

산화알루미늄 섬유와 니켈분말 후처리공정에서 입자의 노출특성

김종범^{1,2} · 김경환³ · 류성희⁴ · 윤성택² · 배귀남^{1,2*}

¹한국과학기술연구원 환경복지연구단, ²고려대학교 그린스쿨(에너지환경정책기술대학원)

³동일시마즈 기술연구소, ⁴그린패트롤 측정기술개발사업단

Exposure Characteristics of Particles during the After-treatment Processes of Aluminum Oxide Fibers and Nickel Powders

Jong Bum Kim^{1,2} · Kyung Hwan Kim³ · Sung Hee Ryu⁴ · Seong-Taek Yun² · Gwi-Nam Bae^{1,2*}

¹Center for Environment, Health and Welfare Research, Korea Institute of Science and Technology(KIST)

²Green School(Graduate School of Energy and Environment), Korea University

³Dong-il Shimadzu Corporation

⁴Research Management Team, R&D Center for Greenpatrol Technologies

ABSTRACT

Objectives: Nanomaterials have been used in various fields. As use of nanoproducts is increasing, workers dealing with nanomaterials are also gradually increasing. Exposure assessments for nanomaterials have been carried out for protection of worker's health in workplace. Exposure studies were mainly focused on manufacturing processes, but these studies on after-treatment processes such as refinement, weighing, and packing were insufficient. So, we investigated exposure characteristics of particles during after-treatment processes of Al₂O₃ fibers and Ni powders.

Methods: Mass-production of Ni powder process was carried out in enclosed capture-type canopy hood. In a developing stage, Al₂O₃ was handled with a local ventilation unit. Exposure characteristics of particles were investigated for Al₂O₃ fiber and Ni powder processes during the periods of 10:00 to 16:00, 20 May 2014 and 13:00 to 16:00, 21 May 2014, respectively. Three real-time aerosol instruments were utilized in exposure assessment. A scanning mobility particle sizer(SMPS, nanoscan, model 3910, TSI) and an optical particle counter(OPC, portable aerosol spectrometer, model 1.109, Grimm) were used to determine the particle size distribution in the size range of 10–420 nm and 0.25–32 μm, respectively. In addition, a nanoparticle aerosol monitor(NAM, model 9000, TSI) was used to measure lung-deposited nanoparticle surface area. Membrane filters(isopore membrane filter, pore size of 100 nm) were also used for air sampling for the FE-SEM(model S-5000H, Hitachi) analysis using a personal sampling pump(model GilAir Plus by 2.5 L/min, Gilian).

Conclusions: For Ni powder after-treatment process, only 27% increase in particle concentration was found during the process. However, for Al₂O₃ fiber after-treatment process, significant exposure(1.56-3.34 times) was observed during the process.

Key words: after-treatment process, exposure characteristics, particle, ventilation system

I. 서 론

21세기에 접어들어 나노기술(nanotechnology, NT)

이 급격하게 발전하여 산업, 바이오, 의약 등 다양한 분야에 적용되고 있다. 세계 나노제품의 유통현황 조사에 의하면, 2006년 212종이던 나노제품은 2012년

*Corresponding author: Gwi-Nam Bae, Tel: 82-2-958-5676, E-mail: gnbae@kist.re.kr

Center for Environment, Health and Welfare Research, Korea Institute of Science and Technology (KIST), 14-gil 5 Hwarangno, Seongbuk-gu, Seoul 02792

Received: January 14, 2016, Revised: June 5, 2016, Accepted: June 7, 2016

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.

1,317종으로 약 6배 급증했고, 전 세계 나노시장은 2015년까지 2조 9,500억 달러 규모로 성장이 예상되며, 우리나라도 2015년까지 세계 나노소재산업 시장의 15%(약 2.3천억 달러) 점유를 목표로 개발이 진행되었다(KISTI, 2012). 나노제품의 소비 및 생산의 증가에 따라 나노산업에 종사하는 근로자수도 증가하고 있으며, 이에 따라 나노물질을 취급, 처리 및 사용하는 근로자와 소비자의 건강영향이 주요 이슈로 떠오르고 있다. 나노기술이 산업, 의료보건, 환경 분야 등에서 중요한 역할을 할 것으로 기대되지만 다른 한편으로는 이에 대한 부작용도 우려되고 있으며, 나노물질에 대한 일부 독성연구결과가 발표되면서 이에 대한 관심이 증가하고 있다. 최근 발표된 연구에 따르면, 탄소나노튜브(carbon nanotube, CNT)를 흡입한 설치류의 폐 조직에서 염증과 육아종이 발견되었으며, TiO₂ 나노입자의 경우 항균 작용으로 인해 박테리아도 사멸시키지만 환경에 노출되었을 때 인체의 조직괴사 등도 나타날 수 있다고 보고하였다(Han et al., 2005). 경제협력개발기구(Organization for Economic Cooperation and Development, OECD)에서는 2007년부터 단층벽 탄소나노튜브(single-walled carbon nanotube, SWCNT), 다층벽 탄소나노튜브(multi-walled carbon nanotube, MWCNT), 플러렌, 티타늄, 산화세륨 등을 포함하는 나노물질 13종을 우선 관리대상으로 선정하고 물질별로 lead sponsor, co-sponsor, contributor 등을 지정하여 독성자료의 수집, 생산 등을 총괄하게 하고 있으며, 2008년부터 본격적으로 시행되고 있는 국제조화시스템(globally harmonized system of classification and labeling of chemicals, GHS)에서는 생산된 제품의 원료물질과 더불어 최종산물에 함유된 성분의 독성자료도 요구하고 있다(OECD, 2013). 제조나노물질의 경우 기존의 일반 화학물질과는 달리 원료물질이 동일하더라도 제조방법에 따라 최종 생산된 나노물질의 물리화학적 특성이 매우 다를 수 있으므로, 기존의 독성분류 방식을 보완할 수 있는 방안을 마련하고자 많은 노력을 기울이고 있다(Kim et al., 2011).

기술개발과 소비증가에 따라 대량으로 나노물질을 제조할 수 있는 양산공정(mass-production process)이 점차 증가하고 있으며, 이러한 양산공정의 경우 설계 초기부터 근로자의 건강을 보호하기 위하여 모든 공

정을 기밀화하거나 공정분리, 자연환기구나 국소배기장치 등을 설치하여 관리하고 있다. 하지만 제품의 성능개선 및 시험을 목적으로 실시되는 시제품 공정(prototype process)의 경우 설비비용 절감과 나노물질의 단기노출에 의한 건강영향에 대한 인식 부족으로 공정관리에 대한 관심이 미흡하다. 대부분의 공정관리 및 평가는 나노물질 제조, 회수 등의 1차 처리공정을 대상으로 수행되고 있으며, 제조된 나노물질을 정제 및 칭량, 포장하는 2차 처리공정에 대한 관심은 매우 미미한 실정이다.

Ramachandran et al.(2012)은 미국산업위생학회(American Industrial Hygiene Association, AIHA)에서 제안하는 나노물질 제조공정에 대한 노출평가 가이드라인을 소개하였으며, Lee et al.(2011)은 연구자들이 나노물질 제조공정을 대상으로 노출평가 수행 시 사용하고 있는 공정과 장비들을 소개하였다. Liao et al.(2009)과 Reijnders(2009)은 대기 중 부유하는 나노입자를 대상으로 입자의 크기, 밀도, 형상 등에 따른 독성평가를 통하여 작업장에서 발생한 나노입자의 근로자 건강영향을 평가하였고, 그 외 많은 연구자들이 다양한 나노물질 제조공정을 대상으로 노출평가를 실시하였다(Wiesner et al., 2006; Mohlmann et al., 2008; Lee et al., 2011; Park et al., 2011; Tsai et al., 2011; Yang et al., 2011). 이러한 노출평가들은 대부분 1차 처리공정을 대상으로 수행되었고, 공정별로 발생하는 입자의 노출특성을 검토하는데 중점을 두었다.

이에 본 연구에서는 기존 노출평가에서 관심이 미흡하였던 나노물질의 후처리 공정을 대상으로 양산공정과 시제품 공정에서 발생하는 입자의 노출특성을 조사하였다.

II. 연구방법

1. 작업 개요

본 연구에서는 다양한 금속선(metal wire)을 사용하여 합성공정을 통해 나노분말을 제조하는 대전 산업단지에 위치한 N사를 대상으로 노출특성을 조사하였다. 주위에는 금속, 화학물질을 제조, 처리하는 공장들이 위치하여 주변 환경에 따라 외부에서 유입된 오염물질이 작업공정의 노출평가에 영향을 미칠

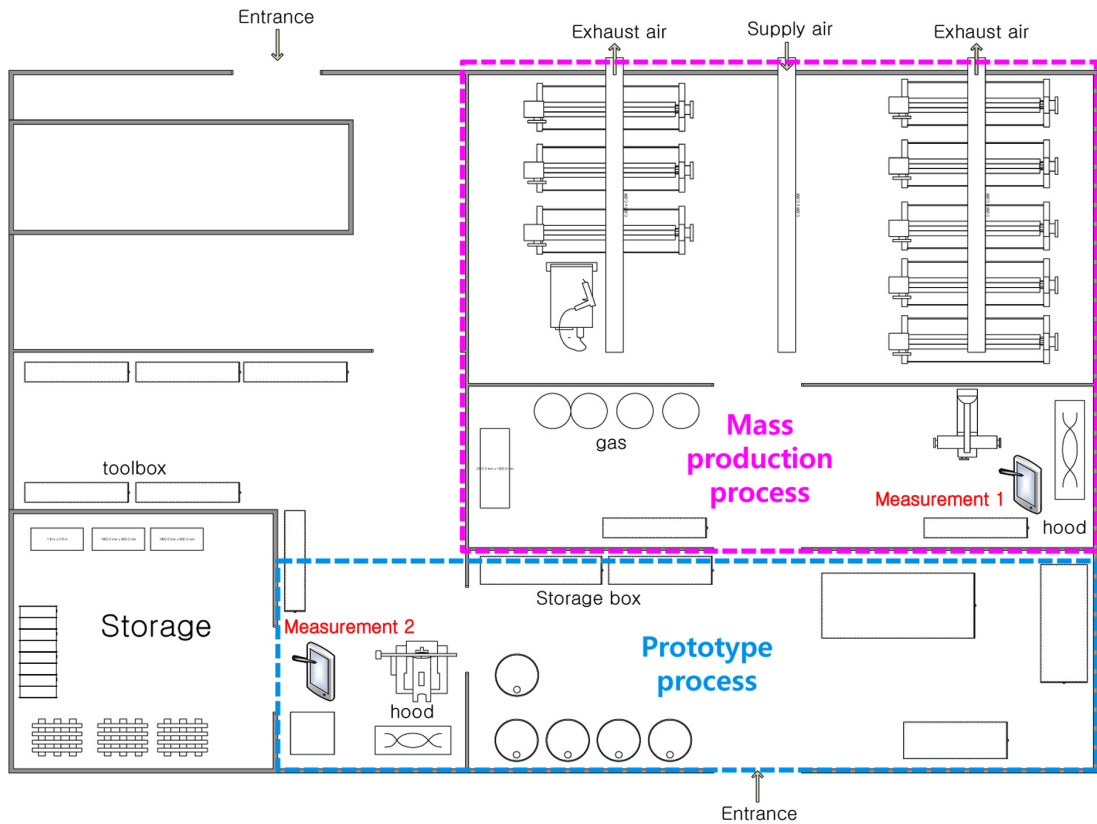


Figure 1. Workplace layout and measurement locations

수 있을 것으로 사료된다. 공장 내부에서는 알루미늄 (Al)과 니켈(Ni)선을 각각 습식제조공법과 전기폭발법을 통해 산화알루미늄 섬유(Al_2O_3 fiber)와 니켈분말(Ni powder)을 제조하였다. 제조공정은 일반적으로 나노물질 제조→회수의 1차 공정과 정제→칭량→포장으로 이루어진 2차 공정으로 구분된다. 나노물질에 대한 인식 변화에 따라 많은 나노물질 제조공정이 밀폐공정으로 변하고 있으나, 사용빈도가 적고 소수의 근로자들이 작업하는 시제품 공정에 대한 관리는 소홀한 실정이다. 이번 연구에서는 1차적으로 제조된 나노물질을 대상으로 양산공정과 시제품 공정을 대상으로 2차 공정 시 발생하는 입자의 노출특성을 검토하였다. 산화알루미늄 섬유의 물리적 파쇄공정은 2014년 5월 20일 10시부터 16시까지, 니켈분말 정제공정은 2014년 5월 21일 13시부터 16시까지 조사하였다. Figure 1은 본 연구가 수행된 작업장의 설비 및 공정위치를 나타낸 것이다. 각 공정은 담당 작

업자 1인에 의해 수행되었으며, 작업자들은 작업 시 개인보호구(1급 방진마스크)를 착용하였다.

2. 나노분말 후처리 공정

Figure 1의 Measurement 1은 니켈분말의 2차 공정에 대한 노출평가 시 측정위치를 나타낸 것이다. 본 공정은 니켈선을 사용하여 전기폭발법을 통해 제조된 나노분말을 교반기로 기계적 체(sieve)거름 방식으로 선별 후 포집→칭량→포장으로 구성되었으며, 양산공정으로 연간 지속적으로 생산된 금속나노분말을 입경별로 구분하는 것을 목적으로 수행되었다. 교반기(vibration machine)는 상부에 포집형 캐노피 후드시스템이 설치된 내부에서 구동되었고, 교반 후 포집부터 포장의 과정은 밀폐형 후드시스템 안에서 이루어졌다. 측정기간 동안 니켈분말 정제공정은 총 3회 수행되었다. Figure 2는 니켈분말의 정제공정에 사용된 체(a), 교반기(b) 및 칭량과정(c)을 나타낸 것



Figure 2. After-treatment processes of Ni powder in the workplace

Table 1. Summary of activity timeline during the Ni powder after-treatment processes

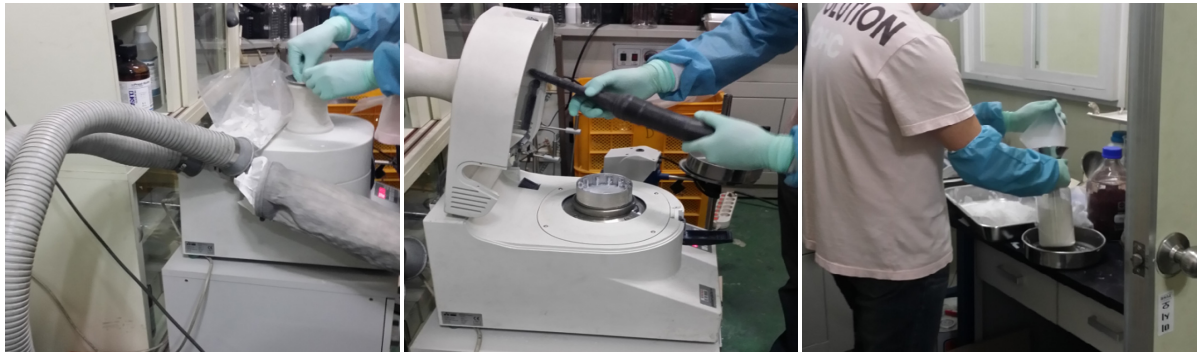
Date	Time	Work	Peak
21 May	09:08	Start of measurement	
	09:51	1 st process	
		Pour Ni powders in the top sieve	
		Installation of sieves	
		Turn on the vibration machine	
	10:13	Turn off the vibration machine	
		Unlock sieves	
		Weighing	
		Packing	Peak 1
	10:20	2 nd process	
		Pour Ni powders in the top sieve	
	10:42	Installation of sieves	
		Turn on the vibration machine	
	10:49	Turn off the vibration machine	
Unlock sieves			
10:55	Weighing		
	Packing	Peak 2	
11:17	3 rd process		
	Pour Ni powders in the top sieve		
11:20	Installation of sieves		
	Turn on the vibration machine		
11:20	Turn off the vibration machine		
	Unlock sieves		
11:20	Weighing		
	Packing		
11:20	End of after-treatment processes		

이고, 공정 시 세부일정을 Table 1에 정리하였다.

3. 산화알루미늄 섬유 후처리 공정

Figure 1의 Measurement 2는 산화알루미늄 섬유의

2차 공정에 대한 노출평가 시 측정위치를 나타낸 것이다. 본 공정은 새로 개발된 기술을 적용하는 시제품을 제조하기 위하여 간헐적으로 가동되고 있었다. 습식제조공정을 통해 덩어리(block) 형태의 산화알루



(a) physical and mechanical grinding (b) machine opening and cleaning (c) weighing and packing

Figure 3. After-treatment processes of Al₂O₃ fiber in the workplace

Table 2. Summary of activity timeline during the Al₂O₃ fiber after treatment processes

Date	Time	Work	Peak
	10:57	Start of measurement	
	11:00	Cleaning of grinding machine	
	11:04	Physical smash of Al ₂ O ₃ block	
	11:05	Stop of smash→operation of vacuum cleaner→injection of Al ₂ O ₃ →grinding→opening of grinding machine→collection	Peak 3
	11:27	Restart of after-treatment process	
	11:29	Physical smash of block Al ₂ O ₃	
	11:30	Stop of smash→operation of vacuum cleaner→injection of Al ₂ O ₃ →grinding→opening of grinding machine→collection	Peak 4
20 May	11:40	Cleaning of grinding machine	
	11:42	Weighing→packing	
	11:48	Grinding	
	11:50	Weighing→packing	
	11:56	Operation of vacuum cleaner	
	11:57	Grinding	
	11:59	Collection	
	12:03	Operation of vacuum cleaner	
	12:13	Stop of smash→operation of vacuum cleaner→injection of Al ₂ O ₃ →grinding→opening of grinding machine→collection	
	12:19	Operation of vacuum cleaner	
	12:35	End of the 1 st after-treatment process	
20 May	13:38	Physical smash of Al ₂ O ₃ block	
	13:40	Injection of Al ₂ O ₃ →grinding→opening of grinding machine	
	13:47	Collection	
	14:04	Physical smash of Al ₂ O ₃ block	
	14:06	Physical smash of Al ₂ O ₃ block	
	14:22	Injection of Al ₂ O ₃ →grinding→opening of grinding machine	
	14:29	Operation of vacuum cleaner	
	14:33	Collection	
	14:37	Operation of vacuum cleaner	
	14:38	Injection of Al ₂ O ₃ →grinding→opening of grinding machine	
	14:52	Physical smash of Al ₂ O ₃ block	
	15:10	Operation of vacuum cleaner→injection of Al ₂ O ₃ →grinding	
	15:13	Physical smash of Al ₂ O ₃ block	
	15:19	End of the 2 nd after-treatment process	

미늄 섬유를 제조하고, 제조된 물질은 안정화 과정에서 덩어리 형태로 고체화된다. 이렇게 제조된 산화알루미늄 섬유는 절구에서 물리적인 힘에 의해 1차적으로 뺀 뒤, 파쇄기에서 2차 분쇄→포집→칭량→포장의 과정을 거쳐 최종적으로 제품화된다. 2차 분쇄 공정에서 기기 좌측에는 분쇄공정에서 배출되는 입자의 비산을 막기 위해 측방형 후드시스템이 설치되어 있었으며, 이 장비는 파쇄기가 가동되는 동안 간헐적으로 작동되었다. 측정기간 동안 산화알루미늄 섬유 정제공정은 총 7회 수행되었다. Figure 3은 파쇄기와 측방형 후드시스템(a), 청소(b) 및 포장(c)과정을 나타낸 것이고, 공정 시 세부일정을 Table 2에 정리하였다.

4. 측정장비

작업장에서 후처리 공정 시 입자상 오염물질의 발생 특성을 검토하기 위해 다양한 실시간 측정장비를 사용하였다. 10~420 nm와 0.25~32 μm 범위의 입자개수농도와 입경분포를 측정할 수 있는 nanoscan(model 3910, TSI, USA)과 portable aerosol spectrometer(OPC, model 1.109, Grimm, Germany), 10~1,000 nm의 입자가 인체에 침투하였을 때 폐 침착면적을 나타내는 nanoparticle aerosol monitor(NAM, TSI, Aerotrak 9000)를 사용하였고, IAQ monitor(IQ-610Xtra, Graywolf,)를 사용하여 작

업장 내부 CO, CO₂ 및 온·습도를 측정하였다. 모든 데이터는 nanoscan의 최소 측정 간격인 1분으로 저장하여 분석하였다. 입자의 형상을 분석하기 위한 필터 샘플링 시 Millipore의 공극 0.1 μm의 멤브레인 필터를 사용하였고, 분석에는 Hitachi의 FE-SEM(model S-5000H)을 사용하였다.

III. 연구결과 및 고찰

1. 니켈분말 정제공정에서 입자노출 특성

체로 분류된 니켈분말은 포집형 캐노피 후드 안에서 약 20분간 교반이 이루어졌고, 장비 해체부터 다음 공정 준비 기간은 밀폐형 후드 안에서 5분 이내에 완료되었다. Figure 4는 니켈분말 정제공정 시 근로자의 작업에 따른 입자상 물질의 농도 변화를 나타낸 것이다. 9시 50분경 1차 교반이 이루어짐에 따라 나노입자를 측정할 수 있는 nanoscan과 NAM의 농도가 소폭 증가하였고, 주로 마이크론 입자를 측정하는 OPC도 미미하지만 농도가 증가하였다. 1차 교반이 종료된 후 10시 10분경 밀폐형 후드 안에서 수행된 칭량 및 포장과정에서 나노입자의 농도가 변화하였다. 10시 20분경 2차 교반이 이루어지고 10시 30분경 체거름 공정에서 나노 및 마이크론 입자의 농도가 가장 크게 변화하였다. 2차 교반이 완료된 후 칭

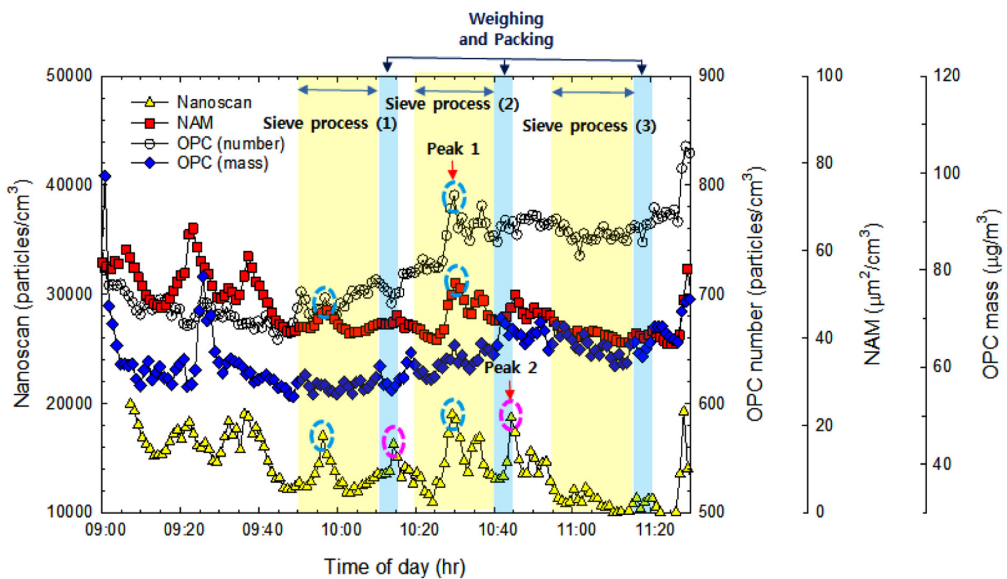


Figure 4. Variations of particle concentrations during the sieve process in the workplace

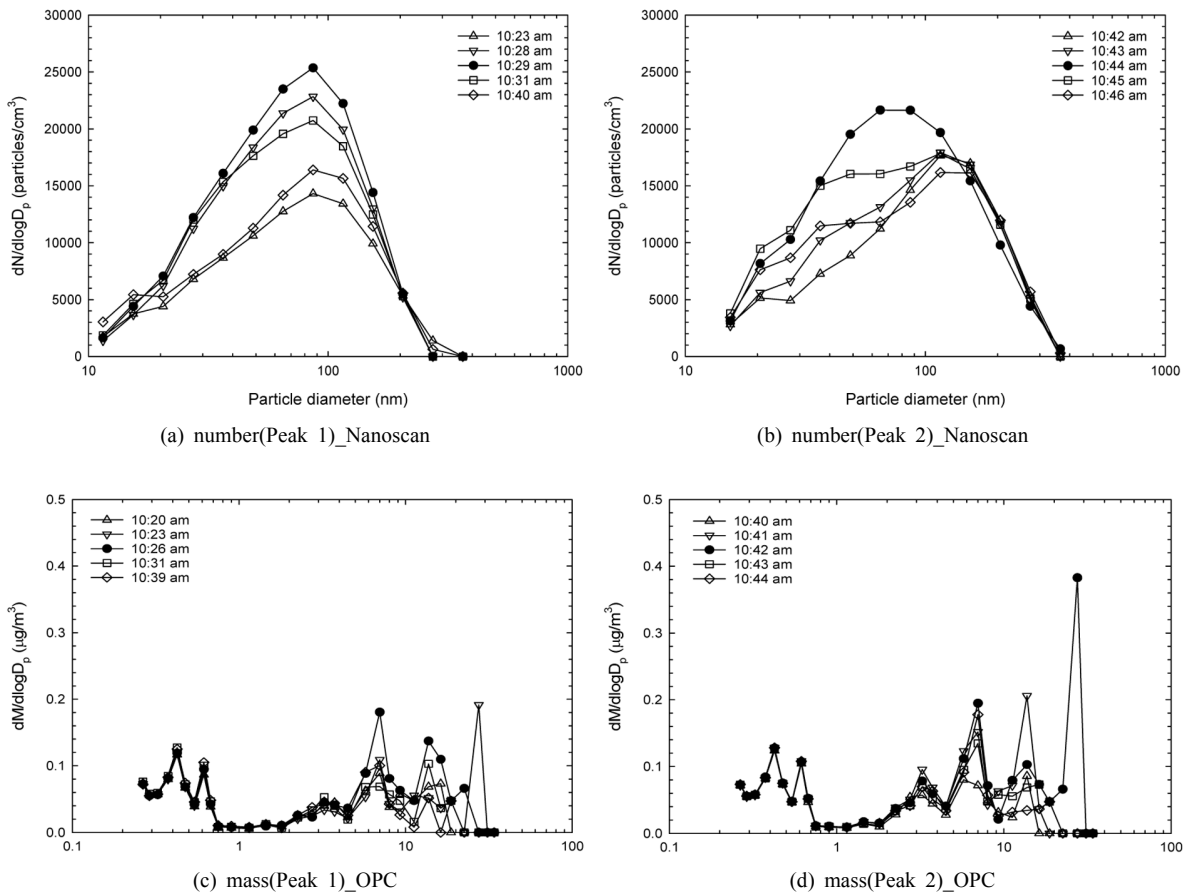


Figure 5. Change in particle size distribution during the after-treatment process of Ni powder

량 및 포장과정에서 1차 때와 유사한 입자노출이 나타났다. 하지만 3차 교반의 경우 1, 2차 교반과는 다르게 입자농도가 변하지 않았다.

포집형 캐노피 후드 안에서 이루어진 교반공정과 밀폐형 후드 안에서 진행된 칭량 및 포장과정 중 1차와 2차 공정에서 입자노출이 관측되었다. 이 중 농도 변화가 큰 2차 공정에서 입자의 발생특성을 파악하기 위해 입경분포의 변화를 검토하였다. Figure 5의 (a)는 교반공정 시 배출된 나노입자의 시간에 따른 변화를 나타낸 것이고, (b)는 칭량 및 포장 시 나노입자의 노출 특성을 나타낸 것이다. 교반공정에서는 노출 전 나노입자의 최대농도가 90~100 nm 범위에서 관찰된 것에 반해, 노출이 시작되자 최대농도가 60~100 nm로 약간 이동하였고, 노출된 이후 수분 이내에 다시 원래 입경분포와 유사하게 변하였다. 칭량 및 포장과정에서

는 노출 전 100~200 nm 범위에 대부분의 입자가 분포되어 있다가 입자노출이 발생하자 교반공정과 마찬가지로 60~100 nm 범위에서 최대농도가 나타났다. 이것은 교반과정에서 분산된 입자들이 대부분 60~100 nm 범위이고, 교반과정, 칭량 및 포장과정에서 배출된 입자의 분포가 이러한 영향을 반영한 것으로 추정된다. Figure 5의 (c)와 (d)는 OPC를 이용해 교반, 칭량 및 포장과정에서 노출된 입자의 입경분포를 나타낸 것인데, 개수농도를 기준으로 나타낸 nanoscan과 달리 OPC는 중량농도로 나타났다. 나노입자의 경우 개수가 많아 다양한 크기분포를 나타내지만, 마이크로 입자는 개수가 적어 입경분포의 차이가 뚜렷하지 않으므로, 마이크로 입자의 입경분포를 무게농도로 환산하여 검토하였다. 입자의 노출 전과 후의 입경분포에서 5 µm 이하의 입경분포는 유사한 패턴을 나

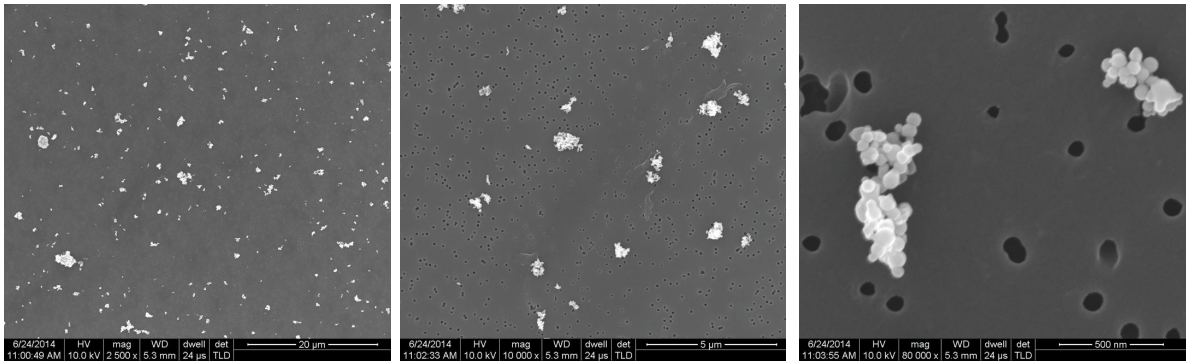
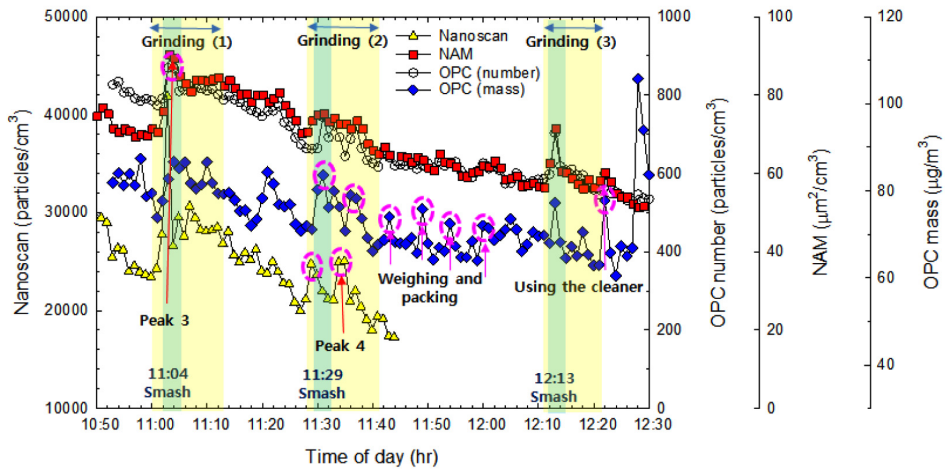
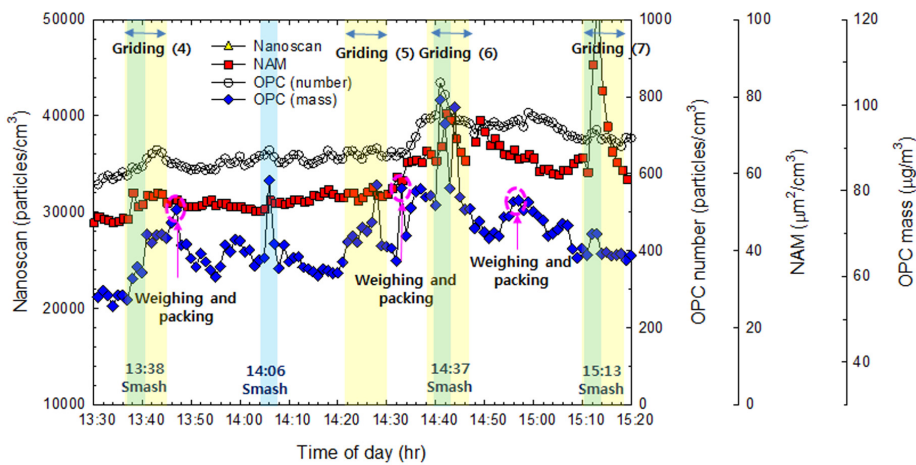


Figure 6. SEM images of Ni powders collected during the after-treatment processes



(a) 1st Al₂O₃ fiber after-treatment process



(b) 2nd Al₂O₃ fiber after-treatment process

Figure 7. Variations of particle concentrations during the grinding process in the workplace

타냈다. 하지만 교반, 칭량 및 포장공정에서 입자의 노출이 발생하자 5~30 μm 입자의 무게농도가 증가하였다. 체에서 걸러진 니켈분말이 정제된 후 60~100 nm에서 피크를 나타내는 입경분포이였으며, 체에 걸러진 불순물은 대략 5~30 μm 의 입경분포를 나타내는 것으로 추정된다. Figure 6은 공정기간 중 측정된 입자의 SEM 이미지이다. 개별입자의 경우 60~100 nm 크기이며, 이러한 개별입자들은 대기 중으로 확산되면서 다발 형태로 뭉쳐져 마이크론 크기의 초대입자로 커지는 것으로 여겨진다.

2. 산화알루미늄 섬유 정제공정에서 입자노출 특성

앞선 공정이 차폐된 후드 안에서 교반, 칭량 및 포장 이루어진 반면, 본 공정은 외부에서 연마공정

(grinding)과 물리적인 파쇄가 이루어졌으며, 측정기간 동안에도 가시적으로 입자날림이 있었다. Figure 7은 20일 오전과 오후에 수행된 공정에서 입자의 노출패턴을 나타낸 것이다. 측정기간 동안 총 7번의 연마공정과 물리적 파쇄가 이루어졌으며, 6번의 칭량 및 포장과정이 진행되었다. 그 중 연마와 물리적 파쇄공정에서 많은 입자가 누출되었으며, 이것은 7번의 모든 공정에서 관측되었다. 하지만 연마공정과 물리적 파쇄공정에서 나노입자의 배출패턴은 각 공정마다 상이하게 나타났다. 이것은 공정이 표준화되어 있지 않아 근로자의 개인적인 활동 특성에 따른 차이에 기인된 것으로 생각되었고, 연마공정에서 배출된 입자를 제어하기 위해 설치된 측방형 후드의 경우도 근로자의 활동에 따라 위치 및 가동주기도 불

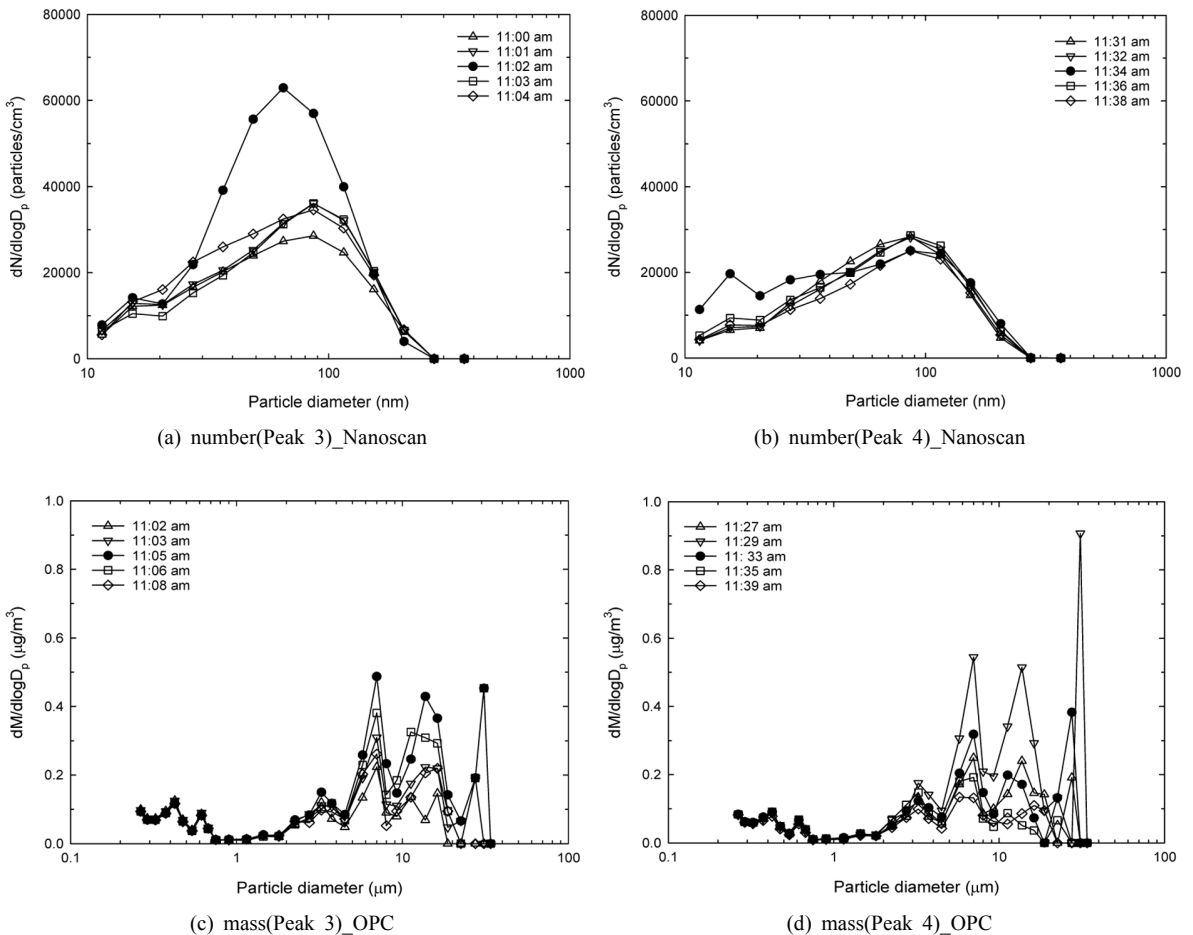


Figure 8. Change in particle size distribution during the after-treatment process of Al₂O₃ fiber

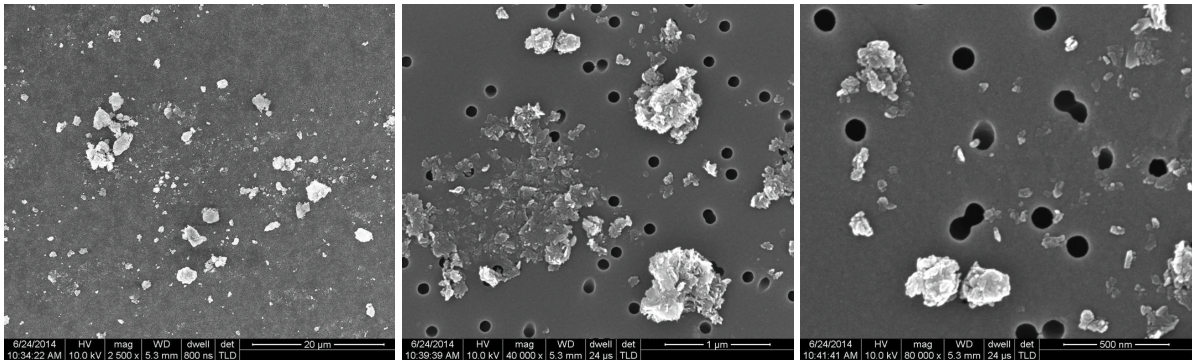


Figure 9. SEM images of Al_2O_3 particles during the after-treatment processes

구직하였다. 연마공정과 물리적 파쇄공정이 수행되지 않는 시간대에서도 일부 농도 변화가 있었다. 이것은 앞선 공정에서 배출된 입자들이 주변에 부유하면서 근로자의 활동에 따라 주위로 확산되어 생긴 것으로 추정된다. 나노입자를 측정할 수 있는 nanoscan과 NAM의 변동 폭에 비해 큰 입자를 측정할 수 있는 OPC의 변동 폭이 더 컸으며, 특히 개수 농도보다 중량농도의 변화 폭이 뚜렷하게 보이는 것으로 미루어 주로 배출되는 입자는 수~수십 마이크론 입자일 것으로 추정된다.

Figure 8은 산화알루미늄 함유 제조공정에서 누출된 입자의 크기를 파악하기 위해 공정 시 입자 노출 전후의 농도 변화를 나타낸 것이다. 연마공정, 물리적 파쇄공정, 칭량 및 포장 공정에서 다양하게 입자가 배출되었다. 나노입자의 크기분포를 나타내는 nanoscan의 데이터가 11시 45분 이후로 손실되어 이후의 입경분포를 알 수가 없었다. 이에 단편적이거나 입경분포 특성을 검토하기 위해 11시 4분경 물리적 파쇄에 의한 입자노출(peak 3)과 11시 29분부터 40분까지 진행된 연마공정 시 입자노출(peak 4)을 분석하였다. OPC 데이터는 니켈분말 공정과 마찬가지로 무계농도를 기준으로 나타냈다.

기본적으로 덩어리상태의 분말을 연마공정이나 물리적 파쇄를 통해 분리하는 공정이기 때문에 나노입자가 대량으로 발생하기 어렵다. 하지만 peak 3의 경우 나노입자를 측정하는 nanoscan과 NAM의 농도가 다른 구역에 비해 급격히 증가하였고, Figure 8의 (a)에서도 30~100 nm 범위의 입자가 크게 증가하였다. 이것은 분쇄장비에 블록분말을 넣기 위해 물리적인

로 파쇄하는 과정에서 주변으로 비산된 나노입자의 영향인 것으로 추정된다. 실제로 11시경, 12시 10분경, 14시 40분경, 15시 10분 등 물리적 파쇄공정에서 NAM의 농도 변화가 급격히 발생하였다. 연마공정에서는 물리적 파쇄공정에 비해 급격한 농도 변화가 없었고, Figure 8의 (b)에서 보듯이 나노입자의 입경분포 변화는 미미하였다. 하지만 마이크론 입자에서는 입경분포가 급격하게 변화하였다. 본 공정 자체가 5~15 cm 정도의 덩어리분말을 1차적으로 물리적 분쇄를 통해 정제하는 공정으로 나노입자보다는 조대입자가 발생할 가능성이 컸다. Figure 9는 산화알루미늄 함유의 후처리 공정 가동 시 채취한 입자의 SEM 이미지이다. 대부분의 입자가 파쇄공정에서 흔히 볼 수 있는 거친 단면을 띄고 있었으며, 공정 시 채취된 샘플에서도 5~10 μm 크기의 조대입자가 발견되었다.

3. 후처리 공정에 따른 작업장 입자상 물질의 농도 수준

Table 3은 작업장에서 노출평가기간 동안의 농도 변화를 공정별로 구분하여 정리한 것이다. 작업장의 노출평가 시 노출량 산정과 공정에 대한 영향을 평가하기 위해서는 배경농도를 아는 것이 중요하다. 기본적으로 작업장 배경농도는 외부의 영향을 받지 않는 상태에서 작업이 이루어지지 않는 시간대를 대상으로 산정하고 있다. 본 연구에서도 작업이 이루어지는 않은 5월 20일 23시부터 출근 시 자동차 배기가스의 영향을 받기 전인 5월 21일 4시까지 농도를 작업장 1차 기본 배경농도로 간주하였고, 공정 중에서

Table 3. Summary of exposure assessment for after-treatment processes at the workplace

	SMPS (particles/cm ³)		NAM ($\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$)		OPC				
	Mean±S.D	Max	Mean±S.D	Max	PM ₁₀ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		Number (particles/cm ³)		
					Mean±S.D	Max	Mean±S.D	Max	
Background 1(Dawn)*	-‡	-	46.1±3.5	53.9	46.2±2.0	51.4	563±33	612	
Background 2(Lunch)†	-	-	46.7±3.0	52.1	142.7±97.6	457.1	506±43	583	
Ni powder	Sieve process(1)	13,198±1,294	17,034	43.0±1.5	46.3	82.9±11.3	114.0	695±11	713
	Sieve process(2)	14,545±2,263	19,035	45.2±4.1	52.7	90.9±8.3	106.3	751±21	791
	Sieve process(3)	10,960±715	12,291	40.8±1.2	43.7	96.3±11.8	122.7	755±7	769
Average	12,901±1,424	16,120	43.0±2.3		90.1±10.5		734±13		
Al ₂ O ₃ fiber	Grinding(1)	29,864±4,368	41,881	83.9±4.1	90.4	175.4±28.7	218.6	824±24	869
	Grinding(2)	22,265±2,025	25,027	72.9±1.4	75.5	151.6±32.4	235.3	684±34	744
	Grinding(3)	-	-	59.6±4.4	71.4	153.6±25.9	197.9	601±40	703
	Grinding(4)	-	-	53.0±2.2	55.1	129.4±29.9	195.6	633±17	662
	Grinding(5)	-	-	54.4±0.9	56.4	163.7±95.6	456.4	651±10	665
	Grinding(6)	-	-	68.6±4.2	75.5	170.7±56.1	280.7	747±36	836
	Grinding(7)	-	-	76.7±27.2	154.0	134.2±17.6	168.4	699±23	756
Average			67.0±6.3		154.1±40.9		691±26		

* Background 1(23:00 pm, 20 May ~ 04:00 am, 21 May)

† Background 2(12:30 pm ~ 13:30 pm, 21 May)

‡ No data

는 공정이 일시 정지되는 점심시간대(12시30분~13시 30분)를 2차 작업시간대 배경농도로 간주하였다. 2차 배경농도의 경우 오전 공정에서 발생된 입자상 물질과 외부 영향으로 인해 다소 높게 평가될 수 있으나, 본 공정 외에 다른 공정의 영향을 검토할 수 있다는 이점이 있기 때문에 추가적으로 구분하여 산정하였다. 니켈분말 공정은 제조된 금속분말을 포집해 각각 캐노피 후드와 밀폐형 후드 내부에서 작업이 이루어지기 때문에 노출되지 않거나 미미할 것으로 처음에 추정하였다. 나노입자의 농도 변화를 측정할 수 있는 nanoscan과 NAM에서 공정기간에도 거의 유사한 농도를 나타냈고, 초대입자를 측정할 수 있는 OPC에서도 개수농도로는 농도 변화가 거의 없었다. 하지만 중량농도로 환산 시 5~30 μm 의 초대입자에서 노출이 일어나는 것을 알 수 있었으나 배경농도 대비 평균적으로 약 27% 증가하여 노출량이 많지 않았다.

반면 산화알루미늄 섬유공정의 경우 개방된 공간에서 덩어리분말을 물리적 파쇄공정을 통해 정제하는 과정으로 다량의 입자상 물질이 발생될 것으로 예상되었다. 배경농도 대비 공정과정에서 입자농도

가 평균적으로 NAM이 1.56배, OPC에서 환산된 PM₁₀이 3.34배 증가하였다. 특히 10 μm 이상의 초대입자가 지배적으로 배출되고 있었다. 연마공정 시 외부로 배출되는 입자상 물질을 제어하기 위해 측방형 후드 시스템이 작동하고 있었으나, 파쇄가 진행되는 공간이 개방되어 있는 구조이어서 외부로 유출된 입자들의 토출속도를 후드가 제어하지 못하여 작업장 내 대기 중으로 입자가 확산된 것으로 추정되며, 이것은 담당 근로자에게도 직접적인 노출이 생길 수 있다는 것을 의미한다.

IV. 결 론

최근 나노물질의 안전성에 대한 관심의 증가에 따라 작업장 노출기준 산정, 공정밀폐, 개인보호구 착용 등 여러 방면에서 다양한 관리방안이 제시되고 있다. 하지만 아직까지 대규모 양산공정이 아닌 소규모 공정이 다수 이루어지고 있고, 특히 주요 공정이 아닌 2차 후처리 공정이나 칭량 및 포장과정에서 노출에 대한 인식은 미미한 실정이다. 이에 본 연구에

서는 금속분말을 제조하는 양산공정과 산화알루미늄 섬유유의 시제품 공정을 대상으로 후처리 공정에서 입자상 물질의 노출특성을 검토하였다. 니켈분말 후처리 공정의 경우 모든 처리가 차폐된 후드시스템 안에서 이루어지고 있음에도 불구하고 입자상 물질의 노출이 감지되었다. 하지만 나노크기의 입자 누출은 거의 없었고 마이크론 크기의 입자만 미미하게 누출되었다. 시제품 공정인 산화알루미늄 섬유 후처리 공정에서는 입자상 물질의 노출이 빈번하게 관측되었으며, 작업공정 동안 배경농도 대비 1.56~3.34배의 높은 농도를 나타내었다. 양산공정의 경우 환경개선에 의한 공학적 대책이 마련된 공간에서 작업이 이루어진 반면, 시제품 공정은 아직 환경안전설비가 잘 갖춰지지 못한 상태에서 공정이 수행된 것과 밀접한 관련이 있는 것으로 판단된다. 이렇게 대기 중으로 배출된 입자상 물질은 보건학적인 관점에서 근로자에게 나쁜 영향을 미칠 수 있기 때문에 적절한 관리가 필요하다. 나노물질에 대한 독성학적 인체 영향에 대한 정보가 부족한 현 시점에서 근로자의 건강을 보호하기 위해 나노물질의 제조공정에 대한 적절한 진단과 안전관리 대책이 수립되어야 할 것이다.

감사의 글

이 연구는 산업자원부 산업융합기술산업원천기술개발사업 <나노제품의 노출평가를 통한 리스크 관리 기술개발>과 미래창조과학부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구(2016년도, 특화전문대학원 연계 학연협력지원사업)입니다. 이에 감사드립니다.

References

- Han BS, Cho WS, Lee BJ, Nam SY, Ahn BW. Nanotechnology and safety of nanomaterials. *J Biomed Research* 2005;6(1):13-19
- Kim SN, Kang MS, Han YA, Kim JW, Roh J et al. Toxicity analysis of carbon nanotubes based on their physicochemical properties. *Clean Technol* 2011; 17(3):273-279
- Korea Institute of Science and Technology Information (KISTI). Korea Nanotechnology Annual 2012
- Lee JH, Lee JY, Yu IJ. Developing Korean standard for nanomaterial exposure assessment. *Toxicol Res* 2011;27(2):53-60
- Lee JH, Kwon MR, Ji JH, Kang CS, Ahn KH et al. Exposure assessment of workplaces manufacturing nanosized TiO₂ and silver. *Inhal Toxicol* 2011;23(4):226-236
- Liao CM, Chiang YH, Chio CP. Assessing the airborne titanium dioxide nanoparticle-related exposure hazard at workplace. *Journal of Hazardous Materials* 2009; 162:57-65
- Mohlmann C, Welter J, Klenke M, Sander J. Workplace exposure at nanomaterial production processes. *Nanosafe 2008: International Conference on Safe Production and Use of Nanomaterials* 2008;10.1088/1742-6596/170/1/012004
- OECD. sponsorship programme for the testing of manufactured nanomaterials. 2013; Available from: URL:<http://www.oecd.org/chemicalsafety/nanosafety/testing-programme-manufactured-nanomaterials.htm>
- Park SH, Jung JH, Lee SB, Bae GN, Ji HS et al. Characteristics of background nanoparticle concentration in a TiO₂ manufacturing laboratory. *Par Aerosol Res* 2011;7(4): 113-121
- Ramachandran G, Ostraat M, Evans DE, Methner MM, O'Shaughnessy P et al. A strategy for assessing workplace exposures to nanomaterials. *J Occup Environ Hyg* 2012;8:673-685
- Reijnders L. The release of TiO₂ and SiO₂ nanoparticles from nanocomposites. *Polym Degrad Stabil* 2009; 94:873-876
- Tsai CJ, Huang CY, Chen SC, Ho CE, Huang CH et al. Exposure assessment of nano-sized and respirable particles at different workplaces. *J Naopart Res* 2011;13:4161-4172
- Wiesner MR, Lowry GV, Alvarez P, Dionysiou D, Biswas P. Assessing the risks of manufactured nanomaterials. *Environ Sci Technol* 2006;40:4337-4345
- Yang Y, Mao P, Xu C, Chen SW, Zhang JH et al. Distribution characteristics of nano-TiO₂ aerosol in the workplace. *Aerosol Air Qual Res* 2011;11:466-472