

## 푸리에 변환 적외선 분광기에 의한 사망한 탄광부 진폐증자의 폐조직내 석영농도

근로복지공사 직업병연구소

김해정 · 최호춘 · 정호근

### —Abstract—

The analysis of  $\alpha$ -quartz in the worker's lung died of coal workers' pneumoconiosis by FT-IR

Kim Hae-Jeong, Choi Ho-Chun, Chung Ho-Keun

*Institute of Occupational Diseases, Korea Labor Welfare Corporation*

This study was analysis of  $\alpha$ -quartz in the 37 worker's lung died of coal workers' pneumoconiosis(CWP) and in the 9 normal's lung by Fourier transform infrared spectrophotometer.

The results were as follows:

1. The dried lung weight percents in wet lung weight were 24.4%, 25.4%, coal workers' pneumoconiosis and normal lungs, respectively. Ash weight percents in dried lung weight were 7.7%, 5.0%, coal workers' pneumoconiosis and normal lungs, respectively.

2. The precision (as of coefficient of variation) for the  $\alpha$ -quartz determination were 2.6% in standard quartz (ranged from 9.9 to 198.0  $\mu$ g) and 3.7% in ashed lung samples.

3. The characteristic  $\alpha$ -quartz absorption spectra in lungs of CWP were only shawn by LTA ashing.

4. Geometric mean of  $\alpha$ -quartz concentration in CWP lung was 173mg/100g dried lung.

5. The concentrations of  $\alpha$ -quartz in Korean CWP lungs were similar to those of foreign coal miner's lungs.

**Key words :** wokrer's lung died of coal workers' pneumoconiosis.  $\alpha$ -quartz concentration, FT-IR

### I. 서 론

탄광부 진폐증은 폐내에 탄분진의 축적과 이로 인한 조직의 반응으로, 분진의 광물질 조성에 따

라 인체에 미치는 영향이 다르다. 석탄광산에서 발견되고 있는 광물질로는 석탄 이외에 석영, 장석, 운모, 카올린, 석회석, 점토성 잔분 등을 들 수 있다. 특히 석영은 진폐 유병율과 밀접한 상관관계를 가지며(Saric, 1971), 석탄에 함유된 석

영 농도가 높을수록 폐실질의 섬유화 반응이 더 강하다고 하였다(Martin 등, 1974).

외국의 사망한 역청탄 광부의 폐조직내 유리규산 농도는 건조폐 100g 당 약 200mg이 함유되어 있었으며(Carlberg 등, 1971), 정상인과는 폐조직내 유리규산 농도가 차이가 있었다(Sweet 등, 1974).

폐조직 내에 함유된 석영은 미량으로 분석조건이 매우 까다롭다. 광물질 분석을 위한 기기로는 X선 회절 분광기 및 적외선 분광기를 사용할 수 있지만, 농도가 미량이며  $\mu\text{m}$ 단위인 작은 입자는 적외선 분광기가 알맞다. 또한 적외선 분광기중 푸리에 변환 적외선 분광 광도기는  $\mu\text{g}$ 단위의 농도 분석 및 시료의 투광도가 0.15%이하인 불투명한 시료의 분석이 가능하여, 탄시료 및 탄광부의 폐조직 시료중 광물질 분석에 아주 적합하다.

우리 나라에서는 석탄광산의 호흡성 분진중 석영 및 광물질 농도 분석에 관한 연구는 보고된 바 있지만(최호춘 등, 1987; 최호춘 등, 1988), 폐조직 내의 석영 농도에 관한 연구는 이루어진 바가 없으며, 또한 석영농도 분석에 있어서 시료의 종류에 따라 측정 방법에 차이가 있어 본 연구를 시도하였다.

그리하여 본 연구는 탄광부 진폐증으로 사망한 탄광부 폐조직 내의 석영농도를 푸리에 변환 적외선 분광 광도법으로 분석하였으며, 정상인 및 외국의 역청탄 광부들과 어떠한 차이가 있는지 비교하였다.

## II. 재료 및 방법

### 1. 연구재료

탄광부 진폐증자의 폐조직은 1989년 6월부터 1990년 8월까지 강원도 소재 J병원에서 부검시 얻은 시료로써 평균 연령은 54세이었고, 탄광 근무 경력은 평균 19년이었다. 근로자들의 작업부서는 굴진부, 채탄부, 선탄부이었으며(표 1) 좌상엽에서 약 10g씩 적출하였다.

비폭로 대조군의 폐조직은 탄광근무 경력이 없으며 약물 중독이나 중금속에 노출된 적이 없는 갑자기 희생된 자로서 1989년 9월부터 12월까지

Table 1. General characteristics of subjects.

Item	Cases	Percent
Sex		
Male	35	94.6
Female	2	5.4
Age(year)		
30-39	3	8.1
40-49	8	21.6
50-59	14	40.4
60-74	11	29.7
Working duration(year)		
10-14	4	10.8
15-19	12	32.4
20-24	15	40.6
25-27	3	8.1
Missing	3	8.1
Worksites		
Drilling	16	43.4
Coal cutting	11	29.7
Selecting	2	5.4
Mixed	3	8.1
Other	5	13.5

N연구소에서 부검한 6구와 1990년 1월부터 8월까지 J병원에서 부검한 3구에서 좌측폐 약 10g을 적출하였다. 이때 평균 연령은 41세이었다.

각각 적출한 폐조직 시료들은 polyethylene 용기에 넣고  $-70^{\circ}\text{C}$ 의 초저온 냉동기에 저장하였다.

### 2. 기기 및 시약

#### 1) 기 기

(1) 푸리에 변환 적외선 분광 광도계(Fourier Transform Infrared Spectrophotometer): Bruker model IFS 66, resolution  $0.25\text{cm}^{-1}$ , Germany

(2) 저온 라디오파 회화기(Low Temperature Radiofrequency Asher): Yamato Model RFG-500, Japan

#### 2) 시 약

(1) 석영( $\alpha$ -Quartz): 호흡성 입경의 석영, National Bureau of Standard, NBS, SRM #1878, particle size  $<5\mu\text{m}$

(2) 방해석(Calcite): 99.95%, Aldrich Chemical Co.

(3) 고령토(Kaolin) : Particle size 0.1-4  $\mu\text{m}$ , Sigma Co., #K-7375

(4) 장석(Feldspar) : National Bureau of Standard, NBS SRM #70a

(5) 브롬화칼륨(KBr) : Infrared grade, GR

브롬화칼륨은 진동분쇄기(vibrating mill) 안에 넣고 20분 동안 곱게 갈은 후 사용하였고 수분을 제거하기 위해 온도 110-120°C를 유지하여 건조기에서 하룻밤 동안 탈수하여 사용하였다(NIOSH, 1974).

#### 4. $\alpha$ -석영 표준 검량곡선

##### 1) $\alpha$ -석영 특징피크 선택

(1) 브롬화칼륨으로 100배 희석된 표준 시료를 직시천평을 사용하여 각각 1, 3, 5, 10, 20mg을 달아서 브롬화칼륨 분말에 첨가시켜 균일하게 혼합하여 7mm die를 사용하여 pellet을 만들었다.

(2) 적외선 분광기의 sample holder 위치에 각각의 pellet을 넣어 resolution=4 $\text{cm}^{-1}$ , scan횟수는 32회로 하여 파수 4,000 $\text{cm}^{-1}$ 부터 400 $\text{cm}^{-1}$ 까지 주사하여 투광도의 스펙트럼을 얻었다.

(3) 각각의 스펙트럼은 baseline을 투광도 100%에 맞추고 석영의 특징피크인 799 $\text{cm}^{-1}$ , 779 $\text{cm}^{-1}$ 의 이중 피크와, 696 $\text{cm}^{-1}$ 의 단일 피크에서 기준선을 보정한 후 1,200 $\text{cm}^{-1}$ 부터 400 $\text{cm}^{-1}$ 까지 투광도 스펙트럼을 흡광도 스펙트럼으로 변환시켰다. 이때 사용한 표준 석영의 무게는 10-200  $\mu\text{g}$ 이었다.

(4) 각 농도별로 특징 피크에서 표준석영에 대한 흡광도를 측정하여 표준검량 곡선을 그렸다(그림 1).

##### 5. 광물질 농도 분석

푸리에 변환 적외선 분광광도계를 사용하여 고령토(kaolin), 장석(potassium feldspar), 방해석(calcite)의 표준물질로 각각의 특징피크에서 광물질들의 흡광도를 측정하였다.

고령토의 흡수는 석영의 특징피크인 799 $\text{cm}^{-1}$ 와 겹쳐서 나타나므로 정량에 이용할 고령토의 표준 검량곡선을 겹침이 없으면서 감도가 좋은 910 $\text{cm}^{-1}$ 를 이용하여 구하였다.

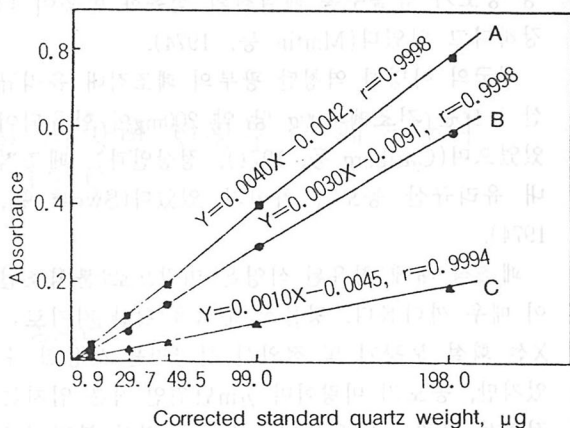


Fig. 1. Standard calibration curves for quartz determination by Fourier transform infrared spectrophotometer (FT-IR)

A : 799 $\text{cm}^{-1}$ , B : 779 $\text{cm}^{-1}$ , C : 696 $\text{cm}^{-1}$  peak

### III. 결과 및 고찰

#### 1. 부검 폐조직 전처리 결과

폐조직 시료를 건조기에서 건조 한 후의 결과는 표 2와 같다. 탄광부 진폐증자의 경우 건조 후 무게 퍼센트는 25.4%였고 비폭로 대조군은 24.4%였다.

그리고 건조된 폐조직은 저온 라디오파 회화기로 회화하였으며 결과는 표 3과 같다. 탄광부 진폐증자의 경우 회화 후 무게 퍼센트는 7.7%이었고 비폭로 대조군은 5.0%이었다. 이로써 탄광부 진폐증자의 경우가 비폭로 대조군보다 폐조직 내에 무기물이 많이 함유되어 있음을 알 수 있었다.

#### 2. 회화온도에 따른 폐조직 내 $\alpha$ -석영의 적외선 흡수 스펙트럼의 비교

회화온도에 따른 폐조직 시료의 적외선 흡수 스펙트럼에 변화가 있는지를 알아보기 위해 저온 라디오파 회화기로 150°C 이하에서 회화하였고, 전기로(furnace)의 800°C에서 회화하여 스펙트럼을 구하였다.

저온 라디오파 회화기로 회화한 시료에서는 779 $\text{cm}^{-1}$ 와 800 $\text{cm}^{-1}$ 에서  $\alpha$ -석영의 흡수피크를 볼

**Table 2.** The result of dried lung

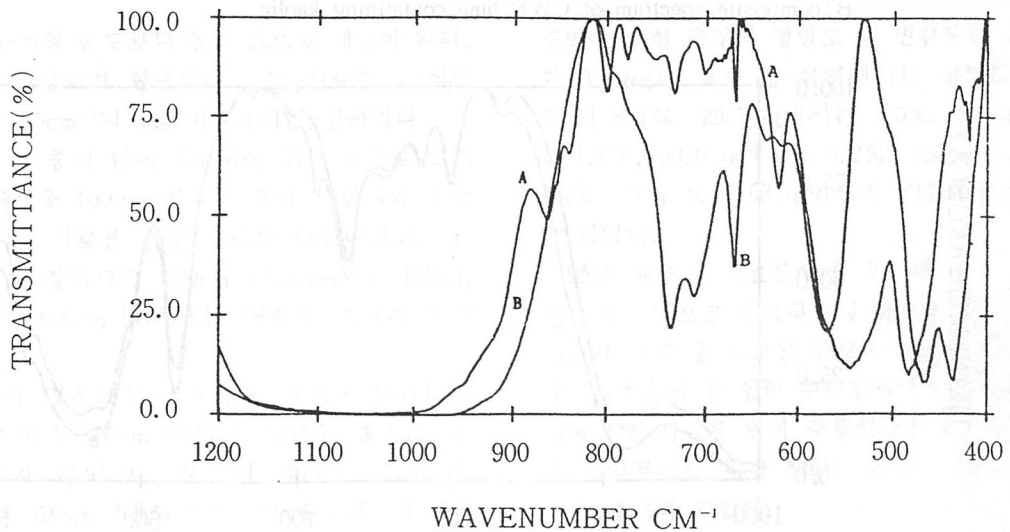
Sample group	Cases	Wet weight (g)	Dry weight (g)	Dry/wet (%)
		Mean $\pm$ S.D.	Mean $\pm$ S.D.	
Pneumoconiosis lung	37	3.23 $\pm$ 0.42 (2.20-4.10)	0.79 $\pm$ 0.17 (0.50-1.30)	24.4
Normal lung	9	3.15 $\pm$ 0.30 (2.75-3.60)	0.80 $\pm$ 0.15 (0.50-0.95)	25.4

Parenthesis indicate a minimum-maximum

**Table 3.** The result of ashed lung

Sample group	Dry weight(g)	Ash weight (g)	Ash/dry (%)
	Mean $\pm$ S.D.	Mean $\pm$ S.D.	
Pneumoconiosis lung	0.73 $\pm$ 0.15 (0.46-1.03)	0.061 $\pm$ 0.022 (0.033-0.142)	7.7
Normal lung	0.80 $\pm$ 0.15 (0.50-0.95)	0.040 $\pm$ 0.009 (0.032-0.058)	5.0

Parenthesis indicate a minimum-maximum



**Fig. 2.** Infrared characteristic spectra of CWP lung

A: at 150°C by LTA. B: at 800°C by Furnace

수 있었지만, 전기로에서 회화한 시료의 경우는  $\alpha$ -석영의 특징피크를 볼 수 없었다(그림 2).

이상으로 알 수 있는 것은 폐조직 시료 중의 석영농도 분석에 있어 적외선 분광 광도법으로 할 때에는 저온 (150°C)에서 시료를 회화하여야 규산염 광물의 적외선 흡수 스펙트럼을 관찰할 수가 있었다.

### 3. 탄광부 폐조직 내 규산염 광물(고령토, 방해석, 장석)의 적외선 흡수 스펙트럼 방해 작용

고령토(kaolin)와 방해석(calcite), 장석(potassium feldspar)들을 첨가한 후 푸리에 변환 적외선 분광광도법으로 실험하였다.

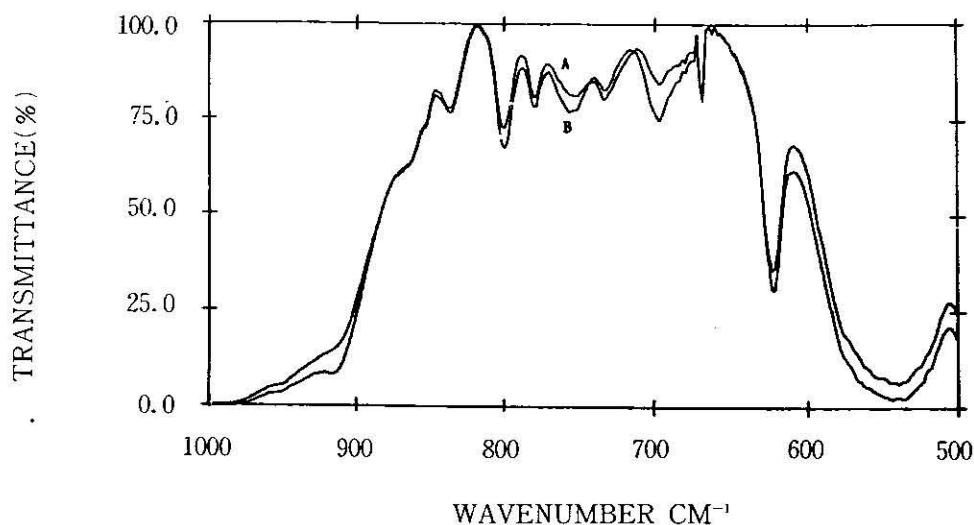


Fig. 3. Infrared characteristic spectra of CWP lung  
 A: original spectrum of CWP lung  
 B: composite spectrum of CWP lung containing kaolin

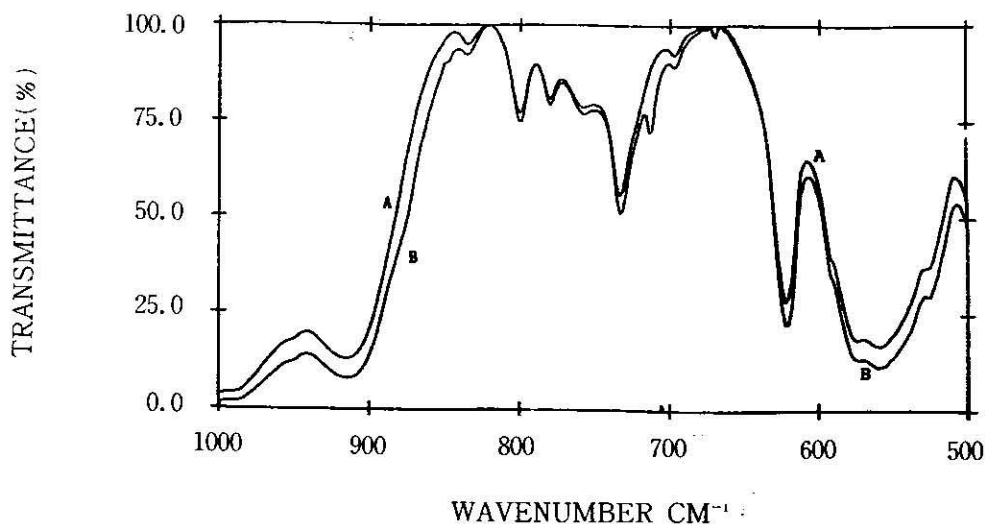


Fig. 4. Infrared characteristic spectra of CWP lung  
 A: original spectrum of CWP lung  
 B: composite spectrum of CWP lung containing calcite

그림 3에서 고령토 100  $\mu\text{g}$ 을 첨가하였더니, 고령토가 797  $\text{cm}^{-1}$ 에서 Si-O의 흡수피크가 나타나므로  $\alpha$ -석영의 특징적인 이중 피크인 799  $\text{cm}^{-1}$ 가 약간 커진 것을 볼 수 있었으며, 고령토가 698  $\text{cm}^{-1}$ 에서 흡수피크가 나타나므로  $\alpha$ -석영의 단일 피

크인 696  $\text{cm}^{-1}$ 도 월등히 커진 것을 볼 수 있었다. 그런데 본 실험에서는 감도가 좋은  $\alpha$ -석영의 799  $\text{cm}^{-1}$  특징피크에서 흡광도 세기로  $\alpha$ -석영을 정량하였기 때문에 고령토가 많이 함유되어 있으면 799  $\text{cm}^{-1}$ 에서  $\alpha$ -석영의 흡수피크가 커져서 순

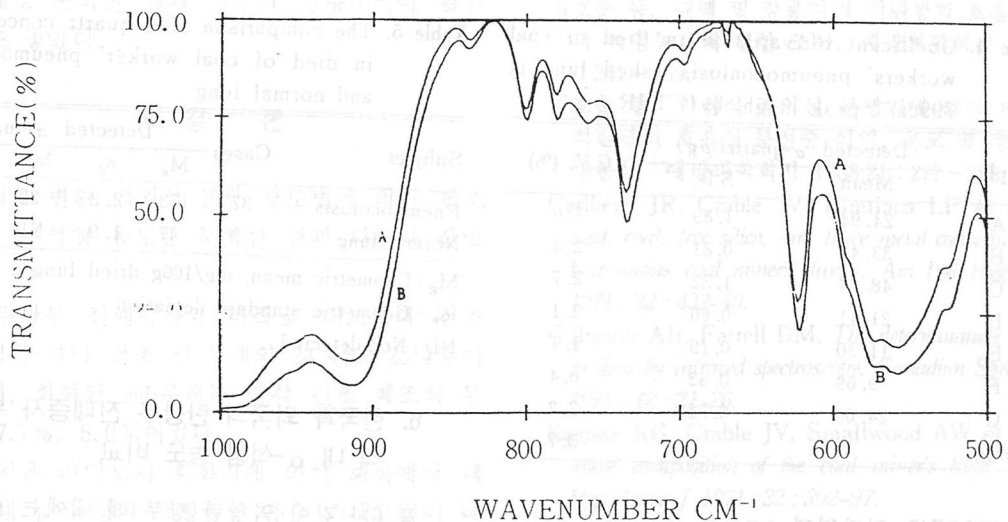


Fig. 5. Infrared characteristic spectra of CWP lung

A: original spectrum of CWP lung

B: composite spectrum of CWP lung containing potassium feldspar

수한  $\alpha$ -석영 농도보다 높은 값으로 계산이 된다. 그래서 고령토가 함유되어 있는 시료는  $\alpha$ -석영 농도를  $779\text{cm}^{-1}$  피크를 이용하여 정량하였다.

또한 탄 중에 많이 함유되어 있는 것으로 알려진 방해석을  $100\mu\text{g}$  첨가한 결과 그림 4와 같이  $714\text{cm}^{-1}$ 의 새로운 흡수 피크를 나타내었고,  $\alpha$ -석영의 특징피크인  $799\text{cm}^{-1}$  (Larsen 등 1972),  $779\text{cm}^{-1}$ ,  $696\text{cm}^{-1}$  위치에는 영향을 미치지 않았다.

장석의 경우에는  $100\mu\text{g}$ 를 첨가하였더니  $1,500\text{cm}^{-1}$ 에서  $400\text{cm}^{-1}$  영역에 새로운 흡수피크는 나타나지 않았고, 장석의 경우  $771\text{cm}^{-1}$ ,  $729\text{cm}^{-1}$ ,  $648\text{cm}^{-1}$ 에서 특징적인 흡수피크가 나타나므로 그림 5에서 장석의  $729\text{cm}^{-1}$ 가 커진 것을 확실히 알 수 있었으며  $648\text{cm}^{-1}$ 의 특징피크도 커진 것을 알 수 있었다. 또한  $\alpha$ -석영의 특징적인 흡수피크인 이중피크 중  $799\text{cm}^{-1}$  (Gillieson 1971)와  $696\text{cm}^{-1}$ 의 단일피크 흡수에는 방해작용을 하지 않음을 알 수 있었다.

#### 4. 푸리에 변환 적외선 분광 광도법에 의한 측정의 정밀도

표준  $\alpha$ -석영으로 푸리에 변환 적외선 분광 광

도법에 의한 측정의 정밀도 및 민감도를 구한 결과  $9.9\mu\text{g}$ 의 표준  $\alpha$ -석영에서는 정밀도(C.V., %)가 8.1%,  $29.7\mu\text{g}$ 에서는 3.0%,  $49.5\mu\text{g}$ 에서는 1.8%,  $99.0\mu\text{g}$ 에서는 0.2%,  $198\mu\text{g}$ 에서는 0.1%로 전체  $9.9\text{--}198\mu\text{g}$  범위의 시료무게에서 2.6%이었다.

또한 폐조직 시료분석에 푸리에 변환 적외선 분광 광도법으로 분석하는데 측정의 정밀도를 알아보기 위해 총 회화된 37개의 폐조직 시료를 확률표본추출법 중 임의 추출법에서 난수표를 이용하여 7개 시료를 임의 추출하였다. 추출한 시료를 동일무게를 각각 3개씩 취하여 반복 실험한 결과 표 4와 같았다.

측정 결과 7개 시료 분석시 정밀도의 범위는 7.6%—1.7%이었으며 평균 정밀도는 3.7%이었다.

이상의 결과로 본 실험에서의 정밀도는 NIOSH의 적외선 분광 광도법에 의한 precision은  $100\text{--}500\mu\text{g}$  석영 무게일 때 5-10%이었으며 (NIOSH, 1989),  $30\mu\text{g}$ 의 표준석영일 때 상대표준편차가 15%미만인 것보다 (NIOSH, 1974; NIOSH, 1989) 더 좋은 결과를 보였다. 그리고 IR법이 아닌 XRD법에 의한 분석에서는  $50\text{--}900\mu\text{g}$ 의 표준석영일때 정밀도는 9% (NIOSH, 1989), 비색법에 의해서는 9% (NIOSH, 1979)인

**Table 4.** Coefficient of variation in died of coal workers' pneumoconiosis ashed lung at 799cm<sup>-1</sup> peak height by FT-IR

Sample	Detected $\alpha$ -quartz ( $\mu$ g)		C.V. (%)
	Mean	S.D.	
A	24.94	1.89	7.6
B	33.48	0.81	2.4
C	48.84	1.32	2.7
D	21.11	0.66	3.1
E	11.30	0.19	1.7
F	9.69	0.62	6.4
G	24.60	0.53	2.2
Average			3.7

것 보다 좋은 결과였다.

#### 5. 탄광부 진폐증자와 비폭로 대조군의 폐조직 내 $\alpha$ -석영 농도

37개 시료의 탄광부 진폐증자의 부검 폐조직 시료를 분석하여 측정값들의 정규성을 검정하기 위해 대수로 변수변환하여(Sweet 등, 1974) Kolmogorov-Smirnov 적합도 검정법으로 검정한 결과 대수정규분포를 보였다(k-z value 0.818).

폐조직 내  $\alpha$ -석영 농도는 탄광부 진폐증자의 경우 기하평균과 기하표준편차 값이 173mg/100g dried lung, 2.2이었으며 대수 정규분포를 보였으므로 두 그룹간에 농도의 유의한 차이가 있는지를 일원량 분산분석한 결과 유의한 차이가 있었다(표 5).

**Table 5.** The comparison of  $\alpha$ -quartz concentration in died of coal worker' pneumoconiosis and normal lung

Subject	Cases	Detected $\alpha$ -quartz			
		M <sub>g</sub>	$\sigma_g$	Min.	Max.
Pneumocoiosis	37	173	2.2	22	555
Normal lung	9	47	1.9	ND	89

M<sub>g</sub>: Geometric mean, mg/100g dried lung  
 $\sigma_g$ : Geometric standard deviation  
 ND: Non-detected

#### 6. 한국과 외국의 탄광부 진폐증자 부검 폐조직 내 $\alpha$ -석영 농도 비교

표 6과 같이 역청탄 광부 폐 내에는 100g dried lung당 약 200mg의 석영이 함유되어 있는 것으로 보고되었는데, 본 연구에서는 무연탄 광부 폐 내에 100g dried lung 당 평균 173mg의 석영이 함유되어 있는 것으로 나타났다. 광부 폐 내에 함유된 석영 농도는 흡입한 분진의 양, 작업강도, 탄의 성분 등 많은 요인에 의해 다른 측정값들을 나타낸다. 그리고 과거의 습식방법에 의한 석영농도 분석에서는 유리규산 농도를 규소(Si)농도를 측정하여 환산하여 사용하였으나 본 연구에서는 직접적으로 석영 농도를 분석하였다.

또한 본 실험에 사용한 부검 폐조직은 비교적 장해등급이 낮았으며, 저온 라디오파 회화법으로 회화하여 다른 규산염 광물들의 방해를 제거하였으며, 분해능이 좋은 푸리에 변환 적외선 분광

**Table 6.** Free silica concentrations in died of coal workers' pneumoconiosis

Origin	Cases	Content	Analytical Method	Reference
Colliers lung	28	0.9±0.1g quartz	Non-known	King 등, 1956
Bituminous coal miners	—	362mg/100g dry tissue quartz	Spectrophotometric	Sweet 등, 1974
Bituminous coal miners	30	200mg/100g dry tissue quartz	XRD <sup>1)</sup>	Carlberg 등, 1971
Bituminous coal miners	33	206mg/100g dry tissue quartz	Gravimetric	Keenan 등, 1971
Bituminous coal miners	145	200mg/100g dry tissue free silica	Gravimetric or Spectrophotometric	Rossiter 등, 1972
Anthracite coal miners	37	173mg/100g dry tissue quartz	FT-IR <sup>2)</sup>	This study

<sup>1)</sup>: X-ray diffractometry

<sup>2)</sup>: Fourier transform infrared spectrophotometry



광도계로 분석한 결과 석영의 정량분석이 훨씬 감도도 좋았다.

#### IV. 결 론

푸리에 변환 적외선 분광 광도법에 의한 폐조직 내  $\alpha$ -석영 농도를 분석한 결과 다음과 같았다.

1. 탄광부 진폐증자와 비폭로 대조군의 건조 폐조직은 각각 건조 전 무게의 24.4%, 25.4%이었으며, 회화된 ash무게는 각각 건조 폐조직 무게의 7.7%, 5.0%이었다.

2. 저온 라디오파 회화기에 의한 회화에서 폐조직 내  $\alpha$ -석영의 특징적인 흡수 스펙트럼이 나타났다.

3.  $\alpha$ -석영의 특징피크인  $799\text{cm}^{-1}$ 에서 다른 규산염 광물들의 방해작용을 알아 본 결과 방해석(calcite), 장석(potassium feldspar)은 방해작용을 하지 않았으며, 고령토(kaolin)는  $799\text{cm}^{-1}$ 에 영향을 미쳐 고령토가 함유되어 있는 시료는  $\alpha$ -석영 농도를  $779\text{cm}^{-1}$  피크를 선택하여 정량에 이용하였다.

4. 푸리에 변환 적외선 분광 광도법에 의한 분석의 정밀도(C.V., %)는 표준  $\alpha$ -석영일때 9.9—198.0  $\mu\text{g}$ 범위의 무게에서 2.6%이었으며, 폐조직 시료는 평균 3.7%이었다.

5. 탄광부 진폐증자와 비폭로 대조군의 부검 폐조직 내  $\alpha$ -석영 농도는 100g dried lung 당 기하 평균과 기하표준편차 값이 각각 173mg, 2.2, 47mg, 1.9이었다.

6. 본 연구와 외국의 역청탄 광부 폐조직 내  $\alpha$ -석영 농도는 유사한 값을 나타내었다.

#### 참 고 문 헌

- 최호춘 등. 태백 및 강릉지역 석탄광의 호흡성 분진과 석영농도에 관한 조사. 예방의학회지 1987; 20 : 261—269.
- 최호춘 등. 간섭식 적외선 분광기에 의한 태백지역 석탄광의 호흡성 분진중 석영, 운모 및 장석의 정량분석. 예방의학회지 1988; 21 : 271—283.
- Carlberg JR, Crable JV, Limtiaca LP et al. Total dust, coal, free silica, and trace metal concentrations in bituminous coal miners' lungs. *Am Ind Hyg Assoc J* 1971 ; 32 : 432—40.
- Gillieson AH, Farrell DM. The determination of quartz in dust by infrared spectroscopy. *Canadian Spectroscopy*. 1971 ; 42 : 21—26.
- Keenan RG, Crable JV, Smallwood AW et al. Chemical composition of the coal miner's lung. *Am Ind Hyg Assoc J* 1971 ; 32 : 392—97.
- King EJ, Maguire BA, Nagelschmidt G. Further studies of the dust in lungs of coal-miners. *Brit J Ind Med* 1956 ; 13 : 9—23.
- Larsen DJ, Doenhoff LJ, Crable JV. The quantitative determination of quartz in coal dust by infrared spectroscopy. *Am Ind Hyg Assoc J* 1972 ; 33 : 367—72.
- Martin JC, Moussard D, Bouffant LL, Policard A. The role of quartz in the development of coal workers' pneumoconiosis. *Ann NY Accad Sci* 1972 ; 200 : 127—141.
- NIOSH manual of analytical method 2nd eds. 1974 : 110—1—110—6.
- NIOSH manual of analytical method. 1979 : 110—1—110—6.
- NIOSH manual of analytical method 3rd eds. 1989 : 7602.
- Rossiter CE. Relation between content and composition of coalworkers' lungs and radiological appearances. *Brit J Ind Med* 1972 ; 29 : 31—44.
- Saric' M. Prevalence of coal workers' pneumoconiosis in Yugoslavia. *Ann NY Accad Sci* 1972 ; 200 : 301—305.
- Sweet DV, Crouse WE, Crable JV et al. The relationship of total dust, free silica, and trace metal concentrations to the occupational respiratory disease of bituminous coal miners. *Am Ind Hyg Assoc J* 1974 ; 35 : 479—88.