

석면분석 정도관리용 표준시료 개발연구 I - 석면분석 정도관리용 표준시료 제조장치 개발 및 시료제조 방법 확립 -

이광용[‡] · 이종한 · 정시정 · 박두용¹

한국산업안전보건공단 산업안전보건연구원, ¹한성대학교

Development of Asbestos Quality Control Sample for Proficiency Analytical Testing 1 - Development of Manufacturing Apparatus and Sample Preparing Procedure for Asbestos Quality Control Sample -

Gwang Yong Yi[‡] · Jong Han Lee · Sijeong Jung · ¹Doo Yong Park

Occupational Safety & Health Research Institute, KOSHA

¹Department of Mechanical Systems Engineering, Hansung University

Final purpose of this study was designed to develop the quality control(QC) sample for proficiency analytical testing of asbestos. This study consisted of two parts; first, development of manufacturing apparatus and sample preparing procedure for asbestos quality control(QC) sample; second, validation of the QC samples made by our developed method as asbestos proficiency analytical testing sample. The main results of the first part research are as followed

We developed the apparatus for manufacturing the asbestos QC sample, consisted of filter hold, filter holder manifold, vacuum system, and vacuum pump. The most proper filter of making the QC samples was a cellulose ester membrane filter with 25 mm diameter, pore size 0.8 μ m. And we presented the

optimal procedure for preparing the asbestos QC sample by using the developed apparatus.

We will verify the manufactured asbestos QC samples by this method, and present the validation results to confirm the reliability as a asbestos QC sample in next paper.

Key Words: Asbestos, Quality control, Manufacturing Apparatus.

접수일: 2009년 3월 6일, 채택일: 2009년 5월 4일

‡ 교신저자: 이광용(인천광역시 부평구 구산동 34-6 한국산업안전보건공단 산업안전보건연구원,
Tel: 032-510-0804, Fax: 032-518-0864, E-mail: yigy@nate.com)

I. 서론

2005년 구보타 사건이 발생한 이후로 우리나라에서는 건축물의 해체 등과 관련하여 다양한 문제점을 논의함과 동시에 산업위생 전문가, 건설업자 등을 비롯한 여러 분야의 인력들이 석면의 측정·분석, 해체작업 등에 관심을 갖게 되었다. 이러한 석면에 대한 관심은 석면분석자와 석면분석기관이 증가하게 되었다. 미국에서는 1960~70년대 석면이 사회적 문제가 되기 시작하면서 석면 분석자와 분석기관의 질적 관리가 필요하게 되었다. 이런 사회적 요구에 맞추어 1972년 미국산업위생학회(American Industrial Hygiene Association; AIHA)와 국립산업안전보건연구원(National Institute for Occupational Safety and Health; NIOSH)의 공동 주관으로 위상차현미경을 이용한 석면분석자의 정도관리를 실시하게 되었다. 석면분석자의 정도관리는 산업위생분야 국제정도관리 프로그램인 PAT(Proficiency Analytical Testing) 프로그램의 한 분야로 1년에 4회에 걸쳐 평가하고 있다. 1972년부터 1987년까지 실시된 석면분야 정도관리 프로그램에서는 chrysotile을 대상으로 하였으나 1988년부터는 amosite를, 1995년에는 인조광물섬유(Man-made mineral fibers; MMMF)를 추가하여 현재 석면 2종과 인조광물섬유 1종에 대하여 정도관리를 실시하고 있다(Schlecht, 1995).

우리나라에서는 2007년부터 위상차현미경을 이용한 공기 중 석면정도관리 분야와 편광현미경을 이용한 고형석면 정도관리로 분야로 나누어 석면분석기관에 대한 정도관리를 실시하고 있다. 위상차현미경을 사용하는 공기 중 석면시료의 분석은 분석자의 숙련도에 따라 분석결과의 편차가 매우 크게 나타날 수 있으므로 분석결과의 정밀도와 정확도의 향상을 위해서는 정도관리의 실시를 통하여 관리하는 것이 필수적인 방안이라 하겠다. 하지만 우리나라의 경우는 현재까지도 공기 중 석면분석 정도관리를 위한 표준시료가 개발되어 있지 못한 까닭에 AIHA로부터 구입한 고가의 PAT 프로그램용 석면시료를 슬라이드글라스에 전처리하여 석면정도관리에 참여하는 분석기관에 round roving 방법으로 제공 후 정도관리를 실시할 수밖에 없는 등의 제한점을 지니고 있는 실정이다. 물론 현재 채택하고 있는 round roving 방법은 동일한 시료를 가지고 모든 석면정도관리 참여기관이 분석한다는 장점이 있지만 단점으로는 석면분석의 전 과정을 평가하지 못하며, 석면정도관리 참여기관에서 석면을 분석한 후 시료를 회수함으로써 각 기관에서 표준시료로 연습할 기회를 차단하는 점 등을 들 수 있다. 이와 같이 선진국에 의존하여 지속적으로 시료를 구입하여 사용하는 방식의 석면정도관리 프로그램을 운영할 경우 우리나라의 석면분석 기술 역시 선진국을 따라만 가는 수준에 머무를 것이다. 따라서 본 연구

의 궁극적인 목적은 석면분석 정도관리용 표준시료를 개발을 통해 석면정도관리 시료로 활용함과 동시에 석면분석 기관에 석면표준시료를 제공함으로써 공기 중 석면분석 기술의 정밀도와 정확도를 향상시키는데 있다. 이를 위해 본 논문에서는 우선 정도관리용 표준시료를 제작하는 방법에 초점을 맞춰 연구결과를 제시하고자 하며, 다음번 논문에서는 이렇게 제작된 시료가 정도관리 시료로서 타당했는지 여부를 평가한 결과를 제시하고자 한다.

II. 연구방법

1. UICC 벌크석면 표준시료(Asbestos Reference Sample)

석면분석 정도관리용 표준시료 제조에 원료로 사용될 석면 섬유는 가능하면 석면 입자의 굵기와 길이가 일정한 범위에 있거나 너무 뭉쳐져 있지 않아야 한다. 예비조사 결과 우리나라에서 최근까지 상업적으로 판매되고 있는 chrysotile이나 고형시료 분석용으로 제공되고 있는 석면은 섬유입자의 크기가 일정하지 않고 섬유가 뭉쳐져 있어 정도관리용 표준시료 제조용 원료로 사용하기에는 적합하지 않았다.

본 연구에서는 이러한 제한점들을 최대한 극복하고자 SPI supplies(PA, USA)에서 제공하는 UICC(International union against cancer)의 벌크석면 표준시료인 chrysotile A(Rhodesian)와 amosite를 이용하여 석면분석 정도관리용 표준시료(여과지 시료)를 제조하였다. 이 표준시료도 굵기와 크기가 완전히 동일하지는 않았지만 예비조사결과에서 사용한 일반 시료보다는 균질하였고, 석면섬유 간에 뭉침 현상도 비교적 적었다.

2. 석면분석 정도관리용 표준시료(여과지 시료) 제조 장치개발

석면분석 정도관리용 표준시료(여과지 시료)는 25 mm의 MCE 여과지(Mixed Cellulose Ester membrane filter)에 섬유농도가 일정하게 유지하도록 제조하는 것이 가장 중요하다. 습식 제조 방식을 이용하여 시료를 제조할 때, UICC 벌크석면 표준시료와 산화알루미늄(Al_2O_3) 등의 화학물질을 이용한 분산용액 제조와 진공시스템을 이용하여 빠른 시간에 분산용액을 MCE 여과지에 일정하게 도포하는 과정까지 모든 과정이 하나의 시스템으로 만들어져야 재현성 있는 시료를 만들 수 있다. 본 연구에서는 관련 외국문헌을 참고하였고(Ortiz 등, 1975) 또한 시행착오법(the method of trial and error)을 통한 반

복실험으로 안정성 있는 습식 표준시료 제조 장치를 개발하였다.

습식 제조 장치의 구성은 크게 filter holder, filter, filter holder manifold, vacuum system, vacuum pump로 구성되는데 본 연구에서는 특히 filter holder의 제작과 filter의 선정에 역점을 두었다. 그 이유는 filter holder 아랫부분으로부터 분산용액이 흘러나오는 경우와 여과지의 구김현상이 연구 수행과정에서 자주 발견되었기 때문이다.

3. 석면 분산용액의 제조

석면표준시료 제조방법에는 분진 발생 제조방법(Timbrell, 1970 & Skogstad, 1996)과 습식 제조방법이 사용되고 있다. 미국 SRI International의 Niemeyer 등은 습식 제조방법(wet generation technique)을 이용하여 시료 제조할 때 실험자가 석면에 노출될 위험성이 매우 적고, 시료간의 동질성 확보가 매우 우수하다고 소개하였다(Niemeyer 등, 1980). 본 연구에서는 실험실의 여건, 석면 노출 위험성 그리고 시료의 동질성 등을 고려하여 습식제조 방법으로 석면분석 정도관리용 표준시료를 제조하였다.

4. 분산용액에 첨가할 벌크석면 표준시료 및 산화알루미늄의 칭량

미량의 UICC 석면표준시료 일정량 취하기 위해 전자저울(Mettler Toledo, Model UMT2, Greifensee, Swiss)을 사용하였다. 전자저울의 해독도(readability) 값은 $1.0 \mu\text{g}$ 이었으며, 산화알루미늄 일정량을 칭량용 전자저울(Sartorius, Sartorius R 2000, Goettingen, Germany)의 해독도 값은 1.0 mg 으로 설정하여 사용하였다.

5. 석면분석 정도관리용 표준시료 제조용 여과지 선정

여과지 선정 조건은 제조 장치에서 분산용액을 여과할 때 여과지 홀더에서의 안정성, 분산용액 통과 후 여과지의 구김성 여부(integrity), 전처리의 용이성, 전처리 후 현미경 관찰 용이성 등에 대하여 평가하였다. 여과지 홀더에서의 안정성이란 여과지의 두께가 너무 얇으면 분산용액이 가장자리를 통해 흐르거나 여과지 홀더에 꼭 물리지 않는 경우를 판단하는 것이다. 구김성 여부는 분산용액이 통과된 후에 건조시키게 되는데 이때 여과지가 많이 구겨지게 된다면 정도관리용 시료로 사용하기에 부적합하기 때문에 이를 평가하는 것이다. 이의 평가는 육안관찰로 이루어졌다.

6. 석면분석 정도관리용 표준시료 제조

미국 SRI International의 Niemeyer 등은 미국산업위생학회지에서 발표한 석면표준시료 습식제조방법(Niemeyer 등, 1980)을 응용하여 석면분석 정도관리용 표준시료를 제조하였다.

7. 시료 전처리

제조된 석면분석 정도관리용 표준시료의 예비분석은 MCE 여과지 투명화 용액인 Kwiklear(Kwiklear, ND, USA)를 사용하였다. 시료 일부를 투명화 하여 석면섬유가 MCE 여과지의 표면에 묻혀지지 않고 골고루 분포되어 있는지를 육안으로 확인하였다. 시료투명화 방법은 Kwiklear 약 $50 \mu\text{l}$ 를 슬라이드글라스에 떨어뜨리고 여과지 시료를 투명화 용액에 올려놓은 후 커버슬립을 덮어 시료를 전처리(mounting)하는 방법을 사용하였다.

III. 연구결과 및 고찰

1. 석면분석 정도관리용 표준시료 제조장치

본 연구에서 개발된 석면분석 정도관리용 표준시료를 제조장치의 전체적인 구조는 Figure 1과 같이 Filter holder, filter holder manifold, vacuum system, vacuum pump 등으로 구성되어 있다.

1) Filter holder

Filter holder는 UICC 벌크석면 표준시료와 산화알루미늄 등의 화학물질이 혼합되어 있는 분산용액을 주입하는 깔때기(funnel) 부분과 MCE 여과지를 올려놓는 마개(stopper) 그리고 깔때기와 마개를 단단하게 고정해주는 클램프(clamp)의 3 부분으로 나누어져있다(Figure 2). 현재 시판되고 있는 25 mm filter holder(Millipore, MA, USA)의 깔때기는 안쪽 직경이 15 mm로 정도관리용 표준시료를 제조하는 용도로 사용하기에는 부적합하였기 때문에 본 연구에서는 연구목적에 맞는 크기의 filter holder를 제작하여 사용하였다. 여러 번의 시행착오 끝에 새로이 제작된 깔때기의 최종사양은 안쪽 직경의 경우 여과지 시료가 만들어지는 유효면적을 고려하여 21 mm로 하였으며, stopper의 중앙에 위치한 유리 스크린의 직경은 23 mm로 하여 제작하였다.

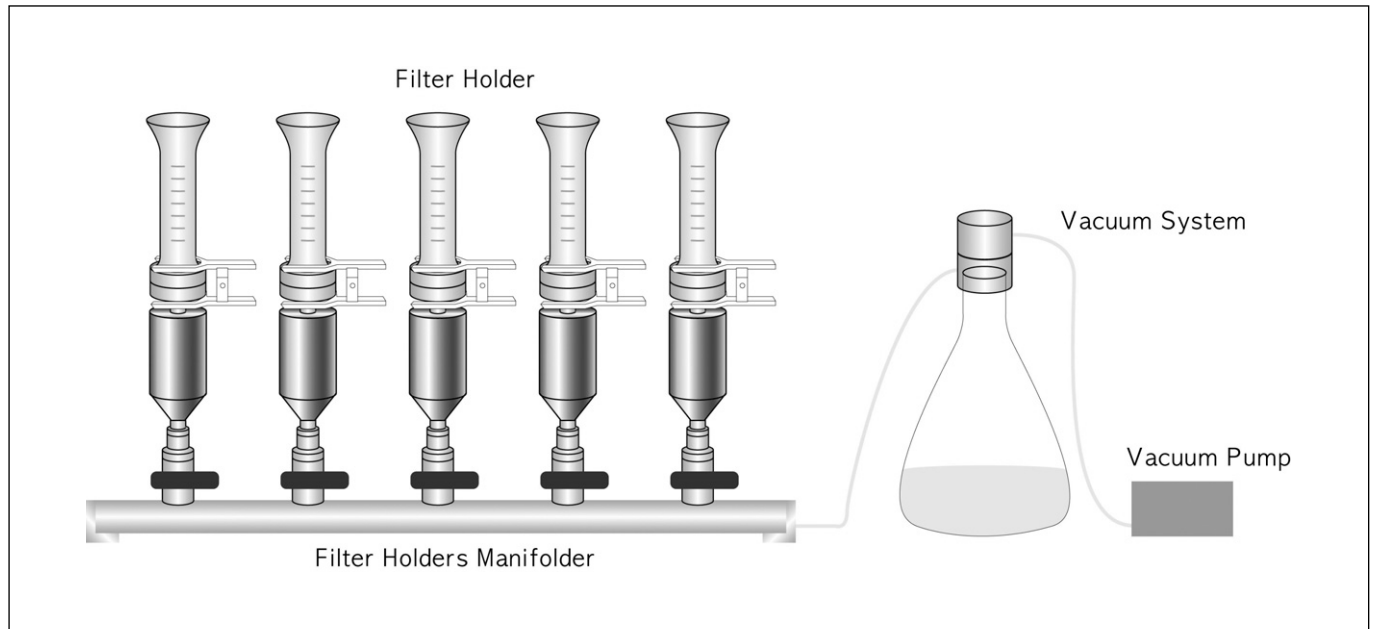


Fig 1. Filtration assembly for the preparation of multiple asbestos-Al₂O₃ loaded filters.

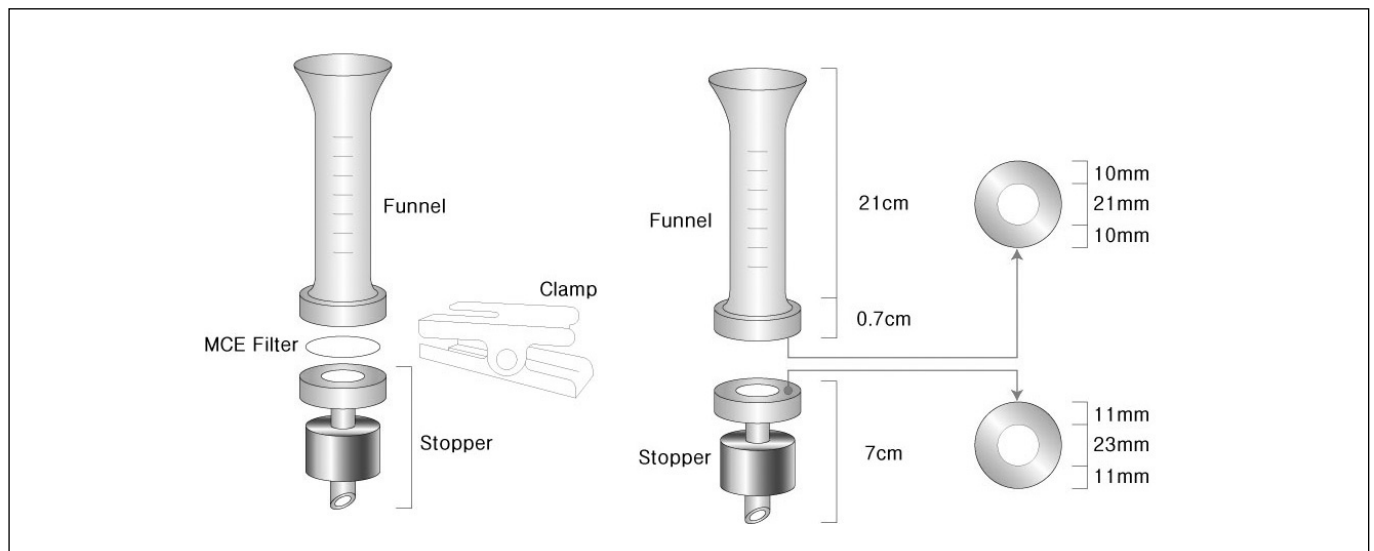


Fig 2. Diagram for Filter holder

2) Filter holder manifold

Filter holder manifold는 스테인레스 스틸(stainless steel) 재질로 filter holder 5개를 동시에 장착하여 시료를 제조할 수 있도록 Figure 1과 같이 제작하였다. 각각의 manifold holder에는 분산용액을 진공여과 시키기 위한 압력조절 밸브를 설치하였으며, 진공펌프와 진공시스템을 연결하여 사용하였다.

2. MCE 여과지 선정

NIOSH Method 7400에서는 석면 섬유를 채취하는 여과지

로 직경 25 mm, 공극 0.45~1.2 μm 의 MCE 여과지를 추천하고 있다(NIOSH, 1994). 본 연구에서는 국내에서 일반적으로 시판되고 있는 A사와 B사의 공극 크기 0.45 μm MCE 여과지와 0.8 μm MCE 여과지를 사용하여 여러 번의 반복실험을 통해 습식제조 방법에 적합한 여과지를 선정하였다.

A사와 B사에서 시판하고 있는 공극 크기 0.45 μm 인 MCE 여과지는 2개사 제품 모두 시료를 건조하는 과정에서 용매가 증발하면서 대부분의 여과지 끝부분이 Figure 3과 같이 말리거나 주름이 생기는 현상이 발생하였다. B사의 공극 0.8 μm 의 여과지는 동일한 규격의 A사 여과지에 비해 두께가 얇아

일부 여과지 시료에서 Figure 4와 같이 끝부분이 말리거나 주름이지는 현상이 나타났다. A사의 공극 $0.8\ \mu\text{m}$ 여과지는 원형의 모형을 손상하지 않고 건조됨에 따라 A사의 $0.8\ \mu\text{m}$ 여과지가 석면분석 정도관리용 표준시료 제조에 가장 적합하다는 결론을 도출할 수 있었다.(Figure 5).

3. 석면분석 정도관리용 표준시료 제조

본 연구에서 제작한 석면분석 정도관리용 시료 제조 장치와 시험을 통해 선정된 MCE 여과지를 사용하여 가능한 한 석면섬유가 여과지 표면에 균질하게 분포하도록 시료를 제조하고자 하였으며 제조된 시료는 여러 차례의 분석을 통하여 섬유의 뭉침 현상 및 불균일한 분포 등이 최소화 되도록

하였다. 이번 연구를 통해 도출된 표준시료 최종과정에 대한 최종결과는 다음과 같다.

① UICC chrysotile(A(Rhodesian)또는 B(Canadian)), amosite 벌크석면 표준시료를 구입하여 내용물을 확인한다.

② UICC 벌크석면 표준시료 일정량을 핀셋으로 취하여 전자저울로 무게를 잰 후, 뚜껑이 있는 2 L 용량의 삼각플라스크에 넣고 증류수 150~200 ml를 넣는다.

③ 삼각플라스크의 뚜껑을 닫은 후, 초음파처리를 한다. UICC 석면표준시료의 석면섬유끼리 뭉치지 않고 분리되도록 충분히 초음파처리 한다.

④ 입자의 크기가 $3\ \mu\text{m}$ 이하의 산화알루미늄 일정량을 칭량하여 100 ml 비이커에 넣고, 4 ml의 증류수를 넣은 후, 초음파 처리한다.

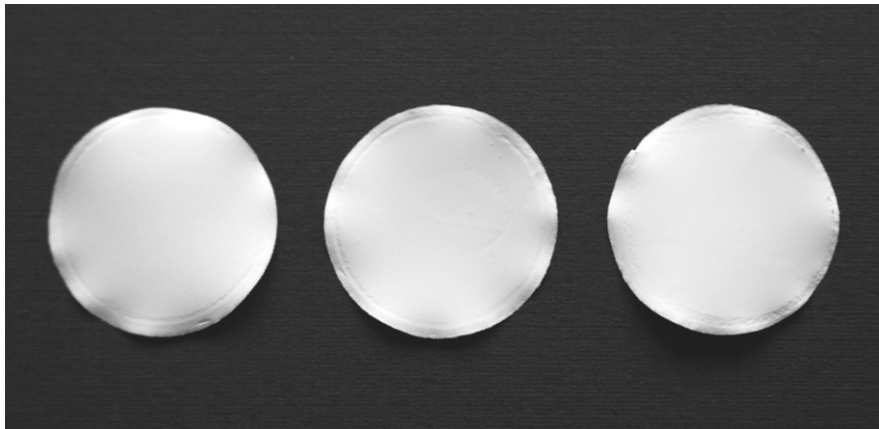


Fig 3. Quality standard sample made of membrane filter with $0.45\ \mu\text{m}$ pore size(A and B company).

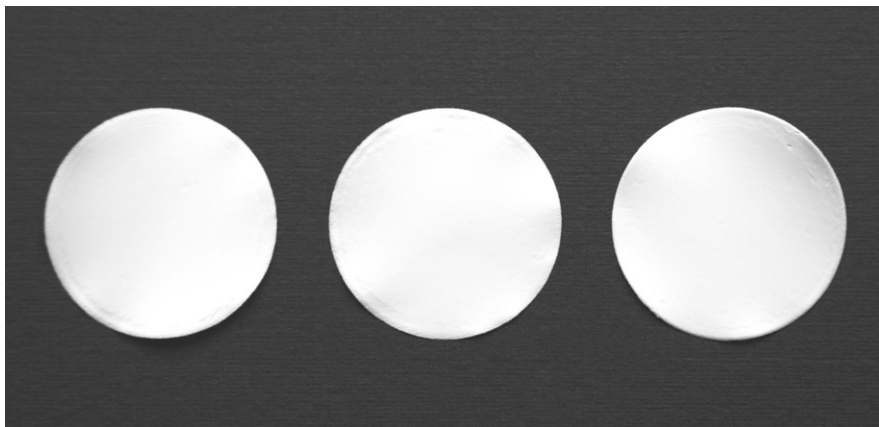


Fig 4. Quality standard sample made of membrane filter with $0.8\ \mu\text{m}$ pore size(B company).

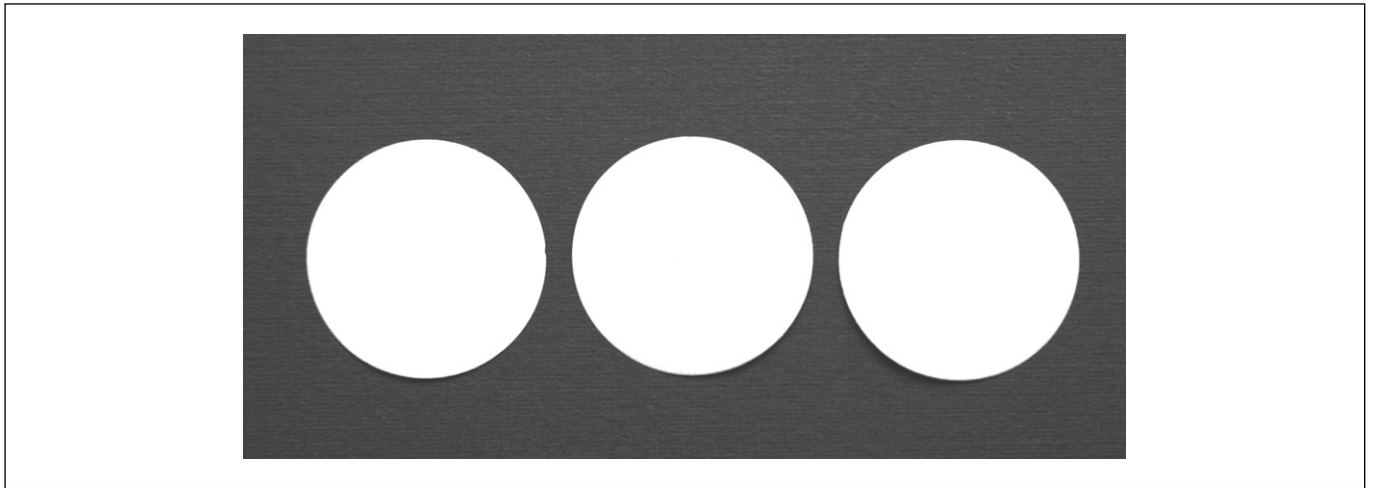


Fig 5. Quality standard sample made of membrane filter with 0.8 μm pore size(A company).

⑤ 초음파 처리가 끝난 산화알루미늄 용액을 석면섬유가 들어있는 삼각플라스크에 넣는다. 이 때, 비이커에 남아있는 산화알루미늄은 증류수 5 ml로 행구어 넣는다. 비이커에 산화알루미늄이 남아 있으면 반복해서 증류수로 행군다.

⑥ 삼각플라스크에 isooctanol을 첨가하여 분산용액에서 거품이 발생하는 것을 억제하고 석면섬유가 뭉치는 것을 방지하도록 한다.

⑦ Aerosol OT을 삼각플라스크에 첨가한다.

⑧ 삼각플라스크에 증류수를 넣어 2 l로 맞춘 후, 폴리에틸렌으로 마감처리 된 마그네틱 바를 넣고 뚜껑을 닫는다.

⑨ UICC 벌크석면 표준시료와 산화알루미늄이 혼합되어 있는 분산용액을 마그네틱 교반기에서 교반시켜 준다.

⑩ MCE 여과지(직경 25 mm, 공극 0.8 μm)를 filter holder의 깔때기와 마개 사이에 넣고 클램프를 이용하여 단단하게 조립한 후에 조립된 filter holder를 진공 추출장치에 끼운 후 진공 펌프를 가동시킨다.

⑪ 피펫을 사용하여 깔때기 주입구에 일정량의 분산용액을 주입하고 진공 추출장치의 조절나사를 돌려 시료를 제조한다. 이 때, 필터 원형 밖으로 시료가 나가는 것이 확인되면 바로 폐기하도록 한다.

⑫ 제조된 정도관리용 표준시료를 petrislide에 넣고 상온에서 건조시킨다.

를 실시하고 있으나 국내에 석면분석 정도관리용 표준시료 제조가 자체기술로 개발되어 있지 않아 외국에서 구입하여 사용하고 있다. 따라서 본 연구에서는 정도관리용 석면표준시료를 제작하는 방법에 대한 연구를 실시하였으며 주요결론은 다음과 같다.

1. 문헌조사 및 시행착오방법을 통해 석면분석 정도관리용 표준시료 제조를 위한 시료제조 장치를 제작·개발하였으며, 주요 구성은 Filter holder, filter holder manifold, vacuum system, vacuum pump 등으로 구성하였다.

2. 시료제조 장치의 filter holder는 funnel, stopper 및 clamp로 구성되어있으며, funnel은 MCE 여과지의 유효면적을 고려하여 안쪽 직경을 21 mm로 하였고, stopper는 중앙에 위치한 유리스크린의 직경은 23 mm로 제작하였다.

3. 습식제조 방법으로 시료를 제조할 때, 분산용액에 의해서 여과지가 구겨지거나 말림현상이 발생하지 않는 여과지를 구명한 결과 가장 적합한 여과지는 공극 0.8 μm , 그리고 지경 25 mm인 MCE 여과지였다.

4. Amosite와 chrysotile 석면섬유가 MCE 여과지의 표면에 균일하게 분포되고 뭉침 현상이 가능한 발생하지 않는 습식 제조 방법의 절차를 확립하였다.

REFERENCES

1. Niemeyer I.C, Gerchman LL. Preparation of asbestos filter samples for reference standard using a wet generation technique. American Industrial Hygiene Association Journal. 1981;42:757-759
2. Ortiz LW, Ettinger HJ, Fairchild CI. Calibration Standard for

IV. 결 론

공기 중 석면분석은 분석결과에 대한 정확도 향상 및 지속적인 유지·관리를 통해 신뢰성을 확보하는 것은 매우 중요한 일이다. 신뢰성 확보를 위한 방법으로 석면분석 정도관리

- Counting Asbestos. American Industrial Hygiene Association Journal. 1975;36:104-112
3. Schlecht PC, Shulman SA. Performance of Asbestos fiber counting laboratories in the NIOSH Proficiency Analytical Testing(PAT) Program. American Industrial Hygiene Association Journal. 1986;47(5):259-269
4. Schlecht PC, Shulman SA. Phase contrast microscopy asbestos fiber counting performance in the Proficiency Analytical Testing Program. American Industrial Hygiene Association Journal. 1995;56:480-489
5. Pang TWS, Dicker WL, Nazer MA. An evaluation of the precision and accuracy of the direct transfer method for the analysis of asbestos fibers with comparison to the NIOSH method. American Industrial Hygiene Association Journal. 1984;45(5):329-335
6. Taylor DG, Baron PA, Shulman SA, Carter JW. Identification and counting of asbestos fibers. American Industrial Hygiene Association Journal. 1984;45(2):84-88
7. Baron PA, and Deye GJ. Generation of replicate asbestos aerosol samples for quality assurance. Applied Industrial Hygiene. 1994;2(3):114-118
8. Skogstad A, Eduard W, Huser PO. A laboratory method for generation of replicate fiber samples of asbestos fibers in air. American Industrial Hygiene Association Journal. 1996;57:741-745
9. Timbrell V, Rendall REG. Preparation of the UICC Standard Reference samples of asbestos. Powder Technology. 1971-1972;5:279-287
10. Timbrell V, Skidmore JW, Hyett AW, Wagner JC. Exposure chambers for inhalation experiments with standard reference samples of asbestos of the International Union Against Cancer(UICC). Aerosol Science. 1970;Vol 1:215-223
11. National Institute of Occupational Safety and Health(NIOSH). NIOSH Manual of Analytical Method. 4th ed. NIOSH;1994.