

국내 공기 중 섬유상 분진 숙련도 시험용 표준시료 제조 및 평가

임호주 · 유재혁 · 최성호 · 최아름 · 정현성 · 류정민 · 김현욱¹ · 장성기[★]

국립환경과학원 실내환경연구팀, ¹가톨릭대학교 의과대학 예방의학교실

(2009. 6. 8. 접수, 2009. 8. 17. 승인)

Preparation and assessment of airborne fibrous reference sample for a proficiency test

Hoju Lim, Jaihyuk Ryu, Sungho Choi, Arum Choi, Hyunsung Jung,
Jungmin Ryu, Hyunwook Kim¹ and Seongki Jang[★]

Indoor Environmental Research Team, National Institute of Environmental Research, Incheon, Korea

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

(Received June 8, 2009; Accepted August 17, 2009)

요 약: 저농도 섬유상 분진 표준시료를 제조하여 균질도와 정확성을 조사하고, 모의 숙련도 시험을 통해 최적의 숙련도 시험 방안을 평가하였다. 분석 결과 표준시료 농도와 석면밀도의 상관성이 0.9863~0.9968으로 매우 높게 나타났고, 표준시료를 이용한 모의 숙련도 시험을 통해서, 국내에서의 숙련도 시험 결과 평가 기준은 표준시료 분석결과와의 Z값이 $|Z| \leq 2$ 를 만족하는 것이 타당한 것으로 나타났다.

Abstract: We evaluated the homogeneity and accuracy of low level airborne fibrous standard, and accomplished the proper proficiency test. We had found that the correlation of concentration of standard solution and asbestos density was 0.9863~0.9968, and concluded that the proper guideline of the analysis result was $|Z| \leq 2$ interval of Z-score.

Key words : airborne fibrous reference sample, proficiency test

1. 서 론

석면은 마그네슘과 규소를 포함하는 천연광물로서, 석면 섬유의 가늘고 긴 물리적 특성으로 인해 폐암, 악성중피종, 석면폐증을 유발하며, 국제 암 연구기관에서 1급 발암물질로 규정하고 있다.¹ 석면은 단열성, 내마모성, 인장력, 전기절연성 등이 뛰어나고, 경제적 인 이유로 슬레이트, 천장재 등 건축자재와 많은 산업

부분에서 사용되어져 왔으나, 석면 분진 등의 인체 노출 가능성으로 인해 미국, 영국, 일본, EU 선진국에서는 석면에 대해 체계적으로 관리하고 있다. 국내의 경우, 최근 들어 지하철 석면, 폐광산 및 천연 석면, 재건축, 재개발 현장 석면 비산, 수입 활석 중 석면 함유 등 석면이 사회적 핫 이슈가 됨에 따라 이에 대한 신뢰성 높은 분석 및 분석기관들에 대한 숙련도 평가가 필요하다.

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)32-560-7360 Fax : +82-(0)32-561-7013

E-mail : skjang316@korea.kr

석면표준시료 제조방식은 크게 Niemeyer등에 의해 개발된 습식비산(Wet dispersion) 제조 방식과 Timbrell, Skogstad 등에 의해 개발된 건식비산(Dry dispersion) 제조방식으로 구분될 수 있는데, 건식비산 제조방식은 저농도 범위의 석면 제조가 용이하고 다량의 표준시료를 동시에 제조 가능하나, 제조과정에서 석면 노출의 위험성이 있는 것으로 알려지고 있다.²⁻⁴

국내에서는 습식비산방식을 이용해 200~1,300 개/mm² 범위의 석면 표준시료를 제조하여 사용하고 있는데,⁵ 실내·외 공기 중 석면 분진 농도가 평균 0.01 개/mL 이하이므로 보다 저농도 범위의 석면 표준시료를 제조하여 일상생활과 유사한 농도의 표준 시료를 통한 정도관리가 필요하다고 할 수 있다.

선진 외국에서는 국가별 상황에 적합한 방식의 정도관리 시스템을 구축하고 있는데, 미국은 초기에 국립산업안전보건연구원(NIOSH)에서 정도관리 프로그램을 실시하였으나, 현재는 미국산업위생학회(AIHA)에서 PAT 프로그램을 운영하고 있다.⁶ 또한 미국산업위생학회에서는 분석 능력이 검증된 개인 분석자를 등록시키는 AAR (Asbestos Analyst Registry) 제도를 통하여 분석 인력의 인프라를 관리하고 있다. 영국에

서는 산업의학 연구소(IOM)에서 RICE와 AFRICA 프로그램, 스페인은 PICC-FA, 프랑스는 ACQCS, 벨기에는 AFIC, 독일은 QFR을 운영하고 있다.

국내에서는 한국산업안전보건공단에서 2007년부터 석면정도관리를 실시하고 있고, 국립환경과학원에서는 2008년부터 모의 숙련도 시험을 통해서 최적의 평가 방법 및 합격 기준을 평가하고 있는데, 이는 위상차 현미경을 통한 석면 분석 결과에 개인차가 존재하여 분석기관의 숙련도를 평가할 수 있는 최적기준 마련이 중요하기 때문이다.

숙련도 시험의 운영 방식은 크게 임의의 표준시료를 대상 기관에 각각 제공한 후, 시료의 분석값을 평가하는 PAT 방식과 대상 기관이 분석하고자 하는 표준시료를 순환시키면서 평가하는 Round-Robin 방식이 있다. 그런데, Round-Robin 방식의 경우 동일시료를 분석하게 되므로, 분석 정보의 공유가 가능할 수 있다는 단점이 있으므로 국내와 같이 소규모 집단의 분석기관에는 적용이 쉽지 않다.

따라서, 본 연구에서는 습식비산방식 및 건식비산방식으로 200 개/mm² 범위의 저농도 석면 표준시료를 제조하여 균질도와 정확성을 조사하고, 숙련도 시험

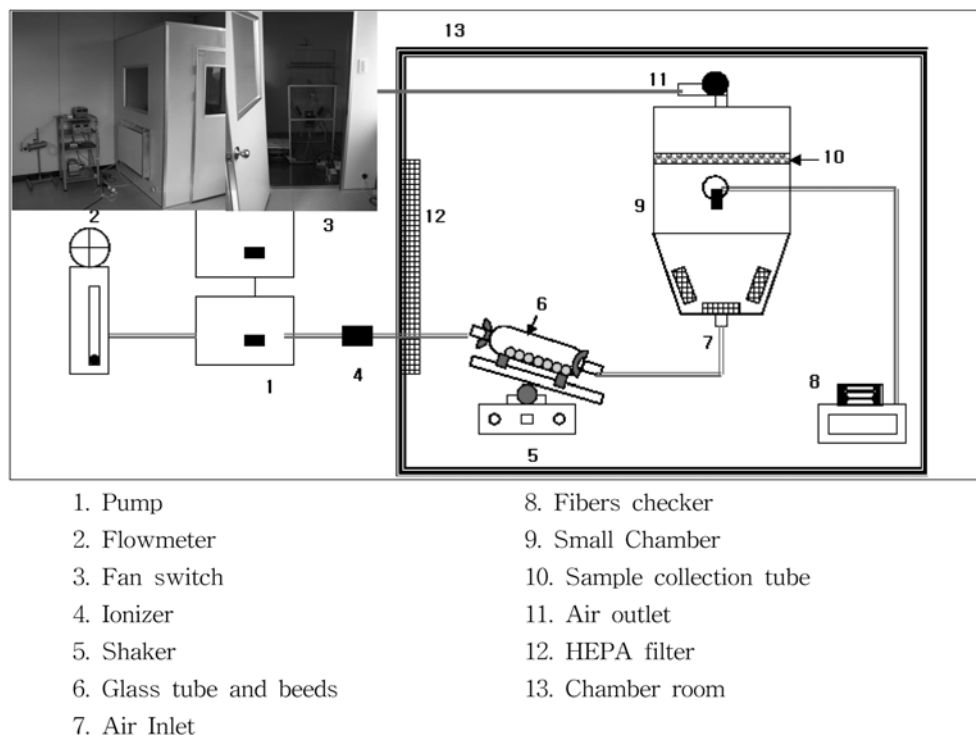


Fig. 1. Device for manufacturing standard sample by dry dispersion method.

결과 평가 방법 및 합격 기준 결정 방법을 평가해보고자 하였다.

2. 연구방법

2.1. 습식 표준 시료 제조

시판되는 미세 백석면(SPI supplies, Zvishavane, Matabeleland South, Zimbabwe), 갈석면 분말(SPI supplies, Northern Province, South Africa)을 증류수에 희석하고, 초음파 분쇄기로 분쇄하여 석면 섬유를 균질하게 하였다. 석면 섬유의 뭉침을 방지하기 위해 음이온 계면활성제인 Aerosol OT액을 첨가, 교반한 후 직경과 공극이 각각 25 mm, 0.8 μm 의 멤브레인 필터에 여과하여 표준시료를 제조하였다.⁷

2.2. 건식 표준 시료 제조

건식 비산 방식 석면 표준시료 제조를 위해 Fig. 1과 같은 장치를 제작하였다. 장치는 크게 챔버, 시료 채취관, 유리튜브, 유리구슬, 셰이커, 펌프, 정전기 저감 장치, 직독식 섬유상 분진 측정기 등으로 구성하였고, 석면이 외부로 노출되는 것을 방지하고 연구자의 안전을 위하여 HEPA 필터가 장착된 챔버실 내부에 설치하였다.

시료 포집을 위해 펌프와 연결된 챔버 하단의 입구로 석면이 유입되어 내부에 장착된 팬을 통해 골고루 분산되면서 반대편 상단 출구로 공기가 빠져나가게 하여 시료 포집관에 장착시킨 직경과 공극이 각각 25 mm, 0.8 μm 의 멤브레인 필터가 부착된 필터홀더를 통해 석면이 포집되게 하였다.

석면 분말은 셰이커를 이용해 분쇄 한 후, 시료 포집관을 이용해 비산된 분말을 포집, 건조하여 표준시료를 제조하였다.

2.3. 시료의 정밀성 시험

석면 분말 사용량에 따른 석면밀도를 측정하여 표준시료의 정밀성을 평가하기 위해, 습식 방식의 경우, 갈석면과 백석면을 100 $\mu\text{g/L}$ 에서 1,000 $\mu\text{g/L}$ 농도 범위의 희석액으로 제조한 후, 필터 여과하여 표준시료를 제조하였고, 건식 방식의 경우, 갈석면과 백석면 석면 분말을 각각 100 μg , 500 μg , 1 mg, 5 mg 씩 칭량하여 유리관에 투입한 후, 셰이커에 장착하여 30 rpm으로 90분간 운전한 후, 10개의 시료 포집관에 석면 시료를 포집하였다. 표준 시료는 실내공기질공정시험방법에 따라 위상차현미경을 이용하여 석면 밀도를

측정하였고, 석면투입량과 석면밀도의 상관성을 분석하였다.⁸

2.4. 시료의 균질성 시험

건식방식의 표준시료 제조 장치의 시료 채취 개수에 따라 석면 농도 차이를 비교하기 위해 시료를 각각 10개, 50개, 100개씩 포집하여 위상차현미경을 이용해 석면 밀도를 측정하였다. 시료 포집수에 따른 시료의 균질성은 일원분산분석을 통해 평가하였고, 시료 채취수별 석면밀도의 상대포집편차를 분석하였다.

2.5. 표준 시료를 이용한 모의 속련도 시험

표준시료를 이용한 속련도 시험 결과의 평가 방법 및 분석기관의 합격 여부 결정 기준을 결정하기 위해, 습식 비산 표준시료 제작방법에 따라 갈석면(10 $\mu\text{g/L}$, 20 $\mu\text{g/L}$, 80 $\mu\text{g/L}$, 100 $\mu\text{g/L}$), 백석면(10 $\mu\text{g/L}$, 50 $\mu\text{g/L}$, 80 $\mu\text{g/L}$)으로 제조하고, 건식비산 표준시료는 갈석면(1, 5 mg), 백석면(1 mg)을 주입한 시료를 제조하여 66개 석면 분석 기관을 대상으로 석면 밀도를 조사하였다.

제출받은 표준시료의 분석 밀도를 대상으로 Z 값을 구한 후, 대상시료의 분석 결과 만족 기준을 $|Z| \leq 3$, $|Z| \leq 2$, $|Z| \leq 1$ 로 구분하여 분석하였으며, 이를 통해 최적 Z 값 범위를 선정하였다.

전체 시료 중 Z 값 범위를 만족한 시료의 비율을 100, 90, 80, 70, 60, 50% 로 구분하여 대상 기관의 합격, 불합격 여부를 평가하였으며, 이를 통해 최적 시료 합격률을 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 시료의 정밀성 평가 결과

Fig. 2은 갈석면 주입 농도별 습식 방식 표준시료의

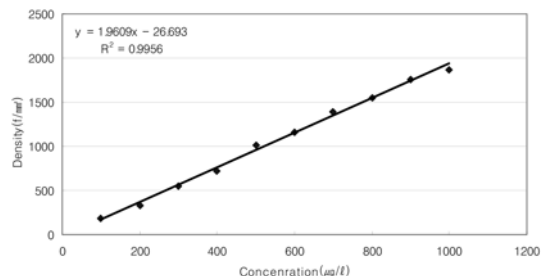


Fig. 2. Change of asbestos densities by concentrations of amosite standard sample by wet dispersion method.

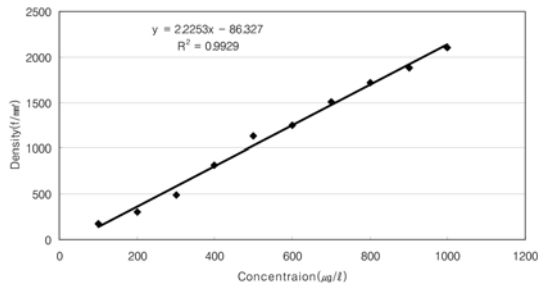


Fig. 3. Change of asbestos densities by concentrations of chrysotile standard sample by wet dispersion method.

석면 밀도를 분석한 결과를 나타낸 것이다. 갈석면 표준시료의 농도를 100 µg/L에서 1,000 µg/L까지의 100 µg/L씩으로 구분하여 석면 밀도를 분석한 결과, 석면 표준시료의 농도와 석면 밀도의 상관성이 0.9956으로써 매우 높게 나타났다. Niemeyer의 연구에서는 습식 방식으로 제작된 백석면 표준시료의 농도 범위가 300~1,500 µg/L이고, 밀도 범위는 316~1,435 개/mm²으로써 상관계수는 0.97로 나타났으나, 본 표준시료의 정밀성이 보다 높은 것으로 나타났다.

상관계수의 차이가 나는 이유는 Niemeyer의 연구에서는 표준시료의 희석을 2 L의 증류수에 2 g의 계면활성제를 넣어 희석을 시켰으나 본 연구에서는 1 L의 증류수에 3 mL로 희석을 시켰기 때문인 것으로 판단된다.

Fig. 3은 백석면 주입 농도별 습식 방식 표준시료의 석면 밀도 분석 결과를 나타낸 것으로, 백석면 표준시료의 농도와 석면 밀도의 상관성이 0.9929로서 높게 나타났다. 석면밀도 범위를 100~1,300 개/mm²로 제조하기 위해서는 백석면 표준시료를 100 µg/L에서 600 µg/L정도로 하여야 하는 것으로 나타났다. 본 연구를 통해 석면밀도 100 개/mm² 이하의 표준시료 제조가 가능하다는 것을 확인할 수 있었는데, 본 기술은 습식 비산방식의 다른 제작기술과 비교했을 때 산화알루미늄을 첨가하지 않았다는 특징이 있다. 산화알루미늄을 첨가했을 경우에는, 현장 시료처럼 보이게 하여 실제 분석능력을 평가할 수 있다는 장점이 있으나, 미세한 섬유가 여과지 표면의 인공물과 구분이 곤란하여 석면 분석이 어렵게 되는 단점이 있다.⁹ 현재, 미국 NIOSH에서는 표준시료의 석면 밀도를 100~1,300 개/mm²으로 규정하고 있으며, WHO에서는 100~650 개/mm²로 규정하고 있다.¹⁰ 따라서, 본 표준시료의 석면밀도가 100 개/mm²에서 700 개/mm²정도 이므로, 표준 시료 석

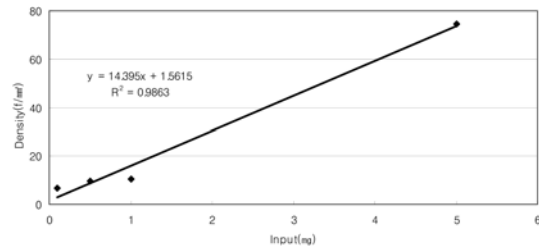


Fig. 4. Change of asbestos densities by amosite input with dry dispersion method.

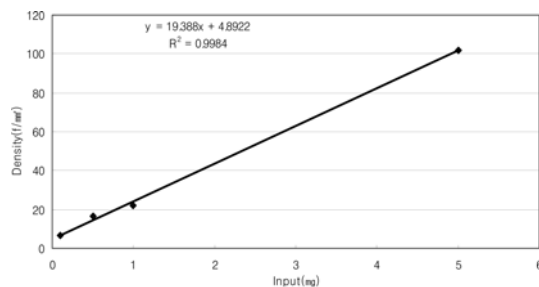


Fig. 5. Change of asbestos densities by chrysotile input with dry dispersion method.

면 밀도 범위에 적합한 것으로 보여진다.

Fig. 4는 건식비산 방식의 표준시료 제작 챔버 내 갈석면 투입량에 따른 석면밀도 조사결과를 나타낸 것이다. 석면 분말 투입량이 0.1 mg일 경우에는 밀도가 6.62±1.41 개/mm² 이었고, 5 mg일 때에는 74.46±39.94 개/mm²로 나타남으로써, 석면 투입량이 증가할수록 포집되는 시료의 석면 밀도가 증가함을 알 수 있었으며, 상관계수가 0.9863으로써 매우 높은 상관성을 보였다.

Fig. 5는 챔버 내 백석면 투입량에 따른 석면 밀도를 나타낸 것이다. 투입량이 0.1 mg일 경우에는 밀도가 6.49±2.01 개/mm² 였고, 5 mg일 때에는 102.03±58.09 개/mm²로 나타남으로써, 석면 투입량이 증가할수록 포집되는 시료의 석면 밀도가 증가함을 알 수 있었으며, 결정계수가 0.9984로써 상관성이 높은 것으로 나타났다.

3.2. 시료의 균질도 평가 결과

Table 1은 포집시료 개수에 따른 평균 갈석면 밀도를 나타낸 것이다. 포집 시료수가 10개인 경우에는 평균 석면밀도가 84.36±43.19 개/mm² 이었고, 100개인 경우에는 14.44±5.23 개/mm²로써 시료 포집개수가 증가할수록 평균 석면밀도는 감소하는 경향을 보였다

Table 1. Change of amosite concentration by the number of sample

| Number of sample | Asbestos density (fiber/mm ² , Mean±SD) | Relative standard deviation (%) | p-value |
|------------------|--|---------------------------------|---------|
| 10 | 84.36±43.19 | 51.2 | <.0001 |
| 50 | 56.64±26.00 | 45.9 | |
| 100 | 14.44±5.23 | 36.2 | |

Table 2. Change of chrysotile concentration by the number of sample

| Number of sample | Asbestos density (fiber/mm ² , Mean±SD) | Relative standard deviation (%) | p-value |
|------------------|--|---------------------------------|---------|
| 10 | 102.68±57.63 | 56.1 | 0.0143 |
| 50 | 62.49±26.99 | 43.2 | |
| 100 | 41.78±10.87 | 26.0 | |

Table 3. Proficiency test with standard samples

| Classification | N | Samples succeeded in the test (%) | Samples failed in the test (%) |
|----------------|-----|-----------------------------------|--------------------------------|
| Z ≤ 1 | 505 | 449(88.9) | 56(11.1) |
| Z ≤ 2 | | 486(96.2) | 19(3.8) |
| Z ≤ 3 | | 498(98.6) | 7(1.4) |

(p<.0001). Skogstad가 제조한 건식 비산방식 갈석면 표준시료의 경우, 본 연구와 유사한 16.9 개/mm² 석면 밀도에서는 상대표준편차가 30.8로 본 연구결과와 유사한 것으로 나타났으나, 석면밀도가 증가할수록 상대 표준편차가 감소하여 본 연구와 다른 경향을 보였다.⁴ 이는 본 건식비산장치의 포집 시료수가 적을수록 포집되지 않는 빈공간의 영향이 커져서 비산 석면에 변화가 발생하기 때문으로 판단되며, 석면 표준 시료의 균질성을 높이기 위해서는 포집 시료수를 최대한으로 하여 실시하는 것이 필요하다고 보여진다.

Table 2는 포집시료 개수에 따른 평균 백석면 밀도를 나타낸 것이다. 포집 시료수가 10개인 경우에는 평균 석면밀도가 102.68±57.63 개/mm² 이었고, 100개인 경우에는 41.78±10.87 개/mm²로써 시료 포집개수가 증가할수록 평균 석면밀도는 감소하는 경향을 보였다 (p<.0143). 평균 석면 밀도 표준편차의 변화에 있어서, 백석면 역시 갈석면과 유사한 경향을 보이는 것으로 나타났다.

국의 표준시료 제작방법의 경우, 일본을 제외한 모든 국가에서 습식 비산 방식을 통해 석면 표준 시료를 제조하고 있다. 이는 건식 비산 방식 운영 시, 석

면밀도 100 개/mm² 이하의 저농도 시료 제조에 용이한 반면, 제조 과정에서 석면 노출 가능성이 있으므로 안전 관리 시스템의 확보가 필요하기 때문이다. 본 연구에서는 습식비산방식으로 석면밀도 100 개/mm² 이하의 저농도 표준시료의 제조가 가능함을 확인하였으므로, 습식비산방식 표준 시료를 통해 속련도 시험을 실시하는 것이 타당하다고 판단된다.

3.3. 표준 시료를 이용한 속련도 시험 결과

Fig. 6은 표준 시료의 Z값의 히스토그램을 나타낸 것으로써, 약 -3.5~3.5 범위를 보였으며, Z값을 바탕으로 시료 정확성의 만족, 불만족 여부를 평가할 최적의 신뢰구간으로써 다음의 결과를 얻게 되었다. Table 3은 다양한 신뢰구간에 따른 시료의 만족, 불만족 여부를 평가한 것으로써, |Z| ≤ 3, |Z| ≤ 2, |Z| ≤ 1의 범위로 구분하여 정확성을 만족하는 시료의 수를 나타낸 것이다. |Z| ≤ 3 구간에서는 정확성 만족 시료의 비율이 98.6%에 달하나, 기준을 엄격하게 적용하여 |Z| ≤ 1 구간으로 시료를 평가할 경우, 정확성 만족 시료의 비율이 88.9%로써 낮아지는 것을 확인할 수 있었고, |Z| ≤ 2 구간에서는 정확성을 만족하는 시료의 비율이 96.2%에 달했다.

분석 시료의 평가를 위한 Z값은 국가별로 다른 기준을 적용하고 있는데, 미국은 90%의 신뢰구간을 이용하는 반면, 스페인은 70% 신뢰구간으로 분석시료의 정확성을 평가하고 있다. 이는 국가 내 분석기관의 석면 분석 능력에 차이가 있기 때문이며, 속련도 시험의 목적이 분석기관의 속련도를 향상시키는 것이므로, 처음부터 엄격한 기준으로 평가하기보다는 완화된 기준으로 분석능력을 향상시키는 것이 필요하다. 따라서, 국내에서는 |Z| ≤ 2 구간으로 시료의 정확성 만족 여부를 결정한 후, 향후 분석 기술 향상에 맞추어서 강화시키는 것이 적절하다고 판단된다.

Table 4는 대상기관의 표준시료별 정확성 만족 여부를 바탕으로 대상기관의 속련도 시험 합격 결정을 위해, 정확성을 만족한 표준시료의 비율을 50~100%로 구분하여 대상기관의 합격 여부를 평가한 결과를 나타낸 것이다. 60%일 경우에는 참여한 모든 기관이 합격이었고, 100%일 경우에는 모든 시료의 정확성을 만족한 기관은 없는 것으로 나타났으며, 90%일 경우에도 66.7%의 기관만이 합격하는 것으로 나타났다. 미국의 경우에는 총 시료의 80%에서 만족을 해야 최종 합격 판정을 내려 가장 엄격한 기준을 적용하고 있다.

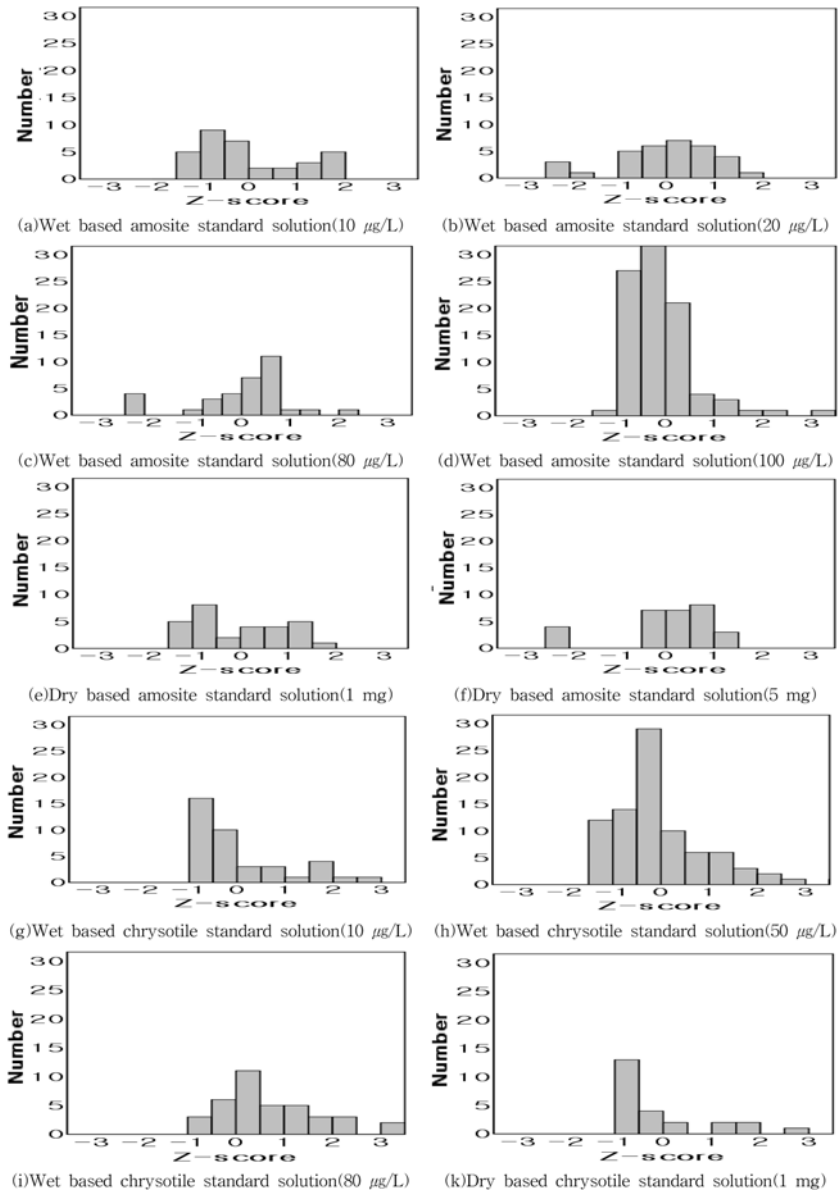


Fig. 6. Histogram of z-score for proficiency test.

Table 4. Labs succeeded in the proficiency test

| Samples succeeded in the test (%) | Ratio of labs succeeded in the test(%) |
|-----------------------------------|--|
| 100 | 0(0/9) |
| 90 | 66.7(6/9) |
| 80 | 77.8(7/9) |
| 70 | 88.9(8/9) |
| 60 | 100.0(9/9) |
| 50 | 100.0(9/9) |

4. 결론

본 연구에서는 석면 밀도 200 개/mm² 이하의 저농도 석면 표준시료를 제조하여 균질도와 정확성을 조사하고, 숙련도 시험 결과 평가 방법 및 합격 기준 결정 방법을 평가해보고자 하였다. 표준시료는 습식 및 건식 비산 방식으로 제조하였고, 제조된 표준시료를 통해 국내 석면 분석기관을 대상으로 모의 숙련도 실험을 실시하였다. 분석 결과, 갈석면 및 백석면 표준

시료 농도와 석면밀도의 상관성이 0.9863~0.9968으로 표준시료의 정확성이 매우 높게 나타났고, 표준시료를 이용한 모의 속련도 시험을 통해서, 국내에서의 속련도 시험 결과 평가 기준은 표준시료 분석결과의 Z값이 $|Z| \leq 2$ 를 만족하는 것이 타당한 것으로 나타났다. 본 연구에서는 공기중 섬유상 분진 속련도 시험용 표준시료만을 제조하였으나, 일상생활에서는 석면이 건축자재 등에 혼합되어져 있다. 따라서, 향후 연구에서는 건축자재 등의 고품시료에 포함된 석면 표준시료의 제조 및 평가가 필요하다고 할 수 있다.

감사의 글

본 연구는 한국환경산업기술원의 차세대 핵심환경 기술개발사업의 일환으로 수행하였음.

참고문헌

1. IARC Monographs, Sup. 7(1977).
2. C. Ilsabe and Lois L. Niemeyer, Gerchman, Preparation of asbestos filter samples for reference standard using a wet generation technique, *Am, Ind, Assoc, J.* **42**, 757-759(1981).
3. V. Timbell and R. E. G. Rendall, Preparation of the UICC Standard reference samples of asbestos powder technology, **5**, 279-287(1970).
4. A. Skogstad, W. Eduard and P. O. Huser, A laboratory method for generation of replicate filter samples of asbestos fibers in air, *AIHA J.*, **57**, 741-745(1996).
5. 이종한, 이광용, 정시정, 석면분석 정도관리용 표준시료 개발연구, 한국산업안전공단 산업안전보건연구원 (2008).
6. 강보영, 신용철, 백남원, 위상차 현미경법을 이용한 공기 중 석면농도 분석에서의 정도관리, 서울대학교 보건대학원, 한국위생학회지, 제 1권, 제 2호, 221-237 (1991).
7. L. W. Ortiz and Harry J. Ettinger, Charles I. Fairchild, Calibration standard for counting asbestos, *Am, Ind, Assoc, J.* **36**, 104-112(1975).
8. 실내공기질공정시험방법, 환경부 (2004).
9. J. Cherrie, A. Jones and A. Johnston, The Influence of Fiber Density on the Assessment of Fiber Concentration Using the Membrane Filter Method. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 474(1986).
10. C. S. Paul and A. S. Stanley, Performance of asbestos fiber counting laboratories in the NIOSH proficiency analytical testing (PAT) program, *am. IND. HYG. ASSOC. J.*, **47**(5), 259-269(1986).