연구보고서

나노복합체의 가공 시 공기 중에 발생하는 입자의 특성 연구

권지운 · 장광명 · 황은송

산업재해예방
안전보건공단
산업안전보건연구원

요 약 문

연구기간 2019년 1월 ~ 2019년 11월

핵심단어 나노복합체, 산화아연, 입자, 사포질

연구과제명 나노복합체의 가공 시 공기 중에 발생하는 입자의 특성 연구

1. 연구배경

제조나노물질이란 나노물질의 독특한 특성을 이용하기 위해 인위적으로 만들어진 나노물질로, 제조나노물질은 유용한 물리적 화학적 특성을 이용하기 위해 다양한 분야의 신소재와 기구를 생산하기 위한 재료로 적용범위와 사용량이 확대되고 있다. 산화아연 제조나노물질은 항균, 자외선 차단, 휘발성 유기화합물의 분해, 높은 촉매효율, 광전도성, 발광성 등 유용한 특성을 보이므로 각종 항균 및 탈취 제품, 자외선 차단제, 화장품, 가황제, 반도체와 가스센서 등 전자소재 및 광학장치 등에 활용되며, 2014년 기준으로 국내에서 제조나노물질 중 네 번째로 많은 양이 수입·사용되었다. 나노복합체란 고분자 재료에 제조나노물질을 분산시켜 재료의 물리·화학적 특성을 강화시킨 신소재로, 나노복합체 제품 생산을 위한 사포질 등 기계가공 과정에서는 제조나노물질과 제조나노물질이 함유된 입자가 공기 중으로 방출되어 작업자가 호흡기를 통해 비산된 입자에 노출될 수 있다. 나노복합체의 기계가공 시 공기 중에 방출되는 입자의 특성에 대해 약 20편 이상의 선행 연구 결과가 현재까지 보고되었으나, 산화아연 나노입자 복합체의 기계가공에 대한 연구는 연구진의 조사에서 적은 수가 확인되었다. 본 연구는 산화아연 나노복합체

를 기계적으로 가공 시 공기 중에 방출되는 입자에서 기인되는 잠재적 위험성으로부터 작업자를 보호하기 위해, 산화아연이 함유된 나노복합체의 사포질 시 나노입자의 비산 가능성과 그 특성을 평가하였다.

2. 주요 연구내용

- 연구결과

두 가지 거칠기(P80, P180)의 사포로 폴리프로필렌 베이스 물질에 산화아연 제조나노물질이 네 가지 농도 수준(1, 3, 5, 10%)으로 함유된 복합체를 챔버 내에서 일정한 실험 조건 하에서 자동화된 밸트샌더를 이용하여 사포질하였다. 공기 중에 방출된 입자의 수 농도와 질량 농도 및 크기 분포를 직독식 장치를 이용하여 측정하고, 입자의 형태와 성분을 투과전자현미경을 이용하여 분석하였다.

거친 사포로 사포질 시 고운 사포에 비해 높은 수 농도와 낮은 호흡성 분진의 농도를 보였다. 산화아연 나노물질이 함유된 복합체는 베이스 물질에 비해 유의미하게 높은 입자의 수 농도와 호흡성분진 농도를 보였으며, 산화아연 나노물질의 함유율이 증가할수록 입자의 수 농도와 호흡성분진의 농도는 증가하는 경향을 보였다. 사포의 거칠기와 산화아연 나노물질의 함유율에 따른 수 농도와 질량 농도의 입자 크기 분포는 눈에 띄는 차이를 보이지 않았다. 수 농도의 증가는 40 nm 이하의 나노 크기 입자 피크의 증가와 관련이 있었고, 질량 농도의 증가는 1 μm 이상의 큰 입자의 증가와 관련이 있었다. 산화아연-폴리프로필렌 복합체 시료를 사포질 시 비산된 입자에서 베이스 물질에 묻혀 있지 않은 산화아연의 나노입자가 단량체부터 10 μm 이상의 집합체 까지 다양한 크기로 관찰되었다. 10% 산화아연 나노물질을 함유한 폴리프로필렌 복합체에서는 공기 중 입자 수 농도와 관련이 높은 100 nm 미만 크기의 나노입자 중 절반이 산화아연 나노입자인 것으로 나타났으며, 산화아연 나노입자가 분산되어 묻혀 있는 복합체 입자는 100 nm 이상부터 마이크로미터 크기의 큰 입자로 존재하였다.

- 시 사 점

본 연구결과는 고분자에 산화아연 나노입자를 첨가하면 소재의 특성이 변화되어 작업자가 복합체를 기계적으로 가공할 때 산화아연 나노입자 많이 첨가된 물질일수록 더 높은 농도 수준의 나노입자에 노출될 수 있으며, 공기 중에 비산된 복합체 입자와 함께 베이스 물질로부터 분리된 산화아연의 나노입자를 흡입할 가능성이 있음을 규명하였다.

3. 연구 활용방안

- 제 언

산화아연 나노복합체의 기계 가공 시에는 산화아연 나노입자와 복합체 입자가 공기 중에 비산될 수 있으므로, 제조나노물질에 대한 사전예방주의 원칙을 적용하여 작업자의 보호를 위한 작업관리 조치를 취하는 것이 바람직하다.

산화아연 나노복합체의 기계 가공 시 방출되는 입자의 흡입으로 인한 잠재적인 건강 악영향 가능성을 밝히기 위해서는 향후 실제 작업 현장에서 작업자의 노출 수준 측정 또는 현장과 유사한 실험 조건 하에서의 시뮬레이션 평가와 나노복합체에서 방출되는 입자의 독성에 대한 연구 등 입자의 유해성과 위해성에 대한 후속 연구가 필요하다.

- 활 용

본 연구 결과를 관련 학술지에 발표하고, 관련 국내외 학술대회에 구연 또는 포스터 발표

4. 연락처

- 산업안전보건연구원 직업환경연구실 권지운
- ☎ 052) 703. 0884
- E-mail jwk@kosha.or.kr

차 례

요 약 문 ····· i

Ⅰ. 서 론 ····· 1
1. 연구배경 ····· 1
2. 연구목표 ····· 3

Ⅱ. 연구 방법 ····· 5
1. 산화아연 나노복합체 ····· 5
2. 입자 발생 시뮬레이션 장치 ····· 6
3. 공기 중 입자 측정 ····· 9
4. 시료채취 프로토콜 ····· 11
5. 자료 분석 ····· 12

Ⅲ. 연구결과 ····· 14
1. 나노복합체 기계가공 시 입자발생 특성 문헌조사 결과 ····· 14
2. 직독식장치 측정 결과 ····· 20
1) 사포 거칠기의 영향 ····· 21
2) 나노입자 함유율의 영향 ····· 21
3. 전자현미경 분석 결과 ····· 28

Ⅳ. 고찰 ····· 44

Ⅴ. 결론 ····· 49

참고문헌 ····· 51

Abstract ····· 57

표 차례

<표 Ⅱ-1> 평가시료 ····· 5
<표 Ⅱ-2> 공기 중 입자상물질 측정 및 시료채취 조건 ····· 9
<표 Ⅲ-1> 관련 문헌조사 결과(사포질과 연마에 한함) ····· 19
<표 Ⅲ-2> 수 농도와 호흡성분진의 평균농도 및 표준편차 요약 ····· 20
<표 Ⅲ-3> 입자의 크기에 따른 수 농도 분포 ····· 27
<표 Ⅲ-4> 입자의 크기에 따른 질량 농도 분포 ····· 27

그림 차례

[그림 Ⅱ-1] 입자 발생 시뮬레이션 장치 구조 ····· 7
[그림 Ⅱ-2] 입자 발생 시뮬레이션 장치 내부 사진 ····· 8
[그림 Ⅱ-3] 시료채취 프로토콜 ····· 11
[그림 Ⅲ-1] 수 농도의 박스플롯 ····· 23
[그림 Ⅲ-2] 호흡성분진 질량 농도의 박스플롯 ····· 24
[그림 Ⅲ-3] 입자 크기에 따른 수 농도 분포 ····· 25
[그림 Ⅲ-4] 입자 크기에 따른 질량 농도 분포 ····· 26
[그림 Ⅲ-5] 공기 중에서 채취된 산화아연-폴리프로필렌 복합체 입자의 대표적인 투과전자현미경 이미지 ····· 30
[그림 Ⅲ-6] 공기 중에서 채취된 산화아연-폴리프로필렌 입자의 대표적인 투과전자현미경 이미지 ····· 31
[그림 Ⅲ-7] 공기 중에서 채취된 산화아연-폴리프로필렌 입자의 대표적인 투과전자현미경 및 주사투과전자현미경 이미지 ····· 32
[그림 Ⅲ-8] 공기 중에서 채취된 산화아연 입자의 대표적인 투과전자현미경 이미지 ····· 33
[그림 Ⅲ-9] 공기 중에서 채취된 산화아연 입자의 대표적인 투과전자현미경 이미지 ····· 34
[그림 Ⅲ-10] 공기 중에서 채취된 수십-수백 나노미터 크기의 산화아연 집합체 입자의 대표적인 투과전자현미경 이미지 ····· 35
[그림 Ⅲ-11] 공기 중에서 채취된 마이크로미터 크기의 산화아연 집합체 입자의 대표적인 투과전자현미경 이미지 ····· 36

[그림 Ⅲ-12] 공기 중에서 채취된 마이크로미터 크기의 산화아연 집합체 입자의 대표적인 투과전자현미경 이미지 ····· 37
[그림 Ⅲ-13] 공기 중에서 채취된 마이크로미터 크기의 산화아연 집합체와 산화아연-폴리프로필렌 복합체 입자의 대표적인 주사투과전자현미경 이미지 ····· 38
[그림 Ⅲ-14] 공기 중에서 채취된 사포질 페이퍼에서 기인한 입자의 대표적인 투과전자현미경 이미지 ····· 39
[그림 Ⅲ-15] 공기 중에서 채취된 사포질 페이퍼에서 기인한 입자의 대표적인 투과전자현미경 이미지 ····· 40
[그림 Ⅲ-16] 공기 중에서 채취된 사포질 페이퍼에서 기인한 입자의 대표적인 투과전자현미경 이미지 ····· 41
[그림 Ⅲ-17] 공기 중에서 채취된 탄소를 주성분으로 하는 나노크기 유기 입자의 대표적인 투과전자현미경 이미지 ····· 42
[그림 Ⅲ-18] 공기 중에 비산된 입자의 크기별 성분별 비율 ····· 43

Ⅰ. 서 론

1. 연구배경

국제표준화기구(International Organization for Standardization, ISO)에 따르면 나노물질(nanomaterial)이란 나노 크기(약 1-100 nm)의 외부 규격을 가지거나 내부 구조 또는 표면 구조를 가진 물질로 정의된다(ISO, 2015). 제조나노물질(engineered namomaterials, ENMs)이란 독특한 특성을 이용하기 위해 인위적으로 만들어진 나노물질을 말한다. 제조나노물질은 열 전도성, 전기 전도성, 기계적 강도, 외부 장력에 대한 저항성 등 산업적으로 유용한 물리적 화학적 특성을 보이므로 의약, 전자제품, 에너지 생산, 화장품, 포장재료, 식품생산 등 다양한 분야의 신소재와 기구를 생산하기 위한 재료로 사용된다.

우리나라에서 나노산업은 나노기술의 발전과 함께 크게 성장하여 제조나노물질과 제조나노물질 함유제품의 유통량은 큰 폭으로 증가되고 있다. 환경부 관련 자료에 따르면 우리나라 제조나노물질의 유통량은 2011년 32.2천톤에서 2015년 587.8천톤으로 약 18배 증가하였으며, 2014년도 기준으로 우리나라의 나노기술 수준은 미국 대비 81%, SCI 논문 수 4위, 미국 특허 3위인 수준이었다(환경부, 2017).

여러 가지 제조나노물질 중에서 산화아연(zinc oxide, ZnO)은 질량대비 넓은 표면적에서 기인하는 우수한 항균, 자외선 차단, 휘발성 유기화합물(VOCs)의 분해, 높은 촉매 효율, 광전도성, 발광성 등 유용한 특성을 보이므로 각종 항균 및 탈취 제품, 자외선 차단제, 화장품, 가황제, 반도체와 가스센서 등 전자소재 및 광학장치 등에 활용된다. 산화아연 나노물질은 세계적으로 이산화규소, 이산화티타늄에 이어 세 번째로 많은 양이 생산 및 사용되는 제조나노물질이다(Piccinno 등, 2012). 국내에서 산화아연 제조나노물질의 수입·사용량은 2014년

기준으로 773 t으로 카본블랙, 탄산칼슘, 이산화규소에 이어 네 번째로 많은 양이 사용되었다(환경부, 2017).

나노 크기의 입자로 특정되지 않은 일반적인 산화아연 입자에 대한 미국산업위생전문가협회(American Conference of Governmental Industrial Hygienists, ACGIH)의 작업장 노출 권고기준은 호흡성분진으로서 8시간 시간가중평균(time weighted average, TWA) 2 mg/m^3로 용접 작업자의 금속열 발생을 예방하기 위한 수준으로 설정되다. 단시간노출기준(short term exposure limit, STEL)은 10 mg/m^3로 심각한 폐기능 장해를 예방하기 위한 수준으로 권고되었다(ACGIH, 2019). 우리나라 고용노동부에서 정한 노출기준은 ACGIH와 같이 호흡성분진으로서 8시간 시간가중평균 2 mg/m^3이다(고용노동부, 2018).

산화아연 제조나노물질에 대한 인체 노출의 주요 경로는 소비자 단계에서는 자외선 차단제 또는 페인트로 인한 피부노출이며, 작업환경에서는 산화아연 나노물질의 제조 및 제조된 산화아연 나노물질이 원료로 활용된 제품 제조 및 가공 공정 등에서의 호흡기를 통한 노출이다(Osmond와 McCall, 2010). 산화아연 제조나노물질의 인체에 대한 독성은 물질의 광범위한 사용에도 불구하고 아직까지 명확하게 밝혀지지 않았다. Vandebriel과 De Jong(2012)의 산화아연 제조나노물질의 독성에 대한 리뷰 연구결과에 따르면 산화아연 나노입자에 대한 피부노출은 국부적인 영향이 없고 나노입자는 피부를 투과하여 흡수되지 않거나 매우 적은 양이 인체에 흡수된다. 생체 내 호흡기를 통한 노출은 폐 염증과 조직적인 독성을 유발하는 것으로 보고되었지만 노출량과 반응관계에 대한 증거가 부족하며 유전독성은 생체 내 실험에서 나타나지 않았다.

나노복합체(nanocomposite)란 합성수지 등 고분자 재료에 제조나노물질을 분산시켜 재료의 물리적 화학적 특성을 강화시킨 신소재로 그 사용량과 응용 범위가 넓어지고 있다(Pitkethly, 2004). 나노복합체를 활용한 제품은 일반적으로 제조나노물질이 고분자물질에 분산된 펠렛을 사출하거나 제조나노물질과 합성수지가 섞인 분말을 금형을 이용하여 개략적인 원하는 모양으로 성형한 후, 기

계가공을 거쳐 원하는 크기와 모양으로 생산된다. 사용이 끝난 제품은 폐기와 재활용 과정을 거치는 생애주기를 가진다. 나노복합체 제품의 생애주기 중 제품 생산을 위한 절단, 그라인딩, 파쇄, 사포질, 천공 등 기계가공 과정에서는 제조나노물질과 제조나노물질이 함유된 고분자 입자가 공기 중으로 방출될 수 있으므로, 작업자가 호흡기를 통해 비산된 입자를 흡입할 우려가 있다. 이와 관련하여 현재까지 탄소나노튜브, 산화아연, 이산화티타늄, 산화철과 같은 제조나노물질이 첨가된 복합체의 기계가공 시 공기 중에 방출되는 입자의 특성에 대해 약 20편 이상의 연구 결과가 보고되었으나, 산화아연 나노입자 복합체의 기계가공에 대해서는 본 연구진의 조사에서 소수의 연구가 확인되었다(Froggett 등, 2014; Mackevica와 Hansen, 2016; Koivisto 등, 2017). 이들 연구에서 제조나노입자가 함유된 고분자물질 복합체를 기계가공하면 제조나노입자가 함유된 입자가 유의미한 수준으로 공기 중에 방출되는 것으로 보고되었다.

본 연구는 산화아연 제조나노물질이 함유된 고분자 복합체를 사포질(sanding) 가공 시 발생되는 입자의 특성을 변수가 제어된 특정 환경에서 시뮬레이션 실험을 통해 밝히고자 하였다. 특히 사포질 작업은 나노복합체의 가공 마무리 단계에서 표면을 매끄럽게 하기 위하여 사포를 이용하여 나노복합체의 표면을 문지르는 과정에서 많은 양의 분진을 발생시키므로, 여러 기계가공 과정 중에서 공기 중에 다량의 입자를 방출할 가능성이 높을 것으로 판단되어 본 연구의 실험대상 작업으로 선택하였다. 이를 통해 산화아연이 함유된 나노복합체의 사포질 시 작업자의 나노입자 노출 가능성을 평가하고, 아직까지는 밝혀지지 않은 나노복합체의 기계가공 과정에서의 잠재적 위험성에 대해 사전예방원칙에 따라 대응하기 위한 기초 지식을 탐구하였다.

2. 연구목표

본 연구의 목적은 산화아연 나노물질이 함유된 고분자 복합체를 자동벨트샌

더를 이용하여 사포질 가공 시 발생되는 입자의 발생 농도, 크기, 성분 특성을 규명하는데 있다. 본 연구의 가설은 “산화아연 제조나노물질이 함유된 나노복합체의 나노물질 함유율과 사포의 거칠기 차이가 사포질 시 공기 중에 방출되는 입자의 발생 농도, 크기, 성분에 유의미한 영향을 미친다”이다.

Ⅱ. 연구 방법

1. 산화아연 나노복합체

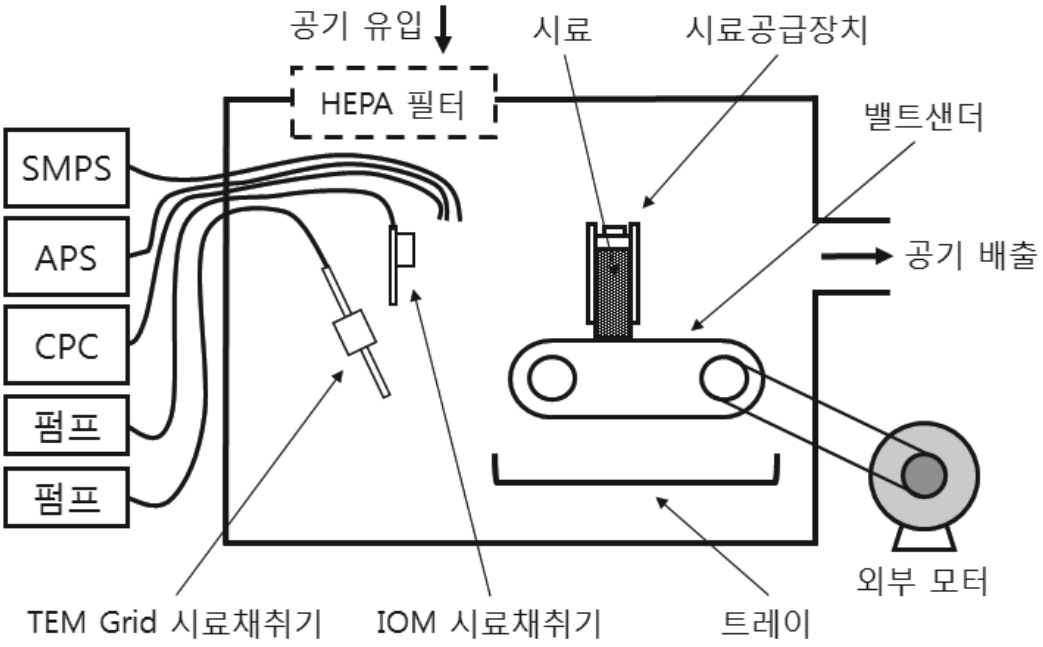
본 연구에 활용된 물질은 폴리프로필렌 베이스 물질과 산화아연 제조나노물질이 각각 1%, 3%, 5%, 10% 함유된 크기 49×68×3 mm의 크기의 폴리프로필렌 소재로, 국내의 한 나노소재 제조 사업장의 협조로 제공받았다(표 Ⅱ-1). 나노복합체 시료에 함유된 산화아연 나노입자의 특성 파악을 위해 투과전자현미경(transmission electron microscope, TEM)을 이용하여 산화아연 나노복합체 물질을 분석하였다. 10% 산화아연-폴리프로필렌 복합체를 칼로 오려 낸 작은 입자를 0.5 ml의 톨루엔에 적셔 투과전자현미경 그리드(CF-200-Ni, Electron Microscopy Sciences, Hatfield, PA) 위에 올리고 건조시켜 시편을 제작하였다. 제작된 시편 속의 산화아연 나노입자는 투과전자현미경(JEM 2100, JEOL, Japan)으로 관찰하여 입자의 형태 특성을 분석하였다.

<표 Ⅱ-1> 평가 시료

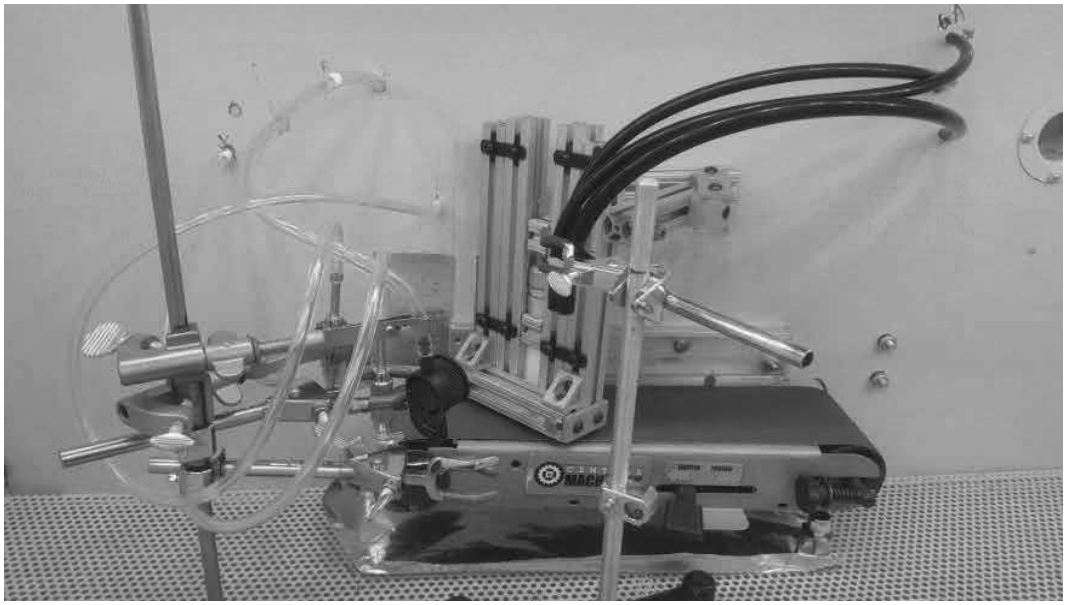
시료명	베이스 물질	첨가물	함유율 (wt%)
PP	폴리프로필렌	-	0%
1% ZnO	폴리프로필렌	산화아연	1%
3% ZnO	폴리프로필렌	산화아연	3%
5% ZnO	폴리프로필렌	산화아연	5%
10% ZnO	폴리프로필렌	산화아연	10%

2. 입자 발생 시뮬레이션 장치

자동화된 밸트샌더가 부착된 입자발생챔버는 Kang 등(2017)의 연구에서 제작된 장치를 활용하였다. 입자발생챔버의 크기는 1.2×0.6×0.5 m(폭×깊이×높이)이었다. 입자발생챔버와 내부 실험장치의 배치는 그림 Ⅱ-1과 같았다. 밸트샌더(Model 97181, Central Machinery, Camarillo, CA)를 수정한 장치를 챔버의 외부에 장착하여 챔버 내부의 밸트샌더를 일정한 속도로 가동하도록 하였다. 챔버의 공기 유입구에는 고성능입자필터(HEPA 필터)를 설치하여 외부의 입자상 물질이 걸러진 공기가 챔버 내부로 유입되도록 하였다. 공기 배출구로는 챔버 내부의 공기가 외부로 18 L/min의 일정한 유량으로 배출되도록 하였다. 두 가지 거칠기(거친 사포, P80; 고운 사포, P180)의 크기 10.2×91.4 cm의 밸트 형태의 지르코늄-산화알루미늄(zirconium aluminum oxide) 사포(R826P, Norton, Saint-Gobain Abrasives, Inc., Worcester, MA)가 밸트샌더에 장착되었다. 밸트샌더는 실험동안 5.6 m/s의 일정한 속도로 가동되었다. 사포 위에 장착된 시료 공급장치에 시편을 넣고 시편의 홀더에 152 g의 무게를 가하여 일정한 힘으로 자동으로 시료가 공급되면서 사포질 되도록 하였다. 사포와 접촉되는 시편의 면적은 147 mm^2이었다.



[그림 Ⅱ-1] 입자 발생 시뮬레이션 장치 구조(Kang 등(2017)의 Figure 1을 수정하여 활용). SMPS=scanning mobility particle sizer; APS=aerodynamic particle sizer; CPC=condensation particle counter; TEM=transmission electron microscope; HEPA=high efficiency particle air



[그림 Ⅱ-2] 입자 발생 시뮬레이션 장치 내부 사진

3. 공기 중 입자 측정

사포질 중 발생하는 입자의 측정을 위한 직독식 측정장치를 챔버의 바깥에 위치시키고 전도성 재질의 시료채취 튜브를 통해 챔버 내부의 공기를 채취하였다. 시료채취 튜브 끝단의 공기 유입구와 밸트샌더의 시료 접촉면과의 거리는 약 20 cm였다. 공기 중에 비산된 입자상물질의 측정 및 시료채취 조건은 표 Ⅱ-2와 같다. Condensation particle counter(CPC, Model 3775, TSI, Inc., Shoreview, MN)를 이용하여 공기채취 유량 1.5 L/min으로 크기 0.004-3 μm의

<표 Ⅱ-2> 공기 중 입자상물질 측정 및 시료채취 조건

장치	모델, 제조사	측정량	입자크기 범위	측정시간 인터벌	채취유량
Condensation Particle Counter (CPC)	Model 3775, TSI, Inc., Shoreview, USA	수 농도	0.004-3 μm	1 s	1.5 L/min
Scanning Mobility Particle Sizer(SMPS)	Model 3080, TSI, Inc., Shoreview, USA	입자 크기별 수 농도	9.8-414.2 nm	135 s	0.6 L/min
Aerodynamic Particle Sizer (APS)	Model 3321, TSI, Inc., Shoreview, USA	입자 크기별 수 농도	0.5-20 μm	60 s	5 L/min
Mini Particle Sampler (MPS)	-, Ecomesure, Saclayn, France	나노 및 마이크로미터 크기 입자 채취	-	21 min (7 min×3)	0.5 L/min
IOM sampler	-, SKC, Inc., Eighty Four, USA	흡입성 입자 채취	-	21 min (7 min×3)	2 L/min

공기 중 입자상 물질의 수 농도를 측정하였다. Scanning mobility particle sizer(SMPS, Model 3080, TSI, Inc., Shoreview, MN)를 이용하여 공기채취 유량 0.6 L/min으로 9.8-414.2 nm 크기 입자의 크기별 수 농도를 측정하였다. Aerodynamic particle sizer(APS, Model 3321, TSI, Inc., Shoreview, MN)를 이용하여 공기채취 유량 5 L/min으로 0.5-20 μm 크기 입자의 크기별 수 농도를 측정하였다.

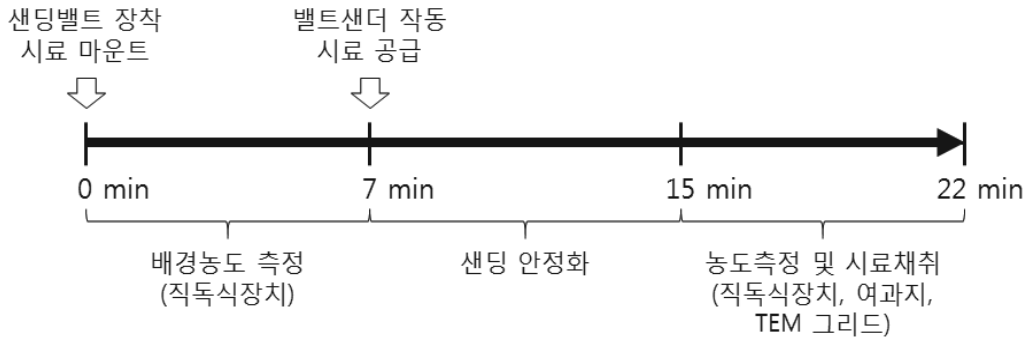
투과전자현미경을 이용한 분석을 위해 다공성 탄소 필름 400 메쉬 투과전자현미경용 구리 그리드(Agar Scientific Ltd, UK)가 장착된 Mini Particle Sampler(MPS, Ecomesure, Saclayn, France)를 챔버 바깥에 위치한 시료채취펌프에 연결하여 0.5 L/min의 유량으로 사포질 시 발생되는 공기 중 입자를 채취하였다(R′mili 등, 2013). 투과전자현미경의 명시야 현미경법(bright field microscopy)으로 그리드에 채취된 입자의 형태와 크기를 관찰하고, 에너지분산 분광분석기(energy dispersive spectrometer, EDS, X-Max, OXFORD Instruments, UK)를 이용하여 화학성분을 분석하였다. 대표적인 형태의 입자에 대해 주사투과전자현미경법(scanning transmission electron microscopy, STEM)을 이용하여 이미지를 관찰화고 EDS를 이용한 원소 맵핑을 통해 화학성분의 분포를 이미지로 구현하여 분석하였다.

주사전자현미경을 이용한 분석을 위해 지름 25 mm, 기공 크기 0.4 μm의 폴리카보네이트 필터가 장착된 IOM 시료채취기(SKC Inc., Eighty Four, PA, USA)를 챔버 바깥에 위치한 시료채취펌프에 연결하여 2 L/min의 유량으로 사포질 시 발생되는 공기 중 흡입성 입자를 채취하였다. 본 연구의 대상인 산화아연-폴리프로필렌 나노복합체는 투과전자현미경을 이용 시 고분자 입자 내부의 산화아연 입자 관찰이 주사전자현미경에 비해 유리하므로, 본 연구에서 주사전자현미경 분석을 위한 시료는 그리드 시료의 시료채취가 잘 되지 않거나 투과전자현미경을 이용한 분석이 불가능한 경우 이를 보조하기 위해 채취하였다. 분석 결과 그리드에 적절한 양의 입자가 채취되어 투과전자현미경을 이용

한 입자의 형태, 크기 및 화학성분 분석이 원활하게 실시되어 폴리카보네이트 필터 시료에 대한 주사전자현미경을 이용한 후속 분석은 실시하지 않았다.

4. 시료채취 프로토콜

본 연구에 활용된 시료채취 프로토콜은 그림 Ⅱ-3과 같다. 밸트샌더에 사포를 장착하고 시료를 장치의 홀더에 넣은 후(시료의 공급은 없음) 챔버 내부의 농도가 바닥 수준(CPC 측정값 약 300 particle/cm^3)까지 떨어지면 7분 동안 직독식 측정장치(CPC, SMPS, APS)를 이용하여 배경농도를 측정하였다. 이 후 시료를 공급하고 밸트샌더를 작동시켜 시료가 사포질 되도록 한 후 8분 동안 입자 농도가 안정되도록 기다렸다. 8분의 입자 농도가 안정화되는 시간은 예비실험 시 CPC를 이용하여 사포질하는 동안 일정한 입자 수 농도를 보이는 시간을 측정하여 정한 것이다. 이 후 7분 동안 직독식 측정장치, MPS 및 IOM 샘플러에 연결된 펌프를 가동시켜 공기 중 입자의 농도를 측정하고 전자현미경 분석을 위한 시료를 채취하였다. 전체 22분의 한 사이클이 끝나면 챔버 내부와 밸트샌더 및 홀더를 진공청소기와 젖은 티슈로 깨끗하게 청소하고 시료와 사포를 교체한 후 같은 사이클로 3회 반복측정 하였다. MPS와 IOM 시료채취기는 그리드와 필터를 교체하지 않고 하나의 매체로 3회 반복실험 동안 시료채취하



[그림 Ⅱ-3] 시료채취 프로토콜

였다. 각각의 사포와 평가되는 물질이 바뀔 때 마다 시료를 공급하지 않고 한 사이클의 공시료 측정을 실시하여 물질 상호 간에 오염이 없음을 확인하였다.

5. 자료 분석

시료를 사포질하는 동안 측정된 직독식 측정장치의 측정값은 배경농도를 뺀 후 3회 측정한 값을 평균하여 사용하였다. 전체 입자의 수 농도는 CPC 농도에 APS의 측정값 중 CPC의 측정범위 보다 큰 입자의 농도를 합하여 산출하였다. 호흡성분진의 농도는 SMPS와 APS의 농도로부터 Sioutas 등(1999)의 수식 (2)를 수정한 다음 수식을 이용하여 각 입자의 크기 구간의 농도를 구한 후 합산하여 산출하였다.

$$C_m = \frac{\pi}{6}\rho_p N_c S_r \left(\frac{d_a}{\sqrt{\rho_p}} \right)^3$$

이때 C_m은 호흡성분진의 농도, N_c는 수 농도, S_r은 호흡성분진의 시료채취효율이다(Maynard와 Jensen, 2001). SMPS 측정 자료의 각 채널의 입자 크기는 다음 수식에 따라 모빌리티 직경(mobility equivalent diameter)을 공기역학적 직경(aerodynamic equivalent diameter)으로 환산하여 사용하였다(Peters 등, 1993).

$$\sqrt{C_a}\, d_a = \sqrt{\frac{C_{me}\rho_p}{\chi\rho_0}}\, d_{me}$$

이때 d_a는 공기역학적 직경, d_{me}는 모빌리티 직경, C_a는 모빌리티 직경의 slip correction factor, C_{me}는 공기역학적 직경의 slip correction factor, χ는 dynamic shape factor, ρ_p는 폴리프로필렌 입자의 밀도(0.855 g/cm^3), ρ_0는 단

위 밀도(1 g/cm^3)이다.

Shapiro-Wilk 정규성 검정 결과 사포의 거칠기와 산화아연 나노물질의 함유율로 구분된 각 집단의 수 농도와 호흡성분진 농도 자료의 일부가 정규분포를 보이지 않았으므로, 두 집단의 평균을 비교 시 비모수 검정법인 Mann-Whitney 테스트를 사용하였으며, 세 집단 이상의 평균을 비교 시 Kruskal-Wallis 테스트를 이용하여 유의수준 0.05로 집단 간의 통계적 차이를 검정하고 Bonferroni correction method로 집단 간의 차이를 사후검정 하였다. 산화아연 나노물질의 함유율과 수 농도 및 호흡성분진 농도의 상관관계를 확인하기 위하여 피어슨의 상관관계 분석을 실시하였다. 통계분석에는 version 18.0 SPSS 통계프로그램(SPSS Inc., USA)을 사용하였다.

10% 산화아연 나노물질이 함유된 폴리프로필렌 복합체를 P180 사포로 연마 시 채취된 그리드 시료를 투과전자현미경으로 입자의 크기 10-100 nm, 100-1,000 nm, >1,000 nm의 세 개 구간별로 각각 50개의 입자의 크기를 측정하고 EDS를 이용하여 화학성분을 분석하여 입자의 크기 구간별 종류를 구분하였다. 이때 입자의 크기는 입자의 한쪽 끝 가장자리와 다른 쪽 가장자리의 거리를 측정하는 페렛 직경으로 측정하였다. 분석대상으로 10% 산화아연 나노물질이 함유된 폴리프로필렌 복합체를 고운 사포로 사포질 시 채취된 그리드 시료를 선택한 이유는 시뮬레이션 시 직독식 측정장치를 이용한 평가 결과 높은 나노 크기 입자의 수 농도와 질량 농도를 보였기 때문이다. 아연(Zn)이 풍부하며 20 nm 전후의 타원형에 가깝고 짙은 명암의 산화아연 나노입자 특유의 세부 형태를 특징을 보이는 입자는 산화아연 입자로, 아연(Zn)과 탄소(C)가 검출되며 탄소 매트릭스 내에 산화아연 나노입자가 분산되어 있는 입자는 산화아연-폴리프로필렌 복합체 입자로, 알루미늄(Al) 또는 지르코늄(Zr)이 풍부한 입자는 사포의 마모에서 기인한 입자로, 탄소(C)가 풍부한 입자 등 앞의 세 가지 구분 이외의 입자는 기타 입자로 구분하였으며, 분석결과는 크기 구간별 입자 종류의 백분율로 나타내었다.

Ⅲ. 연구결과

1. 나노복합체 기계가공 시 입자발생 특성 문헌조사 결과

탄소나노튜브, 산화아연, 이산화티타늄, 산화철과 같은 나노입자가 함유된 에폭시, 폴리우레탄, 폴리프로필렌 등 고분자 복합체, 페인트, 목재의 사포질, 연마, 천공, 톱질 등 물리적 가공 시 공기 중에 방출되는 입자의 특성에 대해 약 20편이 넘는 수의 연구가 현재까지 보고되었다(Froggett 등, 2014; Mackevica와 Hansen, 2016; Koivisto 등, 2017). 이 중 산화아연 나노입자 복합체의 기계가공에 대한 연구는 연구진의 조사에서 네 편의 연구가 보고된 것으로 조사되었다(Vorbau 등, 2009; Göhler 등, 2010; Fransman 등, 2016; Cooper 등, 2017). 그러나 각 연구는 소재, 실험 방법, 입자의 측정 및 평가 방법에 차이가 있으며, 연구들 간에 상반된 결과가 보고되었다. 일부 연구는 제조나노입자가 함유된 복합소재의 물리적 가공 시에는 제조나노입자가 함유된 입자가 상당한 수준으로 방출되었다고 보고하였으나, 일부 연구는 제조나노입자가 함유된 물질이 함유되지 않은 물질과 그 수 농도와 크기 분포에 차이를 보이지 않거나 더 낮은 수 농도를 보였다고 보고하였다. 입자의 성분은 일부 연구는 매트릭스에 묻히지 않은 자유로운 나노물질의 입자가 관찰되었다고 보고하였으나, 일부 연구는 그렇지 않은 것으로 보고하였다.

Göhler 등(2010)은 산화아연 나노입자가 표면에 코팅된 소재를 사포질 가공하는 시뮬레이션을 통해 공기 중에 방출되는 입자의 특성을 보고하였다. 연구에 사용된 물질은 폴리우레탄 코팅과 산화아연 나노물질이 함유된 폴리우레탄 코팅, 공작용 백색안료 코팅과 산화아연 나노물질이 함유된 공작용 백색안료 코팅, 산화철 나노물질이 함유된 백색안료 코팅이었다. 연마 시 방출된 입자의 질량, 크기 분포, 수 농도는 사용된 표면 코팅에 따라 변화를 보였으나, 나노물

질의 함유 여부에 따라 유의미한 차이를 보이지 않았다. 발생된 입자는 대부분 나노 첨가물이 묻혀 있는 매트릭스 입자였다.

Cooper 등(2017)은 산화아연 나노물질이 함유된 실란트가 도포된 목재를 오비탈 샌더로 사포질 시 공기 중에 방출되는 입자의 특성을 보고하였다. 모든 노출 시나리오에서 배경농도보다 높은 공기 중 입자 수 농도를 보였다. 입자의 수 농도와 크기 분포는 실란트가 도포된 것과 도포되지 않은 목재 간에 차이를 보이지 않았다. 공기 중 시료에서 나노입자 단독으로는 매우 적은 수의 입자가 발견되었으며, 대부분 보다 큰 입자 속에 함유되어 있었다.

Fransman 등(2016)은 0.8%의 산화아연 나노물질이 함유된 수용액 베이스의 보호재가 처리된 목재를 연마 시 공기 중에 발생되는 나노입자를 비교하였다. 보호재가 처리된 목재와 처리되지 않은 목재 사이에 수 농도의 차이를 보이지 않았으며, 산화아연 나노입자는 상대적으로 크기가 큰 목분진 내에 묻혀 있었다.

Vorbau 등(2009)은 산화아연 나노물질이 함유된 표면 코팅을 회전연마기(Taber Abraser)로 연마 시 발생하는 나노입자의 발생 특성을 보고하였다. 코팅물질은 폴리우레탄 코팅, UV 양생 투명코트, 공작용 백색안료 코팅이었다. 비산된 입자의 질량농도는 매트릭스에 따라 차이를 보였으며 나노입자의 함유율에 따라 차이를 보이지 않았다. 100 nm 미만의 나노 크기 입자에 나노입자가 묻혀 있는 것이 확인되었다.

Kang 등(2017)은 탄소나노튜브가 함유된 나노복합소재의 사포질 시 공기 중에 방출되는 입자의 방출특성을 보고하였다. 탄소나노튜브가 함유된 물질은 함유되지 않은 물질에 비해 나노입자의 수 농도가 감소되거나 증가되는 상반된 결과를 보였다. 호흡성분진은 평가 대상 물질 중 한 종류를 제외하고 탄소나노튜브가 함유된 경우 더 높은 농도를 보였다. 사포질 시 발생되는 입자의 59-83%는 사포에서 기인하는 것으로 평가되었다.

Huang 등(2012)은 에폭시-탄소나노튜브 복합체의 탄소나노튜브 함유율과 사포질 시 사포의 거칠기에 따른 나노입자의 공기 중 방출 특성을 보고하였다.

탄소나노튜브 함유율 0, 1, 2, 3, 4% 물질 중에서 가장 낮은 수 농도는 1% 탄소나노튜브를 함유한 소재였고 4%가 가장 높았으며, 호흡성분진 농도는 4% 소재가 가장 높은 농도를 보였다. 공기 중에서 채취된 입자 중에서 매트릭스와 결합되지 않은 탄소나노튜브는 4% 소재를 제외하고 검출되지 않았다. 탄소나노튜브를 함유한 복합체의 사포질 시 방출되는 입자의 분포 및 농도는 사포질되는 소재와 사포재의 특성에 따라 달라짐을 확인하였다.

Schlagenhauf 등(2012)은 에폭시-탄소나노튜브 나노복합체의 연마 시 공기 중에 방출되는 특성을 보고하였다. 공기 중에 발생된 입자는 4개의 크기 모드를 보였다. 가장 작은 입자 크기의 모드는 300-400 nm이었으며 APS로 측정된 0.6-2.5 μm 사이의 세 개의 모드는 모든 시료에서 비슷하였다. 입자의 수 농도는 SMPS로 8000-20000 particles/cm^3, APS로 1000-3000 particles/cm^3이었다. 공기 중에서 채취된 시료를 투과전자현미경으로 분석한 결과 매트릭스에 묻혀 있지 않은 개별 탄소나노튜브와 그 응집체 가 연마 중 비산되는 것이 확인되었다.

Cena와 Peters(2011)는 탄소나노튜브가 함유된 에폭시 복합체의 사포질 시 공기 중에 방출되는 입자의 특성을 보고하였다. 사포질 시 방출된 입자의 크기는 주로 마이크로미터 단위 크기의 매트릭스에 묻힌 탄소나노튜브 또는 헝클어진 뭉치의 탄소나노튜브 입자였다.

Wohlleben 등(2013)은 탄소나노튜브가 함유된 폴리우레탄 나노복합체의 사포질 시 공기 중에 비산되는 입자의 특성을 보고하였다. 폴리우레탄에 묻히지 않은 자유로운 탄소나노튜브는 검출되지 않았으며 이는 소재의 유연성 때문인 것으로 추정되었다. 탄소나노튜브가 함유된 소재와 함유되지 않은 소재의 유의미한 수 농도 차이는 없었다. 발생된 입자는 주로 10-200 μm 크기의 큰 입자였다.

Göhler 등(2013)은 풍화되지 않은 물질과 인공적으로 풍화된 나노입자를 함유한 소재를 사포질 등 물리적으로 가공 시 공기 중에 발생되는 입자의 특성을 보고하였다. 매트릭스에 묻히지 않은 나노입자는 확인되지 않았다.

Gomez 등(2014)은 탄소나노튜브가 첨가된 에폭시와 첨가되지 않은 에폭시

나노복합체, 다른 첨가량의 이산화티타늄 나노물질이 함유된 페인트를 에어로졸 챔버에서 사포질과 톱질 가공하였다. 공기 중에서 채취된 입자를 주사전자현미경으로 분석한 결과 탄소나노튜브-에폭시 나노복합체에서는 탄소나노튜브가 외부로 돌출된 응집체가, 이산화티타늄-페인트 나노복합체에서는 페인트 매트릭스에 이산화티타늄이 묻혀있는 입자가 검출되었다. 나노물질이 함유된 소재와 함유하지 않은 소재의 입자의 유의미한 크기분포 차이는 없었으며, 매트릭스에 묻히지 않은 자유로운 나노물질의 입자는 관찰되지 않았다.

Bello 등(2009)은 탄소나노튜브, 마이크론 지름의 탄소 또는 알루미늄 섬유가 함유된 물질을 기계로 연마 시 공기 중에 비산되는 입자의 특성을 보고하였다. 높은 농도의 나노 크기의 입자가 마이크로미터 미만의 호흡성섬유와 함께 공기 중에 비산되었다. 그러나 종합적인 입자의 농도는 탄소나노튜브의 첨가 여부에 관계없이 비슷한 농도를 보였다. 매트릭스에 묻혀있는 탄소나노튜브 개별 섬유 또는 다발 또는 큰 입자에 부착된 탄소나노튜브는 관찰되지 않았다.

Nored 등(2018)은 후드 내에서 오비탈 샌더를 이용하여 이산화티타늄 나노물질이 함유된 페인트 코팅을 다양한 거칠기의 사포로 사포질 시 방출되는 입자의 특성을 평가하였다. 페인트 코팅을 사포질 시 나무 분진에 비해 100 nm 이하의 나노 크기 영역에서 매우 높은 입자 수 농도가 측정되었으며, 크기 농도는 주로 마이크로미터 크기 영역에서 발생하였다. 더 고운 샌드페이퍼와 더 많은 코팅을 할수록 질량농도는 감소하였으나 나노크기 입자 수 농도는 증가하였다. 다양한 조건에서의 실험 결과 건강에 유해한 수준의 나노 입자가 공기 중에 비산될 수 있음을 확인하였다. 전자현미경으로 분석한 결과 분진은 페인트와 나무 분진이 합쳐진 분진 속에 이산화티타늄 나노입자의 응집체가 묻혀 존재함을 확인하였으며 응집체 임에도 그 크기는 대부분 100 nm 미만이었다.

Koponen 등(2011)은 나노입자가 함유된 벽과 목재 표면 코팅을 사포질 시 방출되는 입자의 특성을 평가하였다. 코팅에 함유된 나노물질은 각각 금홍석, 카본블랙, 이산화규소, 탄산칼슘과 펄라이트였다. 모든 제품에서 5개(1 um 미만

3개, 1 μm, 2 μm)의 크기 모드를 보였으며, 수 농도는 주로 100 nm 미만에서 주도되었고 표면적농도와 질량농도는 주로 마이크로미터 영역에서 발생하였다. 나노크기 입자의 소스는 주로 사포질기계의 모터에서 발생하는 배출물이었다. 나노물질의 함유는 공기 중에 방출되는 입자상 물질의 특성을 변화시킬 수 있으나 수 농도에 큰 영향을 미치지 않았다.

<표 Ⅲ-1> 관련 문헌조사 결과(사포질과 연마에 한함)

나노복합체		가공방법	참고문헌
나노물질	베이스물질		
산화아연	폴리우레탄 코팅, UV 양생 투명코트, 공작용 백색안료 코팅	사포질	Vorbau 등, 2009
산화아연	폴리우레탄 코팅, 백색안료첨가 공작용 코팅	사포질	Göhler 등, 2010
산화철	백색안료첨가 공작용 코팅		
산화아연	실란트가 도포된 목재	사포질	Cooper 등, 2017
산화아연	목재	연마	Fransman 등, 2016
탄소나노뉴브	에폭시	사포질, 톱질	Gomez 등, 2014
이산화티나늄	페인트		
이산화티타늄	페인트	사포질	Nored 등, 2018
탄소나노튜브	에폭시	사포질	Huang 등, 2012
탄소나노튜브	에폭시, ABS	사포질	Kang 등, 2017
탄소나노튜브	에폭시	연마	Schlagenhauf 등, 2012
탄소나노튜브	흑연/에폭시, 알루미나 섬유/에폭시	연마	Bello 등, 2009
탄소나노튜브	폴리우레탄	사포질	Wohlleben 등, 2013
금홍석, 카본블랙, 이산화규소, 탄산칼슘, 펄라이트	벽과 목재표면 코팅	사포질	Koponen 등, 2011
카본블랙, 이산화티타늄, 산화알루미늄, 산화철, 안료 등	폴리프로필렌, 아클릴레이트 코팅	사포질	Göhler 등(2013)

2. 직독식장치 측정 결과

직독식측정장치를 이용한 사포의 거칠기별 입자의 수 농도와 호흡성분진 질량농도를 요약한 결과는 표 Ⅲ-1, 수 농도와 질량농도를 박스플롯으로 나타낸 결과는 그림 Ⅲ-1과 2, 수 농도와 질량 농도의 크기 분포는 그림 Ⅲ-3과 4 및 표 Ⅲ-2와 3에 나타내었다.

<표 Ⅲ-2> 수 농도와 호흡성분진의 평균농도 및 표준편차 요약

나노복합체	사포 거칠기	자료 수 (개)	수 농도 (표준편차) (particles/cm^3)	호흡성분진 질량농도 (표준편차) ($\mu g/m^3$)
Polypropylene (PP)	P80	21	58449 (7979)	0.94 (0.18)
	P180	21	17487 (1598)	2.44 (1.07)
1% ZnO-PP	P80	21	92574 (11444)	1.44 (0.35)
	P180	21	25299 (1029)	3.70 (0.51)
3% ZnO-PP	P80	21	92259 (5449)	1.99 (0.38)
	P180	21	20676 (2231)	4.93 (1.65)
5% ZnO-PP	P80	21	141989 (15068)	1.76 (0.37)
	P180	21	31065 (2371)	7.56 (1.36)
10% ZnO-PP	P80	21	184646 (26943)	6.00 (1.09)
	P180	21	47242 (3498)	14.07 (2.96)

수 농도와 호흡성분진 질량농도의 사포의 거칠기에 따른 차이의 통계적 검정 결과 모든 함유율의 $p<0.001$

1) 사포의 거칠기의 영향

수 농도는 거친 사포(P80)로 사포질 시 58449-184649 particles/cm^3 이었고, 고운 사포(P180)로 사포질 시 17498-47242 particles/cm^3 이었다. 호흡성분진 농도는 거친 사포로 사포질 시 0.94-6.00 μg/m^3 이었고, 고운 사포로 사포질 시 2.44-14.07 μg/m^3 이었다. 산화아연 나노물질의 함유 여부와 함유율에 관계없이 모든 물질에서 거친 사포가 고운 사포에 비해 통계적으로 유의하게 높은 수 농도(p<0.001)와 낮은 호흡성분진 농도(p<0.001)를 보였다. 수 농도는 거친 사포가 고운 사포에 비해 3.3-4.6배 높은 농도를 보였으며, 호흡성분진 농도는 고운 사포가 거친 사포에 비해 2.3-4.3배 높았다.

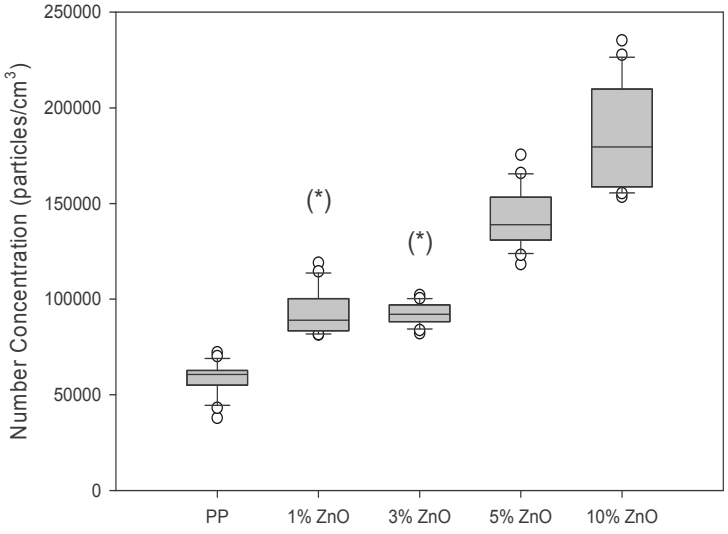
2) 나노물질 함유율의 영향

산화아연 나노물질이 함유된 복합체는 나노물질의 함유율에 관계없이 산화아연이 함유되지 않은 폴리프로필렌 베이스 물질에 비해 통계적으로 유의하게 높은 수 농도(p<0.001)와 호흡성분진 농도(p<0.001)를 보였다. 수 농도는 거친 사포(r=0.918, p<0.001)와 고운 사포(r=0.927, p<0.001), 호흡성분진 농도는 거친 사포(r=0.892, p<0.001)와 고운 사포(r=0.921, p<0.001) 모두 산화아연 나노물질의 함유율과 유의한 정(+)적 상관관계를 보였다. 수 농도는 산화아연이 함유된 나노복합체가 폴리프로필렌 베이스 물질에 비해 거친 사포로 사포질 시 1.6-2.7배, 고운 사포로 사포질 시 1.4-3.2배 증가하였으며, 호흡성분진의 농도는 산화아연 나노복합체가 폴리프로필렌 베이스 물질에 비해 거친 사포로 사포질 시 1.6-6.4배, 고운 사포로 사포질 시 1.5-5.8배 증가하였다. 거친 사포로 사포질 시 1% 산화아연 복합체와 3% 산화아연 복합체 간에 수 농도는 통계적으로 유의미하지 않은 감소를, 고운 사포로 사포질 시 1% 산화아연 복합체와 3% 산화아연 복합체 간에는 수 농도가 통계적으로 유의미한 감소를 보였으며, 거친 사포로 사포질 시 3% 산화아연 복합체와 5% 산화아연 복합체 간에 호흡성분진 질량 농도는 통계적으로 유의미하지 않은 감소를 보였다. 고운 사포로 사포

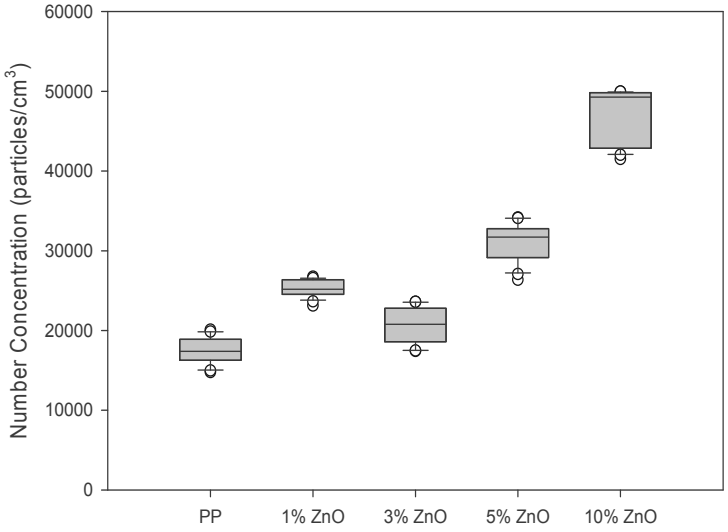
질 시 1% 산화아연 복합체와 3% 산화아연 복합체 간에 호흡성분진 농도는 통계적으로 유의미하지 않은 증가를 보였다.

SMPS와 APS를 통해 수 농도의 입자 크기 분포를 확인한 결과 사포의 거칠기에 관계없이 공기 중에 비산되는 대부분의 입자는 약 40 nm 이하의 나노 크기였으며 모드는 약 20 nm였다. 40 nm 이하의 나노입자의 피크는 산화아연 나노입자의 함유율이 증가함에 따라 증가하는 경향을 보였다. 사포의 거칠기에 따라 거친 사포로 사포질 시 100 nm 보다 작은 나노 크기의 입자 수는 전체 입자 수의 88.9-99%이었으나, 고운 사포로 사포질 시 100 nm 보다 작은 나노 크기의 입자 수는 전체 입자 수의 47.7-76.3%로 유의미한 차이를 보였다(표 Ⅲ-2). 이는 40 nm 이하의 나노입자의 피크의 크기 차이에서 발생된 것으로, 전체적인 크기 분포 형태는 사포의 거칠기에 따라 주목할 만한 차이를 보이지 않았다.

질량농도의 입자 크기 분포는 약 2 μm와 18 μm에서 두 개의 모드를 보였으며 대부분의 질량은 18 μm의 모드에서 발생하였다. 두 모드의 피크는 산화아연 나노입자의 함유율이 증가함에 따라 증가하는 경향을 보였다. 거친 사포로 사포질 시 10% 산화아연 복합체는 2 μm 크기 모드 피크의 큰 증가를 보였다. 입자의 크기별 분포는 산화아연 나노입자의 함유율과 사포의 거칠기에 관계없이 1 μm 보다 큰 마이크로미터 크기의 입자가 전체 입자의 질량 농도의 99% 이상을 차지하였으며(표 Ⅲ-3), 전체적인 분포 형태는 사포의 거칠기에 따라 주목할 만한 차이를 보이지 않았다.

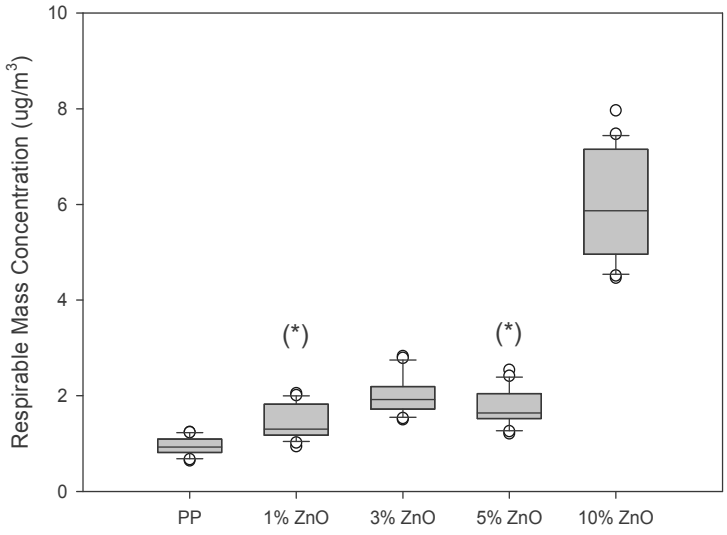


(a)

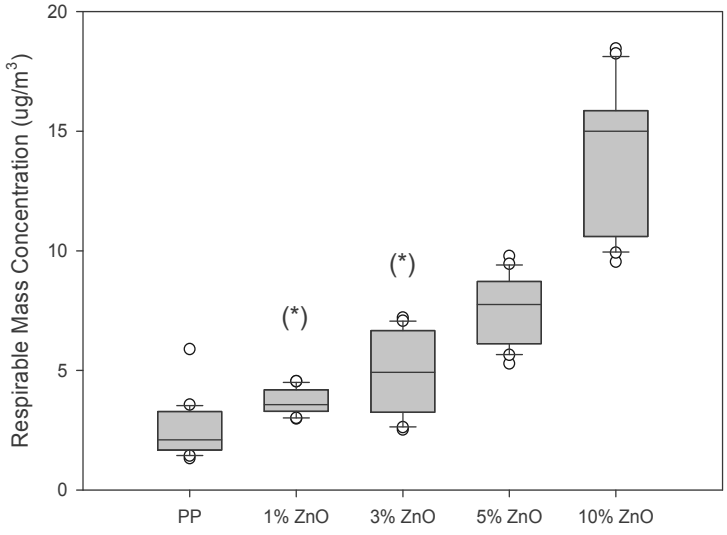


(b)

[그림 Ⅲ-1] 수 농도의 박스플롯; (a) P80 (r=0.918, p<0.001), (b) P180 (r=0.927, p<0.001). *는 집단 간에 통계적으로 유의미한 차이가 없음을 의미.

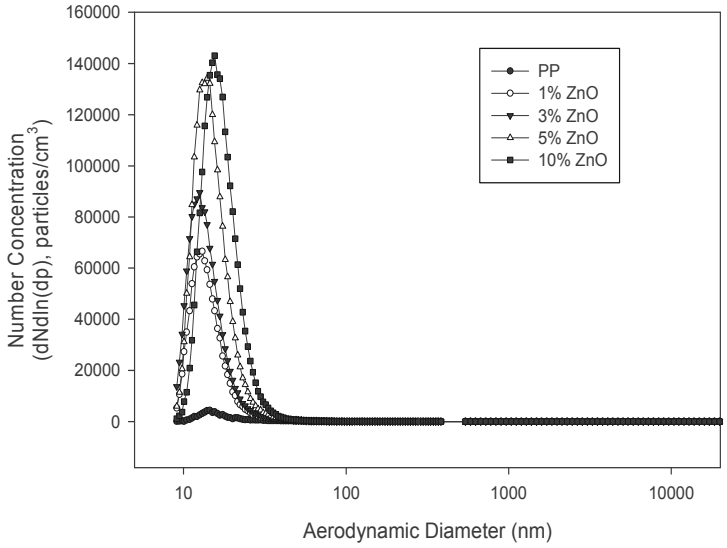


(a)

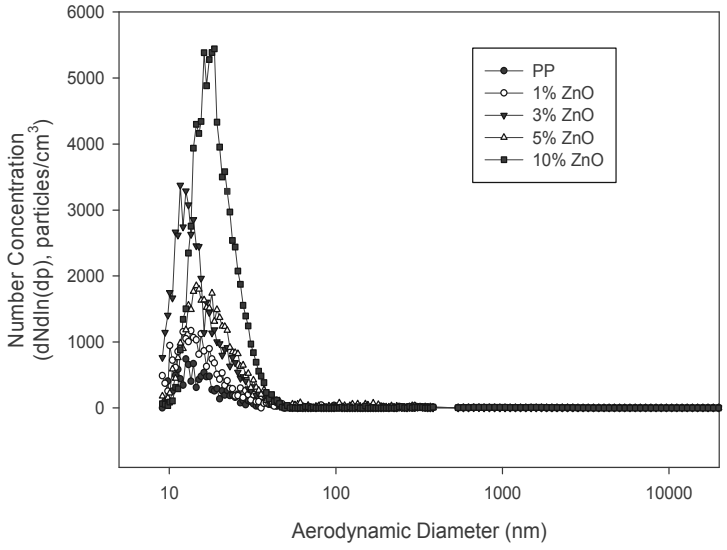


(b)

[그림 Ⅲ-2] 호흡성분진 질량 농도의 박스플롯; (a) P80 (r=0.892, p<0.001), (b) P180 (r=0.921, p<0.001). *는 집단 간에 통계적으로 유의미한 차이가 없음을 의미.

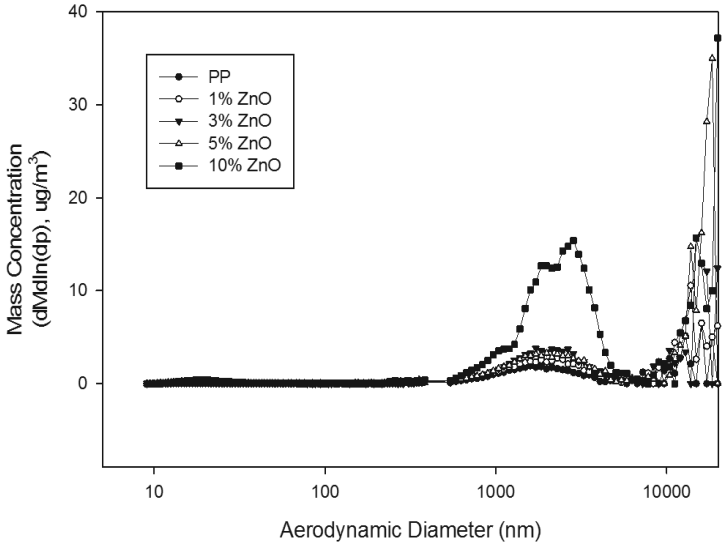


(a)

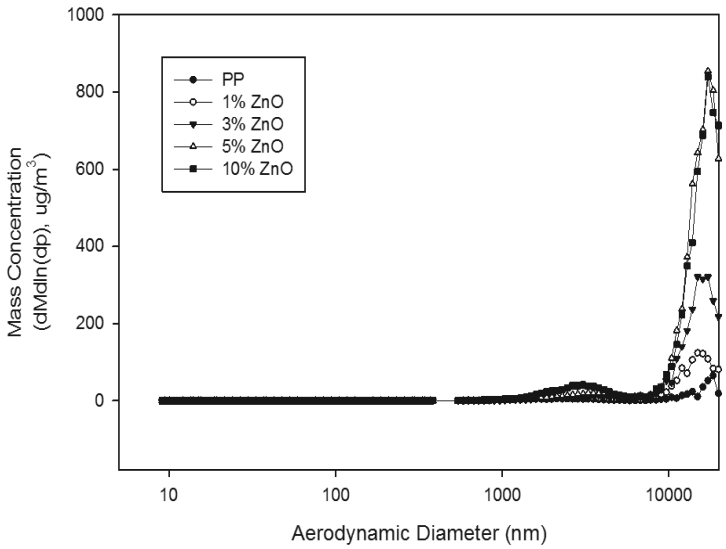


(b)

[그림 Ⅲ-3] 입자 크기에 따른 수 농도 분포; (a) P80, (b) P180



(a)



(b)

[그림 Ⅲ-4] 입자 크기에 따른 질량 농도 분포; (a) P80, (b) P180

<표 Ⅲ-3> 입자의 크기에 따른 수 농도 분포

나노복합체	사포 거칠기	입자의 크기별 분포 비율 (%)		
		<100 nm	100-1000 nm	>1000 nm
Polypropylene (PP)	P80	88.9	8.5	2.6
1% ZnO-PP		98.8	0.9	0.4
3% ZnO-PP		99.0	0.7	0.4
5% ZnO-PP		99.4	0.4	0.2
10% ZnO-PP		98.9	0.6	0.5
Polypropylene (PP)	P180	47.7	31.0	21.3
1% ZnO-PP		60.4	19.4	20.3
3% ZnO-PP		76.3	8.8	15.0
5% ZnO-PP		59.4	17.6	23.0
10% ZnO-PP		73.6	7.3	19.1

<표 Ⅲ-4> 입자의 크기에 따른 질량 농도 분포

나노복합체	사포 거칠기	입자의 크기별 분포 비율 (%)		
		<100 nm	100-1000 nm	>1000 nm
Polypropylene (PP)	P80	<0.0	1.0	99.0
1% ZnO-PP		<0.0	0.6	99.4
3% ZnO-PP		<0.0	0.5	99.5
5% ZnO-PP		<0.0	0.3	99.7
10% ZnO-PP		<0.0	0.6	99.4
Polypropylene (PP)	P180	<0.0	0.2	99.8
1% ZnO-PP		<0.0	<0.0	100.0
3% ZnO-PP		<0.0	<0.0	100.0
5% ZnO-PP		<0.0	<0.0	100.0
10% ZnO-PP		<0.0	<0.0	100.0

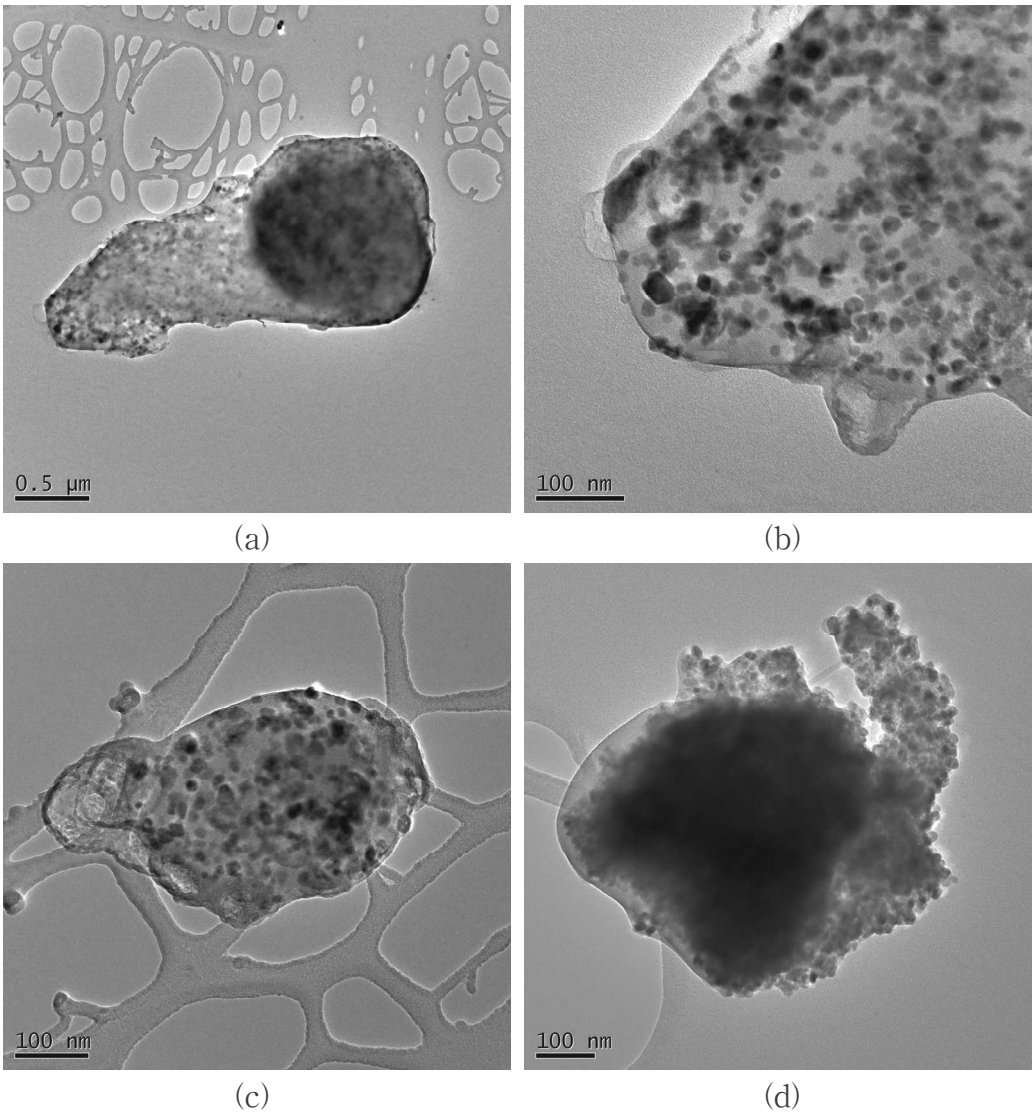
3. 전자현미경 분석 결과

투과전자현미경으로 공기 중에서 그리드에 채취된 입자를 관찰하여 얻은 대표적인 입자의 이미지를 그림 Ⅲ-5부터 17에 나타내었다. 산화아연-폴리프로필렌 복합체를 사포질 시 공기 중에 비산된 입자를 채취한 시료에서 산화아연 나노입자가 폴리프로필렌 고분자에 분산되어 묻혀 있는 복합체 입자, 산화아연 나노입자가 고분자에 묻혀 있지 않은 자유로운 산화아연 입자, 사포질 시 사포의 마모로 인해 발생된 입자, 탄소를 주성분으로 하는 입자와 다른 기타 성분의 입자가 각각 관찰되었다.

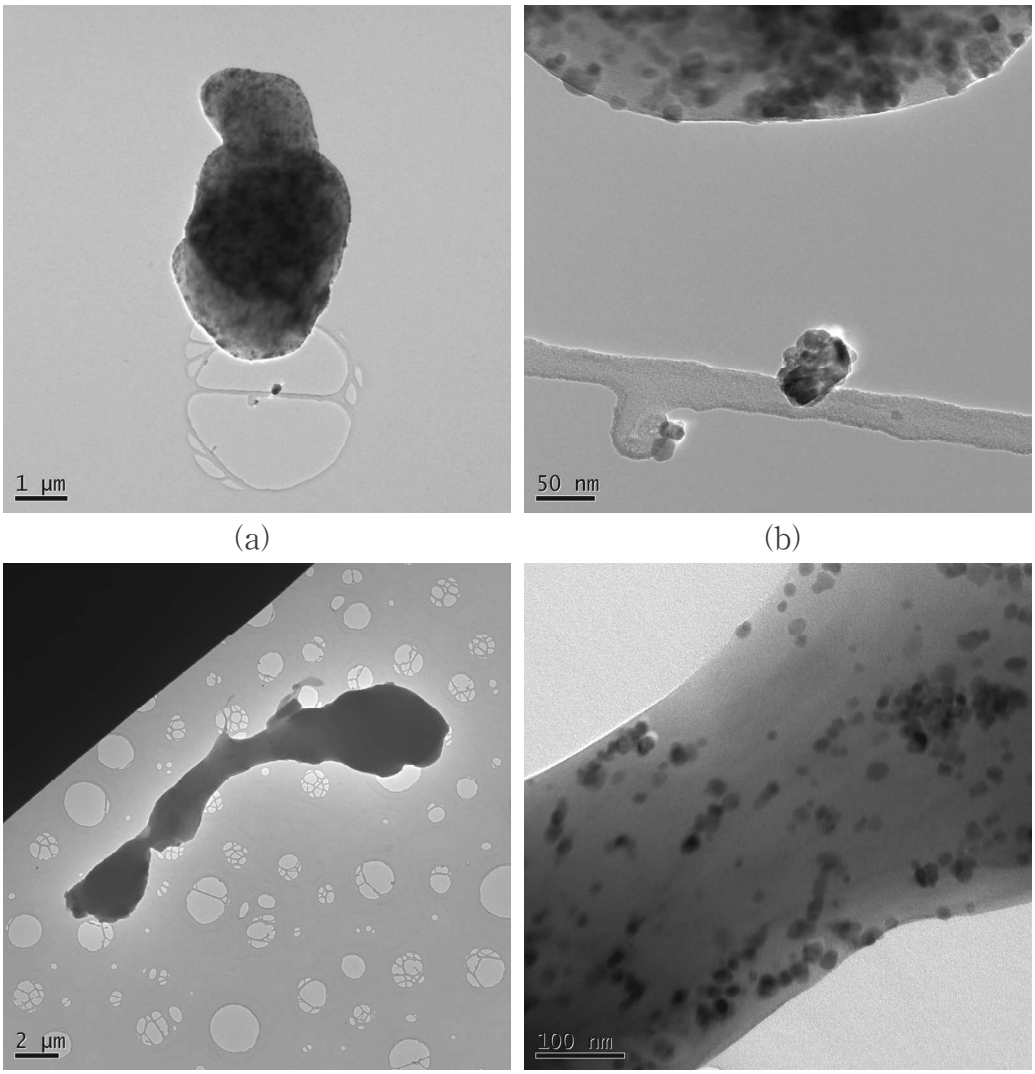
산화아연-폴리프로필렌 복합체 입자를 사포질 시 채취된 입자에서 고분자 매질 내에 약 20 nm 내외의 타원형에 가까운 형태의 산화아연 입자가 고르게 분산되어 있는 것이 고배율의 투과전자현미경 이미지를 통해 확인되었다(그림 Ⅲ-5, 6, 7). 복합체 입자의 얇은 부분에서 주사투과전자현미경 이미지를 얻고 EDS 맵핑을 실시한 결과 입자의 매질에 탄소(C)가 고르게 분포되고 검은색 타원형에 가까운 입자 내부의 점에서는 아연(Zn)이 검출되어 산화아연 나노입자가 폴리프로필렌 고분자에 분산되어 묻혀 있는 복합체 입자임을 확인할 수 있었다(그림 Ⅲ-7). 복합체 입자는 크기가 큰 입자에서 관찰되었고 본 연구에서 100 nm 미만의 나노크기의 복합체 입자는 관찰되지 않았다. 폴리프로필렌 매질에 묻혀있지 않은 자유로운 산화아연의 나노입자는 단량체, 이합체, 삼합체, 소수의 단량체가 모여 집합체를 이룬 100 nm 미만의 소집합체와 같은 나노 크기 입자부터 10 μm 이상 크기의 타원형에 가까운 모양의 큰 집합체까지 다양한 크기로 나타났다(그림 Ⅲ-8, 9, 10, 11, 12, 13). 산화아연 나노입자의 집합체는 EDS 맵핑을 실시한 결과 아연(Zn)이 주로 검출되어 산화아연 입자임을 확인할 수 있었다(그림 Ⅲ-13). 사포의 마모로 인해 발생된 입자는 EDS 맵핑을 실시한 결과 주로 알루미늄(Al)을 함유하고 있었으며 드물게 일부분에 지르코

늄(Zr)을 함유한 입자가 검출되었다(그림 Ⅲ-14, 15, 16). 입자의 크기는 100 nm 미만의 나노크기부터 마이크로미터 크기까지 다양한 크기를 보였다. 이 외에 시료에서 탄소가 대부분인 입자와 기타 알 수 없는 나노 크기부터 마이크로미터 크기까지 다양한 크기의 입자가 검출되었다(그림 Ⅲ-17).

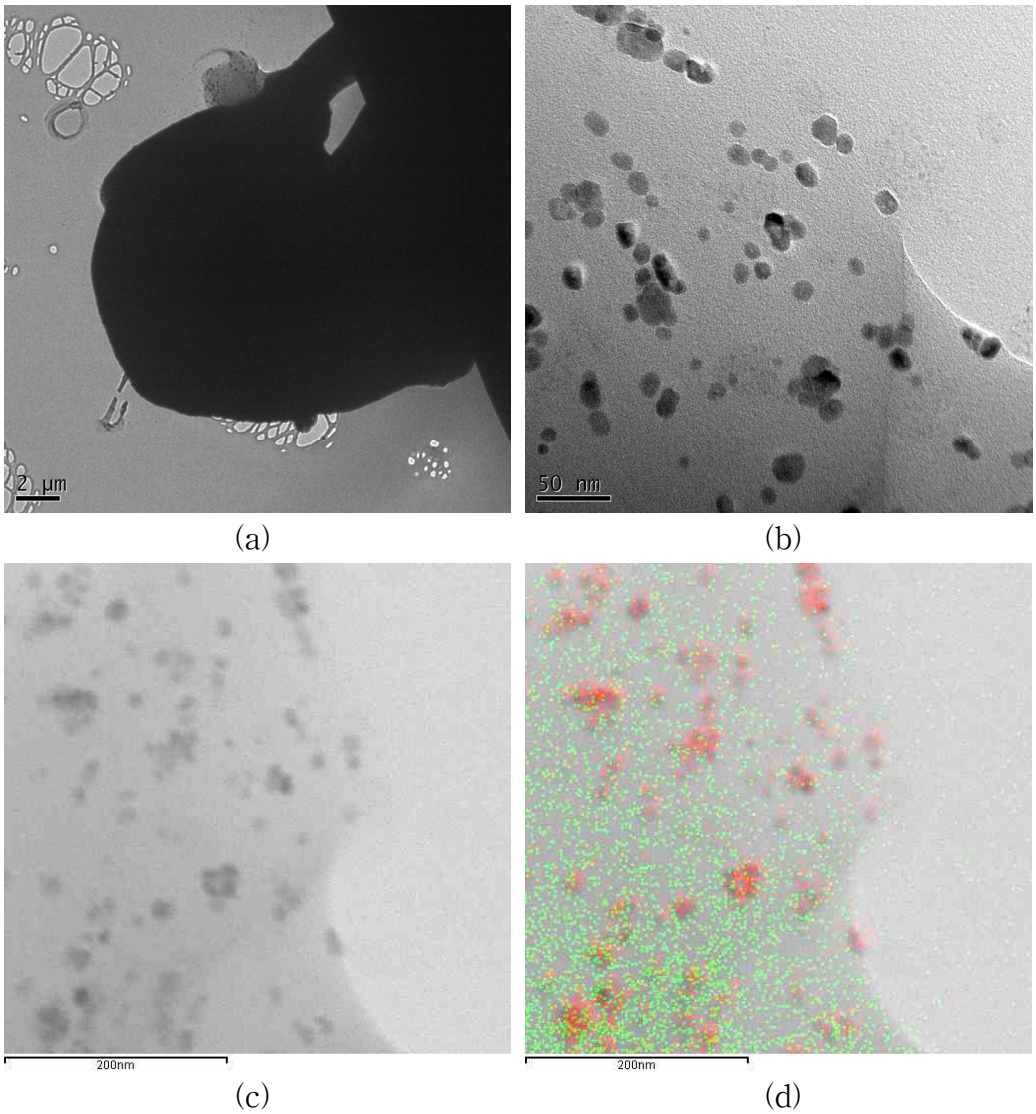
10% 산화아연 나노물질이 함유된 폴리프로필렌 복합체를 고운 사포로 사포질 시 공기 중에서 채취된 입자를 크기 구간과 입자의 성분별로 구분한 결과(그림 Ⅲ-18), 고분자에 묻혀있지 않은 산화아연 입자는 10-100 nm의 나노 크기 입자 중 50%, 100-1,000 nm 크기 입자 중 34%, 1,000 nm 이상의 마이크로미터 크기의 입자 중 32%를 차지하였다. 산화아연-폴리프로필렌 복합체 입자는 100-1,000 nm 크기 입자 중 6%, 1,000 nm 이상의 마이크로미터 크기의 입자 중 12%를 차지하였으며, 100 nm 이하의 나노미터 크기의 입자는 검출되지 않았다. 사포에서 기인하는 입자는 10-100 nm의 나노 크기 입자 중 10%, 100-1,000 nm 크기 입자 중 2%, 1,000 nm 이상의 마이크로미터 크기의 입자 중 6%를 차지하였다.



[그림 Ⅲ-5] 공기 중에서 채취된 산화아연-폴리프로필렌 복합체 입자의 대표적인 투과전자현미경 이미지; (a) 약 2 um 크기의 산화아연-폴리프로필렌 복합체 입자, (b) (a)의 좌측 부분 확대 이미지. 입자 내 검은색 점은 산화아연 나노입자임, (c) 약 500 nm 크기의 산화아연-폴리프로필렌 복합체 입자 (d) 약 800 nm 크기의 산화아연-폴리프로필렌 복합체 입자



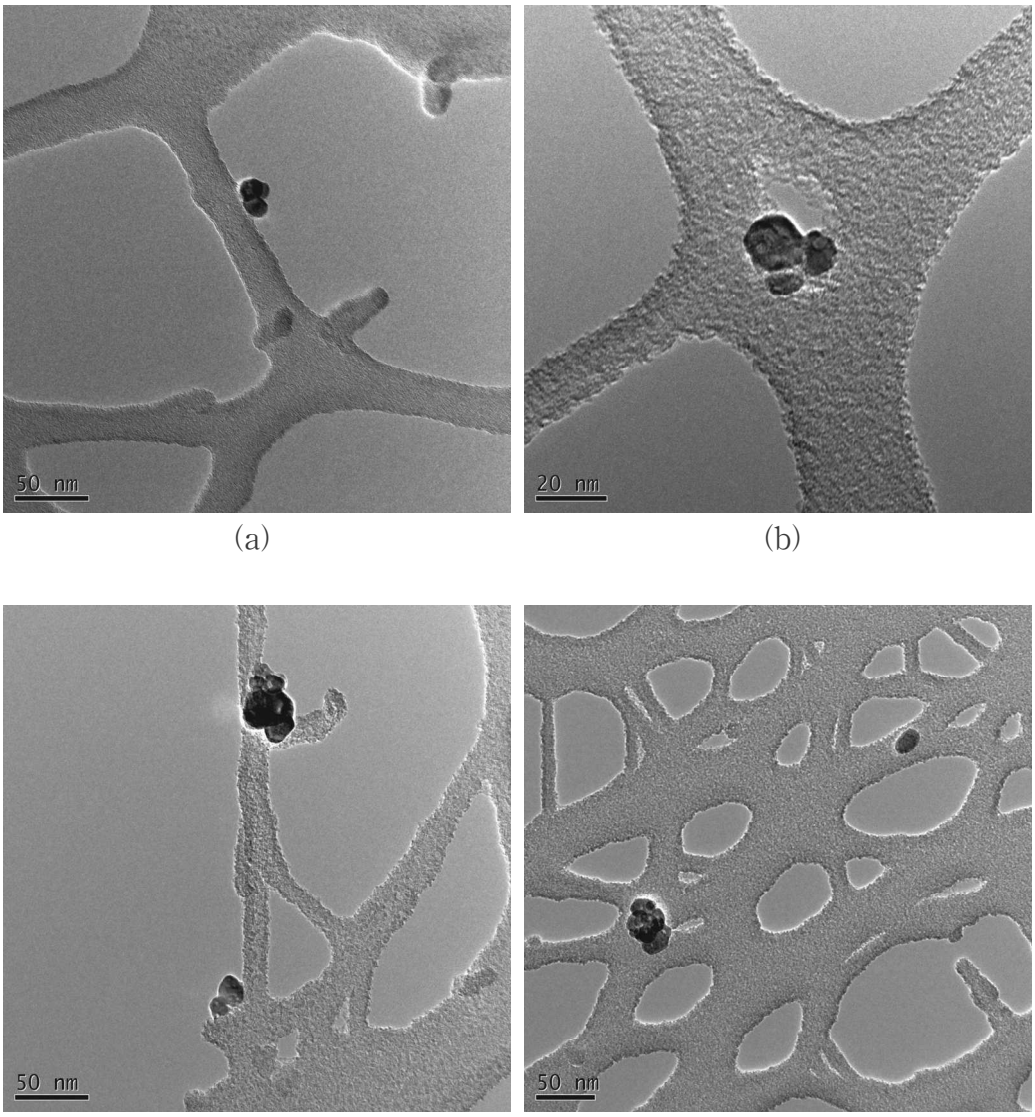
[그림 Ⅲ-6] 공기 중에서 채취된 산화아연-폴리프로필렌 입자의 대표적인 투과전자현미경 이미지; (a) 마이크로미터 크기의 산화아연-폴리프로필렌 복합체와 산화아연 집합체 입자, (b) (a)의 하단 부분 확대 이미지. 상단 복합체 입자 내 검은색 점은 산화아연 나노입자이며 하단에 산화아연의 이합체와 여러 개의 집합체 입자가 확인됨, (c) 수십 마이크리미터 크기의 산화아연-폴리프로필렌 복합체, (d) (c)의 확대 이미지



(a) (b)

(c) (d)

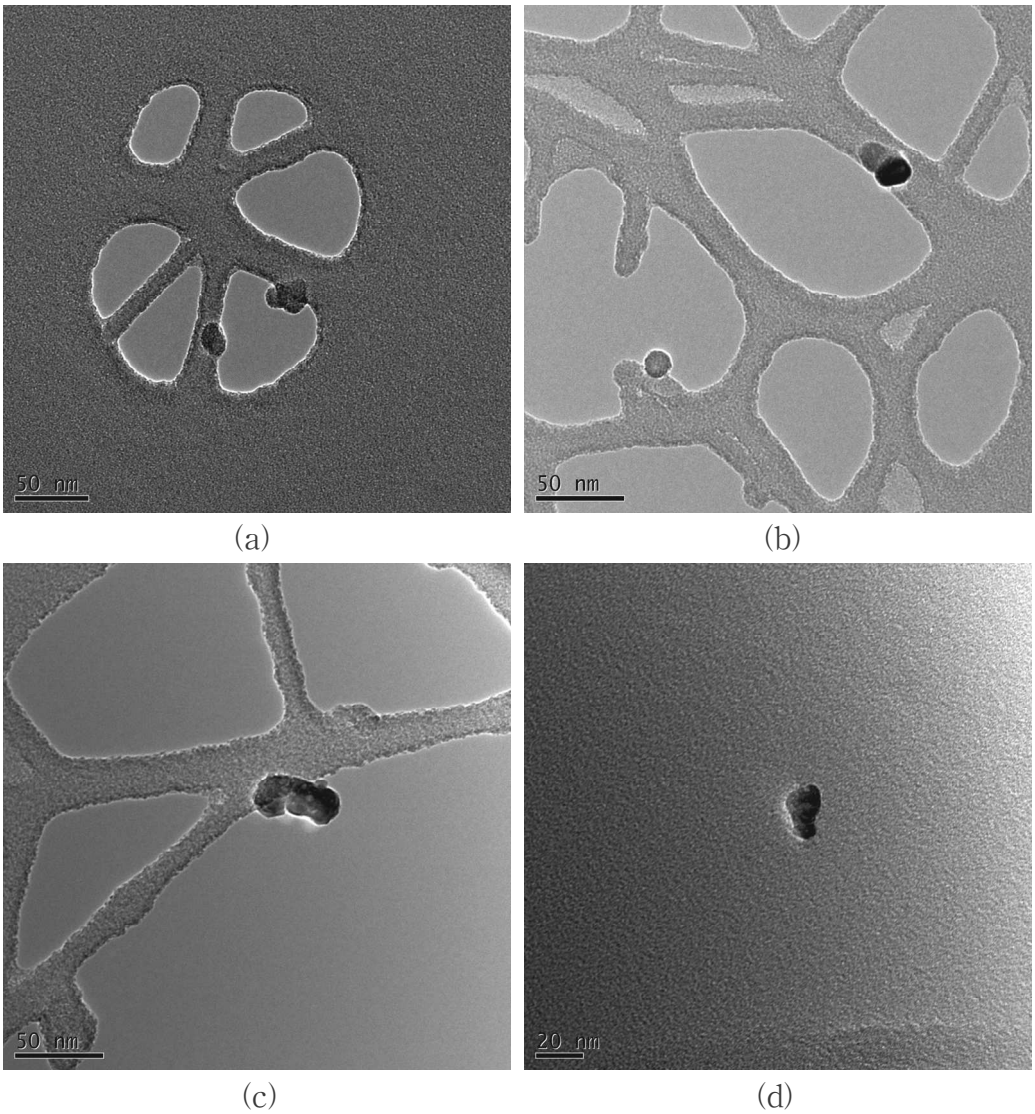
[그림 Ⅲ-7] 공기 중에서 채취된 산화아연-폴리프로필렌 입자의 대표적인 투과전자현미경 및 주사투과전자현미경 이미지; (a) 수십 마이크로미터 크기의 산화아연-폴리프로필렌 복합체, (b) (a)의 상단 부분 확대 이미지. 상단 복합체 입자 내 검은색 점은 산화아연 나노입자임, (c) (b)의 주사투과전자현미경 이미지, (d) (c)의 EDS 맵핑 결과. 빨간색은 Zn, 녹색은 C



(a) (b)

(c) (d)

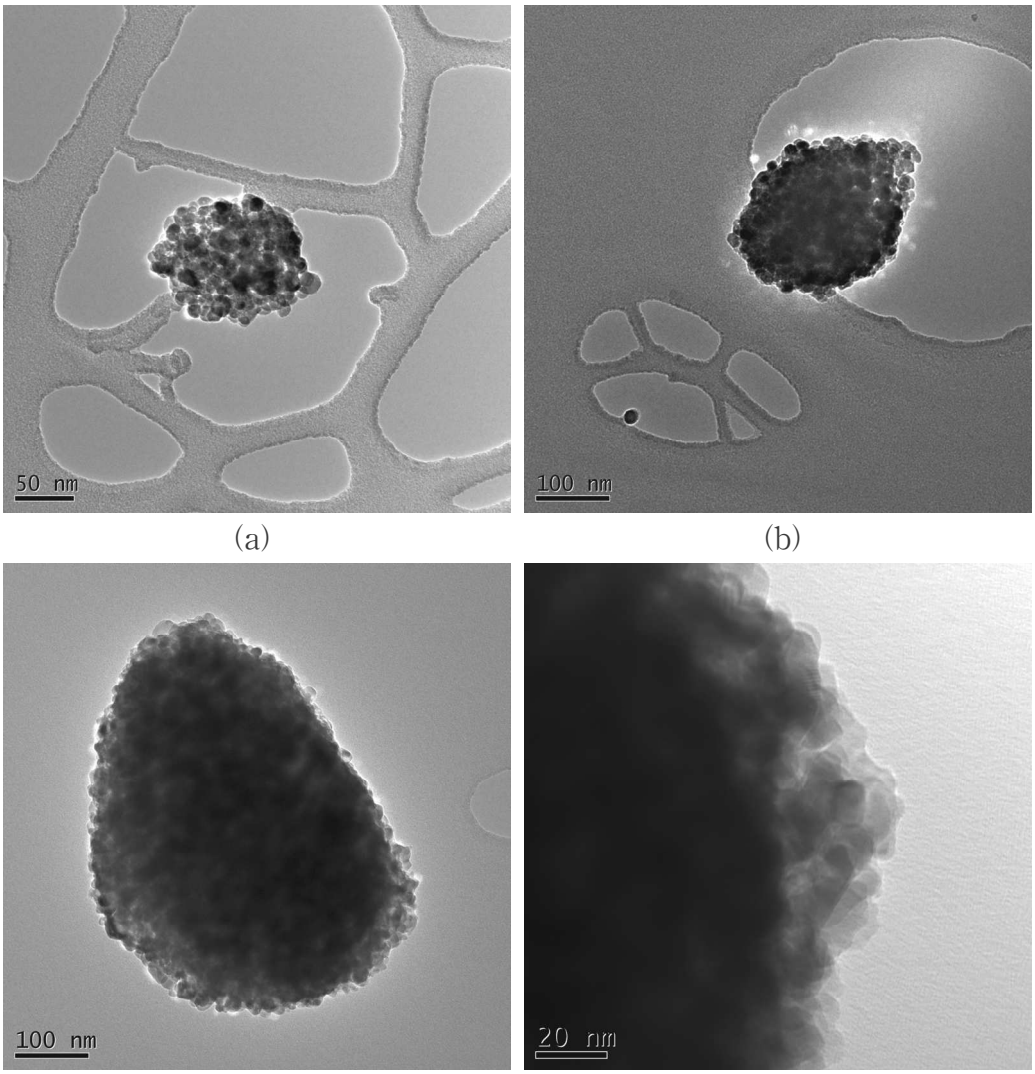
[그림 Ⅲ-8] 공기 중에서 채취된 산화아연 입자의 대표적인 투과전자현미경 이미지; (a) 산화아연 나노입자의 이합체, (b) 산화아연 나노입자의 삼합체, (c) 산화아연 나노입자의 이합체와 여러개의 집합체, (d) 산화아연 나노입자의 단량체와 삼합체



(a) (b)

(c) (d)

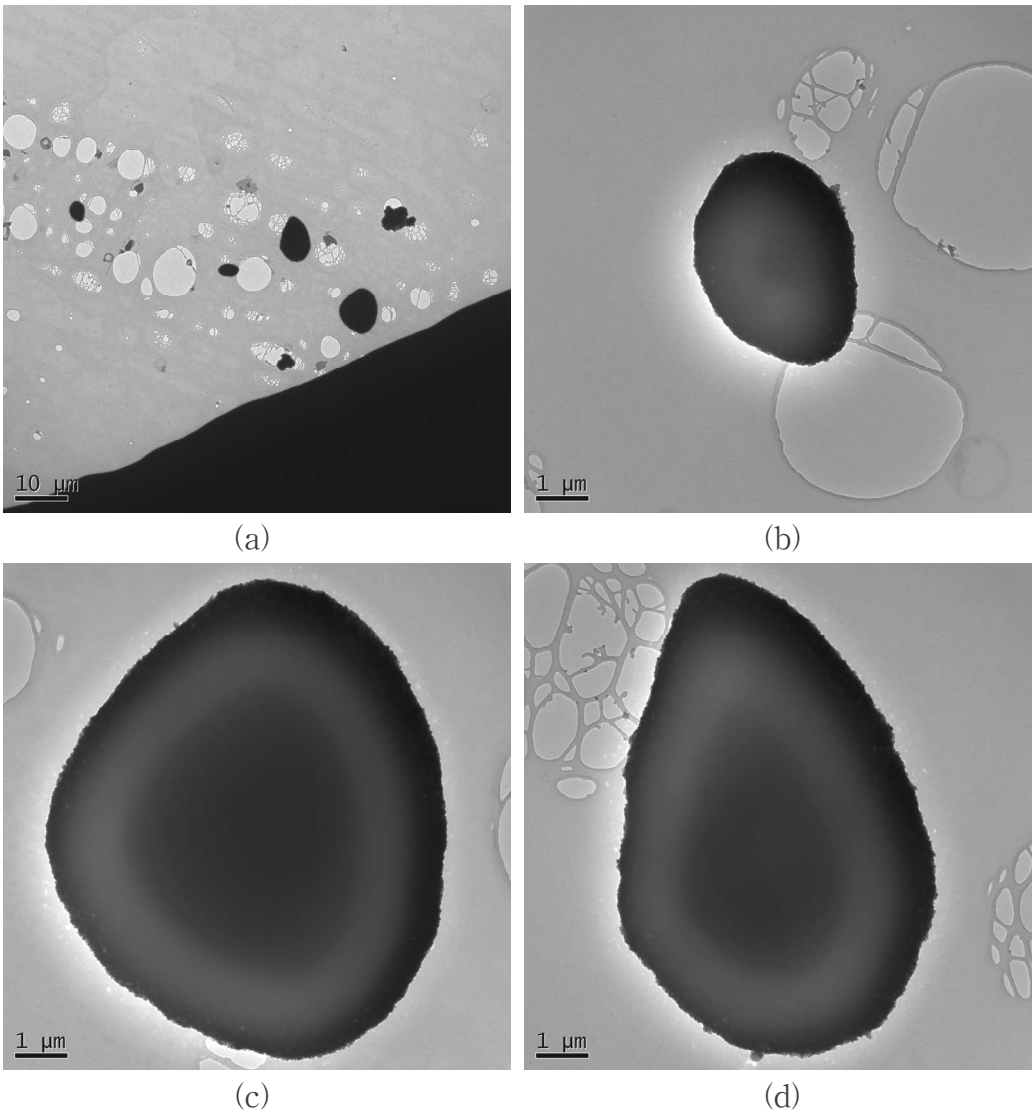
[그림 Ⅲ-9] 공기 중에서 채취된 산화아연 입자의 대표적인 투과전자현미경 이미지; (a) 산화아연 나노입자의 단일 입자와 삼합체, (b) 산화아연 나노입자의 단량체와 이합체, (c)와 (d) 산화아연 나노입자의 이합체



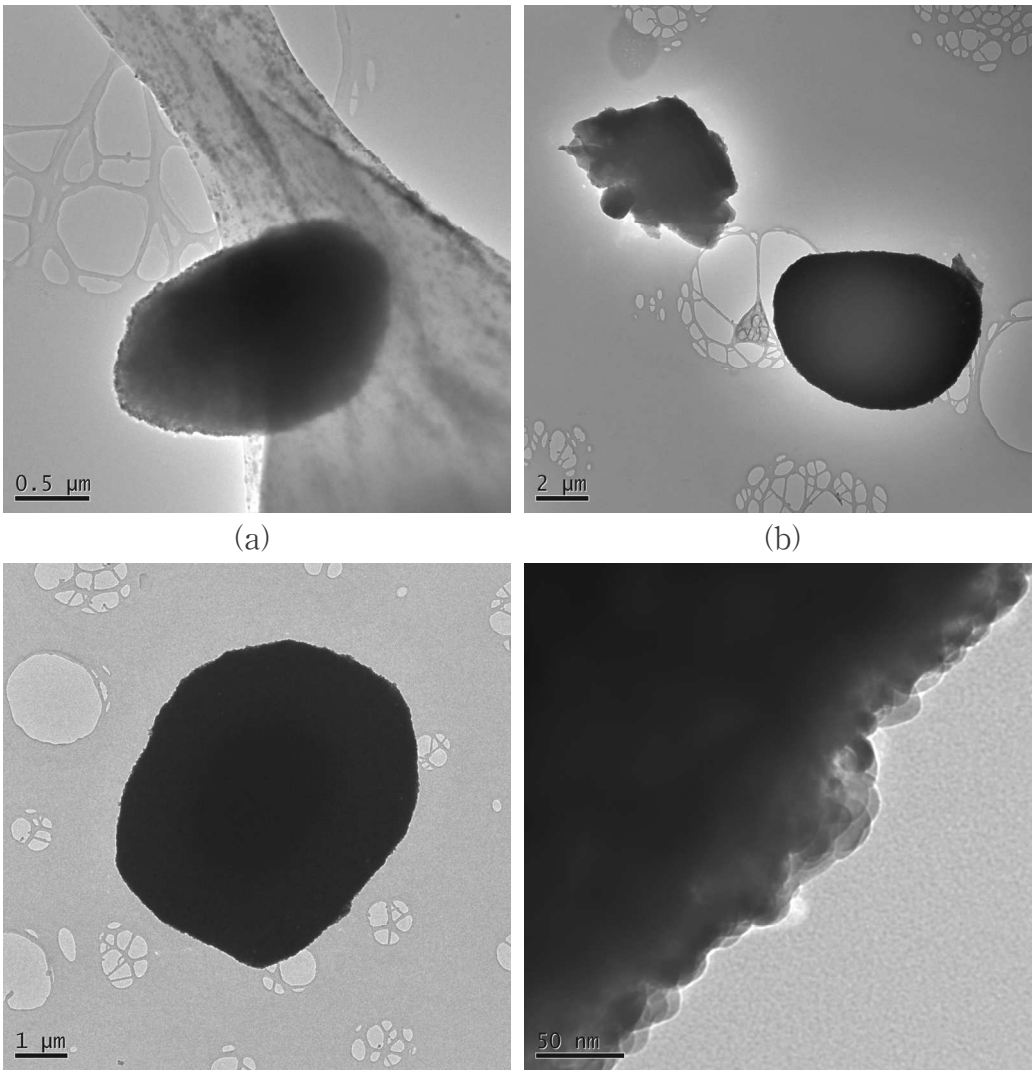
(a) (b)

(c) (d)

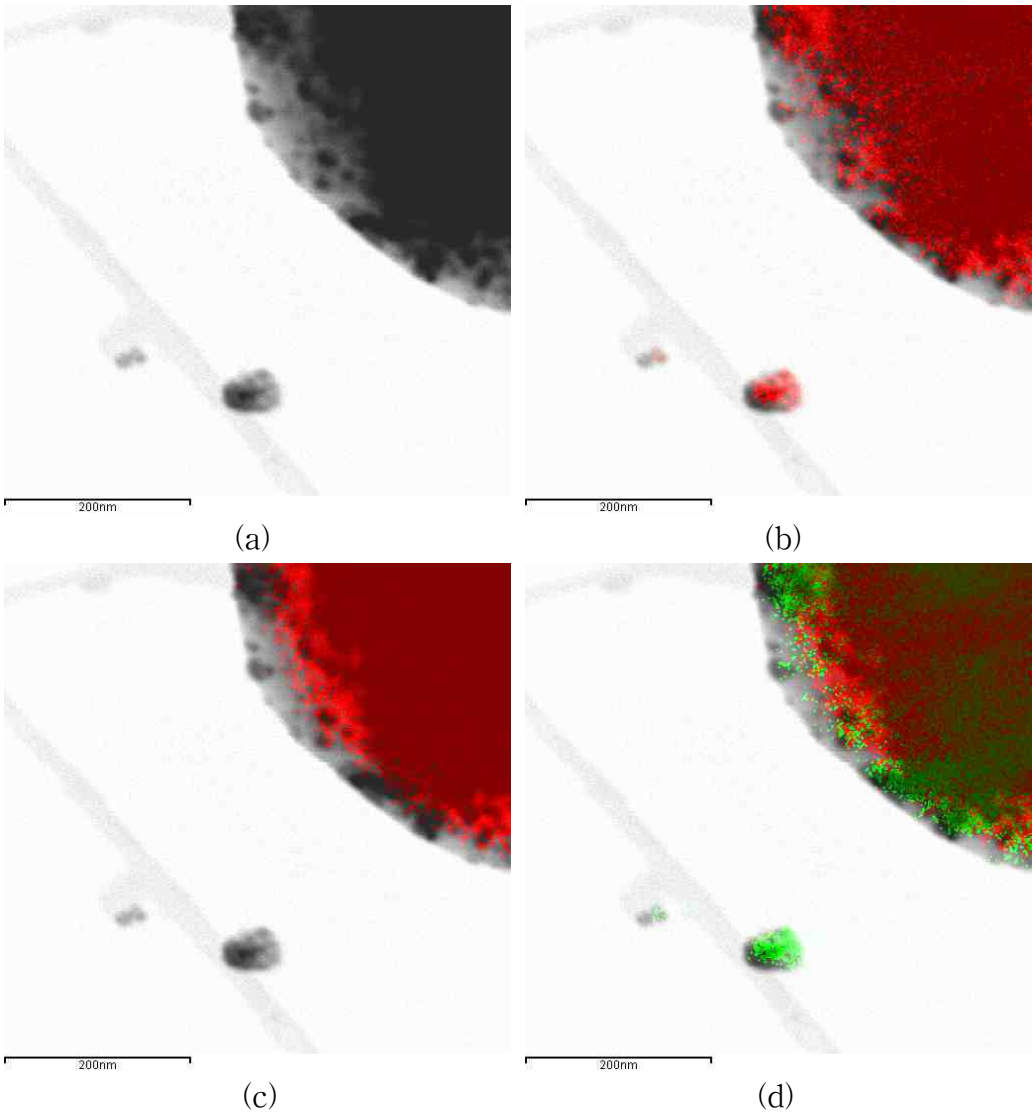
[그림 Ⅲ-10] 공기 중에서 채취된 수십-수백 나노미터 크기의 산화아연 집합체 입자의 대표적인 투과전자현미경 이미지; (a) 산화아연 나노입자의 집합체, (b) 산화아연 나노입자의 집합체와 단량체, (c) 산화아연 나노입자의 집합체, (d) (c)의 우측 확대 이미지



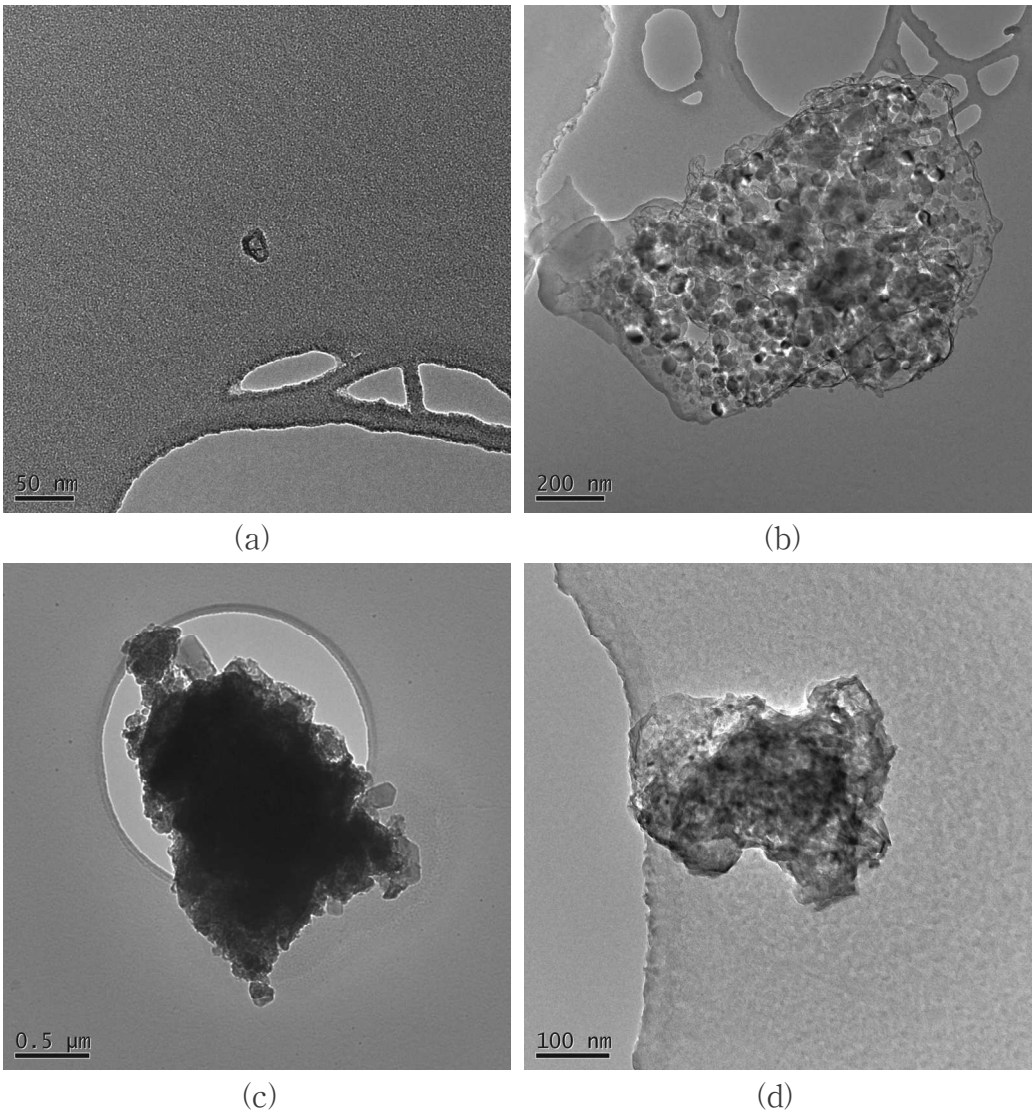
[그림 Ⅲ-11] 공기 중에서 채취된 마이크로미터 크기의 산화아연 집합체 입자의 대표적인 투과전자현미경 이미지; (a) 산화아연 나노입자의 집합체와 기타 입자의 이미지. 4개의 검은 타원형 입자가 산화아연 집합체 입자임, (b)-(d) 산화아연 나노입자 집합체 입자의 확대 이미지



[그림 Ⅲ-12] 공기 중에서 채취된 마이크로미터 크기의 산화아연 집합체 입자의 대표적인 투과전자현미경 이미지; (a) 산화아연 나노입자의 집합체(검은색 타원형)와 산화아연-폴리프로필렌 나노복합체(대각선)가 충첩된 이미지, (b) 산화아연 집합체입자(우측 타원형)와 기타 미상의 입자(좌측 상부), (c) 산화아연 나노입자의 집합체, (d) (c)의 우측 하단 확대 이미지



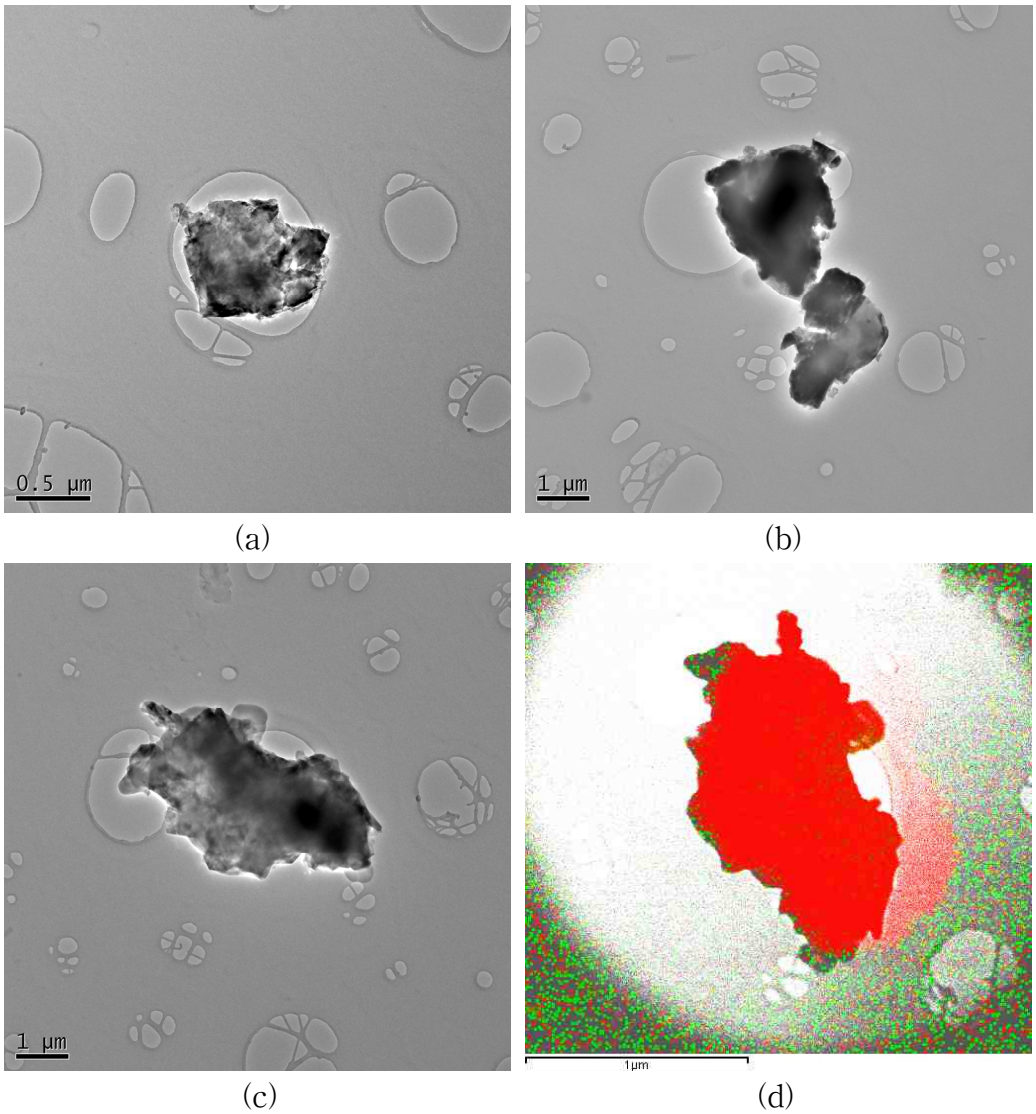
[그림 Ⅲ-13] 공기 중에서 채취된 마이크로미터 크기의 산화아연 집합체와 산화아연-폴리프로필렌 복합체 입자의 대표적인 주사투과전자현미경 이미지; (a) 주사투과전자현미경 이미지, (b) EDS 맵핑. 빨간색은 Zn임, (c) EDS 맵핑. 빨간색은 C임, (d) EDS 맵핑. 빨간색은 C이며 녹색은 Zn임



(a) (b)

(c) (d)

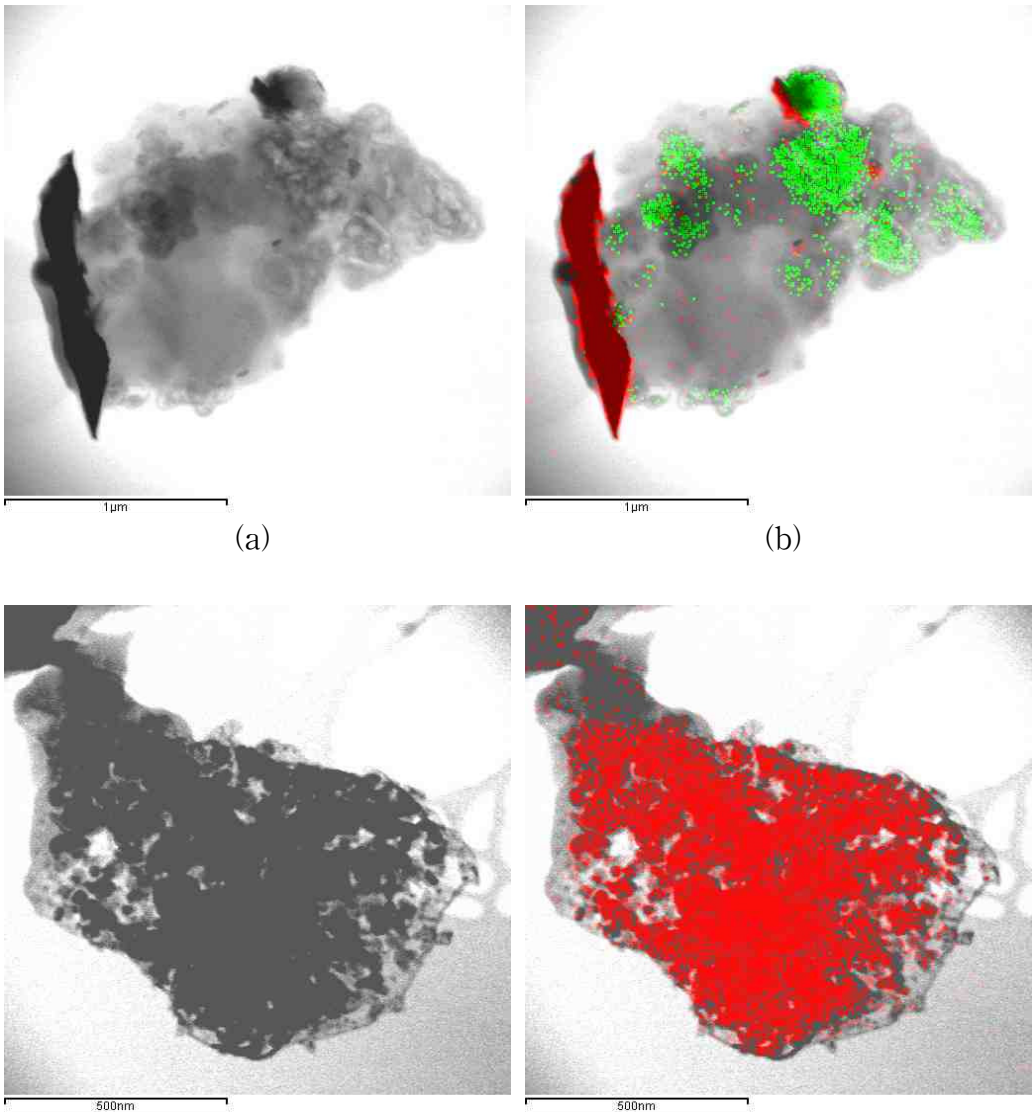
[그림 Ⅲ-14] 공기 중에서 채취된 사포질 페이퍼에서 기인한 입자의 대표적인 투과전자현미경 이미지; (a) Zr 함유 입자, (b)-(d) Al 함유 입자



(a) (b)

(c) (d)

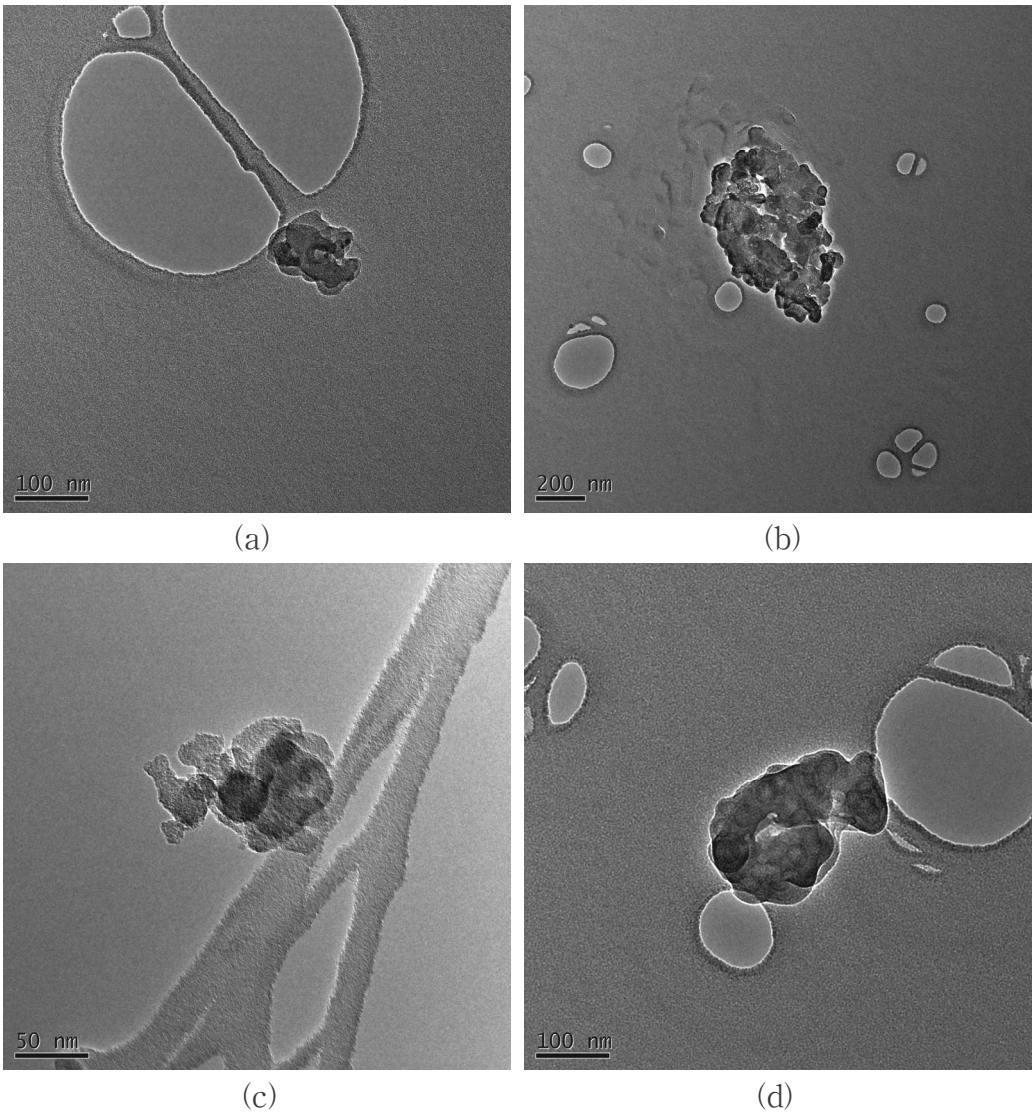
[그림 Ⅲ-15] 공기 중에서 채취된 사포질 페이퍼에서 기인한 입자의 대표적인 투과전자현미경 이미지; (a)-(c) Al 및 Zr 함유 입자, (d) (c)의 EDS 맵핑 이미지. 빨간색은 Al이고 녹색은 Zr 입자임



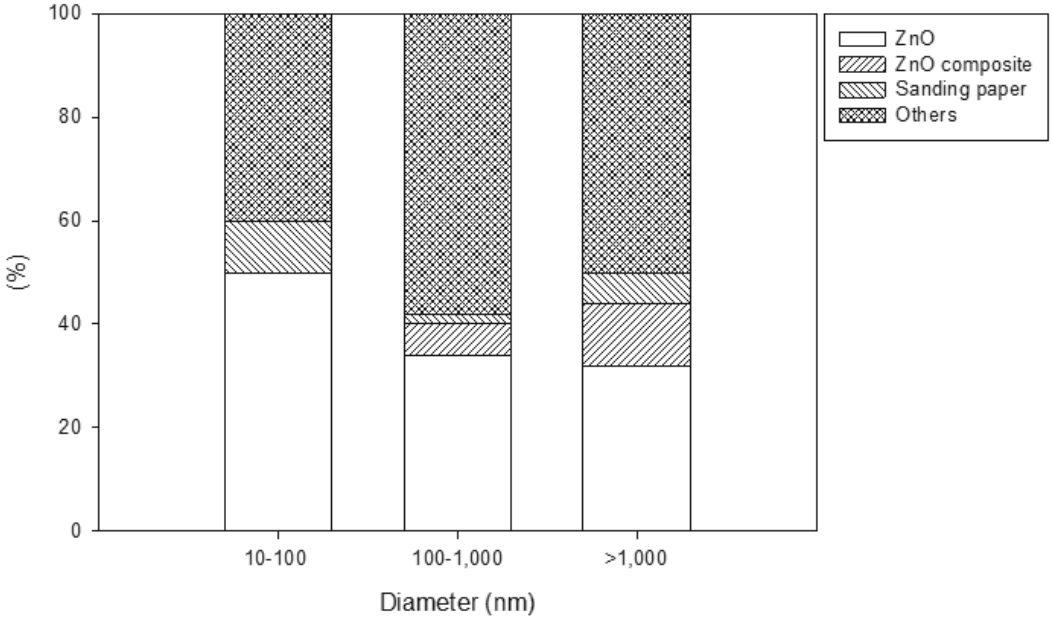
(a) (b)

(c) (d)

[그림 Ⅲ-16] 공기 중에서 채취된 사포질 페이퍼에서 기인한 입자의 대표적인 투과전자현미경 이미지; (a) Al 및 Zr 함유 입자의 주사투과전자현미경 이미지, (b) (a)의 EDS 맵핑 이미지. 빨간색은 Zr이고 녹색은 Al 입자임, (c) Al 함유 입자의 주사투과전자현미경 이미지, (d) (c)의 EDS 맵핑 이미지. 빨간색은 Al임



[그림 Ⅲ-17] 공기 중에서 채취된 탄소를 주성분으로 하는 나노크기 유기 입자의 대표적인 투과전자현미경 이미지



[그림 Ⅲ-18] 공기 중에 비산된 입자의 크기별 성분별 비율(10% 산화아연 나노물질이 함유된 폴리프로필렌 복합체를 P180로 사포로 사포질 시)

Ⅳ. 고찰

본 연구에서 수 농도는 평가된 모든 소재에서 산화아연 나노물질의 함유 여부와 함유율과 관계없이 거친 사포로 사포질 시 고운 사포 보다 통계적으로 유의하게 높았다. 이러한 연구결과는 Huang 등(2012)과 Kang 등(2017)의 연구에서 탄소나노튜브가 함유된 고분자 복합체를 사포질 시 사포의 거칠기에 따른 수 농도에 대한 결과와 일치한다. 이는 사포가 거칠수록 더 많은 양의 물질을 마모시키므로 더 높은 수 농도를 보인 것으로 보인다. 본 연구의 투과전자현미경으로 분석한 결과에서 100 nm 보다 작은 나노 크기 입자 중 50%가 산화아연 입자였고, 입자의 함유율과 나노 크기 입자의 수 농도가 양의 상관관계를 보인 것을 고려할 때 나노 크기 입자는 주로 복합체에 함유된 산화아연 입자에서 기인하는 것으로 보인다. 관련 일부 선행 연구는 100 nm 이하의 나노 크기 입자의 대부분이 사포질 시 사포의 마모에서 기인하는 입자로 추정하였다(Koponen 등, 2009; Wholleben 등, 2011; Sachse 등, 2012; Kang 등, 2017). 이들 선행 연구에서 평가한 복합체의 베이스 물질과 나노물질의 함유율 및 실험조건은 본 연구와 차이가 있으므로 이 결과를 직접적으로 비교할 수는 없으나, 본 연구에서는 100 nm 이하의 나노 크기 입자 중 알루미늄이나 지르코늄이 풍부한 입자가 10%에 불과한 것으로 분석되어 선행 연구결과와 다른 결과를 보였다. 본 연구에서 활용한 Mini Particle Sampler의 시료채취 효율이 입자의 성분에 따라 차이가 없는 지에 대해 검증된 자료가 없다는 제한점이 있으나, 적어도 본 연구는 선행 연구들의 간접적인 추정 대신에 공기 중에 비산된 나노 크기 입자를 투과전자현미경으로 분석하여 나노 크기 입자 중 산화아연의 함유율을 정량적으로 직접적으로 확인하였다는 점에서 의미가 있다. Vorvau 등(2009)은 산화아연 나노물질이 함유된 표면 코팅을 회전연마기로 연마 시 100 nm 미만의 나노 크기 입자의 유의미한 공기 중 방출이 나타나지 않은 이유를

나노입자가 베이스 물질에 묻혀 있기 때문으로 설명하였는데, 이는 본 연구에서 나노입자의 함유율이 증가함에 따라 나노크기 입자의 공기 중 방출 유의미하게 증가된 이유가 나노입자가 사포질 과정에서에 베이스 물질로부터 분리되어 공기 중으로 비산되었기 때문이라는 설명과 같은 가정을 전제로 한 것이다.

호흡성 분진의 농도는 산화아연 나노물질의 함유 여부와 함유율과 관계없이 거친 사포로 사포질 시 고운 사포 보다 평가된 모든 물질에서 통계적으로 유의하게 낮게 나타났다. 본 연구 결과는 Huang 등(2012)의 연구에서 탄소나노튜브가 함유된 나노복합체의 사포질 시 베이스 물질과 모든 함유율의 복합체가 고운 사포가 높은 호흡성분진의 농도를 보인 것과 일치한다. Kang 등(2017)의 연구에서는 평가된 일곱 종의 물질 모두 베이스물질은 고운 사포로 사포질 시 높은 호흡성분진 농도를 보여 본 연구의 결과와 일치하였으나, 탄소나노튜브가 첨가된 복합체 중 한 종을 제외한 여섯 종의 물질이 거친 사포로 사포질 시 높은 호흡성분진 농도를 보여 본 연구의 결과와 상반된 결과를 보였다. 이러한 차이 역시 물질의 특성과 실험 조건의 차이에서 기인된 것으로 보인다. 거친 사포가 많은 양의 물질을 마모시킴에도 불구하고 고운 사포가 더 높은 호흡성분진의 농도를 보인 것은 사포가 어느 수준 이상 거칠면 많은 양의 물질을 마모시키지만 마모된 입자의 크기가 커서 공기 중에 비산되지 않고 바로 바닥으로 침강되기 때문으로 추정된다. 본 연구에서는 실험 과정에서 밸트샌더 하단에 알루미늄 호일로 용기를 만들어 벌크시료 모았는데, 이때 거친 사포로 연마 시 고운 사포에 비해 상대적으로 많은 양의 분진이 퇴적된 것이 육안으로 관찰되었다. Huang 등(2012)은 세 가지 거칠기의 사포로 실험하였는데 거친 사포에 비해 중간 거칠기의 사포는 다소 낮은 호흡성분진 농도를 보였고 고운 사포만 매우 높은 호흡성 분진 농도를 보인 것은 이러한 추정을 뒷받침 한다. 그러나 이러한 설명을 증명하기 위해서는 향후 같은 조건에서 더 다양한 거칠기의 사포로 연구할 필요성이 있다. 그럼에도 불구하고 거친 사포를 이용하여 같은 조건에서 상대적으로 많은 양의 나노 복합체를 사포질하더라도 반드시 더 높은 호흡성분진 농도를 보이지는 않는다는 것이 본

연구에서 확인되었다. Nored 등(2018)은 이산화티타늄 나노물질이 함유된 페인트 코팅을 후드 내에서 오비탈 샌더를 이용하여 사포질 시 방출되는 입자의 특성 보고하였는데 고운 사포가 높은 수 농도와 낮은 질량농도를 보여 본 연구와 수 농도와 질량 농도에서 모두 상반되는 결과를 보였다.

본 연구에서 산화아연-폴리프로필렌 복합체는 폴리프로필렌 베이스 물질에 비해 사포의 거칠기와 관계없이 통계적으로 유의하게 높은 수 농도와 호흡성 분진 농도를 보였으며, 전반적으로 산화아연 나노물질의 함유율이 증가함에 따라 수 농도와 호흡성분진 농도는 증가하는 경향을 보였다. Huang 등(2012)은 베이스 물질과 1, 2, 3, 4% 함유율의 탄소나노튜브 복합체를 사포질한 결과 베이스 물질을 제외하고 함유율이 증가할수록 수 농도와 호흡성분진 농도가 증가하였다고 보고하여 본 연구와 같은 경향을 보였으나, 4% 탄소나노튜브 복합체를 제외한 다른 복합체는 베이스 물질에 비해 높은 수 농도를 보이지 않아 본 연구와 차이를 보였다. 반면에 산화아연 나노입자가 함유된 폴리우레탄이 표면 코팅된 소재의 사포질(Göhler 등, 2010), 산화아연 나노물질이 함유된 실란트가 도포된 목재를 오비탈 샌더로 사포질(Cooper 등, 2017), 산화아연 나노물질이 함유된 수용액 베이스의 보호재가 처리된 목재를 연마(Fransman 등, 2016), 산화아연 나노물질이 함유된 표면 코팅을 회전연마기로 연마(Vorbau 등, 2009) 시 공기 중에 방출되는 입자의 특성을 보고한 산화아연 나노입자의 복합체에 대한 관련 선행 연구는 산화아연 나노입자의 함유 여부나 함유율에 따라 입자의 수 농도와 질량 농도에 차이를 보이지 않는다고 보고하여 본 연구 결과와 차이를 보였다. Kang 등(2017)의 연구에서도 탄소나노튜브 복합체와 베이스물질의 수 농도와 질량 농도는 물질과 사포의 거칠기에 따라 모든 경우에 증가하지는 않았다.

수 농도의 입자의 크기 분포는 약 20 nm에서 하나의 모드를 보였으며 질량 농도의 입자 크기 분포는 약 2 μm와 18 μm에서 두 개의 모드를 보였다. 각 모드의 위치는 사포의 거칠기와 산화아연의 함유율에 따라 유의미한 변화를 보이지 않았다. 입자의 크기에 따른 수 농도 분포는 거친 사포로 사포질한 경우

100 nm 이하 크기의 나노입자가 88.9-99.4%로 발생된 수 농도의 대부분을 차지하였으나, 고운 사포로 사포질한 경우 나노크기 입자의 비율은 47.7-76.3%로 상대적으로 낮았다. 이러한 결과는 입자의 수 농도가 증가가 20 nm의 모드의 피크의 증가에서 주로 기인하기 때문이다. 크기에 따른 질량 농도 분포는 사포의 거칠기와 산화아연의 함유율과 관계없이 모든 시료에서 1000 nm 이상의 마이크로미터 크기의 입자가 99% 이상의 비중을 차지하였다. 입자의 질량은 직경의 세제곱에 비례하므로 나노 크기 입자의 수 농도 증가는 질량농도의 증가에 거의 기여하지 않는 것으로 나타났다.

나노 복합체를 가공 시 소재에 첨가된 제조나노물질의 입자가 베이스 물질로부터 분리되어 공기 중에 비산되는지 여부를 파악하는 것은, 해당 물질을 가공 중에 비산된 분진이 인체에 흡입되었을 때 복합체에 첨가된 제조나노물질 고유의 독성이 발현될 것인지를 파악할 수 있는 중요한 요인이다. 본 연구는 투과전자현미경을 이용하여 평가한 산화아연-폴리프로필렌 복합체를 사포질 시 산화아연 제조나노물질이 약 20 nm 내외의 개별 나노입자의 단량체부터 이합체, 삼합체, 소집합체 및 10 μm 이상의 큰 집합체까지 다양한 크기로 공기 중에 비산되고, 10% 산화아연 함유율의 복합체를 고운 사포로 사포질한 경우 산화아연 입자가 100 nm 미만의 나노크기 입자 중 절반을 차지하는 것을 확인하였다. 선행연구 중 산화아연 나노물질이 함유된 폴리우레탄 코팅을 회전연마기로 연마 시 공기 중에 방출된 입자 중에서 20-100 nm 크기의 산화아연 나노입자를 관찰한 Vorbau 등(2009)의 연구 결과는 본 연구 결과를 지지한다. 반면에 Göhler 등(2013)은 본 연구와 같은 베이스 물질인 폴리프로필렌과 나노크기의 금속 산화물 안료가 함유된 복합체를 활용하여 사포질 시 공기 중 방출된 입자를 분석한 결과 베이스에 묻혀 있지 않은 나노 크기의 안료 입자가 검출되지 않았다고 보고하였다. 산화아연-폴리우레탄의 사포질 시 발생되는 입자의 대부분이 나노물질이 베이스 물질에 묻혀 있는 복합체 입자였다는 Göhler 등(2010)의 연구, 산화아연 나노물질이 함유된 실란트가 도포된 목재를 오비탈 샌더로

사포질 시 공기 중 시료에서 나노입자 단독으로는 매우 적은 수의 입자가 발견되었으며 대부분 보다 큰 입자 속에 함유되어 있었다는 Cooper 등(2017)의 연구, 산화아연 나노물질이 함유된 보호재가 처리된 목재의 연마 시 산화아연 나노입자는 목분진에 묻혀 검출되었다는 Fransman 등(2016)의 연구 결과는 본 연구와 상반된다. 이는 유연성이 큰 폴리우레탄이나 강도가 약한 목분진에 비해 본 연구에서 평가한 베이스물질인 폴리프로필렌이 상대적으로 유연성이 낮고 강도가 강한 것에서 기인하는 것으로 추정된다. 탄소나노튜브 복합체를 대상으로 한 선행연구에서는 4% 미만의 탄소나노튜브 함유율의 복합체에서는 베이스 물질에 묻혀 있지 않은 탄소나노튜브가 검출되지 않았다(Cena와 Perers, 2011; Huang 등, 2012; Wohlleben 등, 2013;, Kang 등 2017). 탄소나노튜브는 높은 인장강도를 지니므로 기계적인 가공 시 부서져서 베이스 물질로부터 떨어져 나오지 않고 외부로 돌출된 상태로 남는 반면에(Huang, 2012), 본 연구에서 활용한 산화아연 나노입자는 타원형에 가까운 형태로 쉽게 폴리프로필렌 베이스에서 이탈되어 공기 중에 비산된 것으로 보인다. 또한 탄소나노튜브와 같은 섬유상 입자는 구형의 입자에 비해 상대적으로 넓은 표면적을 지녀 베이스 물질과 보다 많은 상호작용을 하여 잘 결합되어 있으므로 베이스물질로부터 쉽게 이탈되지 않는 것으로 보인다. 반면에 Schlagenhauf 등(2012)는 1%의 탄소나노튜브가 함유된 에폭시 복합체을 연마하는 실험을 통해 공기 중에 비산된 입자를 채취한 시료에서 투과전자현미경을 이용하여 무시할 수 없는 수준의 베이스 물질에 묻혀 있지 않은 탄소나노튜브를 검출하였다.

본 연구에서 100 μm 미만의 나노 크기 입자 중에서 산화아연 나노입자가 폴리프로필렌 베이스에 묻혀 있는 복합체 입자는 검출되지 않았고, 마이크로미터 크기의 큰 입자에서 높은 비율로 검출되었다. 본 연구 결과는 Cooper 등(2017)이 산화아연 나노물질이 함유된 실란트가 도포된 목재의 사포질 시 공기 중에 방출된 입자 중 복합체 입자는 마이크로미터 크기의 입자로 관찰되었다고 보고한 연구 결과를 지지한다.

Ⅴ. 결론

본 연구는 산화아연 나노물질이 함유된 폴리프로필렌 복합체를 사포질 가공 시 공기 중에 방출되는 입자의 발생 농도, 크기, 성분 특성과 사포의 거칠기 및 산화아연 나노물질의 함유율과의 관계를 규명하였다. 두 가지 거칠기(P80, P180)의 사포로 폴리프로필렌 베이스 물질 및 네 가지 함유율(1, 3, 5, 10%)의 복합체를 일정한 실험 조건 하에서 사포질하고 공기 중에 방출된 입자상 물질의 특성을 평가하였다. 거친 사포로 사포질 시 고운 사포에 비해 높은 수 농도와 낮은 호흡성분진 농도를 보였다. 산화아연 나노물질이 함유된 복합체는 고분자 베이스 물질에 비해 유의하게 높은 입자의 수 농도와 호흡성분진 농도를 보였으며, 산화아연 나노물질의 함유율이 증가할수록 입자의 수 농도와 호흡성분진 농도는 증가하는 경향을 보였다. 사포의 거칠기와 산화아연 나노물질의 함유율에 따른 수 농도와 질량 농도의 입자 크기 분포는 유의미한 차이를 보이지 않았다. 수 농도의 증가는 40 nm 이하의 나노 크기 입자 피크의 증가와 관련이 있었으며, 질량 농도의 증가는 1 μm 이상의 마이크로미터 크기의 입자의 증가와 관련이 있었다. 산화아연-폴리프로필렌 복합체를 사포질 시 공기 중에 비산된 입자 중에서 베이스 물질에 묻혀 있지 않은 산화아연의 나노입자가 약 20 nm의 단량체부터 10 μm 이상의 다양한 크기의 집합체로 검출되었다. 10% 산화아연 나노물질을 함유한 폴리프로필렌 복합체에서 공기 중 입자 수 농도와 관련이 높은 100 nm 미만 크기의 나노 입자 중 절반이 산화아연 나노입자인 것으로 나타났으며, 산화아연 나노입자가 분산되어 묻혀 있는 복합체 입자는 100 nm 이상부터 마이크로미터 크기의 큰 입자로 관찰되었다. 본 연구결과는 고분자에 산화아연 나노입자를 첨가하면 소재의 특성이 변화되어 작업자가 복합체를 기계적으로 가공할 때 산화아연 나노입자가 많이 첨가된 물질을 취급할수록 보다 높은 농도 수준의 나노 크기 입자에 노출될 수 있으며, 작업자가 복

합체 입자와 베이스 물질로부터 분리된 산화아연의 나노입자를 흡입할 수 있음을 보여준다. 산화아연 나노복합체의 기계 가공 시에는 산화아연 나노입자와 복합체 입자가 공기 중에 비산될 수 있으므로, 제조나노물질에 대한 사전예방주의 원칙을 적용하여 작업자의 호흡기 보호를 위한 작업관리 조치를 취하는 것이 바람직하다.

산화아연 나노복합체의 기계 가공 시 방출되는 입자의 흡입으로 인한 잠재적인 건강 악영향 가능성을 밝히기 위해서는 향후 입자의 유해성과 위해성에 대한 보다 많은 연구가 필요하다. 본 연구에서 평가된 입자의 수 농도와 호흡성 분진의 농도는 실험실에서 특정 조건하에서 실시된 시뮬레이션 연구 특성 상 실제 작업 현장에서 작업자가 노출되는 농도 수준과 바로 연결지어 해석될 수 없다. 향후 후속 연구를 통해 실제 작업 현장에서 작업자의 노출 수준 또는 현장과 유사한 실험 조건 하에서의 시뮬레이션 등을 통해 입자의 발생 특성과 농도 수준이 평가될 필요가 있다. 또한 나노복합체에서 방출되는 복합체 입자의 독성은 첨가된 나노물질의 독성과 다를 가능성도 있으므로 관련된 후속 연구가 필요하다.

참고문헌

고용노동부. 화학물질 및 물리적 인자의 노출기준. 고용노동부고시 제2018-62호. 2018.

환경부. 제2차 나노안전관리 종합계획(2017-2021). 2017.

American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH). 2019 TLVs and BEIs - Based on the documentation of the Threshhold Limit Values for chemical substances and physical agents and Biological Exposure Indices. ACGIH. 2019.

Bello Dhimiter, Wardle BL, Yamamoto N, de Villoria TG, Garcia EJ, Hart AJ, Ahn K, Ellenbecker MJ, Hallock M. Exposure to nanoscale particles and fibers during machining of hybrid advanced composites containing carbon nanotubes. J Nanopart Res 2009;11:232-249.

Cena LG, Peters TM. Characterization and control of airborne particles emitted during production of epoxy/carbon nanotube nanocomposites. J Occup Environ Hyg 2011;8(2):86-92.

Cooper MR, West GH, Burrelli LG, Dresser D, Griffin KN, Segrave AM, Perrenoud J, Lippy BE. Inhalation exposure during spray application and subsequent sanding of a wood sealant containing zinc oxide nanoparticles. J Occup Environ Hyg 2017;14(7):510-522.

Fransman W, Bekker C, Tromp P, Duis WB. Potential release of manufactured nano objects during sanding of nano-coated wood surfaces. Ann Occup Hyg 2016:60(7):875-884.

Froggett SJ, Clancy SF, Boverhof DR, Canady RA. A review and perspectiv e of existing research on the release of nanomaterials from solid nanocompo sites. Particle and Tibre Toxicology 2014;11:17.

Gomez V, Levin M, Saber AT, Irusta S, Maso MD, Hanoi R, Santamaria J, Jensen KA, Wallin H, Koponen IK. Comparision of dust release from epoxy and paint nanocomposites and conventional products during sanding and saw ing. Ann Occup hyg 2014;58(8):983-994.

Göhler D, Stintz M, Hillemann L, Vorbau M. Characterization of Nanoparticl e Release from Surface Coatings by the Simulation of a Sanding Process. Ann Occup Hyg 2010;54(6):615-624.

Göhler D, Nogowski A, Fiala P, Stintz M. Nanoparticle release from nanoco mposites due to mechanical treatment at two stages of the life-cycle. J Phy s: Conf Ser 2013;429 012045.

Huang G, Park JH, Cena LG, Shelton BL, Peters TM. Evaluation of airborne particle emissions from commercial products containing carbon nanotubes. J Nanopart Res 2012;14(11):1231.

International Organization for Standardization (ISO). Nanotechnologies -- Vocabulary -- Part 2: Nano-objects. ISO/TS 80004-2:2015.

Kang J., Erdely A., Afshari A., Casuccio G., Bunker K., Lersch T., Dahm M.M., Farcas D., Cena L. Generation and characterization of aerosols released from sanding composite nanomaterials containing carbon nanotubes. NanoImpact 2017;5:41-50.

Koivisto AJ, Jensen ACO, Kling KI, Norgaard A, Brinch A, Christensen F, Jensen KA. Quantitative material releases from products and aricles contatining manufactured nanomaterials: Towards a release library. NanoImpact 2017;5:119-132.

Koponen I, Jenson K, Schneider T. Sanding dust from nanoparticle-containing paints: physical characterisation. J Phys Conf Ser (IOP Publishing). 2009.

Koponen IK, Jensen KA, Schneider T. Comparison of dust released from sanding conventional and nanoparticle-doped wall and wood coatings. J Expo Sci Environ Epidimiol 2011;31(4):408-418.

Mackevica A, Foss Hansen S. Release of nanomaterials from solid nanocomposites and consumer exposure assessment - a forward-looking review. Nanotoxicology 2016;1:1-3.

Maynard, A.D., Jensen, P.A.. Aerosol measurement in the workplace. In: Baron, P., Willeke, K. (Eds.), Aerosol Measurement: Principles, Techniques, and

Applications. Van Nostrand Reinhold, New York, pp. 779 - 799. 2001.

Nored AW, Chalbot MCG, Kavouras IG. Characterization of paint dust aerosol generated from mechanical abration of TiO_2-containing paints. J Occup Environ Hyg 2018;15(9):629-640.

Osmond NJ, McCall MJ. Zinc oxide nanoparticles in modern sunscreens: an analysis of potential exposure and hazard. Nanotoxicology 2010;4(1):15-41.

Peters TM, Chein HM, Lundgren DA. Comparison and combination of aerosol size distributions measured with a low pressure impactor, differential mobility particle sizer, electrical aerosol analyzer, and aerodynamic particle sizer. Aerosol Science and Technology 1993;19:396-405.

Piccinno F, Gottschalk F, Seeer S, Nowack B. Industrial production quantities and uses of ten engineered nanomaterials in Europe and the world. J Nanopart Res 2012;14:1109.

Pitkethly MJ. Nanomaterials-the driving force. Materialstoday 2004;7(12):20-29.

R′mili B, Le Bihan OLC, Dutouquet C, Aguerre-Charriol O, Frejafon E. Particle sampling by TEM grid filtration. Aerosol Science and Technology 2013;47:767-775.

Schlagenhauf L, Chu BTT, Buha J, Nüesch F, Wang J. Release of carbon nanotubes from an epoxy-based nanocomposite during an

abrasion process. Environ Sci Technol 2012;46:7366－7372.

Sioutas C, Abt E, Wolfson JM, Koutrakis P. Evaluation fo the measurement performance of the scanning mobility particle sizer and aerodynamic particle sizer. Aerosol Science and Technology 1999;30:84-92.

Vandebriel RJ, De Jong WH. A review of mammalian toxicity of ZnO nanop articles. Nanotoxicology, Science and Application 2012;5:61-71.

Vorbau M, Hillemann L, Stintz M. Method for the characterization of the ab rasion induced nanoparticle release into air from surface coatings. Aerosol S cience 2009;40:209-217.

Wohlleben W, Meier MW, Vogel S, Landsiedel R, Cox G, Hirth S, Tomovic Z. Elastic CNT-polyurethane nanocomposite: synthesis performance and asse ssment of fragments released during use. Nanoscale 2013;5:369-380.

Abstract

Characterization of Airborne Particles Released from Sanding Nanocomposites

Jiwoon Kwon, Kwangmyung Jang, Eunsong Hwang

Work Environment Research Bureau,
Occupational Safety and Health Research Institute, KOSHA
400 Jongga-ro Jung-gu, Ulsan, 44429, Republic of Korea

1. Objectives

This study investigated characteristics of airborne particles generated during dry sanding of composite materials containing zinc oxide nanoparticles.

2. Methods

Polypropylene (PP) materials containing zinc oxide (ZnO) nanomaterials at 4 levels (0 %, 1 %, 3%, 5%, and 10%) were sanded using 2 grit-sized zirconium aluminum oxide sandpapers (P80 and P180 grits) in an automated sanding chamber system. Concentrations and size of particles released into the air during sanding activity were measured by direct reading instruments. Morphology and chemical composition were analyzed using transmission electron microscopy and energy dispersive spectrometer mapping.

3. Results

Regardless grit sizes and contents of ZnO, size distributions of airborne particles did not show noticeable change. Increase of nano-sized particles less than 40 nm and micro-sized particles more than 1 um explained increase of number concentrations and mass concentrations respectively. Number concentrations were higher and respirable mass concentrations were lower with coarse sandpaper for all materials. All ZnO-PP composites with all grit sizes showed higher number and respirable mass concentrations. Number and respirable mass concentrations were positively correlated with contents of ZnO in composites. Free standing ZnO particles with various sizes from nano-sized monomers to micro-sized aggregates were observed and accounted 50% of number of nanoparticles. Composite particles embedded with ZnO particles were observed in lager particles.

4. Conclusions

The results clearly show that more nanoparticles containing free standing ZnO particles are generated during sanding of the nanocomposites and the concentrations are positively related with the addition of ZnO nanomaterials into polypropylene. Further field evaluations and toxicological studies are required to elicit unknown risks imposed from processing ZnO composites mechanically.

Key words: nanoparticles, sanding, nanocomposites, zinc oxide

〈〈연　구　진〉〉

연 구 기 관 : 산업안전보건연구원

연구책임자 : 권지운 (연구위원, 직업환경연구실)
연　구　원 : 장광명 (연구원, 직업환경연구실)
연　구　원 : 황은송 (연구원, 직업환경연구실)

〈〈연 구 기 간〉〉

2019. 1. 1 ~ 2019. 11. 30

본 연구보고서의 내용은 연구책임자의 개인적 견해이며, 우리 연구원의 공식견해와 다를 수도 있음을 알려드립니다.

산업안전보건연구원장

2019-연구원-1485

나노복합체의 가공 시 공기 중에 발생하는 입자의 특성 연구

발 행 일 : 2019년 11월 30일
발 행 인 : 산업안전보건연구원 원장 고재철
연 구 책 임 자 : 산업안전보건연구원 권지운
발 행 처 : 한국산업안전보건공단 산업안전보건연구원
주 소 : (44429) 울산광역시 중구 종가로 400
전 화 : (052) 7030-884
F A X : (052) 7030-337
Homepage : http://oshri.kosha.or.kr