

한국산 석면의 산 용해도 평가 연구

정용현* · 한정희

산업안전보건연구원 독성연구팀

Assessment of Acid Solubility Test on Korean Asbestos by Transmission Electron Microscope Equipped with Energy Dispersive X-ray Spectrometer

Yong Hyun Chung*, Jeong Hee Han

Toxicity Research Team, Occupational Safety and Health Research Institute,
Korea Occupational Safety and Health Agency

ABSTRACT

Objectives: Chrysotile is mineralogically distinct from amphiboles, displaying a notably different chemical structure. The thin sheets that form chrysotile fiber lead to the ability of the lung/macrophage system to decompose the chrysotile fibers. This study was performed in order to compare the physicochemical characteristics of Korean asbestos with those of Canadian amphiboles.

Materials: An acid solubility test for each test substance was done to compare pH 4.5 and pH 1.2 distilled water. Asbestos fibers which had been placed in acid solutions for five days, five weeks and weeks were analyzed with a transmission electron microscope equipped with an energy dispersive X-ray spectrometer (TEM-EDS).

Results: The composition element (Mg) of Korean chrysotile, Korean anthophyllite and Canadian amosite significantly decreased from 5 days and also decreased significantly after 5 weeks and 10 weeks. Only the composition (Mg) of Canadian crocidolite did not change under any conditions. From 5 days, the Mg of Korean chrysotile, Korean anthophyllite and Canadian amosite were significantly lower than before the acid treatment, but there were no changes over time or by the pH of the acid solutions. Particularly after 10 weeks, the composition (Mg) of Korean chrysotile in the pH 1.2 acid solution showed a rapid reduction of 15.86%.

Conclusions: Korean chrysotile was very weak in an acid environment, beginning to show significant changes after 5 days. The Mg component rapidly decreased after 10 weeks in the pH 1.2 acid solution.

Key words : Acid solubility, Korean asbestos, transmission electron microscope equipped with energy dispersive X-ray spectrometer (TEM-EDS)

I. 서 론

석면은 사문석 1종과 각섬석 5종 등 6 종류를 총칭하는 용어이다. 사문석인 백석면(Chrysotile)과 각섬석(Amphibole)은 물리화학적으로 전혀 다른 성격의 광물이다. 그러나 사문석과 각섬석을 모두 “석면(Asbestos)”이라는 상업용어로 부르고 있고 사문석과

각섬석의 용도도 비슷하여 모든 종류의 석면이 비슷한 유해성을 가지고 있을 것으로 생각할 수 있지만 석면의 종류에 따라 유해성은 다르다(Bernstein, 2013). 미국 산업안전보건연구원(National Institute for Occupational Safety and Health, NIOSH, 2011)의 “Asbestos Roadmap”에서도 석면에 대한 정확하지 않은 용어 사용과 광물학적인 복잡성이 석면 연구에

*Corresponding author: Yong Hyun Chung, Tel:+82-42-869-0344, E-mail : chungyh59@gmail.com

Toxicity Research Team, Occupational Safety and Health Research Institute, Korea Occupational Safety and Health Agency, 339-30 Expo-ro, Yuseong-gu, Daejeon, 305-380, Korea

Received: March 20, 2014, Revised: June 2, 2014, Accepted: June 11, 2014

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

영향을 주었다고 하였다. Wagner et al.(1960)이 보고한 남아프리카 공화국의 석면광상 근로자의 중피종 사례는 각섬석인 청석면(Crocidolite)에 의한 질병이었다. 1990년대까지는 석면에 대한 동정과 분석의 한계 때문에 백석면과 각섬석을 구분한 연구는 많지 않았다. 1990년대 후반에 백석면과 각섬석을 구분한 연구들이 시작되었다(Bernstein et al., 2013). 각 석면의 물리화학적 차이점이 독성학적으로나 역학적으로 중요한 요소이지만, ‘석면’이라는 보통명사를 사용함으로써 사문석과 각섬석의 중요한 차이를 이해하는데 모호하게 하였다. 초창기 보고서에는 섬유 길이와 직경 등의 특징을 언급하지 않은 것도 있었다(Bernstein et al., 2013).

사문석 중의 1 종류인 백석면(Chrysotile)은 바깥쪽의 실리카 층(Silica layer)과 안쪽의 수산화마그네슘 층(Magnesium hydroxide layer)으로 이루어진 규산염이다(Cressey & Whittaker, 1993). 백석면의 관(Tube) 벽의 두께는 8~15 nm이며 각 관은 11~21개의 박판(Sheet)으로 구성되어 있다(Titulaer et al., 1993). 백석면 원섬유(Chrysotile fibrils)가 모인 백석면 섬유(Chrysotile fiber)는 회전 박판(Sheet)이나 동심 박판으로 구성된 원기둥 모양이다. 마그네슘은 롤(Roll)의 바깥쪽으로 있으며 생체 내에서 녹으며 대식세포(Macrophage)내의 산(Acid, pH 4 ~ 4.5) 환경에 노출되면 결정체로부터 해리된다. 이러한 과정에서 백석면 섬유의 롤 박판은 부서져서 작은 조각으로 된다. 이러한 조각들은 폐 내의 대식세포와 점액섬모의 에스컬레이터에 의하여 청소되고 위(Gut)로 넘어간 섬유들은 더욱 강한 산(pH 1.2)의 공격을 받게 된다(Oze & Solt, 2010). 반면, 각섬석은 백석면과 달리 바깥 측에 실리카가 있어서 매우 강한 막대기형으로 존재한다(Skinner et al., 1988).

석면은 종류에 따라 물리화학적 특성이 다르고 생체내구성이 달라질 수 있다. 우리나라에서 사용되었던 석면은 대부분 캐나다에서 수입된 백석면이지만, 우리나라에서도 1930년대부터 석면광상이 개발되어 1945년도에는 전국적으로 석면광상이 28개가 있었고, 1971년부터 1999년까지 94,321 톤의 석면이 국내에서 생산된 바 있다(Chung et al., 2013). 그러나 국내산 석면에 대한 물리화학적 특성과 유해성연구는 거의 없는 실정이다. 본 연구는 국내산 석면을 pH

1.2 및 pH 4.5로 조절한 산성용액에 넣고 시간 경과별로 구성성분 변화를 측정하여 국내산 석면의 생체 내에서의 내구성을 평가하기 위한 기초 자료를 생산하기 위하여 수행되었다.

II. 재료 및 방법

1. 시험물질

시험물질은 석면 생산량이 많았던 충청남도 일원의 석면 광장에서 수집한 백석면과 안소필라이트(Anthophyllite)를 사용하였으며, 갈석면(Amosite)과, 청석면(Crocidolite)은 캐나다산을 사용하였다.

2. 용해도 시험

각 시험물질의 산성용액 내 용해도 평가를 위하여 증류수 50 ml에 HCl을 첨가하여 pH 4.5 산성용액과 pH 1.2 산성용액을 각각 제조하였다. 제조한 각 산성용액에 각 시험물질을 1 mg씩 넣고 5일 후, 5주 후, 10주 후에 각 시험물질의 구성성분 변화를 평가하였다.

3. 시험물질 분석

산성용액 내 시험물질은 시간 경과별로 투과전자 현미경 분석용 그리드(Grid)를 만들었다. 각 시험물질은 시험물질 별로 제작된 그리드 내 20개의 섬유를 임의로 선정하여 EDS (Energy Dispersive X-ray Spectrometer, HORIBA, EX200)가 장착된 투과전자 현미경(Transmission electron microscopy, HITACHI H-7100FA)을 이용하여 각 섬유의 구성원소 성분비율(Atomic %)을 분석하였다. 구성성분의 변화 정도는 각 시험물질별로 공통적으로 함유되어 있는 Mg 구성성분의 변화로 평가하였다.

4. 통계처리

시험물질의 용해도 측정 결과는 평균 및 표준편차로 표시하였으며, Sigma-stat 프로그램(IBM, USA)을 사용하여 일원배치분산분석방법(One-way ANOVA) 및 ANOVA on ranks 방법으로 p 값이 0.05 미만인 경우 통계적으로 유의하다고 판정하고 사후분석으로 Dunnett test를 실시하여 유의성을 검증하였다.

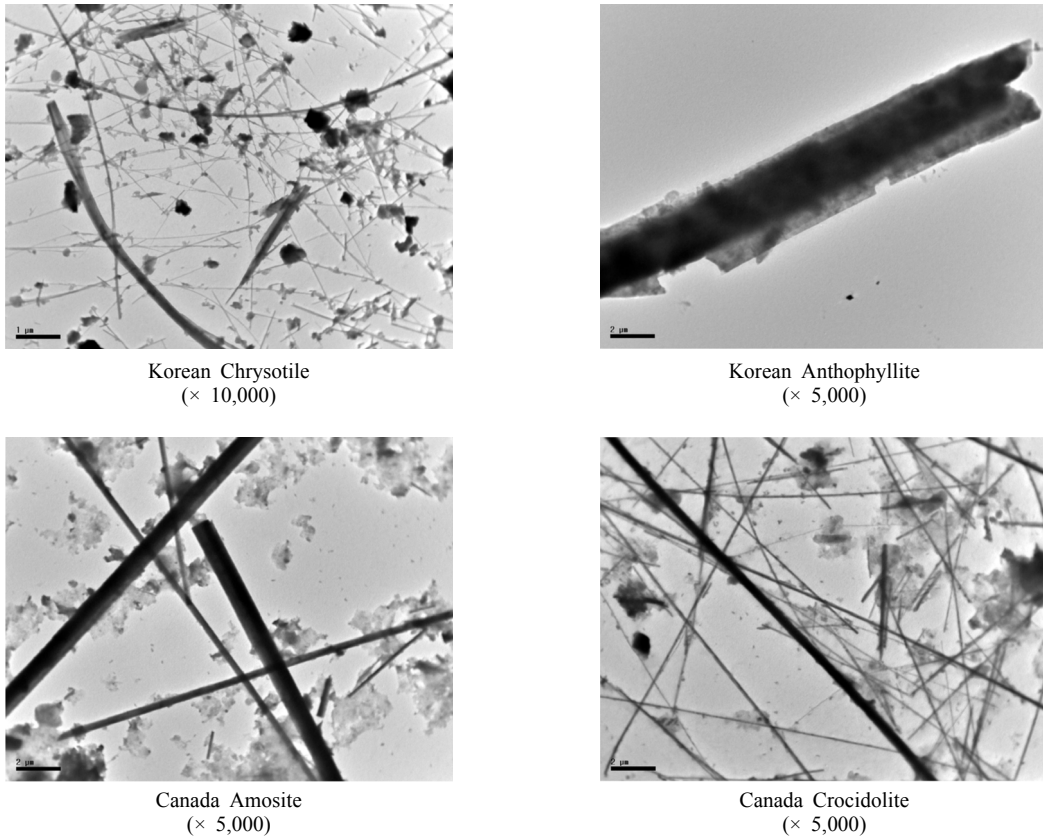


Figure 1. Morphology of chrysotile and amphibole asbestos fibers by TEM.

III. 연구결과

1. pH 4.5 산성용액 내 성분(Atomic %) 변화 분석

pH 4.5 산성용액 내 백석면은 산 처리를 하지 않은 백석면에 비하여 5일차부터 모든 구성성분(Mg, Si, Fe)이 유의하게 변화하였지만(p<0.01), 5주, 10주

등 시간경과에 따른 유의한 변화는 없었다(Table 1).

안소필라이트와 갈석면은 pH 4.5 산성용액 내에서 5일차부터 모든 구성성분(Mg, Si, Fe, Mn)이 유의하게 변화하였지만(p<0.01), 5주, 10주 등 시간경과에 따른 유의한 변화는 없었다(Table 1, 2). 그러나 청석면은 pH 4.5 산성용액 내에서 5일차부터 Na, Si, Fe

Table 1. Changes of element composition(atomic %) of Korean asbestos treated with HCl(pH 4.5)

Time point	Chrysotile			Anthophyllite		
	Mg	Si	Fe	Mg	Si	Fe
Not treated N=20	57.51±0.86	41.57±0.85	0.93±0.19	39.34±1.42	57.06±1.75	3.59±1.47
5 days N=20	53.89±1.81*	44.19±1.59*	1.92±0.51*	34.83±1.20*	56.53±2.27*	8.64±2.64*
5 weeks N=20	54.77±2.05*	42.97±1.96*	2.26±1.31*	34.92±1.55*	56.08±2.91*	9.00±3.02*
10 weeks N=20	55.86±1.81*	42.35±1.95	1.79±0.87*	35.49±1.77*	56.87±2.42*	7.65±2.73*

All values are expressed as Mean ± SD

Significant differences as compared with control : * p < 0.01

Table 2. Changes of element composition(atomic %) of Canada Amosite treated with HCl(pH 4.5)

Time point	Mg	Si	Mn	Fe
Not treated N=20	10.43±0.62	57.26±0.79	2.66±0.41	29.65±0.97
5 days N=20	8.46±1.03*	45.75±1.53*	3.33±0.94*	42.46±2.22*
5 weeks N=20	9.04±1.25*	47.27±1.91*	3.34±0.86*	40.35±1.32*
10 weeks N=20	7.79±0.99*	44.45±2.07*	3.90±0.76*	43.86±2.10*

All values are expressed as Mean ± SD
Significant differences as compared with control : * p < 0.01

Table 3. Changes of element composition(atomic %) of Canada Crocidolite treated with HCl(pH 4.5)

Time point	Na	Mg	Si	Fe
Not treated N=20	12.33±0.67	5.56±1.25	57.82±0.85	24.29±1.27
5 days N=20	11.04±1.35*	4.87±1.62	47.82±1.49*	36.28±1.75*
5 weeks N=20	12.40±2.18	5.12±1.38	47.33±2.13*	35.15±2.17*
10 weeks N=20	10.36±1.24*	5.62±1.52	46.68±1.55*	37.23±1.68*

All values are expressed as Mean ± SD
Significant differences as compared with control : * p < 0.01

등의 성분은 유의하게 변화하였지만(p<0.01), Mg 성분은 유의한 변화가 없었고, 5주, 10주 등 시간경과에 따른 유의한 변화도 없었다(Table 3).

2. pH 1.2 산성용액 내 성분변화 분석

pH 1.2 산성용액 내의 백석면의 구성성분 변화는 5일차와 5주차에서는 pH 4.5 산성용액 내 성분변화와 유사한 변화율을 보였으나(p<0.01), 10주차 백석

면의 Mg 구성성분은 15.86%로 급격한 감소를 보였다(p<0.01)(Table 4). pH 1.2 산성용액 내의 백석면의 구성성분 중 Fe는 산처리 전과 산처리 후 시간이 경과되어도 유의한 변화가 없었다.

pH 1.2 산성용액 내의 안소필라이트의 구성성분 변화는 pH 4.5 산성용액 내 성분변화와 유사한 변화를 보였으나(p<0.01), Mg 성분의 변화율은 pH 4.5 산성용액에서보다는 적었다(Table 4).

Table 4. Changes of element composition(atomic %) of Korean asbestos treated with HCl(pH 1.2)

Time point	Chrysotile			Anthophyllite		
	Mg	Si	Fe	Mg	Si	Fe
Not treated N=20	57.51±0.86	41.57±0.85	0.93±0.19	39.34±1.42	57.06±1.75	3.59±1.47
5 days N=20	49.61±6.85*	48.28±6.74*	2.12±1.65	37.18±1.82*	55.74±2.23	7.09±2.26*
5 weeks N=20	55.44±3.13	43.08±3.09	1.48±0.72	37.34±2.38*	56.95±2.34	5.71±2.72*
10 weeks N=20	15.86±13.63*	81.04±14.99*	3.10±4.39	37.25±2.71*	55.00±3.15†	7.75±3.27*

All values are expressed as Mean ± SD
Significant differences as compared with control : * p < 0.01, † p < 0.05

Table 5. Changes of element composition(atomic %) of Canada Amosite treated with HCl(pH 1.2)

Time point	Mg	Si	Mn	Fe
Not treated N=20	10.43±0.62	57.26±0.79	2.66±0.41	29.65±0.97
5 days N=20	8.57±1.32*	47.98±1.50*	3.06±1.04	40.39±1.93*
5 weeks N=20	8.42±1.51*	47.00±2.02*	3.45±1.27	41.14±1.69*
10 weeks N=20	8.67±0.73*	47.21±1.54*	3.28±0.85	40.84±1.59*

All values are expressed as Mean ± SD

Significant differences as compared with control : * p < 0.01

Table 6. Changes of element composition(atomic %) of Canada Crocidolite treated with HCl(pH 1.2)

Time point	Na	Mg	Si	Fe
Not treated N=20	12.33±0.67	5.56±1.25	57.82±0.85	24.29±1.27
5 days N=20	11.38±2.50	5.57±2.05	48.05±3.02*	35.00±3.09*
5 weeks N=20	9.43±2.93*	5.15±2.13	49.94±2.83*	35.48±3.74*
10 weeks N=20	8.14±2.45*	4.34±1.50	50.56±2.96*	36.97±3.34*

All values are expressed as Mean ± SD

Significant differences as compared with control : * p < 0.01

pH 1.2 산성용액 내 갈석면의 구성성분 Mg, Si, Fe 등의 변화는 pH 4.5 산성용액 내 성분변화와 유사하게 유의한 변화를 보였으나, Mn 성분은 pH 1.2 산성용액 내에서는 변화를 보이지 않았다(Table 5).

청석면의 Mg 구성성분은 pH 4.5 산성용액 내 성분변화와 유사한 변화를 보여서 pH 1.2 산성용액 내 방치 기간이 5일, 5주, 10주 경과되어도 Mg 구성성분의 변화는 없었다(Table 6).

IV. 고찰

섭유성 백석면에 산 처리를 하면 마그네슘은 완전히 제거되고 수산화 실리카(Hydrated silica)만 남게 되어 신축성을 잃은 무정형이 된다(Wypych et al., 2005). 산에 약한 백석면은 산에 의하여 다공성의 비결정형 수산화 실리카(Non-crystalline hydrated silica)로 되어 쉽게 짧은 조각으로 갈라지며, 심하게 산의 공격을 받게 되면 조각들은 형태가 없는 물질로 변한다(Suquet, 1989). 또한, 백석면에 산 처리를 하게

되면 백석면의 X-ray 회절상(Diffraction pattern)도 변하게 된다(Seshan, 1983). 폐액(Lung fluid)과 성상이 비슷한 Gamble 액 내에 백석면을 넣어 규소(Silicon) 용해도를 평가한 결과 6주후에 규소는 6 ng/cm³ 용출되었으며 마그네슘은 160 ng/cm³ 용출되었다(Larsen, 1989). 모조 위액(pH 1.2 Simulated gastric fluid, SGF)과 Gamble 액(Simulated lung fluid, SLF)에 석면 1 g 내외를 넣고 760시간 후에 상대 내구성을 관찰한 결과, 트레모라이트 (SLF) > 백석면 (SLF) > 트레모라이트 (SGF) > 백석면 (SGF) 순으로 내구성이 강하게 나타났다(Oze & Solt, 2010). 산 환경의 백석면에서 용출되는 실리카는 중성 환경의 용출량보다 30~66배 많다. 중성 pH에서는 10 μm 백석면 1개는 19개월 내에 완전히 용해되지만, 같은 형태의 트레모라이트는 4년 이내에 용해된다. 산에서 백석면은 33시간 이내에 용해되고, 트레모라이트는 9개월 이내에 용해된다. 이러한 용해시간이 섬유질 일생(Lifetimes)을 의미하지만, 폐 내의 염증반응 과정을 의미하지는 않는다(Oze & Solt, 2010). Gamble 액에

백석면을 넣어 두고 관찰한 결과, 백석면은 직경의 변화는 없고 길이는 현저히 줄어들었다. 처음에는 작은 섬유(Fibrils)와 섬유 로프(Ropes)들이 혼재되어 나타나지만 10주차에서는 작은 섬유들만이 남았다 (Osmon-McLeod et al., 2011). 본 연구에서 석면 종류별로 pH가 다른 산성용액에 넣고 시간 경과별로 구성성분의 용해도를 비교한 결과, 시험물질로 사용된 모든 석면은 산 처리 전과 비교하여 유의한 변화를 보였지만, 산 처리 후 시간경과별 구성성분의 변화는 적었다. 생체에서 잘 녹는 것으로 알려진 Mg 성분을 중심으로 비교하면, 국내산 백석면은 각섬석 석면에 비하여 산도(pH)의 변화에 따라 Mg의 변화율이 심하여 10주차의 pH 4.5 산성용액 내의 Mg는 55.86% 였으나 10주차의 pH 1.2 산성용액 내의 Mg는 15.86%로 급격히 감소하였다. 청석면의 Mg 구성 성분 변화는 산도에 따른 변화는 적었으며 산성용액 내 방치 기간이 5일, 5주, 10주 경과되어도 Mg 구성 성분의 변화는 없어서 시험물질 중 가장 산에 강한 석면으로 판단되었다. 안소필라이트의 Mg 성분과 갈석면의 Mn 성분은 산도에 따라 영향을 받는 것으로 판단되었다.

IV. 결론

국내산 백석면과 안소필라이트 그리고 수입산 청석면과 갈석면을 산성용액에 넣고 시간 경과별로 각 석면의 구성성분(Mg)의 용해도를 측정 한 결과, 국내산 백석면은 각섬석 석면에 비하여 산도(pH)의 변화에 따라 Mg의 변화율이 가장 심하여 모든 석면 종류 중 가장 산에 약한 석면으로 판단되었다.

References

- Bernstein D, Dunnigan J, Hesterberg T, Brown R, Velasco JA, et al. Health risk of chrysotile revisited *Crit Rev Toxicol* 2013 Feb;43(2):154-83
- Cressey BA, Whittaker EJW. Five-fold symmetry in chrysotile asbestos revealed by transmission electron microscopy. *Mineral Mag* 1993;57:729-32
- Chung YH, Han JH, Kang MK. Dose-response assessment and physicochemical characteristics on Korean chrysotile. *Occupational Safety & Health Research Institute*; 2013. p. 3
- Larsen G. Experimental data on in vitro fibre solubility. *IARC Sci Publ* 1989;90: 134-9
- NIOSH. Asbestos fibers and other elongate mineral particles: state of the science and roadmap for research [revised April 2011, publication number 2011-159, current intelligence bulletin 62]. Washington (DC): Centers for Disease Control and Prevention, National Institute for Occupational Safety and Health.
- Osmond-McLeod MJ, Poland CA, Murphy F, Waddington L, Morris H, et al. Durability and inflammogenic impact of carbon nanotubes compared with asbestos fibres. *Part Fibre Toxicol* 2011;8:15
- Oze C, Solt K. Biodurability of chrysotile and tremolite asbestos in simulated lung and gastric fluids. *Am Mineral* 2010;95:825-31
- Seshan K. How are the physical and chemical properties of chrysotile asbestos altered by a 10-year residence in water and up to 5 days in simulated stomach acid? *Environ Health Perspect* 1983;53:143-8
- Skinner HCW, Ross M, Frondel C. Asbestos and other fibrous materials - mineralogy, crystal chemistry, and health effects. New York (NY): Oxford University Press, 1988. p 204
- Suquet H. Effects of dry grinding and leaching on the crystal structure of chrysotile. *Clays Clay Miner* 1989;37:439-45
- Titulaer MK, van Miltenburg JC, Jansen JBH, Geus JW. Characterization of tubular chrysotile by thermoporometry, nitrogen sorption, drifts, and TEM. *Clays Clay Miner* 1993;41:496-513
- Wagner JC, Sleggs CA, Marchand P. Diffuse pleural mesothelioma and asbestos exposure in North Western Cape Province. *Br J Ind Med* 1960;17:260
- Wypych F, Adad LB, Mattoso N, Marangon AA, Schreiner WH. Synthesis and characterization of disordered layered silica obtained by selective leaching of octahedral sheets from chrysotile. *J Colloid Interface Sci* 2005;283:107-12