

중국산 해포석 내 석면 함유 유무 분석

송세욱 · 정용현* · 한정희

산업안전보건연구원 화학물질센터

Asbestos Analysis of China Sepiolite by Transmission Electron Microscopy

Se Wook Song · Yong Hyun Chung* · Jeong Hee Han

Center for Chemicals Safety and Health, Occupational Safety & Health Research Institute

ABSTRACT

Objectives: 21 sepiolite substances produced in China were investigated for the presence of asbestos in their materials.

Materials and methods: In order to identify asbestos in sepiolite substances, test materials were analyzed using a transmission electron microscope equipped with energy dispersive X-ray spectrometer(TEM-EDS) for confirming their shape and components(atomic %).

Results: Five of 21 sepiolite substances were asbestos-containing materials. Two chrysotile containing sepiolite proved to be asbestos-containing materials, as did two chrysotile mixed with tremolite containing sepiolite. 16 sepiolite substances did not contain asbestos materials.

Conclusions: When importing sepiolite substances, they must be analyzed to determine if there is asbestos in their materials.

Key words : sepiolite, asbestos containing materials, transmission electron microscope equipped with energy dispersive X-ray spectrometer(TEM-EDS)

I. 서 론

스페인에서 상업적으로 생산되기 시작한 해포석(Sepiolite, $Mg_4Si_6O_{15}(OH)_2 \cdot 6H_2O$, CAS NO. 63800-37-3)은 마그네슘 점토광물로서 사방정계에 속하며 대부분 흰색이나 회백색 등을 띤다. 해포석은 섬유의 길이가 다양한 형태로 산출된다. 광물로 산출되는 해포석에는 점토석인 팔리고스카이트(Palygoskite)나 몬모릴론석(Montmorillonite)이 결합되어 있는 경우가 있으며, 석영, 장석, 탄산염, 인산염 등 점토석이 아닌 물질이 함유되기도 하는데 스페인산 해포석에는 몬모릴론석이 함유되어 있다(Anon, 1978; Alvarez, 1984). 중국에서 산출되는 해포석은 상대적으로 길이가 긴 해포석이 주로 산출되며, 스페인, 미국, 터키 등에서는 주로 길이가 짧은 형태로 산출된다.

해포석은 표면적이 넓고, 흡착력과 결합력이 우수

하여 길이가 긴 섬유상 해포석은 단열재 등 석면대체재로 주로 사용되며, 길이가 짧은 해포석은 애완동물의 오물, 기름, 수지, 농약, 화학물질, 살충제 등의 흡착제로 사용되며, 페인트, 액상 세제, 접착제, 인쇄용 잉크, 자동차용 광택제, 화장품, 농약 등의 침전제나 부유제 등으로도 사용되고 있다. 또한 해포석은 전해질(Electrolytic content)의 변화에 영향을 받지 않기 때문에 드릴액(Drilling fluids)이나 소금물이나 해수에서 문제가 생길 수 있는 곳에 사용될 수 있고, 고열에 안정적이기 때문에 지열벽(Geothermal wells)에 사용될 수 있으며, 담배 파이프, 담배 필터, 세척제, 탈취제, 촉매 운반제, 아스팔트 코팅제, 수지, 무탄소 복사지 등 다양하게 사용된다(Baris et al., 1980; Clarke, 1989).

작업장 내 해포석 농도를 관리하기 위하여 미국직업안전보건청(Occupational Safety and Health Administration, OSHA)에서는 허용노출기준(Permissible Expo-

*Corresponding author: Yong Hyun Chung, Tel: 042-869-0344, E-mail: chungyh59@gmail.com

Chemical Safety and Health Research Center, Occupational Safety & Health Research Institute, KOSHA, 339-30, Expo-ro Yuseong-Gu, Daejeon 305-380

Received: August 30, 2013, Revised: September 23, 2013, Accepted: September 24, 2013

sure Limit, PEL) 농도를 총분진 15 mg/m³, 호흡성섬유 5 mg/m³로 관리하고 있으며 해포석에 결정실리카가 함유되어 있으면 결정실리카 기준으로 규제를 하고 있다 (OSHA, 1995). 독일에서는 해포석에 대한 최대허용농도(Maximale Arbeitsplatz Konzentration, MAK)는 없지만 category IIIB(발암가능 의심물질)로 분류하고 있다 (Deutsche Forschungs gemeinschaft, 1996).

우리나라도 2009년 1월부터 잠수함 및 미사일용 석면개스킷 제품, 미사일용 석면단열제품, 화학공업 설비용 석면조인트시트와 개스킷 등을 제외하고 제품 중량의 0.1%를 초과하는 석면함유제품이 금지됨에 따라 석면대체재에 대한 관심이 고조되고 있다. 최근 석면과 물리화학적 특성이 유사한 해포석이 석면이 사용되었던 시멘트 결합재나 자동차용 마찰재의 대체재로 검토되고 있으나, 중국으로부터 해포석을 수입하여 제조한 무석면 자동차용 브레이크라이닝을 본 연구원에서 전자현미경으로 분석한 결과 석면함유제품으로 판단되는 경우가 있는 등 수입되고 있는 석면대체재에 대한 검증의 필요성이 증대되고 있다. 본 연구는 2013년 3월 시행된 석면안전관리법(MoE, 2013)에서 활석, 질석, 사문석과 함께 해포석도 석면함유가능물질로 지정, 수입 및 생산 시 사전 승인을 받도록 되어 있는 해포석 내 석면의 함유 유무를 확인하기 위하여 수행하였다.

II. 재료 및 방법

1. 시험물질

시험물질은 중국으로부터 수입을 검토하고 있는 해포석 21종을 사용하였으며, 양성대조물질로 사용한 백석면(Chrysotile) 표준품은 General Science Cooperation

(Tokyo, Japan)에서 구입한 UICC(International Union against Cancer) 제품을 사용하였다.

2. 특성 분석을 위한 시료제작

수집한 시료는 잘게 부수어, 증류수 100 mL가 들어 있는 유리병에 1 mg씩 넣고, 2시간 동안 초음파발생기(Quantrex S280, SWEEPZONE, USA)로 분산시킨 후, Polycarbonate membrane filter(Millipore GTTP 02500, nucleopore filter, pore size 0.2 µm, diameter 25 mm)에 흡인 여과하였다. 여과시킨 필터를 건조한 후 진공증착기(K950, EMITECH, USA)를 사용하여 탄소막을 입히고, 그 필터를 Carbon coated nickel grid(SPI 2020N, diameter 3 mm, 200mesh) 위에 올려놓고 Chloroform vapor를 이용하여 12시간 동안 용해, 건조시켰다.

3. 시험물질 분석 방법

제작된 Grid는 EDS(Energy Dispersive X-ray Spectrometer, HORIBA, 7099H)가 장착된 투과전자현미경(H-7100FA, HITACHI, Japan)을 사용하여 분석하였다(Sakai et al., 1991). 각 시료는 투과전자현미경으로 전반적으로 관찰한 후 10,000배~5,000배율에서 길이와 직경의 비율이 3:1이 넘는 10개의 섬유를 임의로 선정하여 섬유의 길이와 직경 등의 특성을 파악하고, EDS로 각 섬유의 구성원소 성분비율(Atomic %)을 구하였다.

III. 연구결과

중국산 해포석 21종 중 5종의 해포석에는 석면이 1% 이상 함유되어 있었다. 해포석에 함유되어 있는 석면의 종류는 백석면이 함유된 시료가 2종이었으며(Table 1)

Table 1. Chrysotile containing china sepiolite analyzed with transmission electron microscopy with energy dispersive X-ray spectrometer


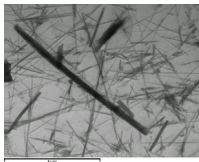
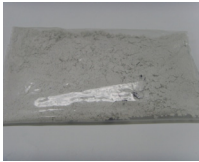
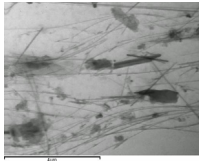
	Appearance	TEM(X10,000)	Fiber(atomic%)	Result
1			Mg(58.04) Si(40.52) Fe(1.43)	Chrysotile 1% over
2			Mg(55.84) Si(43.23) Fe(0.93)	Chrysotile 1% over

Table 2. Chrysotile and tremolite containing china sepiolite analyzed with transmission electron microscopy with energy dispersive X-ray spectrometer


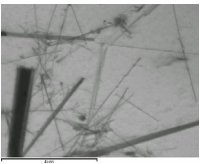

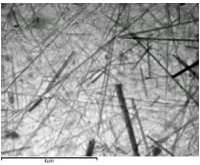

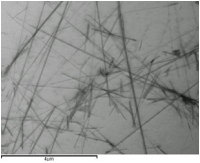
	Appearance	TEM(X10,000)	Fiber(atomic%)		Result
1			Type I Mg(49.69) Si(46.61) Fe(3.69)	Type II Mg(33.33) Si(54.81) Ca(11.51) Fe(0.35)	Chrysotile (Type I) Tremolite (Type II) 1% over
			Type I Mg(58.60) Si(40.76) Fe(0.63)	Type II Mg(35.09) Si(57.25) Ca(6.84) Fe(0.81)	Chrysotile (Type I) Tremolite (Type II) 1% over
			Type I Mg(53.91) Si(44.88) Fe(1.21)	Type II Mg(38.19) Si(52.69) Ca(8.83) Fe(0.30)	Chrysotile (Type I) Tremolite (Type II) 1% over

Table 3. China sepiolite does not contained asbestos analyzed with transmission electron microscopy with energy dispersive X-ray spectrometer

	Appearance	TEM(X10,000)	Fiber(atomic%)		Result
1			Type I Na(5.37) Mg(34.0) Si(51.68) Ca(8.94)	Type II Mg(32.30) Si(60.58) Ca(7.13)	None asbestos
			Mg(40.84) Si(59.16)		None asbestos
			Mg(38.53) Si(61.47)		None asbestos
4			Mg(37.27) Si(62.73)		None asbestos

백석면과 투각섬석(Tremolite) 석면이 혼재되어 있는 시료가 3종이었다(Table 2). 16종의 해포석에는 석면

Table 3. China sepiolite does not contained asbestos analyzed with transmission electron microscopy with energy dispersive X-ray spectrometer(continued)


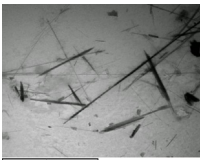
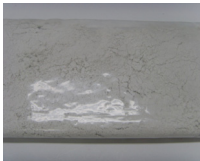
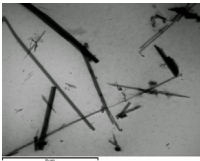

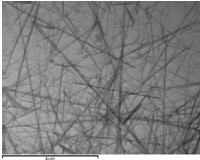

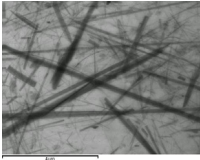

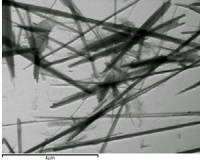
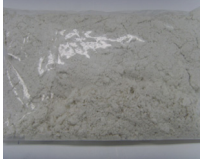
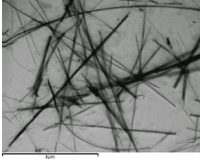
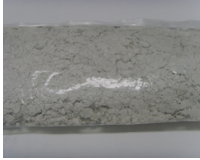
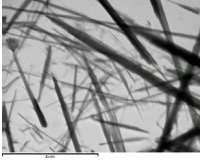
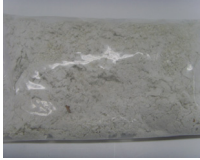
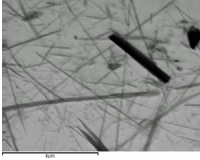

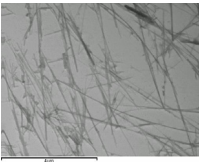

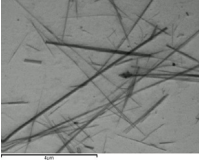

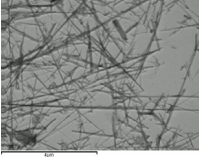

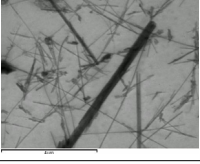
	Appearance	TEM(X10,000)	Fiber(atomic%)	Result
5			Mg(34.64) Si(55.46) Ca(9.58) Fe(0.32)	None asbestos
6			Mg(33.94) Si(54.61) Ca(10.99) Fe(0.46)	None asbestos
7			Type I Type II Mg(38.90) Mg(37.41) Si(61.10) Si(56.50) Ca(5.88) Fe(0.21)	None asbestos
8			Na(2.80) Mg(33.75) Si(53.20) K(1.56) Ca(8.69)	None asbestos
9			Na(3.41) Mg(31.42) Si(53.66) Ca(9.89) Fe(1.62)	None asbestos
10			Mg(34.58) Si(65.42)	None asbestos
11			Na(3.50) Mg(30.30) Si(54.27) Ca(9.24) Fe(2.69)	None asbestos
12			Na(5.98) Mg(30.86) Si(52.77) K(3.13) Ca(7.27)	None asbestos

Table 3. China sepiolite does not contained asbestos analyzed with transmission electron microscopy with energy dispersive X-ray spectrometer(continued)

	Appearance	TEM(X10,000)	Fiber(atomic%)	Result
13			Mg(37.06) Si(61.18) Fe(1.76)	None asbestos
14			Mg(34.10) Si(65.90)	None asbestos
15			Mg(39.36) Si(60.64)	None asbestos
16			Mg(33.62) Si(55.43) Ca(10.64) Fe(0.30)	None asbestos

이 함유되어 있지 않았다(Table 3). 석면이 함유되어 있지 않은 중국산 해포석의 원소구성비는 Mg이 40% 내외, Si가 60% 내외로 나타났다. 중국산 해포석에 함유되어 있는 백석면의 원소구성비는 Mg이 55% 내외, Si는 40% 내외로 나타났으며, 중국산 해포석에 함유되어 있는 투각섬석의 원소구성비는 Mg이 35% 내외, Si는 55% 내외 Ca 10% 내외로 나타났다.

IV. 고 찰

최근 석면과 유사한 석면대체재들은 폐 섬유화, 폐암 등을 유발할 수 있다는 가능성 때문에 많은 관심을 끌고 있다(Morimoto & Tanaka, 2001). McConnochie et al., (1993)이 해포석 생산 작업장 근로자 218명에 대한 조사에서 해포석에 고농도로 노출된 근로자의 폐기능이 저하되는 현상을 발견하였지만, 그 외의 특이한 증상은 나타나지 않았다. 터키의 담배 파이프용 해포석을 취급하는 근로자들을 조사한 결과에서는 해포석 취급근로자 63명 중 10명에서 폐섬유증(Pulmonary fibrosis)이 나타났으나 폐섬유증 근로자는 모두 흡연자였으며, 투각섬석

석면(Tremolite asbestos)과 제올라이트(Zeolite) 등이 존재하는 지역 출신이어서 해포석 취급 근로자와 폐질환과의 관계를 명확히 규명하지는 못하였다(Baris et al., 1980).

천연광물섬유인 해포석은 생성과정에 따라 성분과 형태가 다를 수 있으며 독성의 정도도 다르게 나타난다(Tanaka & Morito, 2001). 본 연구 결과, 우리나라에서 사용되고 있거나 수입이 검토되고 있는 해포석은 대부분 섬유 길이가 긴 중국산 해포석이었다. 그동안의 해포석에 대한 동물실험 결과를 살펴보면, 섬유의 길이가 짧은 스페인산 해포석을 복강으로 주입한 시험에서는 발암 가능성에 대한 증거가 없었으나 섬유의 길이가 긴 핀란드산 해포석(길이 5 μm 이상 29%, 길이 8 μm 이상 10%)에서는 종양이 많이 나타났다(Bellmann & Muhle, 1994). Bellmann et al.(1997)이 중국산 해포석(길이 5 μm 이상 2.2%, 길이 8 μm 이상 0.82%)과 스페인산 해포석(길이 5 μm 이상 0.12%, 길이 8 μm 이상 0.0045%)을 랫드의 기도내로 주입하고 12 개월 후에 폐 무게를 비교한 결과 스페인산 해포석을 주입한 랫드에서는 유의한 변화가 없었으나 중국산 해포석을 주입한 랫드에서는 유의한 증가를 보였으며, 중국

산 해포석이 스페인산 해포석에 비하여 폐 조직검사에서 더 심한 섬유증이 나타났다. 해포석을 랫드의 폐 내로 주입하고 해포석의 생체내구성을 평가한 결과, 스페인산 해포석의 반감기는 89일로 나타났으나 중국산 해포석은 129일로 나타났다. 스페인산 해포석(길이 <6 μm , 직경 <0.5 μm)을 10 mg/m^3 농도로 12개월 동안 6주령의 Fischer 344 랫드에 흡입시키고 시간경과별로 폐 섬유증(Fibrosis)을 평가한 시험 결과, 해포석에 의한 유의한 종양의 증가는 없었다(Santaren & Alvarez, 1994). F344 랫드의 흉막 내로 길이가 긴 해포석인 중국산 해포석(길이 1~100 μm ; 직경 0.05~0.1 μm)을 주입한 시험에서는 흉막 중피종을 유발하였지만, 길이가 짧은 터키산(길이 3~5 μm ; 직경 0.01 μm)과 스페인산 해포석(길이 <6 μm ; 직경 <0.2 μm)을 주입한 F344 랫드에서는 종양이 증가되지 않았다(Wagner et al., 1987; Fukuda et al., 1988). ICR 마우스의 복강으로 길이가 긴 중국산 해포석(길이 1~100 μm)을 주입한 동물에서는 복강 중피종이 약간 증가하였으나, 터키산(길이 3~5 μm)을 주입한 마우스에서는 종양이 증가되지 않았다(Fukuda et al., 1988). 지금까지 해포석에 대한 동물실험 결과, 길이가 긴 중국산이나 핀란드산 해포석은 종양을 유발하지만, 길이가 짧은 스페인산이나 터키산 해포석은 종양을 유발하지 않았다. 안소필라이트(Anthophyllite) 석면이 함유된 핀란드산 해포석을 랫드의 복강으로 주입한 시험결과에서는 복부종양(Abdominal sarcoma or mesotheliomas)과 자궁종양이 36마리 중 24마리에서 나타났다(Rodelsperger et al., 1987). 본 연구를 위하여 분석한 21종의 중국산 해포석 중 2종에는 백석면이 함유되어 있었으며, 3종에는 백석면과 투각섬석이 혼재되어 있었다. 최근 우리나라도 2013년 3월 시행된 석면 안전관리법에 따라 해포석을 원료 형태로 수입하거나 생산하려면 승인을 받도록 되어 있으나, 2013년 이전에 수입된 해포석 및 해포석을 사용한 제품에 대한 정밀한 조사 분석을 위한 해포석의 국내유통현황 및 수입현황 등에 대한 자료 분석과 해포석 정밀 시험분석법 등 석면함유가능물질 관리를 위한 기반 조성이 필요하다.

IV. 결 론

석면함유가능물질로 지정고시 된 해포석은 대부분 섬유질의 길이가 긴 중국산 해포석이었고 조사한 중국

산 해포석 21종 중 5종에 석면이 함유되어 있었다. 해포석은 사람에서 발암성 증거가 없고, 길이가 긴 해포석을 사용한 동물시험에서 제한적으로 발암성이 나타났으나, 짧은 해포석을 사용한 동물시험에서는 발암성이 나타나지 않아서 해포석은 사람에 대한 발암성물질로 분류되지 않지만(Group 3), 본 연구 결과 중국산 해포석에는 발암물질인 석면이 함유되어 있을 수 있으므로 해포석을 수입할 때나 생산 시에는 철저한 승인과정과 해포석 내에 석면이 함유되어 있는지 정밀한 검사가 필요하다.

참고문헌

- Alvarez A. Sepiolite: properties and uses. In: Singer A & Galan E. eds, palygoskite-sepiolite: Occurrences, Genesis and uses, New York, Elsevier, 1984. p. 253-287
- Anon. Bentonite, sepiolite, attapugite, etc. - swelling markets for active clays. Ind. Miner. 1978 March; 49-91
- Baris YI, Sahin AA and Erkan ML. Clinical and radiological study in sepiolite workers. Arch Environ Health 1980;35(6):343-346
- Bellmann B, Muhle H, Ernst H. Investigations on health-related properties of two sepiolite samples. Environ Health Perspect 1997;105(5):1049-52
- Bellmann B, Muhle H. Investigation of the biodegradability of wollastonite and xonotlite. Environ Health Perspect 1994;102(5):191-5
- Clarke GM. Sepiolite: the Spanish mineral. Ind. Clays. (Spec. Rev.), 1989 June; 85
- Deutsche Forschungs gemeinschaft. List of MAK and BAT Values 1996(Report No. 32), Weinheim, VCH Verlagsgesellschaft mbH, p. 83
- Fukuda K, Koshi K, Kohyama N, Myojo T. Biological effects of asbestos and its substitutes-fibrogenicity and carcinogenicity in mice and rats. Environ Res 1988; 93:1-18
- Ministry of Environment(MoE). Asbestos Safety Management Law. 2013
- McConnochie K, Bevan C, Newcombe RG, Lyons JP, Skidmore JW, Wagner JC. A study of Spanish sepiolite workers. Thorax 1993;48:370-374
- Morimoto Y and Tanaka I. In vivo studies of man made mineral fibers - fibrosis related factors -, Ind Health 2001;39:106-113
- Rodelsperger K, Bruckel B, Manke J, Weitowitz HJ, Pott F. Potential health risks from the use of fibrous mineral absorption granulates. Br J Ind Med 1987;

44:337-343

Sakai, K, Hisanaga, N, Kojima, A and Takeuchi, Y. Elemental composition of asbestos fibers recovered from human lung, Annual Report of Nagoya City Public Health Research Institute 1991;37:116-119

Santaren J & Alvarez A. Assessment of the health effects of mineral dusts. The sepiolite case. Ind Minerals 1994 April;1-12

United States Occupational Safety and Health Administration. Air contaminants. US Code federal Regulations Title 29, Part 1910.1000. 1995; p. 19

Wagner JC, Griffiths DM, Munday DE. Experimental studies with palygorskite dusts. Br J Ind Med 1987; 44:749-763