



나노입자와 산업보건



서울대학교
보건대학원 교수
윤충식

나노기술은 ‘물질을 나노크기(10^9 m)의 수준에서 조작·분석하고 이를 제어 할 수 있는 과학과 기술로 정의되며, 공학, 물리학, 화학, 생물학, 의·약학 등 다양한 학문이 유기적으로 연관되어 발전하고 있는 산업 기술이다. 빠르게 발전하고 있는 나노기술을 이용한 나노물질들이 재료, 전자, 환경, 화장품 등 산업 전반에 걸쳐 널리 제조, 사용, 판매되고 있다.

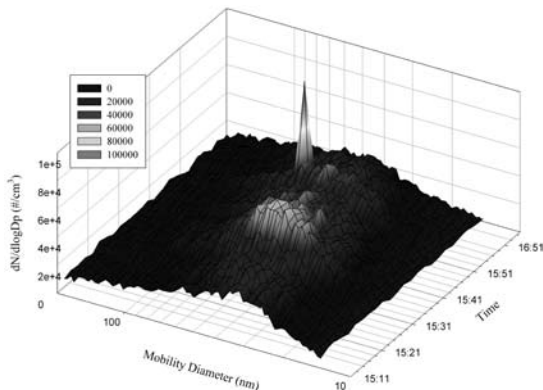
나노물질의 정의는 일반적으로 최소한 한차원의 크기가 100 nm 크기 이하로 정의한다. 나노물질을 활용하기까지는 수준 높은 기술력이 요구된다. 나노기술개발은 우리나라의 국가적 전략기술 산업이며, 우리나라는 나노기술에 있어 세계 4대 강국으로 기술개발, 생산에 박

차를 가하고 있다.

기하급수적으로 증가하는 나노기술의 발전은 국내 생산량 및 사용량의 증가를 이끌고 있다. 그러나 한편으로는 이러한 나노기술의 발전과 사용의 증가는 위험성 증가를 가져올 수 있다고 예견되었으며, 실제로 다양한 나노물질에 대한 독성이 보고되었다. 나노물질의 사용으로 인한 일반시민의 건강문제, 환경생태계의 영향도 고려되고 있지만, 실제 나노물질을 취급하는 근로자 노출과 그로 인한 위험성이 가장 큰 것으로 파악되고 있다. 따라서 나노물질의 위험성 측면에서, 산업보건학적 측면에서 근로자 노출평가와 관리방안을 적극적으로 모색하여야 한다. 선진국을 중심으로 근로자의 노출평가, 나노물질 취급공정에서의 노출관리방법에 대한 연구가 이루어지고 있고, 국내에서도 이루어지고 있으나 아직 많이 부족한 실정이다.

안전보건측면에서 연구 동향을 살펴보면, 나노물질의 특성규명과 독성규명에 초점이 맞추어져 있었으나, 최근에 들어서는 인체의 노출가능성에 대한 연구가 증가하고 있는 추세이다. 그러나 표준화된 연구방법이 없어서 각 연구자가 상황에 맞는 방법과 도구를 사용하여 평가하고 있는 현실이다. 나노물질은 기존의 전통적 측정방법과는 다르기 때문에 측정방법과 전략에 대한 논의가 필요하다.

나노물질의 측정은 실시간 측정방법과 전자현미경분석 방법으로 나눌 수 있다. 실시간측정의 경우 주로 수농도, 표면적농도를 입자 크기에 따라 측정하게 된다. 주로 수농도와 함께 입자크기별 농도를 측정하게 되는데 이때 주로 사용되는 기기는 SMPS(Scanning Mobility Particle Sizer)가 있다. SMPS로 측정을 하게 되면 실시간으로 <그림1>과 같이 특정 입자 크기의 농도가 시간에 따라 변화하는 것을 알 수 있다. 이를 통하여 특정 공정에서 발생하는 나노입자의 크기에 따른 발생특성을 파악하여 이를 관리하는데 활용할 수 있다는 점이 있다.

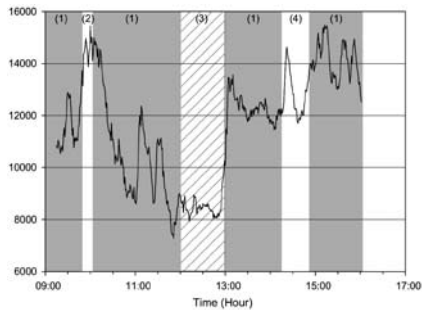


<그림1> SMPS를 이용하여 측정된 입자 크기별 수농도 (Ham et al., 2012).

그밖에도 나노입자를 측정하는 기기는 CPC (Condensation Particle Counter)가 있는데 이는 보통 20 nm~1,000 nm 크기의 입자 전체의 수농도를 표시해 주며, SMPS와는 다르게 입자크기별로 결과를 얻지 못한다는 점이 있다. 하지만 나노입자 발생사업장에서 1차적으로 발생원을 찾을 수 있는 기능을 갖추어 예비 조사나 발생원 관리에는 충분한 기능을 하며 상대적으로 기기 가격이 저렴하여 현장에서 사용하기에 적합하다는 장점이 있다.

기존의 측정방법의 경우 시료간의 측정간격이 최소 15분 (단시간포집의 경우)에서 6시간 이상인데 반해, 실시간 측정기기의 경우 1초에서 수분이라는 간격으로 측정을 하기 때문에 많은 측정치를 실시간으로 얻을 수 있는 반면에 측정치간에 서로 자기상관성 (Autocorrelation)이라는 제한점이 생기게 된다. 자기상관성이란 연속된 측정치가 매우 가까우면 그 값들이 서로 독립적이지 못하고, 서로 상관성이 있어서, 통계처리에서 기본인 측정치의 독립성이라는 가정에 위배되게 된다. 즉, 자기상관성이 있는 측정치를 이용하여 통계분석을 하게 될 경우 과소평가를 할 수 있다는 논문의 발표가 지속적으로 있었고, 나노물질의 실시간 자료에 대해서는 2012년에 네덜란드 연구팀에 의해 ARIMA (Auto Regressive-Integrated Moving Average)를 이용한 자기상관성을 고려한 실시간 측정 자료 분석에 대한 논문이 발간되었다. 하지만 이 연구의 제한점은 실질적으로 사업장에서 측정한 자료가 아니라 ARIMA 분석을 위한 모사(Simulation)를 하여 현장에서 적용이 가능한지에 대한 검증이 되지 않아 본 연구진에서는 2010년부터 측정한 실시간 측정기 데이터를 이용하여 자기상관성을 고려한 ARIMA 분석을 실시하였다.

한 사업장의 예를 들어보면 <그림2>, 오전 9시부터 오후 4시까지의 작업을 실시간으로 수농도를 1분 간격으로 측정한 데이터이다. 각 작업 간에 (1)의 경우 작업시간, (2) 생산된 나노입자 수거, (3) 점심시간, (4) 체질의 구분이 되어 있다. 각 작업간의 유의한 차이를 보려면 기존의 회귀분석을 실시한다면, 자기상관성에 의해 모든 작업이 유의하다는 결론을 내리게 된다는 점이 있다. 이러한 단점을 극복하기 위하여 ARIMA 분석을 도입하게 되었다.



<그림2> 나노입자 생산 사업장에서의 수농도 측정결과 (1) 작업시간, (2) 생산된 나노입자 수거, (3) 점심시간, (4) 체질 (Ham et al., 2016)

〈표1〉을 보면 회귀분석 결과에서 모든 작업에 대하여 유의한 차이가 있다고 결과가 나오게 된다 ($p < 0.01$). 그러나 ARIMA모형을 적용한다면 생산된 나노입자를 수거하는 작업만 다른 작업들과는 농도에 있어서 유의한 차이가 있다는 결과를 얻을 수 있는 것이다. 또한 5분 간격, 10분 간격으로 데이터를 1분보다 더 길게 평균을 계산하여 적용했을 때 자기상관성이 매우 작게 줄어들었으나 결과에 영향을 미치는 정도는 아니었다. 따라서 측정간격이 짧은 실시간 측정 자료의 경우 자기상관성을 고려한 통계분석을 실시해야 한다. 이런 통계적 처리 방법은 IT기술의 발달로 실시간 측정기의 사용이 점차 확대되고 있는 점을 고려하면 산업보건학계에서도 더 연구가 진행되어야 한다.

〈표1〉 나노입자 생산 사업장에서의 회귀분석, AR(1), ARIMA 분석 결과 (Ham et al., 2016)

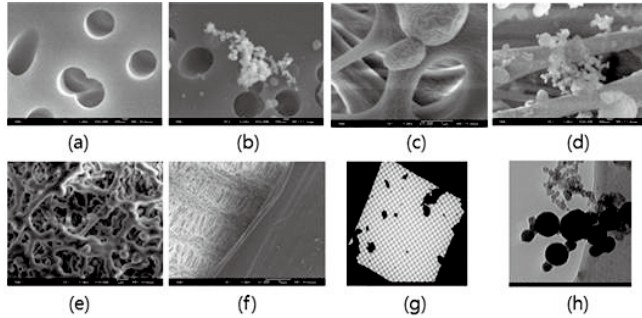
Classical regression									
Task	1-min average			5-min average			10-min average		
	Estimate	SD	<i>p</i> -value	Estimate	SD	<i>p</i> -value	Estimate	SD	<i>p</i> -value
	(Particle/cm ³)								
Lunch (3) (Ref.)	8585	215	< .01	8924	437	< .01	9391	625	< .01
Working (1)	3397	236	< .01	2847	491	< .01	2224	695	< .01
Sieving (4)	4273	361	< .01	4076	698	< .01	3758	993	< .01
Collecting ENP from facilities (2)	6105	604	< .01	5386	797	< .01	4041	1088	< .01
AR(1)									
Task	1-min average (ACC ^a = 0.987)			5-min average (0.925)			10-min average (0.844)		
	Estimate	SD	<i>p</i> -value	Estimate	SD	<i>p</i> -value	Estimate	SD	<i>p</i> -value
Lunch (3) (Ref.)	11,262	1122	< .01	11,192	1067	< .01	10,958	1000	< .01
Working (1)	472	198	.02	506	460	.28	788	513	.13
Sieving (4)	408	313	.19	409	728	.58	1228	920	.19
Collecting ENP from facilities (2)	1095	314	< .01	1990	730	< .01	2378	819	< .01
ARIMA (<i>p, d, q</i>)									
Task	1-min average ARIMA (1, 1, 2)			5-min average ARIMA (0, 1, 1)			10-min average ARIMA (0, 1, 0)		
	Estimate	SD	<i>p</i> -value	Estimate	SD	<i>p</i> -value	Estimate	SD	<i>p</i> -value
Lunch (3) (Ref.)	_b	-	-	_b	-	-	_b	-	-
Working (1)	336	188	.07	355	409	.39	709	491	.15
Sieving (4)	196	295	.50	-388	667	.56	1079	886	.22
Collecting ENP from facilities (2)	991	293	< .01	1296	635	.04	2313	777	< .01

Note: (1) 9:15–9:54, 10:02–11:59, 13:01–14:17, 14:51–16:01 Working, (2) 9:54–10:02 Collecting ENP from facilities, (3) 12:00–13:00 Lunch, and (4) 14:18–14:51 Sieving.

^aACC: Autocorrelation coefficient for the first lag.

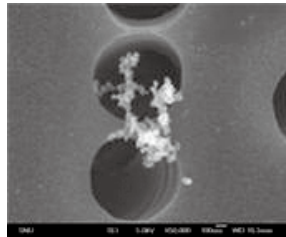
^bA non-zero mean is allowed after the series has been differentiated. Therefore, the estimate from the ARIMA model might be an absolute term.

또 한 가지의 측정 방법은 전자현미경 분석이다. 전자현미경 분석은 두 가지 전자현미경을 사용할 수 있는데 주사전자현미경 (SEM: Scanning Electron Microscope)와 투과전자현미경 (TEM: Transmission Electron Microscope)이 있다. 어떤 전자현미경 분석을 할 것 인가에 따라 포집방법이 달라지는데 SEM분석을 위해서는 폴리카보네이트 필터를 주로 사용을 한다. 그 이유는 그림 3 (a), (b)와 같이 표면이 매끈하여 SEM을 이용한 나노입자 관찰에 유리하기 때문이다. 우리가 일반적으로 쓰는 PVC, MCE, PTFE 필터의 경우 (그림 3 (c), (d), (e), (f)), 표면이 매끄럽지 않아 입자상물질을 포집하기에는 유리하나 SEM 분석에는 불리한 특성을 가지고 있다. TEM을 이용하기 위해서는 TEM grid를 사용하여 포집을 한다 (그림 3 (g), (h)).

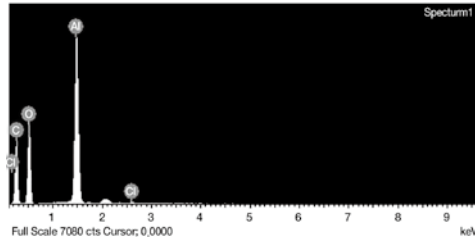


〈그림3〉 다양한 여과지의 전자현미경 사진; (a) PC 공 필터, (b) PC 필터, (c) PVC 공 필터, (d) PVC 필터, (e) MCE 공 필터, (f) PTFE 공 필터, (g) TEM grid, (h) TEM grid-용접축.

지금까지는 전자현미경을 이용하여 나노입자의 특성을 보았다면, 성분을 파악해야 한다. 에너지분광분석기 (EDS: Energy Dispersive Spectrometer)를 이용하여 입자의 원소를 확인한다. 〈그림4〉와 같이 실제 포집된 나노입자를 확인하고, 〈그림5〉와 같이 EDS를 이용하여 알루미늄 입자라는 것을 확인한다.



〈그림4〉 실제 포집된 나노입자



〈그림5〉 해당 나노입자의 화학적 조성 그래프

본 원고에서는 우리나라에서 급속히 진행되고 있는 나노기술에 발전에 따라 근로자 노출이 우려 되기 때문에 산업보건측면에서 측정 및 평가 방법에 대한 지식을 담았고, 측정방법의 소개와 통계분석 방법에 대한 방법을 기술하였다.

현재 사업장에서의 나노입자 측정에 대한 연구가 진행되고 있고, 측정에 대한 사회적 요구가 증가하고 있으므로 향후 우리나라에서도 나노입자 측정이 일반적으로 이루어질 것으로 생각된다. ☺

참고문헌

1. Ham, S., Kim, S., Lee, N., Kim, P., Eom, I., Lee, B., Tsai, P., Lee, K., Yoon, C., Comparison of Data Analysis Procedures for Real-time Nanoparticle Sampling Data using Classical Regression and ARIMA Models, Journal of Applied Statistics, 2016
2. Ham, S., Yoon, C., Lee, E., Lee, K., Park, D., Chung, E., Kim, P., Lee, B., Task-based Exposure Assessment of Nanoparticles in the Workplaces, Journal of Nanoparticle Research, 14:1126, 2012.