공기 중 제조나노물질의 노출평가에 대한 기술지침

2017. 11.

한국산업안전보건공단

안전보건기술지침의 개요

- 제정자 : 한국산업안전보건공단 산업안전보건연구원 박진우, 이나루
- 제·개정 경과
 - 2017년 11월 산업위생분야 제정위원회 심의
- 관련규격 및 자료
 - 안전보건기술지침(KOSHA GUIDE) A-161-2016, 디젤입자상물질(원소탄소분석)에 대한 작업환경측정, 분석 기술지침
 - 안전보건기술지침(KOSHA GUIDE) A-162-2016, 탄소나노튜브 및 탄소나노섬유 (원소탄소분석)에 대한 작업환경측정, 분석 기술지침
 - ISO/TR 12885, Nanotechnologies Health and safety practices in occupational settings relevant to nanotechnologies
 - 이나루 등. 나노물질 노출에 대한 컨트롤 밴딩 접근 개발 연구. 산업안전보건연구원. 2015
 - 윤충식 등. 나노물질 측정 프로토콜 작성 및 나노물질 노출 실태 조사연구. 산업안전 보건연구원. 2013
 - BSI PD 6699-3:2010, Nanothchnologies-Part 3 Guide to assessing airborne exposure in occupationals settings relevant to nanomaterials
 - NIOSH 2011, CURRENT INTELLIGENCE BULLETIN 63, Occupational Exposure to Titanium Dioxide
 - IFA, Criteria for assessment of the effectiveness of protective measures
- 관련법규·규칙·고시 등
 - 해당사항 없음
- 기술지침의 적용 및 문의
 - 이 기술지침에 대한 의견 또는 문의는 한국산업안전보건공단 홈페이지 (www.kosha.or.kr)의 안전보건기술지침 소관 분야별 문의처 안내를 참고하시기 바랍니다.
 - 동 지침 내에서 인용된 관련규격 및 자료, 법규 등에 관하여 최근 개정본이 있을 경우에는 해당 개정본의 내용을 참고하시기 바랍니다.

공표일자 : 2017년 11월 27일

제 정 자 : 한국산업안전보건공단 이사장

공기 중 제조나노물질의 노출평가에 대한 기술지침

1. 목적

이 지침은 산업안전보건법 제23조(안전조치), 제24조(보건조치), 제25조(근로자의 준수사항) 및 산업안전보건기준에 관한 규칙 중 제9장(분진에 의한 건강장해의 예방)의 규정에 의거 근로자의 건강장해를 예방하기 위하여 제조나노물질에 대한 공기 중 노출평가에 필요한 기술적인 사항을 정함을 목적으로 한다.

2. 적용범위

이 지침의 적용대상은 제조나노물질을 제조·취급하는 사업주, 근로자 및 작업장 등 이와 관련된 사항에 한한다.

3. 용어의 정의

- (1) 이 지침에서 사용하는 용어의 정의는 다음과 같다
 - (가) "제조나노물질"이라 함은 자연발생적이 아닌 한 단면이 나노 크기(1~100nm)인 의도적으로 제조된 나노물질을 말하며, 연소 및 기화 같은 공정에서 비의도적으로 발생하는 나노입자와는 구분된다.
 - (나) "응집(체)"이라 함은 입자 또는 응집체가 서로 약하게 결합되어 있고 겉표면적이 개별성분의 표면적 합에 비해 작은 형태를 말한다.
 - (다) "집합(체)"라 함은 강한결합으로 구성된 입자 또는 융합된 입자들이고 실제 겉표면적이 개별성분의 표면적 합에 비해 훨씬 작은 형태를 말한다.
 - (라) "사전주의원칙"이라 함은 새로운 기술에 대하여 불확실하지만 잠재적 위험이 심각하거나 비가역적일 것으로 예상됨에 따라, 위험을 관리하기 위한 정책 등을 해당 기술의 확실성이 나타나기 전에 적용하는 원칙을 말한다.

W - 24 - 2017

- (마) "TEM(Transmission Electron Microscope) Grid"라 함은 투과전자현미경 분석에 사용되는 구리, 니켈, 몰리브덴 등의 다양한 재질에 탄소막으로 구성된 격자무늬 형태의 판을 말한다.
- (2) 그 밖에 이 지침에서 사용하는 용어의 정의는 이 기준에서 특별히 규정하는 경우를 제외하고는 산업안전보건법, 같은 법 시행령, 같은 법 시행규칙, 같은 법 산업안전 보건기준에 관한 규칙 등에서 정하는 바에 따른다.

4. 일반사항

- 4.1 제조나노물질의 위험성
 - (1) 제조나노물질의 위험성은 물질자체의 유해성과 공기 중으로 비산된 노출량에 따라 결정된다.
 - 위험성(Risk)=유해성(Hazard)×노출량(Exposure)
 - (2) 위험성 예측을 위한 노출량은 노출강도(농도) 및 노출기간(빈도)으로 정량화 하여야 한다.
- 4.2 제조나노물질 노출 가능성이 있는 작업
 - (1) 작업장에서 제조나노물질을 취급할 때 인체에 대한 노출이 일어날 가능성이 있는 작업은 다음과 같다.
 - (가) 제조나노물질을 제조하거나 사용하여 제품을 만드는 작업. 특히, 완전히 밀폐되지 않은 시설에서 생산 및 취급하는 경우
 - (나) 제조나노물질을 폴리머, 복합체 등 다른 물질에 통합하는 작업
 - (다) 제조나노물질 생산 및 취급 시설에서 배기설비를 가동시키거나 진공청소기 등 으로 청소하는 작업

하는 작업

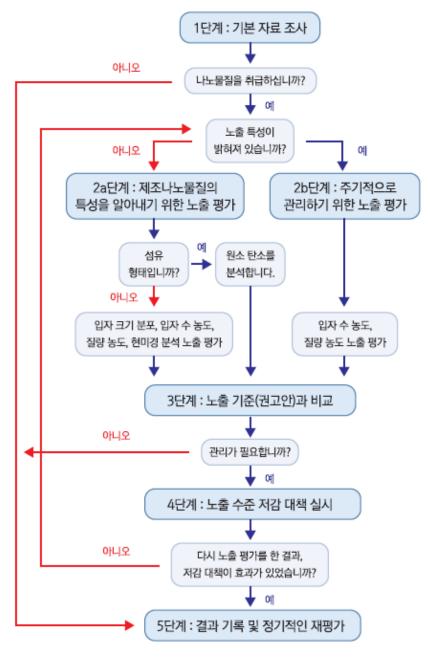
- (라) 제조나노물질과 관련된 흄 후드 및 배기장치에 설치되어 있는 필터 등을 교체
- (마) 제조나노물질을 폐기 처리하는 작업
- (바) 예기치 못한 사고로 제조나노물질 누출이 발생하는 경우
- (2) 제조나노물질 노출평가 시 특히 관심을 기울여야 하는 작업은 다음과 같다.
- (가) 제조나노물질을 계량, 혼합 및 체질하는 작업
- (나) 제조나노물질이 포함된 것을 두드려 청소하는 작업
- (다) 용해 작업
- (라) 스프레이 등을 활용한 건조 작업
- (마) 제조나노물질 제조설비 및 장비 등의 교체·유지보수 작업
- (바) 제조나노물질 함유제품(복합체 등) 가공 작업(예; 절삭, 연마, 그라인딩)
- (사) 제조나노물질을 함유한 액상제품의 스프레이 작업
- (아) 제조나노물질 액상제품을 고온에서 취급하는 작업

5. 노출평가

제조나노물질의 노출평가는 5단계로 이루어진다. 다만, 노출평가의 목적 및 평가자의 단계별 판단에 따라 수행내용이 달라질 수 있다.

5.1 기본자료 조사-1단계

(1) 1단계는 다음과 같이 제조 공정 및 주요 노출 가능 공정을 파악하여 노출평가 유무를 결정하는 단계이다. 즉, 노출평가를 수행하기 전에 제조나노물질의 취급, 노출 등이 밝혀진 공정에 한해 노출평가를 수행하여야 된다.



<그림 1> 제조나노물질의 노출평가 단계

W - 24 - 2017

- (가) 제조나노물질에 대한 정보 : 제조나노물질의 종류 및 취급량, 물리화학적 특성에 관한 자료
- (나) 제조 공정 등에 대한 정보 : 원료, 공정, 제품 및 제조나노물질의 상태 변화 등에 관한 자료
- (다) 주요 노출 가능 공정에 대한 자료
- (2) 공정별로 제조나노물질을 생산, 취급 및 노출가능 여부를 판단하여 2단계 진행 여부를 판단한다.
- (3) 조사 시점에서 제조나노물질을 생산, 취급 및 노출가능성이 없으면 더 이상 진행하지 않아도 되나 취급 등이 재개되면 기본 조사부터 다시 수행하여야 한다.

5.2 노출평가-2단계

1단계에서 노출평가를 진행하기로 결정하였다면 본격적인 노출평가를 시행하기 전에 다음 두 가지 사항을 추가로 조사하여야 한다.

5.2.1 사업장 정보 조사

- (1) 1단계에서 파악한 기본자료를 보완하거나 재확인하는 절차로 진행한다.
 - (가) 설문을 통하여 각 작업공정 및 장소의 규모, 생산 품목, 생산량, 종사자 수 등의 기본 정보를 수집하고 환기형태, 공기정화장치(헤파필터 등), 물리적 격리시설 유무 등도 함께 조사한다.
 - (나) 작업자가 다루는 물질의 특징과 성상, 사용량 등에 따른 정보도 함께 파악한다.
- (2) 작업변수를 파악하기 위하여 어떤 작업을 얼마동안 했는지를 시간활동일지(Time activity diary)에 15분 또는 30분 간격(최대한 자주 기록할 것을 권고)으로 작성한다.

5.2.2 비의도적 나노물질 발생 정보 조사

- (1) 사업장에서 생산·취급하는 물질은 제외하고 비의도적으로 발생하는 나노물질의 발생원을 파악한다. 이때, 사업장 주변의 제조나노물질 발생사업장, 주요 도로 위치, 디젤 차량 운행 여부 등도 함께 파악함으로써, 생산·취급 제조나노물질을 제외한 배경농도를 측정한다.
- (2) 배경농도는 다음 2가지 방법으로 측정하며, 가능한 한 노출평가에 이용한 동일한 기기를 사용한다. 또한, 배경농도를 측정한 장소 및 시간에 관한 사항을 기록한다.
 - (가) 첫째, 나노물질 생산·취급 등의 작업이 있을 때와 없을 때를 구분하여 측정한다.
 - 예) 작업이 없는 야간시간 또는 취급 장소에서 작업이 이루어지기 전 후 최소 1시간 이상 차이를 두고 측정한다.
 - (나) 둘째, 나노물질 생산·취급 등의 작업이 있는 장소와 없는 장소를 구분하여 측정한다.
 - 예) 나노물질의 발생 영향이 적은 작업장 내 인근지역(예, 사무실, 복도 등)에서 측정하되, 다른 인위적인 발생원이 없는 장소에서 실시하여야 한다.

5.2.3 노출평가-2a 및 2b단계

노출평가는 2a 및 2b단계를 구분하여 실시한다. 제조나노물질을 처음 평가하거나 나노물질의 특성이 규명되어 있지 않은 경우에는 2a단계(제조나노물질 특성규명 및 노출평가 단계)를 진행한다. 만약 제조나노물질의 특성이 규명되어 있고 사용방법 및 공정 등이 전과 동일하다면 바로 2b단계(제조나노물질 노출관리를 위한 노출평 가 단계)를 진행한다.

5.2.3.1 제조나노물질 특성규명 및 노출평가-2a단계

W - 24 - 2017

- (1) 제조나노물질의 특성은 고정된 위치에서 시료를 채취하는 지역시료채취, 작업자의 호흡영역에서 시료를 채취하는 개인시료채취 등의 전통적인 산업위생 시료채취와 함께 실시간 측정기기(또는 방법)를 이용하여 규명하도록 한다.
- (2) 작업자 노출을 정확히 반영하기 위해서는 개인시료채취를 이용하고, 공학적 제어 관리 및 작업방법 개선에 대한 평가를 위해서는 지역시료채취(에어로졸 크기별 시료채취) 및 실시간(직독식)기기를 이용한다.
- (3) 측정기기는 다양한 실시간 기기 및 비실시간 기기를 함께 이용하도록 한다.
- (4) 총 입자의 수, 입자크기별 입자수 분포 및 표면적은 실시간으로 측정하고 입자의 구성 성분은 별도의 기기 분석을 통해 확인한다.
 - 예) 양자점이나 금속 나노물질에 대하여 실시간 측정은 주사입자 크기분포 측정기 (Scanning or Sequential Mobility Particle Sizers; SMPS)를 이용하고, 기기분석은 공기 중 입자를 TEM Grid, PVC 여과지(Poly Vinyl Chloride filter)로 포집한 후 별도로 실시한다.
- (5) 측정 장소는 제조나노물질의 발생원 및 작업자 근처 모두를 지정하고, 발생원 등이 여러 곳에 나눠져 있을 경우에는 측정기기를 옮겨가며 수행하여야 한다.
- (6) 측정시간은 모든 작업을 포함시키고, 배경농도는 반드시 제조나노물질의 생산 또는 공정 가동 이전에 측정하여야 한다.
- (7) 측정이 이루어지는 동안에는 작업 상황을 시간활동일지에 기록하고 기기의 작동 여부를 수시로 점검한다.

5.2.3.1.1 실시간 입자 측정

(1) 공기 중 나노입자의 크기분포 및 시간에 따른 농도 변화, 작업자의 직무에 따라 다른 노출 특성 등을 확인하기 위해서는 다음과 같은 기기를 이용할 수 있다.

- (가) 광학입자계수기(Optical Particle Counter; OPC)
- (나) 표면적 측정기(Nanoparticle Surface Area Monitors; NSAM)
- (다) 주사입자 크기분포 측정기(SMPS)
- (라) 공기역학적직경입자 입도분석기(Aerodynamic Particle Sizer; APS)
- (마) 빠른 이동성입자 입도분석기(Fast Mobility Particle Sizer; FMPS)
- (2) 만약, 입자크기 범위가 넓어 하나의 기기로 측정할 수 없는 경우에는 주사입자 크기분포 측정기(SMPS)와 광학입자계수기(OPC)를 동시에 병렬로 이용할 수 있다.

5.2.3.1.2 비실시간 입자 측정

- (1) 실시간 측정이 곤란한 정성평가는 전자현미경 또는 중금속 분석 등을 통해 형상과 성분 등을 조사하여야 한다.
- (2) 제조나노물질의 크기, 형태는 전자현미경을 이용하고, 화학적 조성과 양은 중금속 분석 및 전자현미경을 통해 확인한다.
- (3) 제조나노물질을 포집하기 위해서는 여과지를 카세트에 장착하고 분석 가능한 감도를 얻을 만큼 충분한 시간동안 시료를 채취하여야 하며, 전자현미경 분석과 다른 기기분석을 위한 시료를 같은 장소에서 각각 동시에 채취하여야 한다. 분석기기에 따라 다음과 같은 여과지 등을 활용한다.

(가) 주사전자현미경 분석

- ① 주로 폴리카보네이트 여과지(예, 직경 37 mm 또는 25 mm, 두께 0.45 \(\mu\mathrm{m}\))를 이용한다.
- ② 탄소나노튜브의 탄소성분을 측정할 때는 석영여과지(quartz filter)를 이용하며, 안전 보건기술지침(KOSHA GUIDE) A-162-2016을 적용한다.

- (나) 유도결합플라스마-원자발광분석기(또는 질량분석기) (ICP-AES or ICP-MS) 분석
 - ① 주로 MCE (Membrane Cellulose Ester filter) 및 PVC 여과지를 이용한다.
 - ② 분석은 NIOSH Method 7300 또는 안전보건기술지침(KOSHA GUIDE) 시료 채취 및 분석지침(A)을 적용한다.
- (다) 투과전자현미경(TEM) 분석
 - ① TEM Grid와 미니입자시료채취기(Mini Particle Sampler; MPS, INERIS, France)를 이용하며, Grid에 직접 시료를 부착하기 위해서는 온열식 입자계수기 (Thermal Precipitator) 또는 정전기식 입자계수기(Electrostatic Precipitator)를 함께 이용할 수 있다.
- 5.2.3.2 제조나노물질 노출관리를 위한 노출평가-2b단계

관리적인 측면에 맞춰 간단하게 진행할 수 있다.

5.2.3.2.1 실시간 입자 측정

응축입자계수기(CPC), 광학입자계수기(OPC) 및 표면적 측정기(NSAM)를 이용하여 총 입자상물질의 변화추이를 확인한다.

5.2.3.2.2 비실시간 입자 측정

2a단계의 비실시간 입자측정방법에 따라 정성평가를 실시하되, 이미 물질에 대한 특성이 밝혀져 있다면 생략할 수 있다.

5.3 제조나노물질 노출기준(권고안)과 비교-3단계

2단계의 노출평가 결과는 법적인 노출기준과 비교해서 초과여부 등을 판단할 수

W - 24 - 2017

있으나, 아직까지 국내외 모두 법적인 노출기준은 없는 실정이다. 따라서 미국 및 일부 유럽에서 가이드라인 형식으로 제안하고 있는 '부록 3. 제조나노물질 노출기준(권고안)'과 비교·검토하여 기준 초과여부 등을 판단한다.

5.4 노출저감대책 제시-4단계

- (1) 3단계에서 부록 3의 제조나노물질 노출기준(권고안)보다 노출평가 결과가 높은 경우에는 노출저감대책을 세워 작업현장 등을 개선한 다음 다시 2단계 노출평가로 돌아가 재평가를 하여야 한다.
- (2) 노출저감대책은 제조나노물질과 같이 그 위험성 및 보호대책 등이 잘 알려져 있지 않은 경우 사전주의원칙을 적용하여 세울 수 있다. 예를 들어, 제한된 정보를 최대한 활용해 작업자에게 산업위생 측면에서 적절한 보호대책을 세워 주는 것도 사전 조치 중 하나이다.

5.5 관리 및 기록유지-5단계

(1) 노출저감대책을 시행한 후 노출이 감소되었으면 이에 대한 평가정보를 아래와 같이 기록하고 정기적인 평가를 실시한다. 다만, 작업 공정이나 취급 방법이 변경되어 노출 수준의 변화가 예상되면 2단계로 돌아가 재평가를 실시하여야 한다.

(가) 측정의 목적 및 방법

- (나) 시료 채취를 위한 샘플러와 측정 전략에 관한 간략한 소개 및 측정 장소에 대한 도면, 사진 등에 관한 정보
- (다) 실시간으로 측정한 제조나노물질 데이터에 대한 분석 값(통계분석을 하여 정규분포여부, 중앙값설정(산술평균 또는 기하평균) 및 분산의 표현(표준편차, 기하표준편차, 95 % 신뢰구간, 최대값, 최소값 등)
- (라) 채취시료에 대한 전자현미경 또는 유도결합플라즈마(ICP)로 분석한 사진이나 분석 값

- (마) 노출평가에 대한 최종 결론, 다음 평가 일시 등
- (2) 최종보고서는 모든 사람이 알아볼 수 있도록 쉽게 작성하며 기록물 보관소 등에 잘 정리하여 보관하여야 한다.

[부록 1] 제조나노물질 노출평가 목적에 따른 이용 가능한 기기 목록

측정단위	기기 및 방법	비고		
질량-직독식	입자 크기별 고정형 시료	캐스케이드 임팩터 방식이며, 100nm 이하의		
(총량 또는/	채취기	나노입자를 포집하여 질량 및 화학분석도		
그리고 원소)	(Size Selective Static	가능하다.(베르너형 저압 임팩터, 또는 마이		
	Sampler)	크로 오리피스 임팩터)		
	질량농도 자동측정법	입구에 입자크기 선별장치가 있는 질량농		
	(Tapered Element Oscillating	도를 측정 기기이며, 실시간 기기 중 민감		
	microbalance; TEOM)	도가 큰 편이다.		
	여과지 채집 및 원소 분석	시료채취기(Personal Air Sampler 등) 등을		
	(Filter collection and	활용하여 나노입자를 포집하고, 원소 분석		
	elemental analysis)	을 통해 질량농도를 구한다.		
질량-직독식	전기적 저압 임팩터	캐스케이드 임팩터 방식이며, 입자의 공기역		
(계산)	(Electrical Low Pressure			
	Impactor; ELPI TM)	계산되어 제공된다. 단, 질량농도는 추정 가		
		능한 입자의 형태 및 밀도를 통해 계산된다.		
	입경별 먼지 포집기	캐스케이드 임팩터 방식이며, 입자의 공기		
		역학적 직경별로 나노입자의 분포를 알 수		
	Deposit Impactor; MOUDI)			
	전기적 입자 분류기	입자의 이동도 직경별로 계수농도가 제공		
		된다. 단, 질량농도는 추정 가능한 입자의		
- 11 - 1 - 1		형태 및 밀도를 통해 계산된다.		
계수-직독식	응축 입자 계수기	입자의 크기구간별로 계수농도가 제공된다.		
		전기적 입자 분류기(DMAS)를 앞단에 연		
	Counter; CPC)	결하면 입자의 측정범위도 조정가능하다.		
		크기구간별(300~10,000nm 사이 구간별)로		
	OPC)	입자의 계수농도가 제공된다.		
	·	전기적 입자 분류기(DMAS)와 응축 입자		
		계수기(CPC)가 결합된 형태이며, 입자의		
		이동도 직경별로 계수농도가 제공된다.		
	SMPS)	10- 10분수 제10-41 제0단위.		
	전자현미경	포집된 입자시료에 대하여 전자현미경 분		
	(Electron Microscopy)	석을 통해 나노입자의 크기 및 수를 확인		
	(Discussification of the control of	한다.		

측정단위	기기 및 방법	비고		
계수-간접식	전기적 저압 임팩터 및	입자의 공기역학적 직경별로 계수농도가		
	입경별 먼지 포집기	제공된다. 포집된 입자시료에 대해서는 별		
	(ELPI TM and MOUDI)	도 분석도 가능하다.		
표면적-직독식	확산 대전 장치	입자의 공기역학적 직경별로 표면적이 제		
	(Diffusion Charger)	공된다. 단, 100nm 이상의 표면적은 간접		
		계산으로 제공된다. 앞단에 전기적 입자 분		
		류기(DMAS)와 같은 사전-분리기를 장착		
		하게 되면 나노입자에 특화된 측정도 가능		
		하다.		
	전기적 저압 임팩터 및	입자의 공기역학적 직경별로 표면적이 제		
	입경별 먼지 포집기	공된다. 단, 100nm 이상의 표면적은 간접		
	(ELPI TM and MOUDI)	계산으로 제공된다.		
	전자현미경	포집된 입자시료에 대하여 전자현미경 분		
	(Electron Microscopy)	석을 통해 나노입자의 크기 및 수를 확인		
		한다.		
		투과전자현미경(TEM)을 이용하면 일부 기		
		하학적 형태의 투영 면적도 확인할 수 있		
		다.		
표면적-간접식	주사입자 크기분포 측정기	이동도 직경과 투영된 표면적의 상관관계		
(계산)	(DMAS and Scanning	를 통해 표면적이 간접 계산으로 제공된다.		
	Mobility Particle Sizer;			
	SMPS)			
		측정된 공기역학적 직경 및 이동도 직경의		
	및 전기적 저압 임팩터 병	차이를 통해 표면적이 계산되어 제공된다.		
	렬 사용			
	$ (DMAS and ELPI^{TM} $			
	used in parallel)			

주) 위의 실시간 시료 채취기기는 공기 중 측정하고자 하는 나노입자와 그 밖의 입자를 식별할 수 없다. 또한 다양한 입자, 응집체 또는 집합체, 다른 물리화학적 개체 등을 포함한 작업장에서 발견될 수 있는 전체 나노입자 스펙트럼에 대한 응답 유효성이 일반적으로 부족한 편이다. 따라서 나노물질 노 출 평가를 할 때는 채취된 나노입자를 표준물질과 함께 비교·검증하는 단계가 필요하다.

[부록 2] 제조나노물질 노출기준(권고안)

나노물질	노출기준 (OEL or NRV)	조건	제안기관	출처
탄소나노튜브/ 탄소나노섬유	$1 \mu \mathrm{g/m^3}$	시간기중평균치(TWA; Time Weighted Average) 8시간/일, 45년간 (호흡성 시료에 대한 환경농도)	NIOSH	NIOSH
	0.01fiber/cm³	공기 중 섬유상 나노물질 (종횡비>3:1 및 길이>5,µm)	IFA, Germany	IFA, 2009
금속 산화물 등	20,000 particles/cm³	6,000kg/m³ 보다 큰 밀도	IFA,	IFA, 2009
	40,000 particles/cm³	6,000kg/m³ 보다 작은 밀도	Germany	
이산화티타늄	미립자 2.4mg/m³	- 10시간/일, 40시간/주	NIOSH	NIOSH, 2011
	초미립자 0.3mg/m³	10 12 10 12		
은나노	$0.01\mathrm{mg/m^3}$	시간기중평균치(TWA) 8시간/일	NIOSH	NIOSH
비정형 실리카	4mg/m³ 흡입분율	_	TRG, Germany	TRG, 2007

- * OEL(Occupational Exposure Limits) : 작업자의 노출기준
- * NRV(Nano Reference Values) : 건강에 근거한 직업노출기준으로, DNEL(Derived No-Effect Level)이 제정되기 이전 단계에서 사용되는 임시적 경고 수준
- * IFA(German Institut fur Arbeitsschutz) : 독일 사회사고보험의 직업안전보건연구소
- * TRG(Technische Regeln für Gefahrstoffe) : 독일 유해물질 기술규정