

공기중 석면섬유의 측정

카톨릭의대
이 광 목

(계속)

3. 전자현미경에 의한 석면분진의 측정법

3.1 배경

현재, 세계 각국과 국제노동기구(ILO)의 권고하에 석면작업환경을 엄격하게 규제하고 있고, 대부분의 나라에서 작업환경중의 공기 1cm^3 당, 길이 $5\mu\text{m}$ 이상의 석면섬유를 5~2개 이하로 억제하도록 되어 있다.

현재의 작업환경 측정법에서는 위상차 현미경 또는 간섭위상차 현미경을 이용한 멤브레인 필터법과 X-선 분말회절계를 사용한 질량농도법이 지정되고 있다.

광학현미경법은 실제적인 측정법으로서 여러가지 우수한 면을 가지고 있지만, 결점으로는

1) 여러가지 섬유상 물질이 혼재하고 있는 경우, 석면섬유를 동정하기 어렵고,

2) 길이 $5\mu\text{m}$ 이상의 섬유는 100%가 보이지만, $0.2\sim 0.4\mu\text{m}$ 의 것은 30%, $0.2\mu\text{m}$ 이하는 6%밖에 보이지 않는다. 즉, 석면, 특히 크리소타일의 단섬유는 보통 직경이 $0.1\mu\text{m}$ 이하이므로 크리소타일이 다발로 되어 있는 상태외에는 대부분 측정되지 않는다는 결론이 된다.

한편, stanton(1981)과 pott(1980)들은, 길이와 직경이 여러가지인 석면 및 석면이외의 섬유상 물질을 쥐의 흉막에 주입하여 가능한 중피종 출현율을 조사했다. 그결과, 체내에 내구성이

있는 가늘고 긴 섬유가 있으면 종류에 관계없이 발암성이 높다고 결론지었다. 중피종출현율은 특히 길이 $8\mu\text{m}$ 이상으로 직경 $0.25\mu\text{m}$ 이하의 크기를 가진 섬유량과 좋은 비례관계를 보였다고 한다. 즉 광학현미경에서는 인체의 건강에 대해 극히 위험성이 높다고 생각되는 직경 $0.2\mu\text{m}$ 이하의 섬유의 계수가 불가능하다는 문제가 된다.

또한, 현재의 작업환경기준의 석면농도는 석면의 발암성을 고려하면 충분히 낮은 농도가 아니며, Sawyer(1979)는 여러가지 환경의 석면농도와 역학조사결과를 종합하면, $0.1\text{f}/\text{cm}^3$ 이하로 설정할 필요가 있다고 기술했다.

이처럼 현재 요구되는 작업환경기준은 석면의 발암성을 빼고서는 생각할 수 없게 되었다. 이러한 상황하에서, 광학현미경법의 결점을 보충하는 동시에 현재 요구되는 측정 가능한 석면분진의 측정법으로서 전자현미경의 사용이 기대되게 되었다. 석면분진을 측정하는데 전자현미경이 필요한 상황은 저농도수준의 측정, 극히 가는 석면섬유의 측정, 석면이외의 섬유상 물질이 혼재하는 환경에서의 측정등을 열거할 수 있다.

3.2 원리

전자현미경은 하전입자인 전자선이 자장에서 굽어지는 성질을 이용하여 glass lenz대신 전자렌즈를 이용하여 광학현미경과 같은 현미경으로 개발된 것으로 주사형(scanning)과 투과형(transmission)으로 대별된다.

3.2.1 주사형 전자현미경(scanning electron microscope: SEM)

SEM은 시료표면의 요철등의 구조를 관찰하는 장치로 시료는 bulk이어도 좋다. 필라멘트에서 발생한 전자선을 극히 가늘게 시료표면에 중황으로 주사하면, 시료표면으로부터는 2차전자와 X-선등이 발생한다. SEM상은 시료표면의 구조에 대응해서 발생하는 2차전자를 검출기로 받아, 그 양적인 변화(강도변화)를 시계열의 전기신호로 변환시켜 이것과 같도록 브라운관(CRT)의 beam휘도를 변조시켜, CRT상에 시료표면의 구조를 위치와 contrast로 표시한 것이다. 여기에, 시료표면으로부터, 발생한 X-선을 반도체검출기(semiconductor detector)로 받아 에너지별로 파고(波高)를 분석하는 것이 에너지분산형 X-선분석기(EDX:energy diffraction X-ray analysis system)로 시료표면부근의 원소분포를 알 수가 있다.

SEM은 광학현미경에 비해 100~1000배의 초점심도를 갖고 있다. 이 때문에 SEM상은 꽤 깊이가 있는 입체적인 상을 기록할 수 있다.

EDX를 붙인 SEM에서는 섬유의 형태관찰과 함께 그 화학조성도 알 수가 있으므로 SEM만의 결점을 보충할 수 있다. 그 결과:

- 1) 광학현미경과 같은 크기부터 그 이하크기의 석면섬유를 계수, 동정할 수 있고,
- 2) 광학현미경보다 저농도수준의 측정이 가능하며,
- 3) 석면의 종류 및 그 이외 섬유의 동정이 가능하고,
- 4) 측정법의 기술적 용이도는 광학현미경과 같은 정도이다.

3.2.2 투과형 전자현미경(transmission electron microscope:TEM)

TEM은 얇은 시료를 투과한 전자선이 시료의 형상과 구조에 대응하여 산란, 흡수되어 발생한 농담(濃淡)을 형광판상에 결상(結像)시키

기도 하고 사진으로 촬영하여 관찰하는 장치로 그 광학계의 기본은 광학현미경의 경우와 같다.

볼록렌즈와 오목렌즈를 조합시킨 광학현미경은 그 분해능이 사용한 광파장의 약 1/2이 한계인 것에 비해 전자현미경은 현재 수십mm분해능을 갖고 있다.

TEM에서 통상의 배율(수만배이하)에서 관찰된 contrast는, 주로 시료의 두께차와 원소조성차에 기인하는 산란, 흡수에 의한 것이다. 그 때문에 SEM이 시료로부터의 2차전자를 검출하는데 비해 TEM에서는 극히 미소한 입자도 contrast차로 분별할 수가 있다. 또 전자현미경에서는 전자렌즈의 자장강도를 변화시킴으로써 렌즈의 교환없이 자유로이 초점거리와 배율을 변화시킬 수가 있다. 그 반면, 하전입자인 전자를 시료에 조사(照射)하기 때문에 광학현미경에서는 생기지 않는 시료손상을 일으킬 수 있다.

TEM에서도 SEM과 마찬가지로 시료에서 발생하는 X-선을 EDX에 의해 원소를 분석할 수가 있다. 특히 TEM의 X-선 분석에서는 시료가 얇기때문에 SEM보다 더욱 미세영역의 원소 분석이 가능한 잇점이 있다.

3.3 측정법

3.3.1 SEM에 의한 측정

(1) 시료의 포집및 처리...시료의 포집은 멤브레인 필터법과 같다. 단, 총포집공기량은 측정환경의 분진농도에 따라 달리할 필요가 있지만, 기본적으로는 광학현미경법보다 약간 많게 10~100 l/cm²정도가 적당하다.

시료필터의 일부를 잘라 SEM용 알루미늄시료대에 양면테이프를 이용하여 시료채진면이 위로 오도록하여 탄소증착(carbon coating)한 것을 표본으로 사용한다. 이 때, 탄소대신 금을 사용하여 증착을 하기도 한다. 금증착을 한 경우는, 시료의 quality가 다소 향상된다.

(2) 석면의 동정 (identification)과 계수

(counting)

1) 관찰조건·가속전압 10~20kV, 배율 × 2000에서 석면의 수를 세고, 동정에 필요한 경우 배율을 높여 관찰한다.

2) 석면의 동정·길이 5μm의 이상, 두께 0.1 μm~2μm의 섬유중 EDX에 의한 스펙트럼에 Si와 Mg와 peak만인 것은 크리스토일, Si, Mg, Fe의 피크가 있는 것은 아모사이트, 여기에 Na의 피크가 추가된 것은 크로시도라이트이다. 금을 증착한 경우는 금의 peak도 나타난다. 이중 최근의 석면사용 현황으로 볼 때 대부분의 일반환경에서는 크리스토일이 가장 많이 검출될 것으로 생각된다.

3) 계수시야(counting field)와 섬유수·CRT 화면을 한 시야로 하여, 미리 배율 ×2000배일 때의 한 시야가 시료면에서 몇 mm²에 해당하는가를 실측해 둔다. 적어도 50시야이상 또는 50 섬유이상을 계수한다. 시료면상의 면적으로는 1 mm²에 해당하는가를 실측해 둔다. 적어도 50시야 이상 또는 50섬유이상을 계수한다. 시료면상의 면적으로는 1mm²이상이 된다.

4) 석면섬유수 농도의 계산

$$C(f/cc) = \frac{AN}{an V10^3}$$

A: 필터의 유효면적. (mm²)

a: CRT 1시야의 시료면에서의 면적 (mm²)

n: 관찰시야수

N: 계수된 섬유수

V: 총포집공기량 (1)

3.3.2 TEM에 의한 측정

(1) 시료의 포집 및 표본 만들기

1) 시료의 포집은 멤브레인 필터법과 같다. 보통의 경우는, 멤브레인 필터법으로 PCM에서 섬유수를 센 표본의 일부를 TEM용 시료로 같이 이용한다.

2) sample filter를 잘라서 (1/8정도) 채진된

을 아래로 하여 slide glass위에 놓고 아세톤으로 투명화한다.

3) 100℃정도에서 약 30분~1시간정도 저온 회화(low temperature ashing)를 행한다(멤브레인 필터는 완전히 녹고 분진만 남는다).

4) cellophane tape로 marginating한후 slide위에 8~10%의 PVA(polyvinyl alcohol)용액을 떨어뜨린 후 하루밤(24시간) 방치한다.

5) 약 50℃의 oven에서 PVA용액을 덮은 slide를 30분정도 방치하여 완전히 건조시킨다.

6) cellophane tape를 조심스럽게 벗겨내고 탄소증착(carbon coating)을 한다.

7) 가로, 세로 약 5mm정도로 자른 표본을 100℃의 뜨거운 물에 3시간정도 담그어 PVA를 완전히 녹인다. 2회째는 약 30분정도로 하여 반복한다.

8) TEM sample용 plate(Ni)에 탄소가 증착된 표본을 떼내어 검경한다.

(2) 표본관찰

1) 목적에 따라 석면섬유의 갯수를 세거나, 길이 × 직경 (크기)도 측정한다.

2) 길이 5μm이상, 너비 0.25μm이상의 섬유를 배율 2,600배~30,000배에서 EDX에서 확인된 석면의 조성, 모양에 따라 크리스토일, 아모사이트 등으로 검경하여 계수한다(검경시야 5~10 또는 측정 섬유수 100~300 fiber)

(3) TEM에 의한 석면섬유의 동정

1) 석면섬유의 형태적 특징·사문석계 석면인 크리스토일과 각섬석계 석면(크로시도라이트, 아모사이트등)의 형태는 같은 섬유상이어도 크게 다른 것을 알 수 있다. 크리스토일은 ×10,000이상의 배율에서 섬유의 중심부가 약간 밝은 contrast를 갖고 있는 것을 형광관상에서 확실히 알 수가 있다. 또 일반적으로 크리스토일의 섬유는 각섬석계섬유보다 가늘고, 직경 0.05μm이하인 것이 많다. 크리스토일이 두꺼운 것은, 잘보면 가는 섬유의 집합체(다발)인 것을 알 수 있다. 이 성질도 형태에 의한 석면, 특히 크

리소타일의 동정에 중요한 지식이 된다. 그러나, 크리스타일과 비슷한 형태를 가진 섬유상광물(예, halloysite)도 있다. 이것은 점토상 광물의 일종으로, $\times 40,000$ 정도의 고배율에서 보면 중간부에 공극이 보이므로 이 공극의 유무로 식별이 가능하다.

2)EDX에 의한 동정·EDX를 장치한 분석 전자현미경(AEM)에 의해 석면섬유 하나하나의 원소조성을 알 수 있다. 각섬석계의 석면은 형태와 전자선회절로는 식별이 어렵지만 EDX spectrum에서는 식별이 가능하다.

3.4 전자현미경에 의한 측정시 주의할 점

(1) 계측에 최적인 분진량을 sampling한다·관찰시료위에 분진이 너무 많으면 석면섬유와 다른 분진이 중복되어 계수때 수를 빠뜨리는 등의 오차의 원인이 된다. 최적인 분진량은 경험에 의한 것이지만, 특히 표면을 관찰하는 SEM에서는 이 분진의 중첩에 의해 섬유수를 빠뜨리지 않도록 해야 한다.

(2) 배율의 교정·현미경의 배율을 교정용 표준시료로 바르게 교정해 둘 필요가 있다. 배율오차가 그대로 관찰시야 면적의 오차가 되어 관찰결과에 직접 영향을 미친다.

(3) 석면의 동정이 정확한다·SEM에 의한 석면측정의 경우는 광학현미경에서와 같이 석면 취급이 확실한 작업환경에서 행하는 수가 많다. 발생하고 있는 분진중의 섬유는 전부 석면이라고 간주해도 좋고 이와 같은 환경에서의 측정에는 큰 문제가 없지만 석면 이외의 여러가지 섬유도

유도 같이 발생되고 있는 환경에서는 문제가 된다. 예를들면, 최근 석면을 함유한 각종 건축용 board개발이 현저하지만, 이 board에는 석면과 함께 규산칼슘, 석고, 또는 유기섬유등이 혼합되어 이들 섬유가 당연히 비산한다. 또 만약, 일반 환경에 대해 SEM에 의한 석면측정을 하려고 하면 여기에는 여러가지 섬유가 부유하고 있는 것이 보통이므로 석면만을 목적으로 하는데는 무리가 있다. 따라서, EDX에 의해 각 섬유의 원소조성을 알고 석면을 판정하면 정도(精度)는 향상된다. EDX spectrum에서 각 섬유의 원소조성을 알고 석면을 판정하면 정도(精度)는 향상된다. EDX spectrum에서 각 원소의 특정 X-선의 energy는 정해져있으므로 peak의 위치는 변하지 않지만, 그 강도비는 여러가지 기계적 요인과 시료의 상태(예, 섬유의 굵기, 표면의 요철상태 등)에 따라 같은 중에서도 크게 변화한다. 따라서 석면을 정확하게 동정하기 위해서는 표준석면과 그 유연(類緣)광물에 대해 측정조건과 시료상태를 변화시켜 측정하여, 그 강도비의 변화모양을 미리 알아두는 것이 중요하다. 또 작업 환경에서 발생하는 섬유상 분진이 어떤 종류가 있는가를 미리 예측해 두어야 측정의 정도를 높일 수 있다.

(4) 관찰시야의 누락과 중복에 주의한다·관찰시야를 무작위로 선택하므로 중복하여 관찰하는 일이 없도록 주의하여야 한다.

(5) 이밖에도 주의깊은 관찰을 오랜시간 계속하면 개개인의 주의력의 차이, 피로도등에 따라 관찰결과에 큰 차이가 생길수 있다. 따라서 무리한 관찰은 피하여야 하며, 휴식하도록 한다.