

국내 건축자재에 함유된 석면의 함량에 대한 X-선회절분석 연구

Asbestos Determination of Some Domestic Building-Materials Using X-ray diffraction

황진연(Jinyeon Hwang) · 이효민(Hyomin Lee)* · 오지호(Ji Ho Oh) ·
박기남(Ginam Park)

부산대학교 자연과학대학 지질환경과학과

(Department of Geological Sciences, College of Natural Sciences, Pusan National University, Busan 609-735, Korea)

요약 : 대표적인 일부 건축자재의 석면 함량을 일본공업표준법(JIS)에 따른 X-선회절분석으로 측정하였고, 분석과정에서의 광물학적 성분변화와 문제점을 검토하였다. 국내의 슬레이트, 벽재, 천장재의 대표적인 건축자재에 대해 석면 함량을 정량한 결과, 슬레이트 시료가 6.87~6.93%의 온석면을 함유하여 가장 많은 석면을 함유하고 있는 것으로 분석되었다. 분석된 다른 건축자재들에서도 1.35~3.98%의 범위로 다양한 양의 온석면이 포함되어 있는 것으로 분석되었다. 이번 연구에서 국내에서 처음으로 일부 건축자재의 석면 함량에 대한 X-선회절분석에 의한 분석결과를 제시하였으며, 이런 방법을 통하여 국내에서 최근에 개정된 규정(노동부 산업안전보건법 제2007-26호)에서 규정한 석면의 허용기준량 0.1% 함량을 평가하는데 효과적인 것으로 나타났다. 일부 시료에서 온석면과 함께 투각섬석이 소량 수반되고 있음이 나타났으나, 이들의 결정형태와 그 함량과 지질학적 산출상태 등으로 보아, 석면 활용의 목적으로 첨가한 것이 아니고 온석면에 본래 수반되었던 불순광물로 나타난 것으로 생각된다. X-선회절분석으로 석면상과 비석면상의 구분이 어렵기 때문에 형태를 관찰할 수 있는 광학현미경과 전자현미경의 보조적인 관찰도 필요한 것으로 나타났다. 이번에 사용한 X-선회절분석 방법에서는 가열처리와 산처리에 의한 소실율이 많아 석면의 농집도가 높은 건축자재 시료에 가장 효과적인 것으로 나타났다.

주요어 : 석면, 온석면, 건축자재, 정량분석, X-선회절분석법

ABSTRACT : The asbestos contents in some representative building materials were analyzed using JIS (Japanese Industrial Standard) X-ray diffraction (XRD) method. The changes in mineral composition during analysis process and problems in JIS method were also examined. XRD analysis of some representative domestic building materials used for roof, wall, ceiling, and floor indicates that slate have the highest asbestos content having 6.87~6.93% of chrysotile. Other building materials analyzed in this study also have 1.35~3.98% of chrysotile contents. The XRD analysis results of asbestos contents in some domestic building materials are presented in this study. This method is very effective for the asbestos content evaluation of building materials according to newly modified asbestos content regulation (Law of Industrial Safety and Health, 2007-26) that limits asbestos content less than 0.1% by Ministry of Employment and Labor. Small amount of tremolite as well as chrysotile were also

*교신저자: hmlee61@pusan.ac.kr

observed in some samples. With consideration of crystal shape, contents and geological occurrence, it is considered that tremolite is an associated mineral of chrysotile and is not intentionally added. Complementary analyses with optical microscope and SEM/EDS are also necessary because XRD method cannot distinguish asbestiform from non-asbestiform. The XRD method applied in this study is very effective in the asbestos content analysis of building materials, specially building materials showing high asbestos concentration in residues due to the high loss rate with ashing and acid dissolution procedure.

Key words : Asbestos, chrysotile, building materials, quantitative analysis, X-ray diffraction analysis

서 언

국내에서 최근에 석면(asbestos)에 의한 중피종 환자 발생, 석면 폐기물, 폐광산, 석면제품, 실내 공기오염 등에 대한 많은 문제가 대두되고 있다. 석면은 유연성, 난연성, 내화학적, 내열성, 절연성 등의 유용한 물리화학적 성질을 가지고 있어 산업적으로 광범위하게 사용되었으나, 발암물질로 인정되어 현재는 그 이용이 법적으로 금지되었다. 석면은 광석명이나 상품명으로 사용되는 용어로서 섬유상 광물의 총칭이다. 천연 섬유상 광물은 매우 많은 종류가 있지만, 그동안 산업적으로 많이 사용되고 인체에 암을 유발하는 유해성이 인정되어, 세계보건기구(WHO) 및 국제노동기관(ILO)에서 공식적으로 유해한 것으로 정한 광물은 6가지로 국한된다. 이는 사문석광물 속에 속하는 온석면(chrysotile, 백석면), 각섬석속에 속하는 황석면(amosite, 갈석면), 청석면(crocidolite), 직섬석(anthophyllite), 투각섬석(tremolite), 양기석(actinolite)으로 섬유상을 나타내는 광물들이다.

석면을 생산했던 공장들은 오래 전에 없어졌으며, 석면광산에 대해서도 모두 폐광되고, 이에 대한 안전 복구가 이루어지고 있다. 그러나 석면을 포함하는 지붕재, 천장재, 벽재, 바닥재 등의 건축자재들은 오래된 거의 모든 건물에 존재하고 있기 때문에 이들에 대한 문제가 일반적으로 더 심각할 수 있다. 한국산업안전공단 홈페이지의 자료에 의하면 국내 석면 함유 제품으로 건축자재(82%), 마찰재(8.5%), 석면방직(5.5%), 기타(1%)의 비율로 사용되고 있는 것으로 나타나 건축자재의 비율이 극히 높다. 건축자재로는 건물의 지붕재, 천장재, 칸막이, 외벽재로 사용되며, 이들은 슬레이트, 석고 시멘트 판, 섬유강화 시멘트판, 압출성형콘크리트 패널의 형태로 제조되어 사무실, 주택, 공장, 상가, 호텔 등 다양한 건축물에 사용되어 왔다. 그러나 이들 건축자재에 함유된 석면의 종류와 함량에 대한 자세한

자료와 국내 학술적 연구는 매우 부족한 실정이다. 노동부 고시 산업안전보건법(제2007-26호)에 의해 2008년부터 석면의 중량이 제품 중량의 0.1%를 초과하는 석면함유제품을 제조·수입·양도·제공 또는 사용하지 못하도록 규정되었다. 그러나, 석면 함유량 0.1%까지를 정확히 측정할 수 있는 방법이 국내에는 아직 잘 규정되어 있지 않고, 그만큼 정밀한 자료가 제시된 바도 없는 실정이다. 따라서 건축자재에 포함된 석면 함량의 분석법을 검토해 본 결과, 최근에 개선되고 정확도가 높은 것으로 보이는 일본의 일본공업표준법(JIS) 중의 건자제품 중 석면 함유량 측정법(JIS A 1481, 2006, 2008)에 따른 X-선회절분석 방법으로 석면 함량을 분석하였다. 석면이 함유된 지붕재, 벽재, 천장재의 일부 건축자재에 대하여 광학현미경, X-선회절분석, 주사전자현미경(SEM/EDS), 전자현미분석(EPMA) 등을 통하여 석면광물의 종류, 함량과 특성을 분석하고 그 결과에 대해 고찰하고자 하였다. 이를 통하여 건축자재의 석면함량에 대한 자료를 제시하고 국내 석면분석법의 문제점을 광물학적 측면에서 검토하였다.

건축자재의 석면함유량에 대한 기존자료들(표 1)을 검토하면, 거의 대부분이 온석면을 사용한 것으로 표기되어 있으며, 그 함유량 또한 5~20%의 범위로 많은 비슷한 제품군에서 유사한 수치로 기록되어 있다. 이는 석면의 함유량에 대해 정확한 분석이 이루어지지 않았으며 제조사의 기록에 의존했음을 반영하는 것이다. 석면을 함유한 건축자재가 다양하게 사용되어 왔다는 것은 재건축을 위한 철거시에 폐건축자재로부터 석면분진이 발생할 우려가 높으며 이에 따라 국내에서도 석면의 실체와 존재 상태에 대한 정밀하고 실제적인 조사연구가 필요한 시점에 있다.

Table 1. The building materials used for the study

Sample	Use	Product name	Sampling place	Asbestos content*
YEON-GC		Gypsum board	Tenement house	Chrysotile 2~5%
YEON-G	Wall/Ceiling	Gypsum board	Tenement house	Chrysotile 2~5%
PNU-G		Gypsum board	University building	Chrysotile 2~5%
PNU-C		Amitex (Gypsum cement board)	University building	Chrysotile 2~5%
DONG-C	Ceiling	Amitex (Gypsum cement board)	Elementary school building	Chrysotile 2~5%
AMT		Amitex (Gypsum cement board)	Subway station	Chrysotile 2~5%
YEON-S	Roof	Slate	House	Chrysotile 10~20%
DONG-S		State	Factory building	Chrysotile 10~20%
VNS	Floor	Vinyl sheet	Subway station	-
DXT		Delux tile	Subway station	-
NMR		Namulite (Asbestos cement board)	Subway station	Chrysotile 15~20%
GRS	Wall/Partition	Gracial (Asbestos cement board)	Subway station	Chrysotile 15~20%
BM-6		Bamulite (Asbestos cement board)	Subway station	Chrysotile 10~15%

* Data from DB of asbestos containing products in the homepage of Korea Occupational Safty & Health Agency (<http://www.kosha.or.kr>).

연구방법

전체적인 연구방법

건축자재 시료는 재개발지역의 건물철거 현장, 학교의 여분 건축자재, 부산교통공사에서 제공받은 부산지하철역사 건설에 사용되었던 예전의 내장재 등을 수집하여 분석하였다. 이들 시료의 종류와 특징에 대해서 표 1에 나타냈다.

채취된 시료는 미국의 EPA (Environmental Protection Agency) “Method for the determination of asbestos in bulk building materials” (EPA 600-R-93-116), NIOSH Method 9002 (Asbestos (bulk) by PLM), 일본공업표준법(JIS) 중의 건축자재 제품 중 석면 함유량 측정법(JIS A 1481, 2006, 2008)과 국내 산업안전보건원의 고형시료 중의 석면 분석법을 참고하여 석면에 대한 정성 및 정량 분석을 수행하고 그 결과를 비교하였다. 이들 방법에 따라 보다 정확한 석면의 정성 및 정량 분석을 위하여, 우선 열처리(ashing procedure)와 산처리(acid dissolution procedure)의 전처리를 수행하여 유·무기

바인더(binder) 등 석면 식별에 방해가 되는 물질을 제거한 후에 각종 분석을 실시하였다.

먼저, EPA 600-R-93-116의 중량분석법(gravimetry)을 따라 열처리와 산처리를 다음의 방법으로 행하였다. 모든 채취된 시료는 60°C에서 충분히 건조시켜 수분을 제거하고, 열처리 전 채취된 시료 중 분쇄 가능한 시료는 파쇄하고 아게이트를 사용하여 미세하고 균질한 입자로 분쇄하였다. 시료의 종류에 따라 적정량의 파쇄 및 분쇄된 시료는 무게를 측정하고 전기로에서 450°C에서 6시간 가열하여, 건축재료 중 소각될 수 있는 유·무기 물질의 바인더와 기질 물질들을 제거하도록 했다. 그리고, 소성된 시료는 산처리를 통해 산에 용해될 수 있는 석고, 방해석, 돌로마이트 및 시멘트 성분 등과 같은 건축재료로 흔히 사용되는 물질들을 제거하도록 하였다. 열처리된 시료의 무게를 측정 후 용기 속에 넣고, 약 3 N의 HCl 용액을 충분히 넣어 15~20분 동안 반응시키고, 진공 여과 장치를 사용하여 잔류물질을 소실없이 회수하여 오븐에서 충분히 건조 후 무게를 측정하여, 산처리된 양을 산정하도록 하였다. XRD 분석 혹은 전자현미경 분석을 통해

산처리가 완전하지 않아 산에 용해되는 물질이 남을 경우, 35% HCl을 사용하고 반응시간을 증가시키는 방법으로 완전한 산처리 후 분석을 실시하도록 하였다.

전처리된 시료에 대하여 미국의 EPA의 EPA 600-R-93-116 방법, NIOSH Method 9002와 국내의 산업안전보건원의 편광현미경을 이용한 고품시료 중 석면 분석법에 근거하여, 전 처리된 시료에 포함된 석면의 종류와 함량을 편광현미경을 사용하여 분석하였다. 1.550~1.630 HD의 굴절액을 시료에 적용하여 석면의 광학적 특성(굴절율, 소광각, 간섭색)을 측정하고, 1차 위상차검판(1st order retardation plate, 530 μm)을 사용하여 신장부호를 판정하여 석면의 종류를 파악하였다. 그리고 시야분석법 및 포인트 계수(point counting)에 의해 석면의 함량을 분석하였다. 전 처리된 시료의 석면 함량은 EPA 600-R-93-116의 부록(appendix) C에 근거하여 전체 시료의 석면 함량을 계산하도록 하였다.

건축자재에 포함된 광물질의 종류와 각 전 처리 단계별 제거되는 광물질 및 제거 효율성을 파악하기 위해, 건축자재에 대한 전 시료분석(bulk analysis)부터 각 전처리 단계에서 회수되는 시료에 대하여 XRD 분석을 실시하였다. 측정은 Rigaku사제 Geigerflex 2301을 사용하였으며, $\text{CuK}\alpha$ 선과 Ni-filter를 이용하였다. 측정조건은 전압 40 kV, 전류 30 mA, 주사속도 $2^\circ 2\theta/\text{min}$, 시정수 1sec, 슬릿(slit) $1^\circ \sim 0.3 \text{ mm} \sim 1^\circ$ 로 하였다. 석면의 정량분석은 JIS의 규정에 따라 대부분의 측정조건은 전술한 정성분석의 조건과 같으나, 주사속도는 $1/8^\circ 2\theta/\text{min}$ 으로 매우 느리게 하여 측정하였다. 정량할 회절선을 포함하여 전후 2~3°까지 측정하였다.

편광현미경 상에서 관찰이 어려운 미세입자의 정확한 분석을 위해 주사전자현미경을 사용한 EDS 분석을 통하여, 전처리된 시료의 석면 및 섬유상 입자에 대한 정성분석을 실시하여, 섬유상 입자의 종류를 파악하였다. 전처리 시료 일부를 카본테이프에 침착시켜 측정용 시료를 준비하였다. 사용된 전자현미경은 HITACHI S3500 저진공(reduced vacuum) SEM과 HITACHI S4800 FESEM을 사용하였으며, 가속전압 15~20 KV, 10~15 nA의 측정조건을 적용하였다. 그리고 미세 섬유의 정확한 화학조성을 검토하기 위해서 부산대학교 공동실험실습관에 전자현미분석(EPMA)을 수행하였다. 사용된 전자현미분석기는 CAMECA사의 SX100이며, 가속전압 15 kV, 검출전류 10 nA, 빔크기 0.1 μm

조건에서 이미지를 촬영하고 WDS (wavelength dispersive spectrometer) 분석을 실시하였다.

X-선회절분석에 의한 석면 정량분석법(JIS A 1481, 2006, 2008)

XRD 분석에 대해서는 일본에서 최근에 공시된 일본공업표준법(JIS) 중의 전자제품 중 석면 함유량 측정법(JIS A 1481, 2006, 2008)에 따라 분석하였다. 이 분석법은 XRD 분석에 의한 석면 정량분석법이다. 석면의 표준시료를 사용하여 기저표준흡수보정법으로 각 회절강도를 측정하여 검량선을 작성하여 석면 함유량을 측정하는 방법이다. 이 방법에 대한 구체적인 설명은 분량이 많아 생략하고, 아래에 대략적인 중요 과정을 간단히 설명한다. 먼저, 건축자재 시료에 대해 분쇄하고 450°C에서 1시간 이상 가열하여 425~500 μm 의 체를 통과한 시료를 1차 시료로 한다. 그 다음 20%의 포름산에 반응시켜 불소수지유리섬유필터에 흡인 여과하고, 그 필터를 건조하여 시료의 무게를 측정한다. 1차시료의 중량에 대해 잔사율이 0.15 이하인 경우는 이 시료를 사용하여 정량분석을 수행한다. 그러나 잔사율이 0.15 이상일 경우는 2차 시료에서 소량의 시료를 분취하여 다시 분산시키고 흡인 여과하여 건조시켜 무게를 측정하여 3차 시료로 하여 정량분석에 사용한다. 정량분석에 사용한 표준시료는 (사)일본작업환경측정협회의 것을 사용했다. 여러 중량의 각 표준시료를 정평하여 포름산과 무진수(증류수를 여과하여 고품체를 제거시킨 물)를 첨가하여 초음파로 분산시킨 후에 전술한 필터에 흡인 여과하여 사용한다. XRD 분석은 기저표준흡수보정법으로 바탕의 표준흡수 금속판으로 아연판을 사용하였으며, 그 위에 필터를 부착하여 규정된 조건으로 분석하였다.

기저표준흡수보정법에 의한 XRD 분석으로는 구리 금속판을 사용한 Williams (1959)의 방법이 제시되었고, 그 후 Leroux and Powers (1969)는 은멤브레인 필터(Ag-F)를 기저표준으로 사용한 방법을 처음으로 제안하였다. Lange and Haartz (1979)와 Kohyama (1980)는 이 방법으로 미량의 온석면을 정량하는데 응용하였다. 은을 포함되는 필터는 전처리가 복잡하고 가격이 고가이며 은의 산화와 염소화에 의해 장기보존이 어려운 결점이 있다. 이러한 점을 개선하기 위해 아연금속판을 기저표준으로 하고, 그 위에 X-선의 흡수가 적은 멤브레인 필터

Table 2. Loss rate comparison after ashing and acid dissolution procedures by US EPA method and JIS method, respectively

Samples	Loss rate after ashing (wt.%)		Loss rate after acid dissolution (wt.%)		Recovery rate (wt.%)	
	US EPA	JIS	US EPA*	JIS*	US EPA	JIS
YEON-GC	19.72	16.42	72.93	79.93	7.35	3.66
YEON-G	21.60	21.41	72.18	75.45	6.22	3.14
PNU-G	18.77	20.18	71.71	75.65	9.52	4.18
PNU-C	17.03	16.98	50.04	70.77	32.93	12.25
YEON-C	17.20	17.02	58.75	73.91	24.05	9.07
AMT	16.85	8.48	70.32	77.90	12.83	13.62
YEON-S	10.33	10.00	67.66	76.74	22.01	13.26
YEON-S	12.55	9.80	64.43	71.05	23.02	19.15
VNS	34.50	29.11	61.32	57.62	4.18	13.28
DXT	20.40	16.50	66.00	71.39	13.60	12.11
NMR	12.48	11.60	85.33	64.90	2.19	23.50
GRS	10.30	10.80	79.67	67.44	10.03	21.76
BM-6	6.34	5.89	58.55	49.66	35.11	44.45

* US EPA method use HCl and JIS method use formic acid

를 사용하는 새로운 방법(Kohyama, 1985)이 제시되었으며, 이 방법을 바탕으로 하여 일본공업표준법(JIS)의 석면 함유량 측정법(JIS A 1481, 2006, 2008)이 제정되었다. 이 방법으로 각 농도의 표준 시료로부터 검량선을 작성하고 이로부터 건축자재 시료 중의 석면함량을 측정하였다. 모든 측정은 3 번을 측정하여 그 평균치를 사용했다.

연구결과 및 고찰

가열 및 산처리에 의한 중량 변화

건축자재 시료에 대하여 미국 EPA (600-R-93-116) 방법과 일본, JIS (JIS A 1481, 2006, 2008) 방법에 따라 가열 및 산처리를 행하여 처리 전후의 중량과 광물성분의 변화를 검토하였다. EPA 방법에 따른 열처리와 산처리에 의한 중량 감소량을 표 2에 나타냈다. 가열처리에서 6.34~34.50%의 감소량을 보이며 유기물질이 많은 바닥재인 비닐시트(VNS)에서 가장 많은 감소를 나타냈고, 지붕재인 슬레이트 시료는 낮은 소실량을 보였다. 염산처리에서는 모

든 시료에서 50.04~85.33% 범위로 큰 감소량을 보였다. 이러한 큰 소실량은 후술할 광물조성으로 볼 때 다량 함유된 석고 및 방해석 등의 광물질이 용해되었기 때문으로 판단된다. 그리고 열 및 산처리에도 남아있는 최종 잔류량은 2.19~35.11% 범위를 보이고 있어 많은 부분들이 소실된 것으로 나타났다. 천장재인 아미텍스와 지붕재인 슬레이트가 비교적 많은 잔류량을 보였다. 이러한 처리 과정에서 구성 물질의 변화는 XRD 분석을 행하여 검토하였다.

전처리된 시료는, 일본공업표준법(JIS) 중의 건축자재 제품 중 석면 함유량 측정법(JIS A 1481, 2006, 2008)에 의한 XRD에 의한 석면 정량분석법을 행하였다. 이 분석방법의 과정으로 450°C 1시간의 가열처리와 포름산 처리가 포함되어 있다. 따라서 이 과정에서 처리된 시료의 중량변화를 표 2에 나타냈다. 여기서 가열 후에 5.89~29.11%의 소실 범위를 보이고, 포름산 처리에서는 49.66~79.93%으로 많은 소실률을 나타내며, 소실량은 시료에 따라 다르게 나타났다. 미국 EPA의 방법과 비교하면, 가열시간이 적기 때문에 소실량도 약간 적었으며, 산처리

Table 3. Mineral composition of building materials by XRD analysis

Sample	Gypsum	Chrysotile	Tremolite	Quartz	Micas	Calcite	Talc
YEON-GC	++++			+	+		
YEON-G	++++			+			
PNU-G	++++			+			
PNU-C	+++	+	+				
DONG-C	+++	+	+	+			
AMT	++++	++		+			
YEON-S		+++				+++	
DONG-S		+++				+++	
VNS		++	+	+	+		+
DXT		++	+		+	+++	+
NMR		+++					
GRS		++		+++			
BM-6		+		+++		+	

에서는 소실량이 전체적으로 다소 많은 경향을 보인다. 석고 함량이 많은 석고보드와 같은 건축자재에서 가장 큰 소실량을 나타냈다.

X-선회절분석에 의한 구성광물 분석

채취한 건축자재에 대하여 처리하지 않은 상태로 분쇄한 시료와, 열처리와 산처리 후 잔류된 시료에 대하여 XRD 분석을 실시하고 구성성분을 분석하였다. 무처리 시료에 대해 XRD 분석을 실시하여 구성광물을 검토한 결과를 표 3에 나타냈다. 이번 실험한 시료에서는 석고, 방해석, 석영, 운모, 활석 등의 광물과 사문석광물인 온석면과 투각섬석의 석면광물이 포함되고 있다. 석고보드와 천장재인 아미텍스에서는 석고가 다량 함유되어 있고, 지붕재인 슬레이트에는 온석면과 함께 방해석이 다량 함유되어 있다. 지하철 역사 건설시 사용되었던 여러 벽재, 학교 천장재, 지붕재의 시료도 온석면을 포함하고 있는 것으로 분석되었다. 일부 시료에서 투각섬석의 XRD 선이 약하게 검출되었다. 석고보드에서는 XRD 분석으로 석면광물은 검출되지 않았다.

열처리와 산처리 후 잔류된 시료에 대해 대표적인 XRD 선을 그림 1~3에 나타냈다. 학교 천장재 시료(PNU-C)에서 보듯이 전처리 전에는 석고의 회절선이 강하게 나타나서 다른 광물의 회절선은 거의

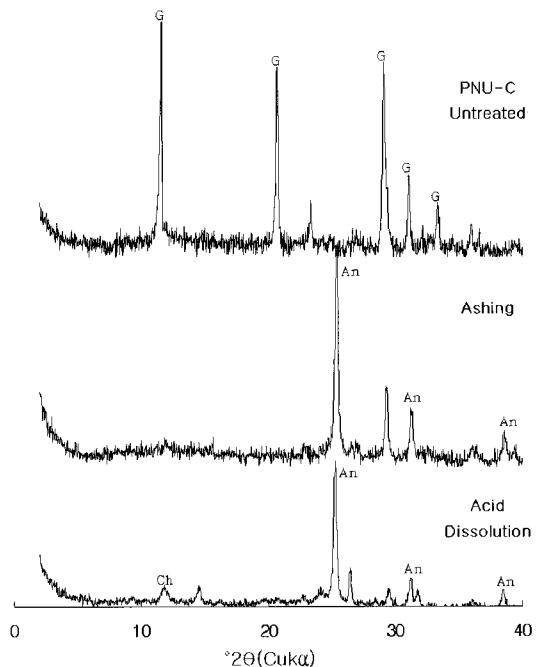


Fig. 1. XRD patterns of PNU-C sample. G: gypsum, Ch: chrysotile, An: anhydrite.

의 나타나지 않는다(그림 1). 열처리 후에는 경석고의 회절선이 나타나는데, 이는 석고가 가열에 의해 경석고로 변화되었기 때문으로 생각된다. 산처리 후의 잔류물에 대한 XRD 선에서는 경석고와 함께

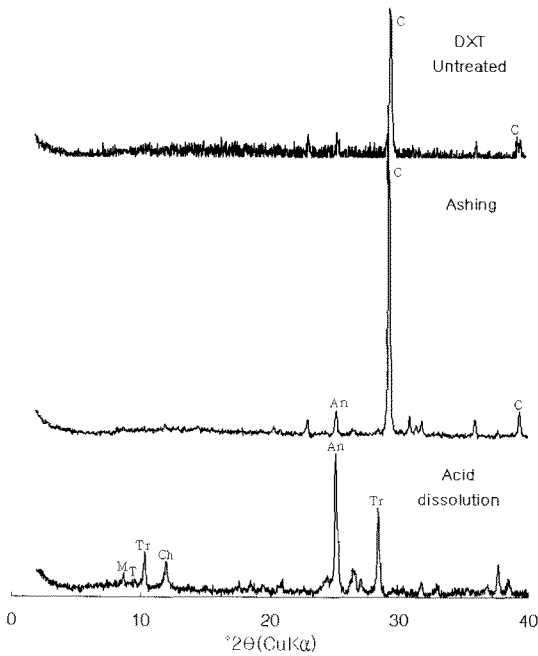


Fig. 2. XRD patterns of DXT sample. C: calcite, Tr: tremolite, Ch: chrysotile, An: anhydrite, M: micas, T: talc.

온석면의 작은 회절선이 뚜렷이 나타난다. 벽재 시료(DXT)에서도 전처리 전에는 방해석의 회절선이 강하게 나타나고 가열처리에서도 방해석과 경석고의 회절선이 나타나지만, 산처리 후에는 온석면, 투각섬석, 운모 등의 회절선이 뚜렷하게 나타났다(그림 2). 그리고 슬레이트 시료(DONG-S)에서는 전처리 전에는 방해석의 강한 회절선과 온석면의 작은 회절선이 나타났으며, 가열처리에서도 유사하게 큰 변화를 보이지 않았다(그림 3). 그러나 산처리 후에는 방해석이 소실되고 온석면의 강한 회절선이 나타났다. 이러한 분석 결과는 가열 및 산처리 후에 석면광물이 농집하게 되는 것을 보여준다. 이러한 농집된 시료를 대상으로 석면의 함유량을 검토하였다. 그리고 일본공업표준법(JIS A 1481)에 따른 가열처리와 포름산 처리를 행한 최종 잔류시료에 대한 X-선회절 패턴을 그림 4에 나타냈다. 여기서 보듯이 석면인 온석면의 회절선이 잘 나타나고 낮은 강도의 투각섬석 회절선도 확인된다. 이것으로 보아 이러한 처리를 통하여 석면물질이 비교적 잘 농축되었음을 알 수 있다.

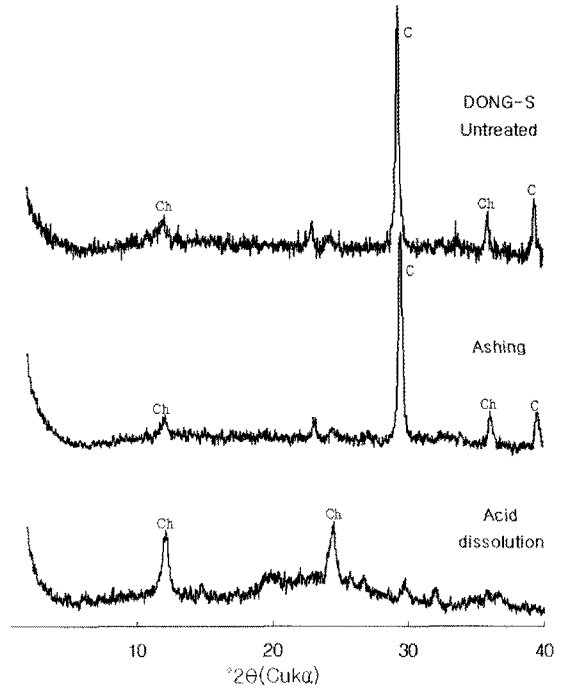


Fig. 3. XRD patterns of slate (DONG-S) samples. C: calcite, Ch: chrysotile.

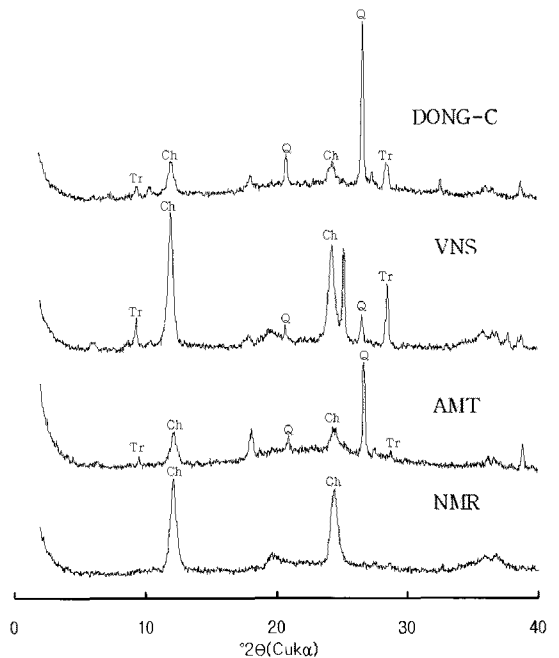


Fig. 4. XRD patterns of building materials after ashing and formic acid dissolution procedures. Q: quartz, Tr: tremolite, Ch: chrysotile.

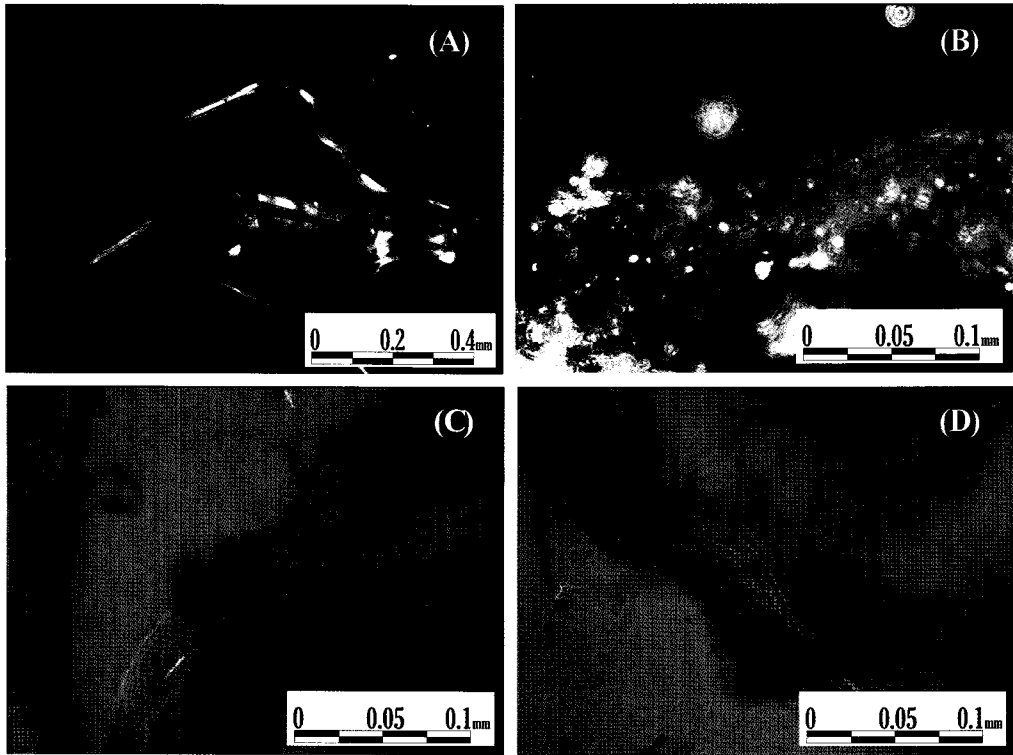


Fig. 5. Photomicrographs of chrysotile in slate sample (RI liduid: 1.55). (A) X100, closed nicols. (B) X400, dispersion color. (C), (D) X400, birefringence color change showing a positive sign of elongation with inserting first order retardation plate.

광학현미경과 전자현미경에 의한 석면의 정성분석

전술한 열처리 및 산처리를 완료한 건축자재시료의 잔류물에 대하여 특정 굴절액에 침액하여 분색염색법으로 위상차와 편광장치를 부착한 위상차 분산현미경을 통하여 석면광물을 식별하고 그 함량을 검토했었다. 이들 석면광물의 형태, 굴절률, 간섭색, 광학적 부호, 소광각 등을 통하여 석면의 종류를 식별하였다. 그림 5에는 지붕재인 슬레이트의 한 시료에 대해 위상차판을 장착한 편광위상차 분산현미경으로 관찰한 사진을 나타냈다. 직교니콜에서도 섬유상 형태가 잘 나타나고(그림 5A), 굴절액 1.550에 침액하여 분산염색법으로 분산대물렌즈를 사용하면 보라색과 청색에 가까운 분산색이 나타난다(그림 5B). 그리고 석고검판을 사용하면 복동 및 복서 방향에 청색과 주황색의 간섭색이 관찰되며, 이는 섬유방향의 신장부호가 광학적 정을 나타낸다(그림 5C와 D). 이러한 긴 섬유상의 광물결정들은

광학적 성질이 온석면과 일치하였으며, 그 외의 석면상 광물은 잘 관찰되지 않았다. XRD 분석에서 투각섬석이 함유된 시료에 대해서 관찰해 보았으나, 긴 섬유상의 투각섬석은 잘 나타나지 않았다. 일부 주상이나 짧은 침상의 형태는 간혹 관찰되었다. 전술한 XRD분석의 결과에서 사문석광물이 포함되는 시료에서는 전형적인 섬유상을 보이고 광학적 성질도 온석면과 일치하여 나타났다. 사문석광물은 여러 광물종이 포함되지만 Mg성분이 많은 광물로서는 주로 온석면(chrysotile), lizardite, antigorite의 3가지 광물이 포함된다. 이 중에서 섬유상 형태를 보이는 것은 온석면이며, 그 외의 광물은 판상과 같은 형태를 보인다. 이들의 XRD 형태는 서로 유사하여 아주 정밀하게 검토하지 않으면 식별이 어렵다. 따라서 전술한 XRD 분석이로서만 온석면을 판별하기 어렵기 때문에 결정형태를 관찰하는 것이 효과적이다. 사문석광물의 XRD선을 보이는 시료에서는 모두 섬유상의 결정형태가 잘 관찰되었

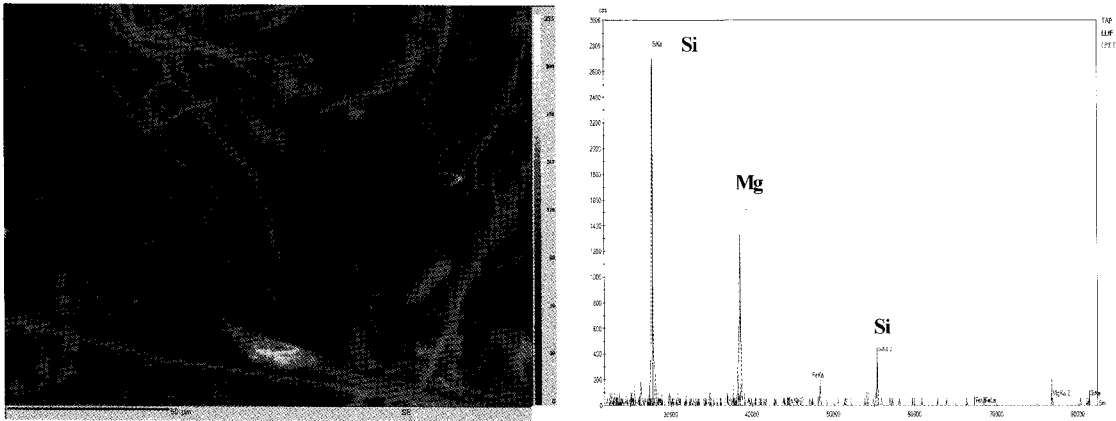


Fig. 6. EPMA/WDS analysis of chrysotile in BM-6 after ashing and acid dissolution procedures.

기 때문에 이들 광물이 온석면에 해당되는 것으로 판단된다.

그리고 더 정확한 식별을 위하여 전자현미분석(EPMA/WDS)과 주사전자현미경(SEM/EDS) 분석도 실시하였다. 가열 및 산 처리한 시료에 대해 이러한 분석을 행한 결과, 전술한 XRD 분석의 결과와 같이 온석면의 회절선이 나타나는 시료에서는 많은 석면상의 온석면이 존재하는 것으로 확인되었다. 즉, 형태와 화학조성이 잘 일치하였다. US EPA에서는 중량비 20:1에서 100:1 또는 그 이상의 섬유상 석면광물에 대하여 석면상(asbestiform)이라고 규정하고 있으며, 개별섬유는 길이 5 μm 이상의 것으로, 5 μm 이하의 것은 평행하게 다발로 산출되는 것을 포함하도록 되어 있다. 그림 6과 7에서 보듯이 곡선의 유연하고 가는 섬유들과 섬유다발이 잘 관찰되었다. 앞서 XRD 분석의 결과에서 투각섬석의 회절선이 나타난 시료에 대해 전자현미경으로 자세히 관찰해 본 결과, 석면상의 형태는 관찰되지 않았고, 짧은 침상 내지는 주상에 가까운 형태를 나타내는 투각섬석이 포함되어 있다(그림 8). 이것은 일반적인 석면상 형태인 가늘고 긴 결정 형태는 거의 나타나지 않는 것으로 볼 수 있다. 그리고 투각섬석은 온석면이 다량 함유되는 시료 중에 소량 포함되어 나타났다. 따라서 이 투각섬석은 석면의 원료로서 별도로 첨가한 것이 아니고, 다른 광물재료에 수반되어 불순광물로서 나타난 것으로 생각된다. 일반적으로 온석면과 투각섬석의 석면을 혼합하여 사용하는 경우는 거의 없으며, 온석면과 투각섬석은 Mg가 많은 지질학적 환경에서 유사하게 형성되기 때문에 공생할 수 있는 가능성이 많기

때문이다.

광학현미경에 의한 석면의 정량분석

국내의 고형시료 중 석면에 대한 정량분석은 미국 EPA (600-R-93-116) 방법을 따라 한국산업안전보건공단과 산업안전보건연구원에서 발간한 “편광현미경을 이용한 고형시료분석 중 석면분석”에 따라 분석되고 있다. 이는 시료를 전처리(열회화 및 산처리) 후 잔류된 부분을 편광현미경으로 관찰하여, 시야평가법 혹은 포인트계수법으로 정량분석하는 것으로 되어 있다. 시야평가법은 석면의 함유율을 빠른 시간 내에 분석할 수 있는 방법이지만, 분석의 정확도 및 정밀도가 분석자의 능력에 의해 좌우되며 분석자 간의 분석결과의 차이가 크고, 결합재 혹은 충전재의 종류에 따른 정량표준이 어려운 단점이 있다. 편광현미경에 의한 시야평가결과는 면적비로 나타나므로, 시료전처리과정을 통한 남은 시료에 대한 시야평가가 수행될 경우, 전처리과정에서 잔류량은 무계비이며, 남은 시료의 석면 함유량은 면적비이므로 정확한 계산을 수행할 수 없음에도 불구하고, 이를 혼용하는 오류를 범하게 된다. 포인트계수법은 시료당 400개 이상의 포인트를 계수하여 전체 입자에 대한 석면 입자에 대한 비율로 정량하는 방법이다. 보통 열회화와 산처리 등의 전처리로 석면이 농축된 시료를 대상으로 측정하도록 권유하고 있다. 400개 이상의 포인트를 계수하도록 되어있으나, 계수된 400개 포인트 중 1개 포인트에만 석면섬유가 점유되었다면 0.25%가 된다. 이번에 규정된 0.1% 이하의 석면 함량을 측정하기에는 부

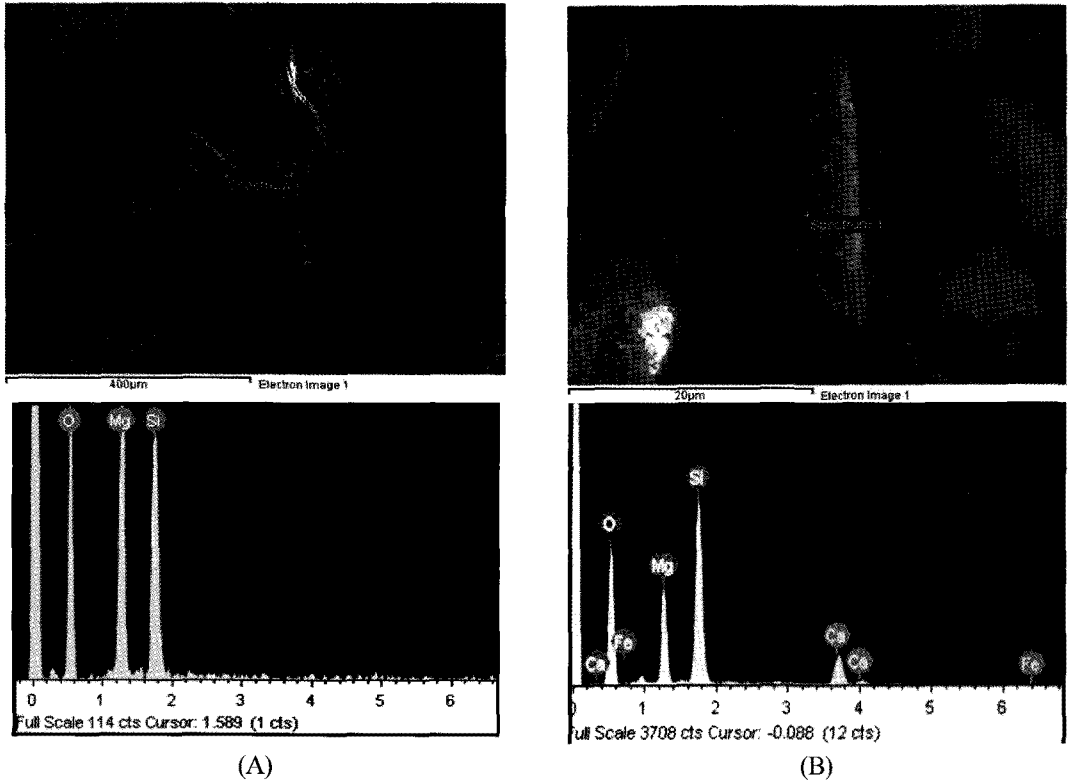


Fig. 7. SEM/EDS analysis for building materials. (A) Chrysotile in DXT. (B) Tremolite in GRS.

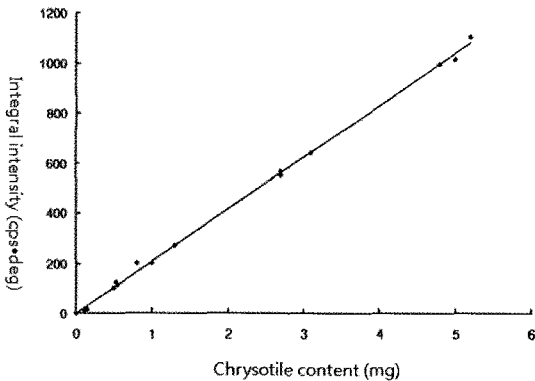


Fig. 8. Calibration curve of chrysotile by XRD standard matrix absorption correction.

적합하며 매우 많은 포인트를 계수해야 할 것이기 때문에 문제가 많다. 또한 포인트계수법의 결과는 부피비로서 나타나는 데 반해 시료전처리의 결과는 무게비로 산출됨으로 오류가 발생할 수 있다. EPA 방법에서는 이에 대한 보정을 위해 표준시료를 대상으로 각 광물 입자의 형태와 비중을 고려하여 포

인트계수 결과를 무게비로 보정한 후 이를 전처리 결과와 합산하도록 하고 있으나, 국내의 분석법에는 이에 대한 언급이 거의 없다. 계수되는 많은 광물들의 입자 형태와 비중이 각기 다르기 때문에 이들에 대해 정확한 보정을 한다는 것은 거의 불가능한 것으로 생각된다. 그리고 석면의 섬유는 매우 가늘기 때문에 약간의 초점 조절에서도 비껴나든지 들어갈 수 있기 때문에 판단이 어려울 때가 많아서 오차가 많을 수밖에 없다. 기존의 포인트계수법으로 건축자재시료를 분석한 결과, 지붕재인 슬레이트 시료에서 약 21%, 학교 천장재에서 10~14%, 그 외 지하철 건축자재에서는 3~15%의 넓은 범위로 석면이 다량 포함되는 것으로 나타났다. 이들의 결과는 후술할 XRD 분석법에 의한 정량 결과와는 큰 차이로 높게 나타났다. 이와 같이, 포인트계수법은 전술한 바와 같이 정밀도와 정확도가 높은 정량을 하기에는 많은 문제점을 가지고 있다. 이러한 점으로 볼 때 한국광물학회에서 최근에 제시한 컴퓨터 영상분석을 통한 석면의 정량분석법(한국광물학회, 2009)이 훨씬 정확하고 효과적인 것으로 생

각된다. 그러나 이번 연구에서는 기존의 포인트계수법으로 건축자재시료를 분석하여 비교해 보았다. 그 결과 지붕재인 슬레이트 시료에서 약 21%, 학교 천장재에서 10~14%, 그 외 지하철 건축자재에서는 3~15%의 범위로 다량 포함되는 것으로 나타났다. 이들의 결과는 후술할 XRD 분석법에 의한 정량 결과와는 큰 차이로 높게 나타났다.

X-선회절분석에 의한 석면의 정량분석

XRD 분석에 의한 석면 정량분석법인 일본공업표준법(JIS) 중의 건축자재 제품 중 석면 함유량 측정법(JIS A 1481, 2006, 2008)에 따라 분석하였다. 석면의 표준시료를 사용하여 기저표준흡수보정법으로 각 회절강도를 측정하여 검량선을 작성하여 석면 함량을 측정하였다.

그 결과, 그림 8과 같은 검량선을 얻었으며, 이를 통하여 채취한 시료의 석면 함량을 정량하였다. 그림에서 보듯이 상관관계 비교적 좋은 검량선이 도출되었다. 분석한 결과(표 4)에서 보듯이 슬레이트 시료가 6.87~6.93%의 온석면을 가장 많이 함유하고 있는 것으로 나타났다. 그 다음으로 비닐시트 및 나무라이트시료에서 3% 이상의 온석면을 포함하고 있다. 천장재인 아미테스에서는 1.62~1.67%의 온석면 함량을 나타내고, 일부는 0.18~0.59%의 투각섬석을 함유하고 있는 것으로 나타났다. 슬레이트의 분석결과를 포함하여 유사한 종류 시료에서는 유사한 정량값을 나타내는 것으로 보아서도 신뢰도가 있는 결과로 판단된다. 분석한 시료에서 포함되는 투각섬석 석면은 0.16~0.70%의 함량범위를 나타내어 온석면에 비해 아주 적은 함량을 보인다. 이것과 이들의 지질학적 산출상태를 감안해 보면 투각섬석은 온석면에 본래 수반되어 나타난 것으로 생각된다.

이상과 같은 정량 분석의 결과는 매우 적은 함량의 석면도 정확히 정량할 수 있는 것을 잘 보여준다. 이번 실험에서 검량선의 상관계수는 0.9992 정도로 좋은 상관성을 보였으며, 이들 측정치의 최소 검출한계는 0.008%으로, 정량할 수 있는 한계는 0.022%인 것으로 나타났다. 이 정도의 정밀성으로 보면, 이미 공시된 0.1% 이상의 석면 함유 제품의 금지법에서 석면함량을 정확히 판단하는 방법으로 충분히 활용할 수 있는 것으로 판단된다. 국내에서는 아직 건축자재에 포함된 석면의 함량에 대한 신뢰할만한 정확한 자료가 제시된 바가 없는 것으로

Table 4. Asbestos content in building materials by XRD quantitative method (wt%)

Sample NO.	Asbestos content in residue after ashing and acid dissolution procedures		Asbestos content in building material	
	Chrysotile	Tremolite	Chrysotile	Tremolite
YEON-GC	ND	ND	ND	ND
YEON-G	ND	ND	ND	ND
PNU-G	ND	ND	ND	ND
PNU-C	13.60	4.95	1.62	0.59
DONG-C	17.92	1.93	1.67	0.18
AMT	12.11	ND	1.65	ND
YEON-S	51.82	ND	6.87	ND
DONG-S	36.71	ND	6.93	ND
VNS	29.95	4.57	3.98	0.70
DXT	11.92	0.68	2.89	0.16
NMR	13.16	ND	3.09	ND
GRS	12.75	ND	2.77	ND
BM-6	3.03	ND	1.35	ND

ND: Not detected

보인다. 이 점으로 보아, 이번의 연구 결과는 의미가 큰 것으로 생각된다. 건축자재에 대하여 이번에 분석한 석면의 함량과 같이 XRD 분석에 의한 정량분석 결과는 국내에서 처음으로 제시되는 것으로 생각된다. 전술한 바와 같이 편광현미경에 의한 포인트 계수법에 의한 석면의 정량은 오차가 많아 공시된 석면의 허용기준량인 0.1% 함량의 상하 여부를 판단하기 어렵다. 즉, 포인트 계수법은 기준인 400점을 계수할 때 1개 포인트의 비율은 0.25%가 되기 때문에 정밀도가 크게 모자라고, 더 많은 포인트를 계수한다 하더라도 비효율적이고 많은 문제점이 있어 부정확하기 때문에 좋은 방법이 못된다. XRD분석에 의한 고형 시료 중의 석면 함량분석은 석면의 함량이 상당량 포함되든지, 전처리의 가열과 산처리에 비석면물질이 많이 소실되어 잔사물이 낮아서 석면이 농집되는 시료에 한해서 효과적인 분석법이다. 만약 석면 함량이 적고 가열 및 산처리에 많은 물질들이 공존하게 되면 오차가 다소 커질 수는 있다. 이번에 실험한 것은 일반적으로

건축재료로 널리 사용되는 지붕재, 천장재, 바닥재 및 벽재 등의 건축자재에 대한 것으로, XRD 분석에 의한 이들 건축자재에 대한 석면정량분석은 매우 효과적인 것으로 나타났다.

결 론

국내에서 건축자재와 같은 고품체에 대한 석면 함유량의 측정 방법에 대한 신뢰도가 높고 정확한 규정이 마련되지 못하고 있는 실정이다. 따라서 일부 건축자재에 포함된 석면의 정확한 정량분석에 효과적인 것으로 판단되는 일본공업표준법(JIS)에 따른 XRD 분석으로 석면의 함량을 측정하였고, 분석과정에서의 광물학적 성분변화와 문제점 등을 검토하였다. 국내의 슬레이트, 벽재, 천장재, 바닥재의 대표적인 일부 건축자재에 대해 XRD 분석법으로 석면 함량을 정량한 결과, 분석한 시료 중에서 지붕재인 슬레이트 시료가 6.87~6.93%의 온석면을 함유하여 가장 많은 석면을 함유하고 있는 것으로 나타났다. 그 다음으로 비닐시트 및 나무라이트 시료에서 3% 이상의 온석면을 포함하고 있으며, 그 외 시험된 건축자재들에서도 1.35~2.89%의 온석면이 포함되어 있는 것으로 분석되었다. 국내에서는 아직 건축자재에 포함된 석면의 함량에 대한 신뢰할만한 정확한 자료가 제시된 바가 없는 점으로 보아, 이번의 연구 결과는 의미가 큰 것으로 생각된다. 이와 같이 이번 연구에서 국내에서 처음으로 일부 건축자재의 석면 함량에 대한 XRD 분석에 의한 보다 정확한 정량분석결과를 제시하였으며, 이런 방법을 통하여 국내에서 개정된 중량의 0.1% 석면 함량(노동부 산업안전보건법 제2007-26호)을 평가하는데 효과적인 것으로 판단된다.

그리고 일부 시료에서 온석면과 함께 투각섬석이 0.16~0.70%의 함량으로 소량 수반되고 있음이 나타났다. 그러나 이 투각섬석은 결정형태와 그 함량과 지질학적 산출상태 등으로 보아, 석면 활용의 목적으로 첨가한 것이 아니고 온석면에 본래 수반되었던 불순광물로 나타난 것으로 생각된다. 여기에 수반된 투각섬석은 형태적으로 주상에 가까운 것이 주로 관찰되어 석면상으로는 나타나지 않았다(그림 7). 이와 같이, XRD 분석 방법만으로는 석면상과 비석면상의 구분이 어렵기 때문에 형태를 관찰할 수 있는 광학현미경과 전자현미경의 보조적인 관찰도 필요한 것으로 나타났다. 이번에 사용한 XRD 분석 방법에서는 가열처리와 산처리에

의한 소실율이 많아 석면의 농집도가 높든지, 석면의 함량이 많은 건축자재 시료에 가장 효과적인 것으로 나타났다. 그러나 이러한 조건 이외의 많은 고품 시료에 대한 석면의 정확한 분석법에 대해서는 별도의 광물학적인 많은 연구가 필요한 것으로 생각된다.

사 사

이 논문은 부산대학교 자유과제 학술연구비(2년)에 의하여 연구되었음을 밝히며, 시료 및 자료 제공에 협조해 준 부산교통공단 관계자에게 감사드린다. 본 논문을 검토하고 조언해주신 두 분 익명의 심사위원들에게도 감사드립니다.

참고문헌

- (사)한국광물학회, 한국광해관리공단 (2009) 석면 표준분석법: 토양·물 중 석면 함유량 분석, 23, 171-183.
- 산업안전보건연구원 안전위생연구센터 (2009) 광현미경을 이용한 고품시료 중 석면 분석, 53p.
- JIS A 1481 (2006) 日本工業標準(JIS): 建材製品中のアスベスト含有率測定方法, 日本規格協會(JIS A 1481, 2006) 制定.
- JIS A 1481 (2008) 日本工業標準(JIS): 建材製品中のアスベスト含有率測定方法, 日本規格協會(JIS A 1481, 2008) 改正.
- Kohyama, N. (1980) Quantitative X-ray diffraction analysis for airborne dust in industrial environment: Part 1. application of X-ray absorption correction method. *Ind. Health*, 18, 69-87.
- Kohyama, N. (1985) A new X-ray diffraction method for the quantitative analysis of free silica in the airborne dust in working environment. *Ind. Health*, 23, 221-234.
- Lange, B.A. and Haartz, J.C. (1979) Determination of microgram quantities of asbestos by X-ray diffraction. *Anal. Chem.*, 51, 520-525.
- Leroux, J. and Powers, C.A. (1969) Quantitative X-ray diffraction analysis for quartz in dust determination by silver membrane filter. *Staub-Reinhalt*, 29, 197p.
- NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health) (1994) Method 7400: Asbestos and other fibers by PCM, Issue 2, 15p.
- NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health) (1994) Method 9002: Asbestos (bulk) by PLM, Issue 2, 15p.
- US EPA (Environmental Protection Agency) (1993)

Method for the determination of Asbestos in bulk building materials (EPA 600-R-93-116), 61p.
Williams, P.P. (1959) Direct quantitative diffractometric analysis. Anal. Chem., 31, 1842-1844.

접수일(2010년 6월 8일), 수정일(1차 : 2011년 6월 28일),
게재확정일(2011년 6월 28일)