

제조 나노물질의 환경농도 측정 기법

배은주 · 광병규 · 이종협[†]

서울대학교 화학생물공학부

Environmental Concentration Analysis of Manufactured Nanomaterials

Eunjoon Bae, Byoung Kyu Kwak, and Jongheop Yi[†]

*School of Chemical and Biological Engineering, Seoul National University,
Gwanak-gu, Shillim-dong, San 56-1, Seoul 151-742, Korea*

As nanotechnology has rapidly expanded the application area to a variety of industries, the potential toxicity of nanoparticles became the hot issue. Especially, the human health and environmental safety in the workplaces handling nanomaterials have been recognized as an urgent problem. However, at this point, a proper monitoring/characterization techniques of nanomaterials have not been standardized due to the technical difficulties. In this paper, the existing monitoring methods were investigated for the particulate matters. The rational monitoring methods of nanoparticles also are proposed. In order to precisely measure of nanoparticles, electrical mobility or diffusion of particles should be introduced instead of initial impaction or gravitation force. In addition, it is recommended that the concentration of nanoparticles should be expressed based on the numbers or surface areas, not by mass concentration. SMPS (scanning mobility particle sizer) could be one of the proper methods to monitor nanoparticles. It is expected to develop new test guideline with improved precision after considering some factors, including portability and cost.

Key words : nanotoxicity, manufactured nanomaterial, monitoring equipment of workfield environment

1. 서 론

나노기술은 약 10년 전만 하더라도 일반인들에게는 기술에 대한 실체가 거의 알려지지 않은 생소한 분야로 인식되었다. 그러나 현재 과학저널이나 대중매체에서 20세기의 정보기술이 인류복지에 이바지 한 것처럼 나노기술이 차세대 기술혁명을 이끌 것으로 기대되고 있다. 나노기술을 이용하여 기존 제품보다 가볍고, 정밀하고, 초소형이면서 높은 효율을 가진 제품을 양산할 수 있으며, 이를 통해 촉매, 전자기기, 태양전지, 암세포 등에 치료적중률을 높이는 의약품, 그리고 자연상태의 물질을 모방하는 기술까지 적용범위를 넓혀가고 있다. 영국왕립협회 및 공학이카데미에¹⁾ 따르면 나노물질은 전세계적으로 향후 2011~2020년 사이에 연간 생산량이 58,000톤에 달할 것으로 보고하였다. 미국 국립과

학재단은 2015년까지 나노기술에 의해 전세계 경제에 대한 1만 억불 정도 영향과 2백만명 고용효과를 예상했다²⁾. 우드로윌슨 연구소³⁾에 의하면 나노기술을 기반으로 한 의약품, 생활건강제품 등의 상품은 2005년에 이미 300여 개가 넘는 것으로 추정되고 있다. 우리나라 나노기술에 대한 관심을 갖고 정부차원에서 투자한 연구개발비만 27.4억불(2005년)에 달하며, 나노관련 국내 기업수는 2001년 78개(벤처 33개)에서 2005년 214개(벤처 126개)로 증가하였다⁴⁾. 그러나 2005년 전세계적으로 나노기술을 연구·개발하는데 투자되는 90 억불 중 단지 390만불(약 0.4%)²⁾만이 나노입자에 의한 안전성 및 환경영향 연구에 투자되고 있어 나노기술에 투자되고 있는 연구비에 비해 최근 이슈화되고 있는 나노물질의 안전성에 관한 관심과 연구투자는 저조한 상태이다.

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jyi@snu.ac.kr

산업공정에서 나노입자가 누출될 가능성은 주로 열처리공정(용광로, 금속 정제, 용접 등)에서 발생하는 연기 속에 나노입자가 포함될 경우이며, 이런 경우 입자는 재응집과 성장단계 이전의 핵형성 단계의 1 μm 미만인 입자가 관찰되고 있다⁵⁾. 또한 카본블랙, 탄소나노튜브 등의 나노입자를 제조하는 공정에서도 유출 연기 속에 수 나노에서 1 μm 미만인 입자가 관찰되고 있다⁶⁾. 과거 1920년대부터 용광로 주변의 작업자는 ‘용광로천식’(알루미늄, 용광로)⁷⁾, ‘아연증기열병’(ZnO, 용광로)⁸⁾ 등의 아급성 호흡기 장애를 보이는 것으로 보고되었지만, TEM과 같은 분석장비가 개발된 최근에서야 이들 질병이 나노크기의 물질에 의한 것으로 확인되었다. 제조 나노입자는 폐포 세포로 침투하거나 증착하기 용이한 특성을 가지고 있다. 나노물질의 독성 역학조사 연구결과에 의하면, 나노물질은 폐질환, 심장, 면역체계의 손상 등을 유발시킬 수 있음이 보고되었다⁹⁾. 이러한 나노물질의 인체독성에 대한 기작은 아직 명확하게 규명된 것은 아니나, 독성발현 가능성은 나노입자의 수나 농도에 따라서 독성이 달라진다는 것이 밝혀졌다⁸⁾. 또한 나노입자의 표면적 증가에 따른 폐염증 초기 현상이 발현된다는 것을 보고하였다. 최근 연구에 의하면 나노입자들이 호흡과정에서 유입되어 허파, 심장, 뇌 등의 주요 장기들에 침착되며, 이를 규명하기 위한 연구의 일환으로 다양한 종의 지표생물들의 폐세포 및 생식세포를 이용한 독성평가들이 진행되고 있다⁹⁾.

나노기술의 산업경제적 혜택을 누리기 위해 기술개발에 역점을 두고 있는 국가일수록 나노물질의 위해성을 인식하고 있으며, 제조 나노물질 작업장의 안전 관리규정을 마련하는 것이 나노기술의 잠재적 위험성을 해결하는 시급한 과제라 생각하고 있다. 제조나노물질을 정확하게 모니터링하고 분석하는 것은 추후 나노물질의 안전성을 보장하기 위한 법규의 법제화, 누출원 및 노출경로 확인, 노출억제 방법 결정, 위해성 조사 등을 위하여 중요하다. 미국과 영국같이 나노기술을 선도하고 있는 국가에서는 나노물질을 제조하는 작업장에서 나노물질을 안전하게 취급하고 모니터링할 수 있는 가이드라인을 만드는데 우선순위를 두고 있다. 또한, 국제기구인 경제협력 및 개발기구(OECD)는 제조나노물질 작업반(WPMN) 내 8개의 주도그룹(SG)으로 나누어 각각의 분과별 다국적 협력을 바탕으로 제조나노물질 관련 표준화작업을 수행해 나가고 있다¹⁰⁾. 지난해 OECD 작업반은 연구가 시급한 제조나노물질의 목

록을 만들고, 이들 물질이 생산에서 소비자까지 전달되기까지 안전한 취급을 위한 지침서 마련을 위한 작업계획을 발표하였다. 제조나노물질의 확인을 위하여 계속 연구되어야 할 물리화학적 특성항목 초안도 발표하였다. 그러나 구체화된 지침서는 마련되지 않았고, 기존의 지침서를 검토하여 제조나노물질에 적용 가능성을 평가하는 작업을 수행 중에 있다. 미국, 영국 외에도 EU국가들 중 네덜란드, 독일 등에서, 국제표준화기구(ISO), 나노기술에 관한 국제협회(ICON)와 같은 국제조직이나, 듀폰(Dupont)이나 바스프(BASF)와 같은 다국적 기업에서도 작업장내 제조나노물질의 안전한 취급을 위한 지침서나 나노물질을 모니터링하는 분석기법들에 대한 검토작업을 수행 중에 있다. 이러한 나노물질의 안전한 취급기준 및 분석기술을 일부 선진국들에서 선점하여 향후 국제무역의 새로운 규제도구로 사용될 가능성이 있다. 따라서 이를 대비하여 정부에서도 나노기술에 대한 투자 못지 않게 나노물질을 안전하게 취급하는 지침서나 특성화하는 기술 개발에 관심을 기울여야 할 필요가 있다.

2. 나노입자에 적용 가능한 모니터링 기술

대기 입자의 크기를 지칭하기 위해서 입자 크기 성장단계에 따라 Fig. 1¹¹⁾과 같이 다양한 용어들이 사용되고 있다. 인체 호흡기관에 침투할 수 있는 크기에 따라 정의하거나(PM), 최근에는 나노입자를 정의하는 초미립과 같은 용어들이 사용되고 있다. 입자의 크기가 작아질수록 호흡기를 통해 인체 내에 침투되는 영역은 확대되어 독성이 높을 수 밖에 없지만, 현재까지 이러한 입자들을 모니터링하는 기술 개발이 입자독성에 대한 우려를 따라가지 못하고 있다. 전세계적으로 대기입자의 법적 규제 및 모니터링 표준법은 총부유분진 및 입자상 물질에 기준하고 있다. 현재까지 규제되고 있는 가장 작은 크기는 PM_{2.5}로 폐 깊숙히 침투할 수 있는 공기동력학적 미세입자를 의미한다. 각국에서 발표된 모니터링 표준화 기법은 캐스캐이드 충격기 혹은 사이클론 원리를 이용한 mini-WRAC, WINS, SCC (Sharp cut cyclone), 저용량법, 고용량법 등이 있다¹²⁾. 국내는 고용량공기포집법 혹은 미세먼지측정법으로 알려진 방법이 대기오염공정시험법에 명시되어 있다.

나노입자와 같은 초미세입자는 기존의 질량농도에 기반한 모니터링 기법을 사용할 수 없다. 따라서, 나노물질의 모니터링을 위한 새로운 방안을 강구할 필요가 있

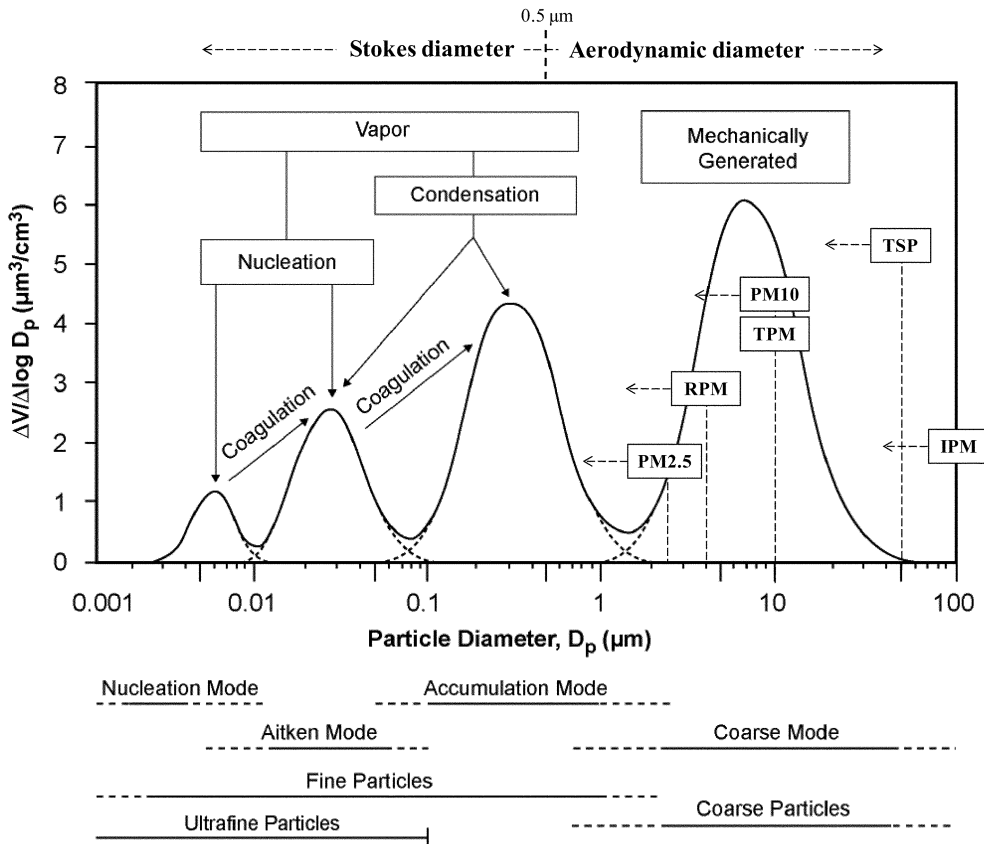


Fig. 1. An idealized size distribution showing fine and coarse particles and the nucleation, Aitken, and accumulation modes than comparison fine particles (EPA/600/P-99/002aF).

다. 이에 대한 대안을 모색하고자, 현재까지 개발된 대기상 입자를 모니터링하는 기법들 중 나노입자에 적용 가능한 기술들을 조사하여 Table 1~Table 2에 정리하였다. 나노입자 특성항목별 질량농도, 수농도, 표면적 및 조성을 실시간 분석할 수 있는 기법들(Table 1)로 분류될 수 있으며, 또한 나노입자를 채취하는 방법들(Table 2)이 선정, 정리되었다.

2.1. 질량농도

2.1.1 점감요소진동미세저울(TEOM)

TEOM는 작업장 내 입자질량 변화를 실시간 모니터링 할 수 있는 기기이며, 입자질량변화를 측정하기 위해서 중력 대신 관성력을 이용한 진동주파수 분석기이다. 입자가 주입기를 통과한 후 점감기(속이 빈 칸티레버)를 거치며 관성에 의한 충격으로 필터에 증착된다. 미세저울의 진동주파수가 필터에 수집된 입자의 질량에 따라 변한다. 점감기의 스프링속도가 질량과 관련이 있어, 질량이 증가하면 진동주파수는 감소한다. 이 방

식은 입자를 분리하는 기능은 없어서 단독으로 쓰이진 못하고 전단에서 입자의 크기를 분리하는 장치를 통해 유입된 나노입자들의 질량을 실시간으로 분석할 수 있다^{6,13,14}).

2.2. 수농도(Number concentration)

2.2.1. 전기적 저압 충격기(ELPI).

입자크기 분포별 수농도를 실시간 측정하기 위해서 다단충격기와 하전된 입자의 전기적 감지방법을 조합한 방법이 제안되었다¹⁵). ELPI는 다단충격기, 단극 다이오드 하전기, 및 다채널전위계로 구성되어 있다. 하전기는 기기로 유입된 입자에 전하를 걸어주고 하전된 입자들은 다단충격기로 연속적으로 넘어가 입자의 관성에 의해서 공기역학적 직경별로 각 단으로 분리된다. 각 단은 전기적으로 충전되어 있으며, 다채널전위계는 각 단으로부터 포집된 입자들의 하전된 전하량을 연속적으로 측정한다. 측정된 전기적 신호는 각 단별(입자크기 범위별)로 수농도로 전환된다. 이때

Table 1. The instruments and techniques for real-time measurement of nanoparticles

Metric	Device	Range	Comments
Mass	TEOM	PM	Not size selective. Pre-separator is needed. Measure mass concentration of PM. Measures only nonvolatile components of PM.
	ELPI	0.030-10 μm	Size distribution with time resolution from 2-15 s (aerodynamic dia.). Low pressure may cause volatile particles to evaporate.
	CPC	10 nm <	Not size selective. Pre-separator is needed. Diffusion screen to limit top size to 1 μm .
	SMPS	0.01-0.7 μm	Pre-separator must be used to remove particles larger than 1.0 μm for aerosol measurements. Measure number concentration (mobility diameter). 2-4 min scan time for 100 size intervals - can ramp DMA electric field to reduce scan time. Scan times as short as 30 s may be used with lost resolution. Not portable or user friendly and cost
	Nano-SMPS	3-50 nm	Time resolution of about 10 s required to scan all intervals. Not fully characterized and developed.
Number	EAA (EAD)	0.003-1.0 μm	Pre-separator must be used to remove particles larger than 1.0 μm for aerosol measurements. Measure number concentration (mobility diameter). Time resolution between 2-3 min, 11 size intervals. Results for diameters <10 nm are questionable unless number concentrations are high, due to diffusional losses.
	DMPS	0.01-0.5 μm	Pre-separator must be used to remove particles larger than 1.0 μm for aerosol measurements. Measure number concentration (mobility diameter). Discrete changes in electric field of DMPS makes sampling for entire range slower than for SMPS.
	APS	0.453-20 μm	Time-of-flight aerodynamic sizing accounts
	Diffusion battery	0.01-0.5 μm	Measure number concentration (aerodynamic dia.). Slow sampling time requires steady-state conditions. Strongly distorted results if concentration and size change during scan.
	DC	< 100 nm	Pre-separator must be used to remove particles larger than 1.0 μm for aerosol measurements. Measure active surface area (for below 100 nm particles). Note that not all commercially available diffusion chargers have a response that scales with particle active surface area below 100 nm.
Surface area	Epiphaniometer	< 7.0 μm	Measure Fuchi surface area (for 0.10 - 7 μm particles). Time resolution is between 5-30 min depending upon the analysis code used. Bulky, complex, and costly.
	PAS	< 1 μm	Pre-separator must be used to remove particles larger than 1.0 μm for aerosol measurements. Measure active surface area (for below 100 nm particles) of compounds containing PAH. Response time < 1s
Composition	ATOFMS	0.3-50 μm	Aerodynamic diameter and chemical composition Real-time measurement of up to 600 part/min.

수농도는 하전효율, 입자의 하전기 통과능, 및 유속에 영향을 받는다^{6,7,13,16}).

2.2.2. 응축핵계수기(CPC).

CPC는 입자의 크기가 너무 작아서 광학적 분석이 어려운 경우, 입자의 표면을 응축된 휘발 물질로 부풀려 입자 계수가 용이하도록 하는 기기이다. 입자는 부탄올(혹은 다른 휘발성 알코올) 증기와 함께 응축기를 통과하면서 응축핵 역할을 하여 부탄올 액적이 생성된다. 이를 광학 산란법으로 액적을 계수하여 수 농도를 측정한다. 이 방식은 입자를 분리하는 기능은 없어서 단독으로 쓰이지 못하고, 전단에서 입자의 크기를 분리하는 장치를 통해 유입된 나노입자들의 수농도(number concentration)를 실시간으로 분석할 수 있다^{6,9,13}.

2.2.3. 주사 이동도 입자 크기측정기(SMPS)

SMPS는 분별이동도분석기(DMA)와 응축핵계수기(CPC)로 구성된다. 미세입자는 양극성 하전기(⁸⁵Kr 중성화기, 고농도의 양극성 이온을 만드는 기능)를 통과하면서 입자의 표면은 재빠르게 양성 혹은 음성이온들에 의해 평형상태에 도달되는 하전과정을 거친다. 하전된 입자들은 DMA를 통해서 크기별로 분별된다. DMA는 이중 금속 실린더 구조이며, 안쪽의 실린더(수집봉)에 전압을 걸어주고 바깥쪽 실린더에는 접지시켜 두 실린더 사이에 전기장이 형성되도록 한다. 하전된 입자는 수집봉 하부의 좁은 슬릿을 통해서 빠져나가고, CPC에서 수농도에 따른 입자의 분포를 분석한다. 이때 수집봉에 걸어주는 전압의 세기에 따라 수집되는 입자의 크기도 달라진다. DMA의 수집봉에는 5~10,000V의 전기가 흐르고, 각 전압에 따라 배출되는 입자의 크기가 달라진다. 입자의 측정영역은 10~700 nm(50% 계측효율)정도이고, 측정농도의 범위는 0~10⁴ particles/cm³로 알려져 있다¹⁷.

ELPI가 공기동력학적 직경을 측정하는 것이라면, SMPS는 스톡스 직경 영역의 입자를 분석하는 기기이다. ELPI는 하전된 입자가 충격력과 관성 등의 물리적 방식으로 입자를 분리하는 방식인 반면, SMPS는 입자크기에 따라 DMA에 전압을 조절해주는 전기적 방식으로 입자를 분리하는 방식이다. 크기별 분별된 입자는 CPC를 거쳐 수농도로 환산된 입자의 크기분포로 표시된다¹⁸. 두 방식을 비교한 연구 결과에 따르면, 입자의 모양에 따라 단일밀도구인 경우 두 방식에 있어서 매우 근접한 결과를 도출할 수 있으나, 입자가

응집되어 플랙탈 모양인 경우 ELPI 방식에서 실제로 다 입자의 크기가 작게 산정되는 경향이 있다는 보고가 있다^{9,13,16,19,20}.

2.2.4 나노-주사 이동도 입자 크기측정기(nano-SMPS)

Nano-SMPS는 SMPS 기기에 나노입자 측정기능을 강화한 방식이다. DMA의 길이에 따라 입자를 분별하는 성능은 달라지며, DMA의 길이에 따라 LDMA, MDMA, nano-DMA로 구분된다. SMPS제조사에 따라 DMA의 길이는 장치성능에 맞게 조절이 되며, 가장 짧은 nano-DMA를 채용한 것이 nano-SMPS이다. 측정영역은 3~50 nm까지 내려간다^{16,21}.

2.2.5. 전기적 에어로졸 감지기(EAD 혹은 EAA)

입자는 양극성 이온을 생성시키는 하전기를 통해서 하전평형상태에 도달하게 되고, 기기내의 정전기장을 통과하면서 전압에 따라 입자 크기가 분류된다. 높은 이동도를 가진 입자는 필터를 통과하지만 낮은 이동도를 가진 입자는 필터내에 침강된다. 이렇게 분별된 입자는 필터에 연결된 전위계로 계수된다. EDA는 필터에 일정시간 일정 전압을 걸어주는 방식이므로, SMPS 방식과 달리 입자의 연속적 주사가 어렵다^{6,20}.

2.2.6. 분별 이동도 입자크기 측정기(DMPS)

전기적으로 하전된 입자를 전기이동도 분석기로 분석하며, 특정 범위의 이동도를 갖는 입자를 선택적으로 통과하도록 유도시키는 원리이다. CPC를 사용하여 계수하는 점에서 SMPS와, 전기이동도 차이를 이용하는 점에서 EAD와 매우 유사하다. 하지만 EAD에 비해서 좀더 작은 크기 간격별로 분석이 가능하고, SMPS와 달리 입자의 연속적 주사에 의한 분석이 불가능하다는 점에서 차이점이 있다. DMPS는 EAD에서 SMPS로의 기기 성능의 중간 단계에 있는 장치로 이해된다¹⁶.

2.2.7. 공기동력학적 입자크기 측정기(APS)

입자의 공기동력학적 크기는 오리피스를 통과하면서 가속화되는 속도에 의해 결정된다. 입자의 크기가 클수록 관성이 크기 때문에 더 느리게 가속된다. 입자들이 오버랩된 두개의 빔을 통과하면서 노즐을 빠져 나올 때 APS 기기는 두 개의 봉우리가 있는 파형을 그린다. 두 봉우리 사이의 간격은 입자가 부유시간을 나타내며, 이는 공기동력학적 직경으로 환산된다^{6,21,20}.

Table 2. The sampler for the nanoparticles

Device	Range	Comments
Cascade impactor	PM2.5 (PM10)	An instrument for the classification of aerosols (Aerodynamic dia.). A series of orifices of decreasing size; the air flow is normal to collecting surfaces on which aerosols are collected by inertial impaction. The particles, by their momentum differences into a number of size ranges, are collected simultaneously.
LPI	0.030-10 μm	An instrument for the classification of aerosols (Aerodynamic dia.). A low pressure impactor is an impaction device to separate airborne particles at low pressure condition.
MOUDI	0.056-10 μm	An instrument for the classification of aerosols (Aerodynamic dia.). Not real-time, gravimetric and chemical analysis performed after collection.
Nano-MOUDI	0.010-18 μm	Same as MOUDI Low pressure may cause evaporation of the volatile particles.
ESP	< 1.0 μm	An instrument for the classification of aerosols (mobility dia.). The particulate collection device that removes particles from a flowing gas (such as air) using the force of an induced electrostatic charge. Electrostatic precipitators are highly efficient filtration devices that minimally impede the flow of gases (for below 100 nm particles).

2.2.8. 확산 배터리(Diffusion battery)

입자의 확산 현상에 의해 입자들이 크기별로 증착될 수 있도록 입자의 흐름방향으로 여러 단이 설치되어 있다. 입자의 이동도에 따라 증착되는 단이 결정되며, CPC와 연결하여 수농도를 측정한다^{16,22)}.

2.3. 표면적

2.3.1. 확산 충전입자 감지기(DC)

단극 분산전하를 측정하여 분산된 입자의 활성 표면적을 측정하며 이때 이온은 코로나 방전을 통하여 이송기체 내에서 만들어진다. 이온은 입자표면에 달라붙게 되고 이온이 흡착된 입자들은 전기적으로 충전된 입자 필터에 포집된다. 전하량은 전기적 신호로 전환되고 입자에 흡착된 이온의 수는 입자의 활성표면적(Fuchs surface)에 선형적으로 증가하는 것으로 알려져 있다. 분자단위의 작은 입자들이 기상입자의 평균자유경로보다 작을 때, 입자의 이동도는 입자직경의 제곱에 반비례한다. 입자의 표면적과 이동도의 관계식으로 활성표면적으로 변환하여 해석한다^{13, 23, 24)}.

2.3.2. Epiphaniometer

DC와 함께 활성표면적을 측정하는 기기로 알려져 있으나, 이 기기는 실제 작업장에서 사용하기에는 한계점이 있는 것으로 알려져 있다²⁵⁾. 중성 납(Pb) 원자가 입자의 표면에 흡착하는 속도를 측정하는 원리이다. 상대적으로 수명이 긴 인공적인 악티늄(Ac)에서 방출되는

단기 수명의 라돈(Rn) 동위원소가 소멸되면서 일정한 속도로 납 원자가 생성된다. 입자에 흡착된 납 원자는 필터의 모세관을 통해 전달된다. 납의 흡착계수는 Fuchs 이론으로 계산가능하고 흡착속도는 흡착된 납 원자의 소멸(반감기 36.1분)에 의한 알파분광학으로 결정된다. 활성표면적은 입자 표면에 흡착된 원자의 총 수에 비례한다^{16,21,24)}.

2.3.3 광전 에어로졸 감지기(PAS)

DC와 달리 입자를 단속적인 UV 빛에 노출시킨다. 입자 표면의 화학적 특성에 기인하여 UV 조사시 광전자가 방출되고 입자는 (+)전하를 지니게 된다. 이렇게 하전된 입자의 (+)전하 충전량은 입자 표면적에 비례한다. 그러나 이 방법은 디젤엔진 배출가스 측정에 주로 사용되며, 연소된 탄화수소입자의 표면에 낮은 활성 에너지로 흡착되어 있는 다방향성탄화수소(PAH)가 UV 조사시 방출되는 광전기적 활성이 나노입자의 수농도 및 표면적에 비례하는 원리를 이용한다^{16,24)}.

2.4. 화학조성

2.4.1. 에어로졸 시간유형 질량 분광기(ATOFMS)

입자가 수직방향으로 유입되면 입자의 크기에 따라 침강이 가속화되는 정도가 달라진다. 입자에 따라 공기 동력학적 이동도가 다르므로 두 개의 레이저 사이에 유영하는 시간에 차이가 난다. 즉, 작은 입자일수록 공기 동력학적 이동도가 크고 더 큰 침강속도에 도달하게 된

다. 개개의 입자는 레이저에 의해 펄스되고 탈착, 이온화 결과로 생성된 물질을 질량 분광기로 화학조성을 분석한다^{16,20}). 분석기에 유입된 입자에 대해 실시간 물질의 조성을 분석할 수 있는 장점이 있으나, 입자채취, 입자크기측정, 질량분광기 등으로 구성이 복잡하여 이동성, 휴대성이 확보되지 않아 현장에 적용하는데 제약이 있다.

2.5. 샘플채취

2.5.1. 다단 충격기(Cascade impactor)

다단충격기는 대기, 작업장 및 소각장에서 배출되는 에어로졸의 입도분포를 측정하는데 가장 널리 사용되는 방법이다. 상용화된 다단충격기는 일반적으로 0.3~10 μm 범위 크기의 입자들을 채집할 수 있는 것으로 알려져 있다²⁶). 전통적인 방식인 중량 분석법에서는 시료채취 전 입자포집기판의 무게를 재고 이것을 각 단에 설치한다. 그리고 시료채취가 완료된 후 각 단에서 입자포집기판을 해체하고 무게를 다시 측정한다. 채취시간은 각 단에서 포집된 입자의 무게농도에 크게 좌우되는데 그 이유는 모든 단에서 채취된 입자무게가 민감한 미세저울로 측정이 가능토록 충분히 확보되어야 하기 때문이다. 대기 중 에어로졸을 채취시 일반적으로 회당 최소 90분을 요구하고 있어 하루에 확보할 수 있는 시료의 양은 한정될 수 밖에 없다. 또한 장시간 운전하는 동안 각 단에서 입자의 응집현상이 발생하여 입도분포를 분석하는데 종종 어려움을 겪을 수 있다²⁶).

2.5.2. 저압 충격기(LPI)

작은 크기의 입자를 채취하기 위해서 다단 충격기를 공기압 이하로 압력을 낮추어 운전함으로써 작은 크기의 입자를 채집할 수 있다. 일반적으로 LPI 방법은 대략 30 nm에서 수 μm 범위 입자를 채집하는데 사용된다²⁶). 저압 충격기는 입자에 전기적 하전을 걸어줌으로써 좀더 작은 크기의 입자를 채집할 수도 있으나 (ELPI), 공기동력학적 직경의 입자에만 적용되는 한계점을 가지고 있다.

2.5.3. 미세오리피스 균일 증착 충격기(MOUDI)

작은 크기의 입자를 채취하기 위해서 다단 충격기에 좀더 작은 오리피스를 사용하여 유량을 최소화하는 방법을 사용한다. 수집되는 질량이나 입자 특성에 따라 그리스가 사용되기도 한다. 4단 기준 0.56~ 10 μm 정도를 측정할 수 있고, 단수는 실험조건에 따라 달라질

수 있다^{16,26}).

2.5.4. 나노-미세오리피스 균일 증착 충격기(nano-MOUDI)

공기동력학적 직경별 입자를 분리하는 방식이다. MOUD보다 후단에 4개의 단을 추가하고, 저압 운전함으로써 측정영역을 10 nm까지 내릴 수 있다^{16,26}).

2.5.5. 정전기적 집진기(ESP)

ESP 방법은 보통 코로나 방전기나 중화기 등과 함께 사용된다. 하전된 에어로졸은 ESP의 방전기의 덕트로 유입되고 여기에서 에어로졸의 흐름반경은 확대되고 유속은 감소한다. 이는 정전기력이 약하기 때문에 유속이 감소되어야 하기 때문이다. ESP 기기의 중앙부에서 에어로졸은 수직방향으로 떨어져 내리고 이 입자들은 바닥의 중앙부에서 외곽 방향으로 움직인다. 입자들이 침강하여 바닥에 고루 분산되기 위해서 중앙의 전극과 ESP 내벽에는 일정하게 높은 전압을 걸어준다. 이렇게 형성된 전기장 때문에 단극으로 하전된 ((+)든 (-)이든 ESP 전극에 의해 달라짐) 입자만 선택적으로 채취할 수 있다. ESP의 바닥에 샘플채취용 기관으로 TEM 분석시 사용되는 Cu grid를 사용하거나, 실리콘 웨이퍼가 주로 사용된다²⁷).

3. 토 의

대기입자를 모니터링하는데 있어서 수 나노에서 수 백 마이크로미터에 달하는 광범위한 직경의 입자분포를 동시에 측정하는 방법은 아직 개발되지 않았다. Whitby¹¹⁾가 정의한 바와 같이 입자의 크기에 따라서 물리화학적 특성들이 달라지기 때문이다. 기존 대기입자는 전통적으로 공기동력학적 직경으로 정의되며, 중력 침강 원리를 이용하여 측정된다. 입자의 크기가 클수록 이 방식은 더 유용하다. 그러나 입자의 크기가 줄어들수록 입자는 중력 침강 현상이 현저히 줄어들어 확산현상으로 해석된다. 입자의 직경이 0.5 μm 이하인 입자는 대해 스톡스 식에 의한 스톡스 직경이 적용되어야 한다. 즉, 이 영역에서 같은 스톡스 직경을 가진 입자들은 동일한 전기적 운동도를 가지고 있다고 가정한다. 또한 공기동력학적 직경과 달리 입자밀도가 중요하지 않고, 대신 확산계수 혹은 브라운 확산속도가 모니터링에 반영되어야 한다.

현재까지 개발되어 상용화된 대기 물질 모니터링 기

법들을 검토한 결과, 나노크기의 입자를 분석하기 위하여 스톡스 직경을 측정하는 기법을 활용한 기술개발이 진행되고 있다는 점을 확인할 수 있었다. Table 3은 기존 미국 EPA의 표준기법인 WINS(PM2.5)와 최근 스톡스 직경을 기반한 SMPS 기법을 비교한 결과이다. 앞서 열거한 모니터링 기법들의 측정영역별 정리한 결과는 Fig. 2와 같다.

또한, 나노입자를 모니터링하는 과정에서 기존의 질량농도 측정보다는 수농도 또는 표면적 기준 농도가 더 유용할 것으로 판단된다. TEOM과 같은 미세저울을 채용하여 나노입자의 질량을 실시간으로 측정할 수 있으나, 아직까지 TEOM 전단에서 100 nm 미만으로 입자를 1차로 분별해 줄 수 있는 휴대가 가능한 기법이 개발되지 않았다. 최소질량채취기준을 맞추기 위해서는 100 LPM의 장비가 필요하나, 인체 호흡기 근처에 모니터링용 개인샘플용 펌프는 최대 10~15 LPM에 그치고 있다. DMA장비 후단에 TEOM을 설치하는 안을 고려할 수 있으나, DMA 기법이 나노입자의 전기적 확산 원리를 해석하는 것이라 최소질량기준을 맞추기 위해서 유입유량을 올리는 것에는 한계가 있다.

기존 모니터링 방법을 스크린 한 결과, 수농도(number concentration)와 표면적 농도(surface concentration) 측정 기법들이 다수 개발되고 있다. 작업장 내에서 나노입자를 분석하는데 SMPS가 가장 적절하며, 전기적 이동도 해석을 기반한 비슷한 원리의 수농도 측정

법들인 EAD, DMPS, APS, Diffusion battery 등도 추천된다.

이와 같이, 나노입자를 모니터링을 하는 기법은 현재 개발 진행 중이다. SMPS도 나노입자를 측정하는데 있어서 몇 가지 개선되어야 할 점이 있다. 첫째, SMPS는 아직 2개 이상의 장치들이 조합된 복잡한 설비이므로 이동에 불편하고, 휴대하기 어려우며 아직까지 다른 장치들에 비해 고가여서 작업장을 모니터링하는 기법으로 범용되는데 부담이 된다. 둘째, 나노입자의 표면하전을 위한 중화기는 ^{85}Kr (방사선험성물질)이고, 응축에 사용되는 부탄올 또한 인체에 유해한 화합물이다. 세번째, 수농도 모니터링 기법들이 아직까지 모양(shape)에 대한 구분을 하지 못하고 나노입자를 구형이라고 가정하고 있어, 나노입자의 모양별 분석에 한계가 있다. 따라서 수농도로 나노입자의 대기 중 농도를 표현하는 대신 표면적으로 농도를 표현하는 것이 더 합리적일 수도 있다. 이러한 문제점들을 극복한 대안기법들이 개발되고 있다.

나노입자를 채취하여 특성화하여 시료의 물질을 인식하는 방법도 중요한 이슈가 되고 있다. 기존 시료 채취법 중 정전기적 침강법을 이용한 ESP기법이 나노입자를 채집하는데 가장 합리적인 것으로 판단된다. 채취된 시료를 특성화하는데 나노물질의 물리화학적 특성화 방법들이 채용되어야 하며, 이에 대한 연구가 본 연구실에서 진행되고 있다.

Table 3. Comparison between particulate matter and nanoparticle monitoring

Items		Particulate Matter	Nanoparticles
Diameter		Aerodynamic diameter (> 0.5 mm)	Stokes diameter (0.5 μm <)
Size separation		Mechanical mobility	Electrical mobility
Velocity		Gravitational settling velocity	Brownian diffusion velocity
Density		Dependent (1g/cm ³)	Independent
Example of the monitoring instrument			
Instrument		WINS + TEOM	DMA + CPC
Description		Real-time measurement of mass concentration	Real-time measurement of number concentration
Range		PM2.5 or PM10	0.02 μm ~ 0.7 μm
Measurement Condition	Flow rate	16.7 lpm	1.0 lpm (laminar)
	Temp.	50°C for TEOM	0 to 35°C (not specified)
	Relative Humidity	Sensitive (< 30%)	0 to 90% (not specified)
Limits		<ul style="list-style-type: none"> • Gravimetric method • Relative high temperature • Sensitive about humidity 	<ul style="list-style-type: none"> • Not portable, complex, costly instrument • Low flow rate limitation

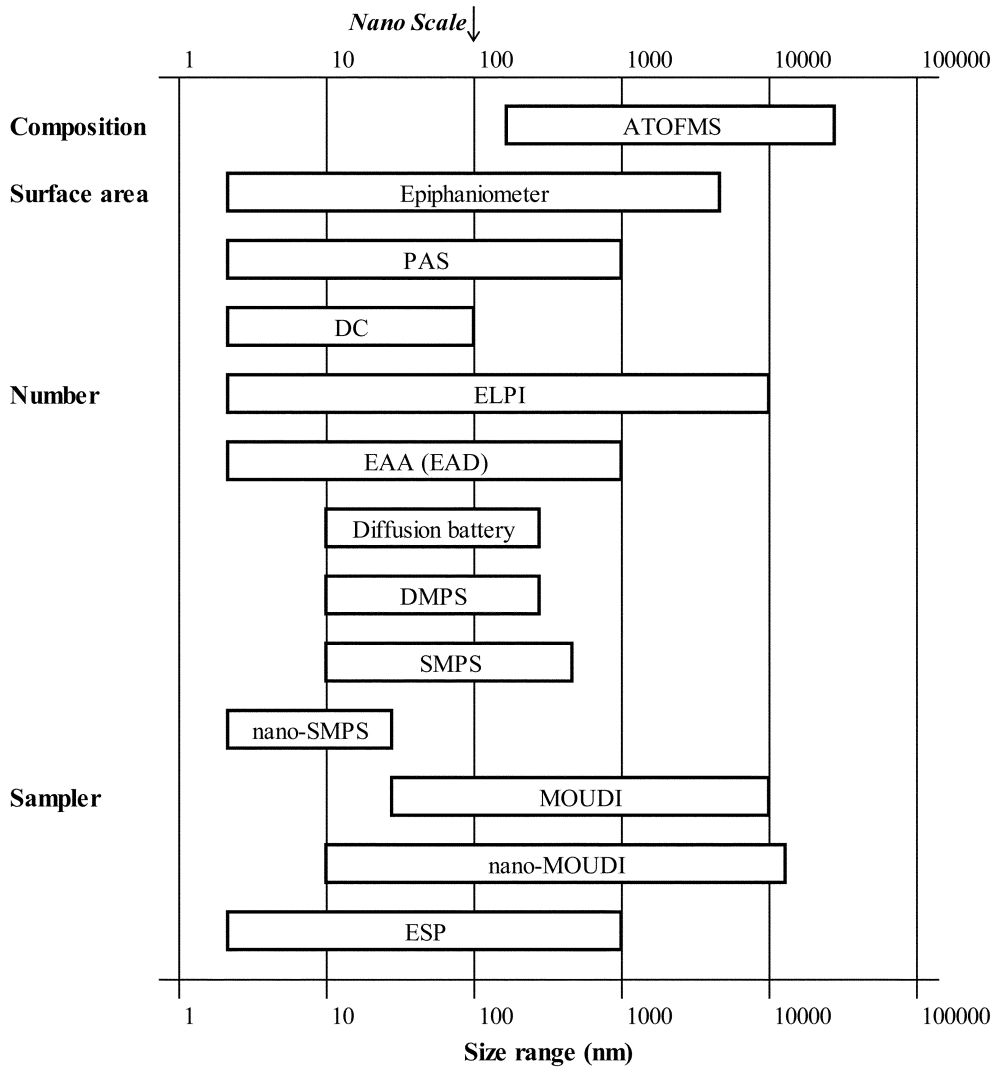


Fig. 2. Dynamic range of monitoring particulate matter..

4. 결 론

나노기술의 발전과 함께 기술이 주는 이점이 늘어나는 만큼 나노물질을 취급하는 공정상의 안전성 문제가 중요한 현안으로 떠오르고 있다. 나노기술을 확대 보급하려는 국가일수록 제조공정에서의 나노물질을 모니터링하고 특성을 규명하는데 높은 관심을 보이고 있으며, 최종적으로 규제화하려는 활동들을 진행하고 있다. 현재까지 개발된 분석장비 중에서 나노물질의 물리화학적 특성을 분석할 수 있는 장비들을 조사해 본 결과, 현장에서 직접 대기 상 나노물질의 수, 질량, 표면적을 측정할 수 있는 기법들이 다수 개발되어 있는 것

을 확인할 수 있었다. 나노입자의 전기적 이동도를 해석하여 스톡스 직경을 측정하는 방식이 나노입자를 모니터링하는 기법 선정을 위한 중요한 기준이 될 수 있다. 이러한 기준에 근거하여 현재까지 개발된 기법들 중 나노입자를 모니터링하기에 적합한 것은 SMPS로 판단할 수 있다. SMPS도 휴대성, 비용적 부담 측면과 사용약품의 안전성 문제에 있어서 개선이 필요할 것으로 판단된다.

Abbreviation

APS : Aerodynamic particle sizer, 공기동력학적

입자크기 측정기
 ATOFMS : Aerosol time-of-flight mass spectrometer, 에어로졸 시간유형 질량 분광기
 CPC : Condensation particle counter, 응축핵 계수기
 DC : Diffusion charger, 확산 하전기
 DMA : Differential mobility analyzer, 분별 이동도 분석기
 DMPS : Differential mobility particle sizer, 분별 이동도 입자 크기 측정기
 EAA : Electrical aerosol analyzer, 전기적 에어로졸 분석기
 EAD : Electrical aerosol detector, 전기적 에어로졸 감지기
 ELPI : Electrical low pressure impactor, 전기적 저압 충격기
 ESP : Electrostatic precipitator, 정전기적 집진기
 MOUDI : Micro-orifice uniform deposit impactor, 미세 오리피스 균일 증축 충격기
 PAS : Photoelectrical aerosol sensor, 광전 에어로졸 감지기
 PM : Particulate matter, 입자상 물질
 SMPS : Scanning mobility particle sizer, 주사 이동도 입자크기 측정기
 TEOM : Tempered element oscillating microbalance, 점감 요소 진동 미세 저울

감사의 글

본 연구는 환경부의 “차세대핵심환경기술개발사업 (Eco-technopia 21 project)”으로 지원받은 과제입니다.

참고문헌

1. The royal society and the royal academy of engineering, “Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties,” **2004**, London, UK.
2. R. F. Service, *Science*, **2005**, 310, 1609.
3. A. D. Maynard, *Nature*, **2006**, 444(16), 267-269.
4. 한국과학기술정보연구원, “나노기술연감,” **2005**, 37-38.
5. J. H. Vincent and C. F. Clement, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, **2000**, 358, 2673-2682.
6. D. Y. Pui, *A review. Analyst*, **1996**, 121, 1215-1224.
7. Y. Thomassen, W. Koch, W. Dunkhorst, D. G. Ell-

- ingsen, N. Skaugset, L. Jordbekken, P. R. Drablos, and S. Weinbruch, *Journal of environmental monitoring*, **2006**, 8, 127-133.
8. G. Oberdöster, V. Stone, and K. Donaldson, *Nanotoxicology*, **2007**, 1(1), 2-25.
9. D. H. Brouwer, J. H. Gijssbers, and M. W. Lurvink, *Ann. Occup. Hyg.*, **2004**, 48(5), 439-453.
10. OECD, “Review of the standards for their applicability to manufactured nanomaterials (Section I: physical chemical properties): progress report,” Report No. ENV/CHEM/NANO(2007)22/ADD1, **2007**.
11. K. T. Whitby, *Atmos. Environ.*, **1978**, 12, 135.
12. EU, “Field test experiments to validate the CEN standard measurement method for PM_{2.5},” Paper No. EU22341EN, **2006**, Ispra, Italy.
13. D. Mark, *Environmental science and Technology*, **2007**, 24, 50-66.
14. W. Zhu, J. M. V. E. Graaf, J. P. V. D. Broeke, F. Kapteijn, and J. A. Moulijn, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1998**, 37, 1934-1942.
15. J. Keskinen, K. Pietarinen, and M. Lehtimäki, *J. Aerosol Sci.*, **1992**, 23(4), 353-360.
16. D. B. Kittelson, M. Arnold, and W. F. Watts, “Review of diesel particulate matter sampling methods,” **1999**, U. Minnesota, MN.
17. D. K. Song, H. M. Lee, H. Chang, S. S. Kim, M. Shimada, and K. Okuyama, *Aerosol Science*, **2006**, 37, 598-615.
18. Wang, and Flagan, *Aerosol Science and Technology*, **1990**, 13, 230-240.
19. C. V. Gulijk, J. C. Marijnissen, M. Makkee, J. A. Moulijn, and A. Schmidt-Ott, *Aerosol Science*, **2004**, 35, 633-655.
20. www.TSI.com
21. T. Seto, T. Nakamoto, K. Okuyama, M. Adachi, Y. Kuga, and K. Takeuchi, *L. Aerosol Sci.*, **1997**, 28(2), 193-206.
22. M. Fierz, L. Scherrer, and H. Burtscher, *Aerosol Science*, **2002**, 33, 1049-1060.
23. B. K. Ku, and A. D. Maynard, *Journal of Aerosol Science*, **2005**, 36, 1108-1124.
24. www.matter-engineering.com
25. R. G. Handy, M. J. Jackson, G. M. Robinson, and M. D. Lafreniere, *Journal of Materials Engineering and Performance*, **2006**, 15(2), 172-177.
26. US EPA, “Air quality criteria for particulate matter,” Paper No. EPA/600/p-99/002aF, **2004**, NC.
27. J. Dixkens, and H. Fissan, *Aerosol Sci. Tech.*, **1999**, 30, 438-453.