}$ 이 혼합된다면 석영을 정량했을 때 실제농도에 100% 이상 상승된 편의를 보였고 석영 7.5%에 크리스토파라이트 92.5% 혼합된다면 석영은 약 90% 이상 영향을 받는 것을 볼 수 있었다. 본 결과와 상반된 결과를 보인 이유로 Lorberau(1989)는 표준 광물성 분진을 액침강법을 이용하여 전처리하였으나 본 연구에서는 분진발생챔버를 이용하여 표준 광물성 분진을 포집하였기 때문에 전처리과정상의 가장 큰 차이가 있었으며, 또한 크리스토파라이트의 혼합된 양을 조절하여 평가한 것이 아니고

Table 3. Comparison of performance of three correction methods on quantifying quartz in mixtures of quartz and cristobalite

Sample	Mixtures (%)	Correction methods					
		Optimum choice	CV (%)	Spectral subtraction	CV (%)	Least square	CV (%)
Quartz	60.95	151.28	0.98	121.05	0.98	65.30	1.22
Cristobalite	39.05	-		-		34.70	
Quartz	55.50	114.13	1.18	69.10	3.26	58.63	1.58
Cristobalite	44.50	-		30.90		41.37	
Quartz	15.96	30.78	1.09	19.26	0.94	16.22	21.0
Cristobalite	84.04	69.22		80.74		83.78	
Quartz	7.98	14.51	1.12	8.31	0.86	7.87	3.82
Cristobalite	92.0	85.49		91.69		93.13	

1,000 μg 의 석영에 크리스토파라이트 100 μg 을 첨가하는 단일 실험으로 평가하였기 때문에 시료수가 많은 본 연구에 비해 결과의 신뢰성이 부족할 것으로 생각된다.

본 연구에서는 방해물질의 영향을 수학적으로 보정할 수 있는 다중회귀분석을 이용한 최소자승법과 기존에 제안되었던 보정방법인 최적피크선별법과 분광공제법을 동시에 수행하여 가장 보정을 정확히 할 수 있는 방법에 대해 알아보았다.

최적피크선별법은 방해물질이 혼재할 경우 석영의 특징적 799, 779, 695 cm^{-1} 3 종류 피크중에서 방해물질의 피크에 가급적 겹침을 받지 않는 피크의 흡광도를 이용하여 정량하는 방법이다. 그러나 695 cm^{-1} 피크는 직선성에서 상관계수 값이 떨어지고, 습도에 대한 영향을 받는 것으로 나타나고 크리스토파라이트가 혼합되면 779 cm^{-1} 피크는 799 cm^{-1} 피크와 통합되어 779 cm^{-1} 피크를 이용한 석영 정량은 불가능하게 된다. 따라서 석영의 정량분석에 있어서는 799 cm^{-1} 피크가 최적의 피크로 판단된다.

분광공제법은 석영과 방해물질이 혼합된 분광도에서 각 방해물질의 특징적인 피크 즉, 크리스토파라이트는 620 cm^{-1} 흡광도를 기준으로 혼합물 분광도에서 방해물질의 대표적인 분광도를 이용해서 공제하는 방법으로 Toffolo 와 Lockington (1981), Lorberau (1990), Pickard 등 (1995)은 사업장 시료에 대해 일부 방해물질을 분광공제법을 이용하여 보정하였으나 결과에 대한 정확성은 확인할 수 없었다. 한편, Kaufman (1987)은 석영의 방해물질로서 크리스토파라이트를 선정한 후 분광공제법을 이용하면 약 20% 정도가 과평가되는 것으로 보고하였다. 본 연구결과에서도 석영의 혼합물에서 크리스토파라이트의 함량에 따라 최소 1.4%에서 최고 60.1%까지 과평가되는 것으로 나타났다. 따라서 실제 사업장에서 크리스토파라이트가 혼합된 석영을 정량분석할 경우 이를 분광공제법으로 보정하였다면 석영이 과평가 되었을 것으로 추정된다. 또한 크리스토파라이트의 보정방법으로서 최적피크선별법은 최고 90.3%까지 양의 편의를 나타내 가장 오차가 크게 나타났으며 상대적으로 최소자승법은 0.1~4.4% 정도의 가장 적은 양의 편의가 발생되어 이 방법이 가장 적절한 것으로 판단된다.

V. 결론

호흡성 분진내 석영분석은 방해물질의 종류 및 함유량에 따라 농도가 달라지게 되므로 정량분석시 방해물질의 영향을 보정하는 것이 필요하다. 본 연구는 여과지에 포집된 분진시료내 석영함량을 직접 분석하는 FTIR (Fourier transform

infra-red spectrophotometry) 직접필터법을 이용할 때 방해물질로서 크리스토파라이트석의 간섭정도를 보정하는 방안을 제시함으로써 석영에 대한 정확한 평가방법을 확립하고자 하였다.

연구 결과로서 크리스토파라이트가 혼합된 석영을 799 cm^{-1} 을 이용하여 정량할 경우 100% 과평가 되었다. 이를 보정한 결과 최적피크선별법은 최고 90.3%까지 양의 편의를 나타내었고, 최소자승법은 0.1~4.4% 정도의 가장 적은 양의 편의를 보였다. 그리고 FTIR 직접필터법을 이용하여 호흡성 분진내 석영을 정량분석할 때 방해물질인 크리스토파라이트의 양을 달리하여 실험한 결과 석영의 흡광도가 증가되는 것을 확인하였다. 따라서 석영을 정량할 경우 최소한 방해물질로서 크리스토파라이트의 존재여부는 파악되어야 하고 방해물질의 간섭영향을 보정하기 위해서는 최소자승법을 활용하는 것이 가장 정확할 것으로 판단된다.

REFERENCES

- 김현욱, 노영만, 피영규, 원정일, 김용우. 제조업체에서 발생하는 호흡성분진중 XRD와 FTIR을 이용한 결정형 유리 규산 농도의 비교분석 제 1부-주물사업장. 한국산업위생학회지 1998; 8: 50-66.
- 김현욱, 피영규, 노영만, 원정일, 김용우. 제조업체에서 발생하는 호흡성분진중 XRD와 FTIR을 이용한 결정형 유리 규산 농도의 비교분석 제 2부-요업, 석재, 콘크리트, 유리, 연탄 및 기타사업장. 한국산업위생학회지 1999; 9: 99-111.
- 노동부. 2005년 산업재해분석 2006.
- 오세민, 신용철, 박동욱, 이나루, 박승현, 이광용, 문영한. 일부 요업사업장의 분진, 결정형유리규산 및 납의 폭로에 관한 연구. 한국산업위생학회지 1994; 4: 168-179.
- 이원철, 임현우, 이경재, 이세영, 맹광호, 피영규, 김현욱, 구정완, 임영, 윤임중. 제조업 진폐증의 역학적 특성. 한국역학회지 1998; 20: 141-153.
- 정희경, 김지용, 정해관, 임현술. 모 구조도 가공업체의 구조도 분진 폭로평가 및 개선방향에 관한 연구. 한국산업위생학회지 1994; 4: 81-95.
- 조규상. 규폐증. 윤임중 편, 진폐증의 최신지견. 서울: 최신의학사, 1999: 203-224.
- 피영규, 노영만, 이광목, 김형아, 김현욱. 주물사업장 주공정별 발생하는 분진의 석영함유량 및 크기분포 연구. 한국산업위생학회지 1997; 7: 196-208.

- American Conference of Governmental Industrial Hygienists : 2000 threshold limit values for chemical substances and physical agents and biological exposure indices. ACGIH, 2000.
- Hogan TJ. Particulates. In : Plug BA, Niland J, Quinlan PJ, editors. 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 risks to humans: Silica, some silicates, coal dust and para-aramid fibrils. Vol 68. Lyon, France: World Health Organization, IARC, pp 49, 51, 1997.
- Kaufman R: Thesis, Univ of pittsburgh, school of public health 1987.
- Lorberau CD. Investigation of the determination of respirable quartz on filter media using fourier transform infrared spectrophotometry. Division of physical sciences and engineering. NIOSH, 1989.
- Lorberau CD, Carsey TP, Fischbach TJ, Mulligan KJ. Evaluation of direct-on-filter methods for the determination of respirable α -quartz. Appl Occup Environ Hyg 1990 ; 5 : 27-35.
- Lorberau CD. Investigation of the determination of respirable quartz on filter measuring fourier transform infrared spectrophotometry. Appl Occup Environ Hyg 1990 ; 5 : 348-350.
- 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.
- Madson FA, Rose MC, Cee R. Review of quartz analytical methodologies: present and future needs. Appl Occup Environ Hyg 1995 ; 10 : 991-1001.
- Miles WJ. Issues and controversy: The measurement of crystalline silica; Review papers on analytical methods. Am Ind Hyg Assoc J 1999 ; 60 : 396-402.
- National Institute for Occupational Safety and Health : NIOSH manual of analytical methods, 4th silica, crystalline by IR, 1994.
- Osinsky FC, Stellman JM. Minerals and agricultural chemicals. Encyclopaedia of occupational health and safety. 4th ed. Geneva : ILO, Vol 4. 1998.
- 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 : 149-167.
- Shinohara Y. Direct quantitative analysis of respirable cristobalite on filter by infrared spectrophotometry. Industrial Health 1996 ; 34 : 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 Pennsylvania state University, 1992.
- 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.