

볼텍스셰이커를 이용한 11개 나노물질의 분진날림 비교

이나루* · 박진우

산업안전보건공단

Comparison of Dustiness of Eleven Nanomaterials using Voltex Shaker Method

Naroo Lee* · Jinwoo Park

Korea Occupational Safety and Health Agency

ABSTRACT

Objectives: Dustiness of nanomaterials is considered as exposure index of essential material. Research on dustiness of nanomaterial is needed to control exposure in workplaces.

Method: Dustiness measurement using vortex shaker were installed in the laboratory. Nanomaterials, 1 g, was put in the glass test tube and shaken using vortex shaker. Aerosol dispersed was measured using scanning mobility particle sizer(SMPS) and optical particle counter(OPC). Mass concentration using PVC filter and cassette was measured and TEM grid sampling was conducted. Total particle concentration and size distribution were calculated. Image and chemical composition of particles in the air were observed using transmission electron microscopy and energy dispersive X-ray spectrometer. Eleven different test nanomaterials were used in the study.

Results: Rank of mass concentration and particle number concentration were coincided in most cases. Rank of nanomaterials with low concentration were not coincided. Two types of fumed silica had the highest mass concentration and particle number concentration. Indium tin oxide, a mixture of indium oxide and tin oxide, had high mass concentration and particle number concentration. Indium oxide had very low mass concentration and particle number concentration. Agglomeration of nanoparticles in the air were observed in TEM analysis and size distribution. In this study, mass concentration and particle number concentration were coincided and two index can be used together. The range of dustiness in particle number concentration were too wide to measure in one method.

Conclusion: Particle number concentration ranged from low concentration to high concentration depend on type of nanomaterial, and varied by preparation and amount of nanomaterial used. Further study is needed to measure dustiness of all nanomaterial as one reference method.

Key words: agglomeration, dustiness, nanomaterial, vortex shaker

I. 서 론

제조나노물질에 대한 인체 노출 경로는 흡입, 경구, 피부 흡수가 있지만, 작업장에서 나노입자에 대한 중요한 노출 경로는 공기를 통한 흡입이다. 제조나노물질을 제조하거나 취급하는 동안 작업장의 근로자의 건강장해를 보호하기 위해 공기 중 나노물질 농도를 관리해야 한다. 공기 중 나노물질 농도는 물질의 특

성, 환경요인 및 작업방법에 따라 달라진다.

화학물질의 유해성과 노출 매트릭스로 구성된 컨트롤밴딩(Control banding) 기법에서 노출을 추정하기 위해 사용하는 변수 중에 분진날림(Dustness)이 있다. 분진날림은 규정된 기계적 자극에 의해 파우더가 공기 중으로 비산되는 특성을 말하는데 파우더마다 다른 분진날림 특성을 갖는다. 분진날림은 입자 사이의 결합력에 영향을 미치는 요인들에 따라 달라지는데 파우더

*Corresponding author: Naroo Lee, Tel:042-869-0321, E mail: naroollee@kosha.or.kr

Occupational Safety and Health Research Institute, Korea Occupational Safety and Health Agency. #339-30 Exporo Yuseong-Gu, Daejeon, 34122, Republic of Korea

Received: September 3, 2018, Revised: September 17, 2018, Accepted: September 20, 2018

 Naroo Lee <https://orcid.org/>

 Jinwoo Park <https://orcid.org/>

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.

입자의 크기와 모양, 파우더 수분 함량, 파우더 표면 화학 등이 관련이 있다(Boundy et al., 2008). 입자 사이의 결합력에 영향을 주는 요인은 복잡해서 이론에 근거하여 분진나립을 예측할 수 없고, 측정을 해야 알 수 있다. 작업장에서 분진나립은 실제 분진의 노출 노출과 관련이 있다는 사실을 증명하기도 하였다(Brouwer et al., 2006). 제약회사에서 작업자의 건강을 보호하고자 분진나립 지표를 사용해 왔다. 신약 개발 과정에서 작업자들이 신약 파우더에 노출될 가능성이 있지만, 신약들에 대해서는 노출기준이 없는 경우가 많다. 신약을 혼합하거나 분쇄할 때 분진이 발생하므로 신약의 분진나립 특성을 연구하여 신약의 분진나립을 감소시켜 작업자의 건강을 보호하고자 하였다.

나노물질의 분진나립을 측정하기 위해 여러 연구들이 있었다. Evans et al.(2013)은 Venturi 방식을 사용하여 분진나립을 측정하였고, Schneider & Jensen(2008)은 기존의 유럽연합의 분진나립 표준 측정 방법 중 드럼을 작게 만들고 단일낙하와 드럼을 회전시키는 방식을 같이 응용하여 분진나립을 측정하였다. Tsai et al.(2012)은 회전드럼 방식과, 볼텍스 셰이커 및 작은 드럼 방식 3개를 이용하여 나노물질의 분진나립을 비교하는 연구를 하였다. 파우더를 공기 중에 비산시키는 일은 독성 실험에도 이용된다. 흡입독성 시험을 위해 Shaker 방식을 이용해서 카본나노튜브를 공기 중에 분산시키기도 하였다(Fujitani et al., 2009).

나노물질의 분진나립을 측정하기 위한 표준방법이 현재까지 없고, 나노물질의 분진나립은 나노물질의 크

기, 즉 비표면적과 상관없는 것으로 알려져 있다. 국내에는 나노물질의 분진나립 연구가 없어 나노물질의 분진나립에 대해서도 전혀 알려지지 않았다. 본 연구에서는 여러 종류의 나노물질을 대상으로 분진나립 정도를 비교하여 각 나노물질이 공기 중에서 비산되는 정도를 비교하였다.

II. 대상 및 방법

1. 연구 대상

실험에 사용한 나노물질은 총 11종으로, 알루미늄 산화물 3종, 이산화티타늄 3종, 흙드 실리카 2종, 인듐산화물 1종, 란탄산화물 1종, 인듐주석산화물 1종이다. 인듐산화물, 란탄산화물, 인듐주석산화물은 시약 등급으로 시약회사에서 구매한 것이며, 다른 물질들은 공업용으로 생산된 것이다. 실험 물질 대부분의 기본입자는 100 nm 이하이나, 알루미늄 1종과 이산화티타늄 1종의 입자 크기는 150 ~ 210 nm이다. Table 1에 연구 대상의 특성이 나타나 있다. 밀도는 제품 병이나 제품 설명서에서 확인하였으며, 비표면적도 제품 설명서에서 확인하였다. 겉보기 밀도(bulk density)는 실험실에서 측정한 값이다. 순도는 제품 병이나 제품 설명서에서 확인한 값으로 모든 제품의 순도가 매우 높다.

2. 연구 방법

나노물질의 분진나립을 측정하기 위해 볼텍스 셰이

Table 1. Specifications of the test materials

Nano material	Primary particle size(nm)	Density(g/ml)	Bulk density(g/cm ³)		Specific surface area(m ² /g)	Purity(%)
			A	B		
Indium oxide	< 100	7.18	1.23	-	NA	99.9
Lanthanum oxide	< 100	6.51	0.24	0.21	NA	99
Indium tin oxide	< 50	1.2	0.32	0.32	NA	-
Aluminum oxide ①	10 ~ 20	NA	1.00	0.91	150 ~ 220	99.99
Aluminum oxide ②	30 ~ 60	NA	0.56	0.59	10 ~ 30	99.99
Aluminum oxide ③	150 ~ 200	NA	0.31	0.35	6 ~ 20	99.99
Titanium dioxide ①	10 ~ 20	NA	0.50	0.51	60 ~ 80	99.8
Titanium dioxide ②	50 ~ 80	NA	0.50	0.56	20 ~ 40	99.8
Titanium dioxide ③	190 ~ 210	NA	0.83	0.95	4 ~ 10	99
Fumed silica ①	NA	1.8	0.06	0.05	100	>99
Fumed silica ②	NA	1.8	0.05	0.05	120	>99

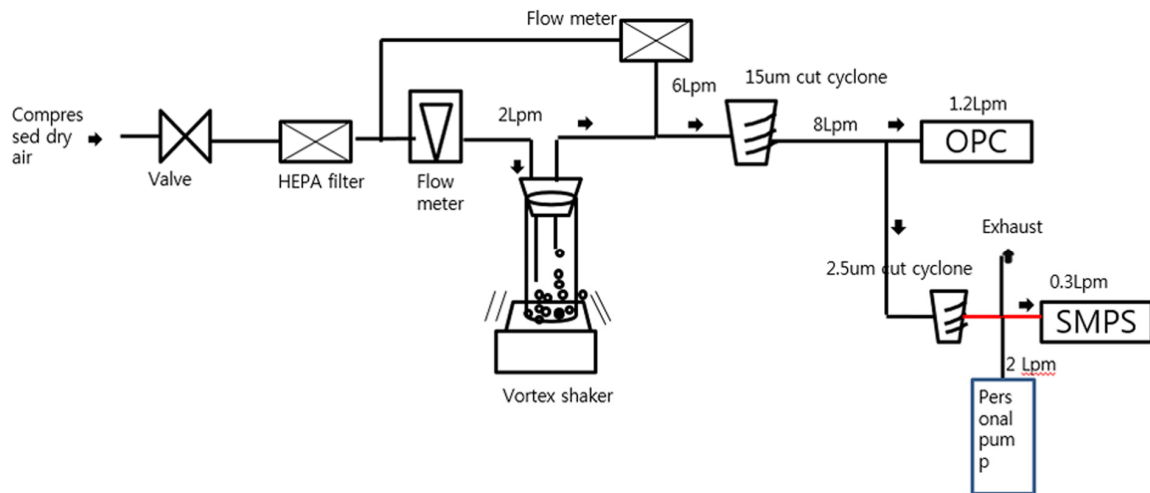


Figure 1. Experiment apparatus on dustiness of nano material using vortex shaker

키(vortex shaker) 분산 장치를 이용하였다. 유리재질의 실험 튜브(지름 25 mm, 길이 200 mm)에 나노물질 약 1 g을 넣고, 실험실 볼텍스 셰이커로 나노물질을 분산시켰다. 고효율여과지를 통과 한 건조된 압축 공기가 유리 튜브로 이동하여 나노물질을 분산시켰다. 분산된 나노 입자는 15 μm 이상의 입자를 걸러 주는 싸이클론(URG-200-30ENB @ 8 liter/ minutes)를 통과한 후 광학입자계수기 (Optical Particle Counter, Grimm 1.108, Germany)로 0.3 ~ 15 μm 입자 수와 크기 분포를 측정하였다.

싸이클론(URG-200-30ENB @ 8 liter/minutes)을 통과한 입자는 두 번째 싸이클론(DEED-500 @ 6.8 liter/minutes)을 통과하면서 2.5 μm 이상인 입자는 걸러지고, 10 ~ 350 nm 입자 수와 크기 분포가 주사이동입자측정기(Scanning Mobility Particle Sizer, Grimm, Germany)로 측정되었다. 두 번째 싸이클론을 통과한 입자들을 PVC 여과지를 연결한 개인시료펌프(SK, USA)를 이용해 중량 농도를 측정하였다. 공기 중 나노입자 모양과 크기를 투과전자현미경으로 확인하기 위해 미니 입자 샘플러(Mini Particle Sampler; MPS, INERIS, France)를 사용하였다. MPS에 투과전자현미경용 그리드(Lacey carbon film coated 400 mesh Ni grid, Electron Microscopy Sciences, USA)를 부착하여 개인시료채취 펌프(유량 2 Lpm)에 연결하였다. 10여분의 시료채취 후 실험실에서 그리드를 투과전자현미경으로 분석하였다. 공기 중 방출량이 많은 경우 시료채취 시간을 5 분으로 하였다. 실험 장치는 Figure 1과 같다.

투과전자현미경(Transmission Electron Microscope, H-7100FA, Hitachi Instruments, Japan)을 이용하여 입자 형태를 관찰하였으며 원소분석은 에너지 분광 엑스레이 스펙트로스코피(Energy Dispersive X-ray spectroscopy; EDS, EX-200, Horiba, Japan)를 이용하였다. 투과전자현미경을 100 kV 가속전압과 25 μA 빔 전류에서 운영하였다. 투과전자현미경 이미지 분석을 위해 디지털 마이크로그래프 소프트웨어(Digital Micrograph, Gatan Inc., USA)를 사용하였다.

실험은 대상물질 1 g을 테스트 튜브 안에 넣고 1시간 동안 이루어졌다. 실험이 끝난 후 테스트 튜브 안의 남은 양을 측정하여 시간당 방출된 양을 계산하였다.

실험에 사용한 압축공기의 상대 습도는 약 34%이었고, 동일한 일자의 실내 상대습도는 60%였다. 실험을 수행한 날의 실내 상대습도를 매일 감시하였으며, 실내 상대습도는 최소 33.8%에서 최대 51.3%였다.

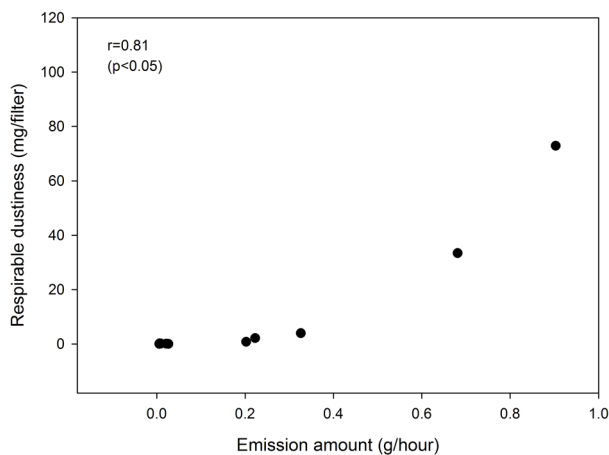
III. 연구결과

1. 호흡성 분진날림 분율

Table 2는 테스트 튜브 안의 나노물질 약 1 g 중 한 시간 동안 공기 중으로 방출된 양과 2.5 μm 이하 입자를 중량으로 포집한 결과이다. 가장 많은 양이 공기 중으로 방출된 물질은 흙드 실리카 2종이며, 50 ~ 90%가 공기 중으로 방출되었다. 테스트 튜브 안의 나노물질 1 g 중 방출된 양이 10% 미만인 물질은 인듐 산화물, 란탄산화물, 알루미늄산화물 ①, 이산화티타

Table 2. Emission amount and respirable dustiness fraction

Nano material	Emission amount(g/hour)		Respirable dustiness fraction(mg/filter)		Rank
	Trial	Average	Trial	Average	
Indium oxide	0.0056		No data		
Lanthanum oxide	0.0007	0.006	0.28	0.18	6
	0.0120		0.08		
Indium tin oxide	0.2920	0.326	3.48	3.93	3
	0.3603		4.36		
Aluminum oxide ①	0.0072	0.009	0.12	0.15	7
	0.0110		0.16		
Aluminum oxide ②	0.2792	0.202	1.2	0.80	5
	0.1257		0.4		
Aluminum oxide ③	0.3499	0.223	3.8	2.15	4
	0.0955		0.48		
Titanium dioxide ①	0.0372	0.026	0.12	0.015	7
	0.0154		0.20		
Titanium dioxide ②	0.0159	0.024	0.12	0.075	10
	0.0322		0.04		
Titanium dioxide ③	0.0249	0.021	0.12	0.1	9
	0.0179		0.08		
Fumed silica ①	0.8661	0.681	43.6	33.4	2
	0.4957		23.2		
Fumed silica ②	0.8987	0.903	34.6	72.9	1
	0.9073		111.2		

**Figure 2.** Correlation between emission amount and respirable dustiness

늄 3종 모두이었다. 인듐주석산화물은 29 ~ 36%가 공기 중으로 방출되었다. 알루미늄산화물②와 알루미늄산화물③은 각각 13 ~ 28%와 10 ~ 35 %가 공기 중으로 방출되었다.

공기 중으로 방출된 입자 중 2.5 μm 이하 입자를 중량으로 포집한 결과, 가장 고농도로 포집된 물질은 흙드 실리카 2종이다. 란탄산화물과 이산화티타늄의 경우와 같이 공기 중으로 방출되는 파우더 양이 적은 경우는 저율에서 여과지 무게의 변화를 감지하기 어려웠다. 공기중으로 방출된 양과 호흡성 분진날림 양은 상관성이 높았다(Figure2).

2. 공기 중 총 입자 수 농도

공기 중 입자 수 농도를 2개의 장비를 이용해서 측정하였다. 첫째 0.3 ~ 15 μm 입자 수 농도를 OPC로 측정하였는데 OPC에서 가장 높은 농도를 보인 물질은 흙드 실리카이다(Table 3). 흙드 실리카 2종은 다른 나노물질들과는 달리 매우 높은 분진 날림이 나타났다. OPC로 측정한 결과가 약 10,000 particles/ cm^3 로 나타나 장비의 검출 상한선에 도달하기도 하였다. 인듐주석산화물 역시 높은 분진 날림이 나타났다. 알루미늄 산화물 ③이 다음으로 높은 분진 날림을 보였다. 인듐산화물, 란탄

Table 3. Total particles number concentration measured by OPC of dust generated by vortex shaker

Nano material	Total particles number(#/cm ³)		Mean(#/cm ³)	Rank
	Trial 1(SD)	Trial 2(SD)		
Indium oxide	2(1)	1(1)	2	10
Lanthanum oxide	45(30)	49(17)	47	7
Indium tin oxide	5975(5960)	3728(4415)	4852	3
Aluminum oxide ①	1(1)	2(1)	2	10
Aluminum oxide ②	1199(2924)	250(268)	724	5
Aluminum oxide ③	2890(2525)	377(476)	1633	4
Titanium dioxide ①	116(177)	6(2)	61	6
Titanium dioxide ②	8(3)	39(79)	23	8
Titanium dioxide ③	20(27)	15(8)	17	9
Fumed silica ①	11997(9488)	5880(6761)	8937	2
Fumed silica ②	125341(1597)	13856(14069)	13195	1

Table 4. Total particles number concentration measured by SMPS of dust generated by vortex shaker

Nano material	Total particles number(#/cm ³)			Mean(#/cm ³)	Rank
	Trial 1(SD)	Trial 2(SD)	Difference		
Indium oxide	10(35)	-		10	10
Lanthanum oxide	-	82(18)		82	9
Indium tin oxide	36654(10614)	42098(24517)	p>0.05	39376	3
Aluminum oxide ①	9(1.4)	10(1.1)	p>0.05	10	10
Aluminum oxide ②	10848(14117)	3264(3146)	p<0.05	7056	5
Aluminum oxide ③	31952(13810)	4039(4505)	p<0.05	17996	4
Titanium dioxide ①	994(909)	43(7.6)		519	6
Titanium dioxide ②	44(11)	159(309)		102	8
Titanium dioxide ③	124(127)	96(42)		110	7
Fumed silica ①	127242(146292)	53032(55011)	p<0.05	77653	2
Fumed silica ②	188663(141987)	390516(283742)	p<0.05	289590	1

산화물, 이산화티타늄 3종 및 알루미늄 산화물 ①은 총 입자수 농도가 100 particles/cm³ 이하로 나타났다.

분진날림 측정 장치에서 SMPS로 측정한 총 입자 수 농도가 Table 4에 나와 있다. 5 ~ 350 nm까지 총 입자 수 농도가 가장 높은 물질은 흙드 실리카 2종이고, 다음이 인듐주석산화물이다. 알루미늄산화물 ③, 알루미늄산화물 ①, 이산화티타늄 ①까지 OPC로 측정한 입자 수 순위와 SMPS로 측정한 입자 수 순위가 일치한다. 즉, 작은 입자가 많이 발생한 물질에서 큰 입자도 많이 발생했음을 알 수 있다.

각 물질의 반복 실험에서 평균의 차이가 있는 지 통계적으로 확인하였을 때 흙드 실리카 2종, 알루미늄산화물 ②, 알루미늄산화물 ③ 등은 유의하게 다른

것으로 나타났다. 인듐주석산화물과 알루미늄 산화물 ①의 반복 측정 값은 다르지 않았다.

겉보기 밀도와 총입자 수 농도의 관계를 살펴보면 겉보기 밀도가 작으면 총입자수 농도 변이가 크고 농도가 높은 반면, 겉보기 밀도가 크면 총입자 수 농도 변이도 작고, 농도도 낮게 나타났다(Figure 3).

3. 공기 중 입자 평균 크기 및 모양

공기 중 에어로졸의 입자 모양과 크기를 조사하였다. Table 5는 SMPS로 측정한 입자 수 농도를 이용해서 구한 기하평균직경의 평균값이다. 표준편차는 1시간 실험 시간 동안 기하평균직경의 변화를 나타낸다. 실험 물질 중 알루미늄 산화물 ③과 이산화티타늄 ③

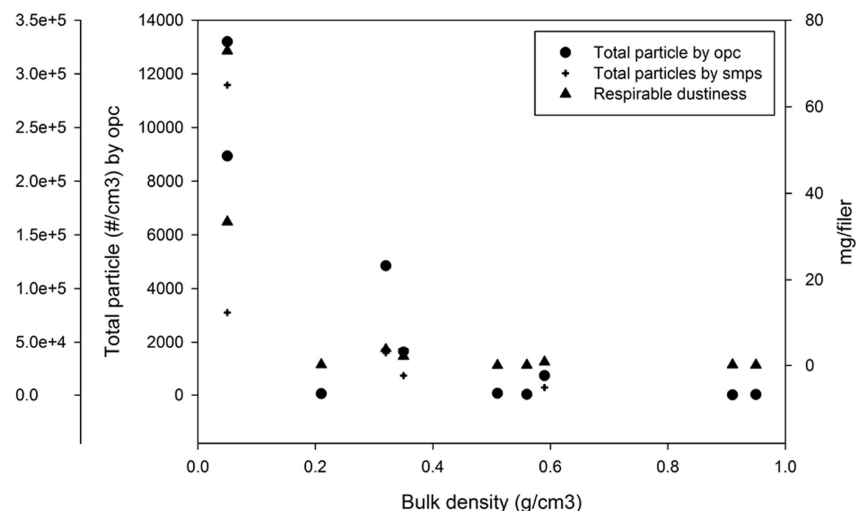


Figure 3. Relationship between total particle numbers and bulk density

Table 5. Geometric mean diameter by SMPS

Nano material	Geometric mean diameter(nm, SD)	
	Tial 1	Trial 2
Indium oxide	22(4)	-
Lanthanum oxide	-	168(31)
Indium tin oxide	146(8.5)	135(33)
Aluminum oxide ①	23(6.0)	27(6.5)
Aluminum oxide ②	139(22)	125(12)
Aluminum oxide ③	151(39)	149(48)
Titanim dioxide ①	94(39)	86(10)
Titanim dioxide ②	95(14)	124(16)
Titanim dioxide ③	135(20)	136(16)
Fumed silica ①	228(10)	219(56)
Fumed silica ②	204(34)	212(36)

을 제외한 다른 물질들은 모두 기본입자가 100 nm 이하였다. 그러나 공기 중 에어로졸의 기하평균직경의 평균값은 100 nm 이상으로 나온 경우가 대부분이었다. 이는 공기 중 에어로졸이 기본입자로 존재하기보다 서로 응집되어 존재하기 때문이다.

인듐산화물과 알루미늄산화물 ①은 공기 중 입자 크기가 약 20 nm로 매우 작았다. 이는 공기 중 입자 수 농도가 매우 낮았기 때문에 기인한 것일 수도 있다. 공기 중 입자 수 농도가 낮아 응집 현상이 덜 발생하였을 수도 있다. TEM 그리드로 공기 중 입자를 직접 포집하여 투과전자현미경으로 분석한 사진이 Figure 4에 나타나 있다. 인듐산화물의 경우 하나의

입자가 공기 중에 부유한 것도 있으나 대부분 응집되어 있다. 그러나 응집체인 경우에도 그 크기가 100 nm 이하가 많았다. 입자 수 농도로 측정된 인듐산화물의 기하평균직경은 약 20 nm였다. 란탄산화물은 기본 입자가 100 nm 이하이기는 하나, 기본 입자가 인듐산화물에 비해 큰 것으로 보인다. 따라서 란탄산화물이 많이 응집되지 않아도 응집체의 크기가 200 nm를 넘는 경우가 많이 보인다. 인듐주석산화물은 실험 대상 물질 중 투과전자현미경 사진에서 입자들의 크기가 가장 다양하게 보였다. 기본입자 2~3개가 뭉쳐져 있는 경우와 여러 기본입자가 응집된 모습 등 다양한 입자들의 형상을 보였다. 인듐주석산화물은 공기 중의 입자 수 농도가 높았음에도 불구하고 다른 물질들만큼 많이 응집되어 있지는 않았다. 알루미늄 산화물 ①도 응집체의 모양을 보였다. 알루미늄 산화물 ②는 입자들끼리 응집이 심하게 나타났다. 이산화티타늄 3종은 알루미늄산화물 3종과 유사한 모습으로 공기 중에 존재했다. 흙드 실리카 2종은 아주 작은 기본입자들이 많이 응집체 형태의 모양이 보였다. 기본입자로 존재하거나 기본입자가 몇 개만으로 응집되어 있지 않고, 많은 입자들이 응집된 덩어리가 주로 보였다.

4. 실험물질 전처리 방법 차이에 따른 중량 및 입자 수 농도 비교

알루미늄 산화물 ② 1 g을 105°C 오븐에서 2시간 동안 유지시킨 후 분진날림 실험을 하여 원래 받은 상태(As requested)로 실험을 한 결과와 비교하였다

Figure 4. TEM photograph of dust generated by vortex shaker

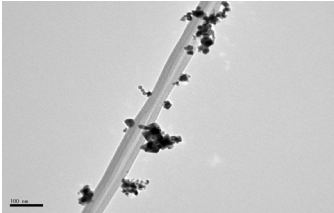
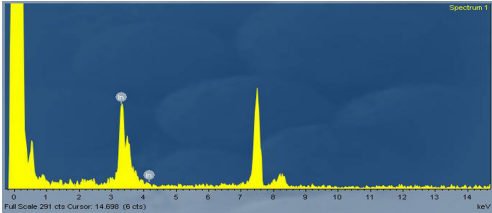
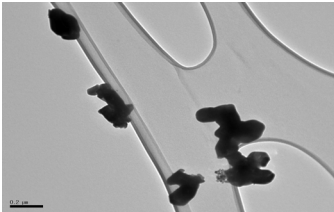
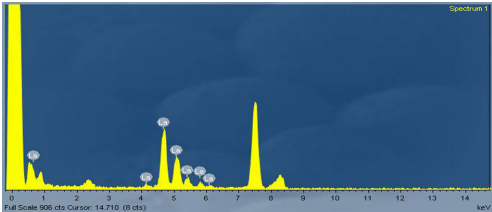
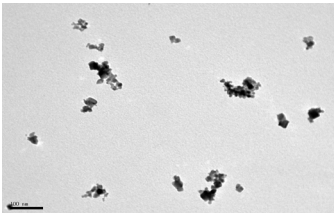
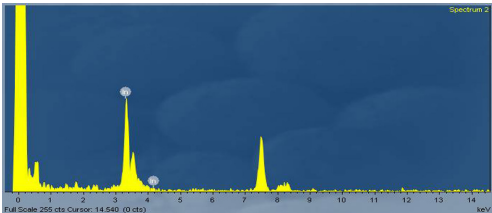
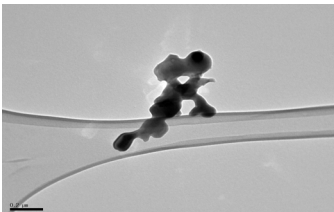
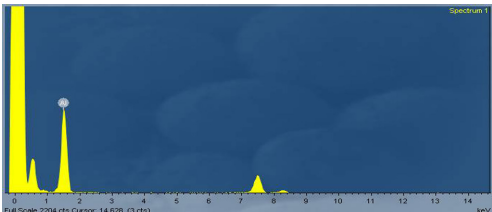
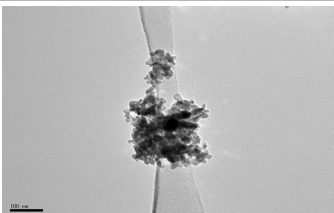
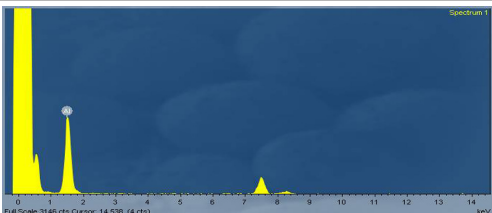
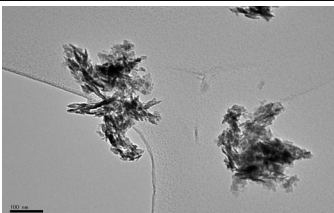
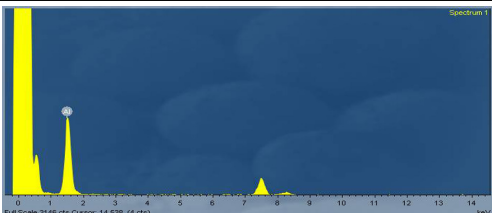
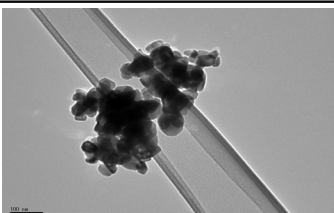
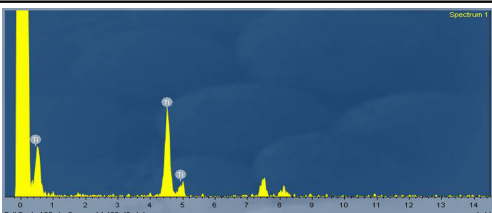
Nano material	TEM photograph	EDS
Indium oxide		
Lanthanum oxide		
Indium tin oxide		
Aluminum oxide ①		
Aluminum oxide ②		
Aluminum oxide ③		
Titanium dioxide ①		

Figure 4. TEM photograph of dust generated by vortex shaker (Continued)

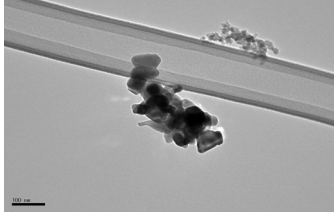
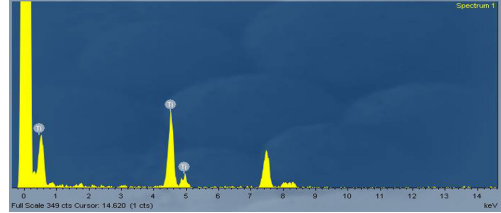
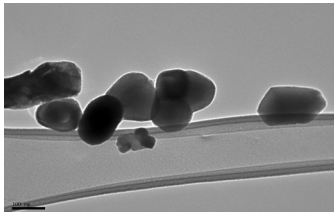
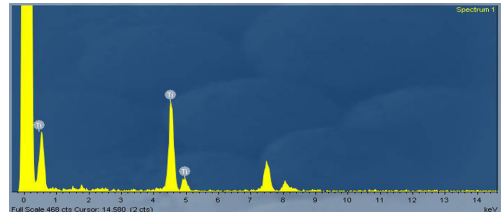
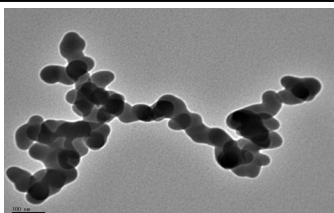
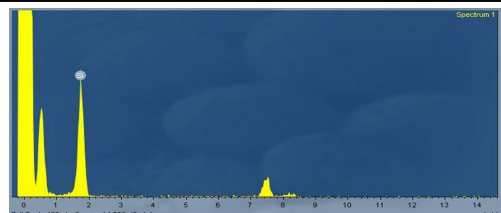
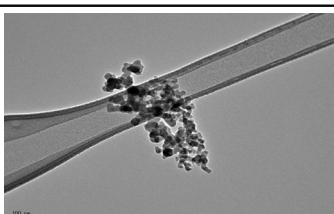
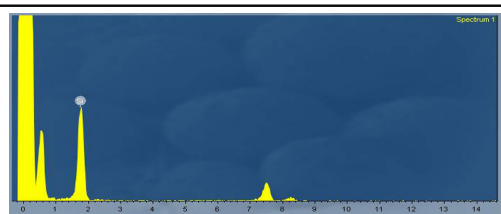
Nano material	TEM photograph	EDS
Titanium dioxide ②		
Titanium dioxide ③		
Fumed silica ①		
Fumed silica ②		

Table 6. Comparison of respirable fraction and particle number concentration by preparation difference of test materials

	Samples kept in the oven (105℃) for two hours		Samples as requested	
	Trial 1	Trial 2	Trial 1	Trial 2
Emission amount (g/hour)	0.4478	0.3848	0.2792	0.1257
Respirable dustiness fraction(mg/hour)	9.04	3.24	1.2	0.4
Total particles number by OPC(#/cm ³)(SD)	2975(2617)	1274(863)	1199(2924)	250(28)
Total particles number by SMPS(#/cm ³)(SD)	194092(85363)	59874(40270)	10848(14117)	3264(3146)
Geometric mean diameter(nm)	116	107	139	125

SD : Standard Deviation

(Table 6). 105℃ 오븐에서 2시간 동안 방치한 물질들이 전처리하지 않은 물질보다 방출량, 여과지 위에 침착된 양, 입자 수 농도 모두 높았다. 나노물질의 수분이 제거된 상태에서 훨씬 많은 양의 공기 중 입자가 생성되었다. 전처리가 된 경우 기하평균 직경은 전처리가 되지 않은 경우 보다 약간 감소하였다.

IV. 결론 및 고찰

본 연구 결과, 분진날림을 호흡성 분진 질량농도와 입자 수 농도로 평가하여 분진날림 정도에 순서를 매겼다. 호흡성 분진 질량농도와 입자 수 농도의 순서는 일치하는 결과가 나왔다. 고전적으로 분진날림의 지

표는 질량단위에 근거하였고, 나노물질 분진날림 평가지표로 입자수가 제안되기도 한다. 본 연구 결과 공기 중으로 방출된 나노입자는 기본입자가 단독으로 존재하는 경우보다 응집체로 존재하는 경우가 더 많았다. 응집체로 존재하는 경우, 여러 요인에 의해 응집이 불규칙적으로 일어나므로 입자 수 농도 측정이 재현성 있게 이루어지기 힘들다. 응집과 관련된 환경 조건들이 완전히 규명되지 않은 상황에서는 응집현상은 불규칙적으로 일어나고 매 측정마다 변이가 클 것이다. 또 작은 입자가 많아지면 1 μm 이상의 입자 수도 증가하는 경향을 보이는데 이는 입자 수가 많아지면서 입자들끼리 뭉쳐서 큰 입자가 증가하는 것으로 볼 수 있다. 응집체가 많은 경우 입자 수 농도가 환경을 대표 한다고 보기 어려울 수 있다. 본 연구 결과에서 2.5 μm 보다 작은 입자들의 공기 중 중량 농도와 총 입자 수 농도 순위가 어느 정도 일치함을 알 수 있었다. 따라서 좀 더 다양한 나노물질들을 대상으로 연구를 해 봐야겠지만, 현 연구 결과로는 두 가지 지표를 동시에 제시하는 것이 좋을 것 같다.

본 연구에서는 흙드 실리카 2종이 가장 많은 분진날림을 보여 주었다. 다른 연구 결과를 보면 흙드 실리카가 여러 실험 대상 물질 중 항상 높은 분진날림을 보여 주는 것은 아니었다. Schneider & Jensen (2008)의 연구에서는 초미세 이산화티타늄이 흙드 실리카보다 더 많은 분진날림을 보여 주었다. Evans et al.(2013) 연구에서도 이산화 티타늄과 알루미늄산화물의 분진날림이 흙드 실리카보다 더 높게 나타났다. O'Shaughnessy et al.(2012)의 새로운 장비를 이용한 분진날림 측정에서 실리카의 분진날림이 가장 컸다. 본 연구 결과에서 나타났듯이 분진날림은 화학적 성분이나 크기와 상관관계를 보기 어려우므로 동일 물질을 사용하지 않는 이상 연구 결과 간 비교는 어려울 수 있다.

인듐 산화물과 인듐주석산화물의 결과 비교는 매우 흥미롭다. 인듐산화물의 분진날림은 실험 대상 물질 중에서 가장 낮았던 반면, 대개 인듐산화물과 주석산화물이 9대 1의 비율로 혼합되는 인듐주석산화물의 분진날림은 실험 대상 물질 중에서 매우 높은 쪽에 속하였다.

본 연구에서 대부분 실험 대상 물질의 기본입자의 크기는 100 nm 이하였지만 공기 중에 분산된 입자는 100 nm 이하의 입자는 매우 적었다. 투과전자현미경 결과도

공기 중 입자들이 응집된 형태로 있음을 보여 주었다. 이는 다른 연구 결과에서도 나타난다. Schneider & Jensen(2008) 연구에서 FMPS로 측정한 기하평균직경은 흙드 실리카는 200 nm 근처였고, 초미세 이산화티타늄 역시 200 nm였다. Tsai et al.(2012)의 연구의 Vortex shaker를 이용한 방법에서 나노이산화티타늄과 나노아연산화물의 기하평균직경은 각각 360 nm와 462 nm로 나타났다.

본 연구에서 나노물질들의 분진날림의 범위가 매우 넓었다. 가장 많은 분진날림이 발생하는 흙드 실리카부터 가장 분진날림이 적게 발생하는 인듐 산화물까지 질량농도나 입자 수 농도로 평가하였을 때 매우 넓은 범위에서 나타났다. 분진날림의 정도가 넓은 범위에 걸쳐 있으면 분진날림을 측정하는 실험 조건 설정이 매우 어렵다. 흙드 실리카의 경우처럼 너무 많은 분진이 발생하는 경우 여러 면에서 실험을 어렵게 한다. 본 실험조건에서 흙드 실리카는 여과지위에 너무 많이 쌓여 정확한 무게 측정이 어려웠다. 또 입자수를 측정하는 SMPS나 OPC의 측정 범위를 넘어 가는 경우도 있었다. 가장 문제가 되는 점은 분진날림 측정장치가 여러 관으로 연결되어 있는데 분진날림이 너무 많은 경우 여러 관에 나노물질이 쌓여 실험의 진행을 어렵게 만든다.

흙드 실리카와 비교하였을 때 대부분 금속산화물의 분진날림은 낮았다. 흙드 실리카를 대상에서 제외한다면 공기 중으로 더 많은 양이 방출될 수 있도록 실험 조건을 변경시킬 수 있을 것이다. 공기 중으로 더 많은 양이 방출된다면 물질 간의 분진날림 특성이 더 명확해 질 수 있다. 흙드 실리카를 나노물질 분진날림 평가 대상에 포함 할 것인지 결정하는 것은 나노물질 분진날림 평가 실험조건을 결정하는데 매우 중요한 일이다.

본 연구에서는 SMPS에 중간 DMA를 사용하였고, 0.3 μm 이상의 입자는 OPC를 사용하여 측정하였다. SMPS로 측정한 범위에서 기하평균직경의 평균값이 100 nm보다 적은 경우는 분진날림이 가장 적은 인듐산화물과 알루미늄산화물 ①이다. 실제 SMPS로 측정된 입자 수가 워낙 작아서 기하평균직경을 신뢰하기 힘들 수 있다. 그리고 다른 물질들에서는 100 nm보다 작은 입자들도 SMPS로 측정되었지만 200 ~ 500 nm의 입자들이 더 많이 측정되었다. 이는 공기 중 입자를 포집하여 투과전자현미경으로 분석한 결과와도 일치한다. 대

부분의 나노입자들이 공기 중에서 기본입자로 존재하기보다 여러 입자들이 응집된 응집체로 존재하는 것을 투과전자현미경 사진에서 확인할 수 있었다. 따라서 나노입자 존재를 100 nm 이하에서만 확인하는 것이 아니라 응집체를 측정할 수 있도록 장비를 선정하여야 한다. 물론 0.3 μm 이상의 입자는 OPC로 측정할 수 있으나 SMPS가 1 μm 입자까지 측정할 수 있으므로 넓은 범위의 DMA를 사용하여 측정하는 것이 좋을 것이다.

분진날림은 습도 등의 환경요인에 영향을 받는다. Evans et al.(2013)은 분진날림에 대해 공기 중 습도의 영향을 보기 위해 상대습도 20, 50, 80%에서 실험을 하였는데 상대 습도에 따라 분진날림의 변이 정도가 크지 않고 습도가 상대 습도가 일관되게 분진날림에 영향을 주지 않았다. Schneider & Jensen (2008)은 상대 습도 50%에서 분진날림 실험을 수행하였다. 본 연구에서 실험 전에 나노물질을 두 시간 동안 오븐에서 건조시킨 것과 그렇지 않은 경우를 비교하였을 때 두 시간 동안 오븐에서 건조 시킨 후 실험을 하면 입자 수 농도 등이 훨씬 높게 발생하였다. 나노물질의 수분 함량은 분진날림에 영향을 주었다.

분진날림의 유럽연합 표준에서는 중량 기준의 분진날림의 지표를 정의하고 있고, Evans et al.(2013)은 연구에서는 유럽연합 표준과 같은 분진날림 지표를 사용하였다. Schneider & Jensen(2008)은 유럽연합의 분진날림 지표와 총입자 수를 지표로 사용하였다. Tsai et al.(2012)는 분진날림의 지표를 사용하지 않고, 총입자수 농도, 크기 분포 등을 이용해 결과를 제시하였다. Vortex shaker 방법에서 유럽연합의 분진날림 지표를 사용할 수 없는 것은 Vortex shaker 방법이 다른 방법과 다르게 실험에서 파우더를 분산시키기 때문이다. 회전드럼과 단일 낙하 방법에서는 일정한 양을 모두 공기 중에 분산시키는 데 반해 Vortex shaker는 일정한 양을 실험에 사용하지만 모든 양이 공기 중에 분산되지는 않는다. 각 물질마다 공기 중에 분산되는 양과 속도가 다르다.

일반적인 분진날림은 실험에 많은 양의 파우더를 사용하고, 중량 측정으로 분진날림을 측정하는 반면

나노물질 분진날림은 아주 소량의 파우더를 사용하고 입자 수 농도와 중량을 측정해야 하므로 측정에 많은 제약이 따른다. 분진날림이 가장 많은 물질이 입자 수 농도 측정에서 장비의 상한 값을 넘지 않도록 해야 하며, 분진날림이 가장 작은 물질의 경우 중량 측정과 입자 수 측정에서 농도가 검지될 조건을 찾아야 한다. 본 연구 결과를 토대로 나노물질의 분진날림에 대한 후속 연구가 필요하다.

본 연구 결과에서 나타난 바와 같이 각 나노물질은 특징적인 분진날림을 갖는다. 국내에서 사용 중인 나노물질을 더 많이 대상으로 분진날림을 측정한다면 나노물질의 분진날림 특징을 나노물질 작업장 환경관리에 이용할 수 있을 것이다.

References

- Boundy M, Leith D, Polton T. Method to evaluate the dustiness of pharmaceutical powders. *Ann Occup Hyg* 2006; 50(5):453-458
- Brouwer D, Ingrid HM Links, Sjaak AF De Vreede, Yvette Christopher. Size Selective Dustiness and Exposure; Simulated Workplace Comparisons. *Ann Occup Hyg* 2006; 50(5):443-452
- Evans DE, Turkevich LA, Roettgers CT, Deye GJ, Baron P. Dustiness of fine and nanoscale powders. *Ann Occup Hyg* 2013;57(2):261-277
- Fujitani Y, Furuyama A, Hirano S. Generation of airborne multi-walled carbon nanotubes for inhalation studies. *Aerosol Science and Technology* 2009;43:881-890
- O'Shaughnessy PT, Kang M, Ellickson D. A novel device for measuring respirable dustiness using low mass powder samples. *J Occup Environ Hyg* 2012;9(3):129-139
- Schneider T, Jensen KA. Combined sing-drop and rotating drum dustiness test of fine to nanosize powders using a small drum. *Ann Occup Hyg* 2008; 52(1):23-34
- Tsai, CJ, Lin GY, Liu CN, He CE, Chen CW. Characteristic of nanoparticles generated from different nano-powders by using different dispersion methods. *J Nanopart Res* 2012; 14:777