

실제 3D 프린팅 작업장에서 발생하는 공기 중 유기화합물, 금속 및 입자특성 평가

김성호 · 정은교 · 김세동 · 권지운*

산업안전보건연구원 직업환경연구실

Assessment of Emitted Volatile Organic Compounds, Metals and Characteristic of Particle in Commercial 3D Printing Service Workplace

Sungho Kim · Eunkyo Chung · Seodong Kim · Jiwoon Kwon*

Occupational Safety and Health Research Institute, Korea Occupational Safety and Health Agency

ABSTRACT

Objectives: 3D printing technologies have become widely developed and are increasingly being used for a variety of purposes. Recently, the evaluation of 3D printing operations has been conducted through chamber test studies, and actual workplace studies have yet to be completed. Therefore, the objective of this study was to determine the emission of volatile organic compounds(VOCs), metals, and particles from printing operations at a workplace. This included monitoring conducted at a commercial 3D printing service workplace where the processes involved material extrusion, material jetting, binder jetting, vat photo polymerization, and powder bed fusion.

Methods: Area samples were collected with using a Tenax TA tube for VOC emission and MCE filter for metals in the workplace. For particle monitoring, Mini Particle Samplers(MPS) were also placed in the printer, indoor work area, and outdoor area. The objective was to analyze and identify particles' size, morphology, and chemical composition using transmission electron microscopy with energy dispersive spectroscopy(TEM-EDS) in the workplace.

Results: The monitoring revealed that the concentration of VOCs and metals generated during the 3D printing process was low. However, it also revealed that within the 3D printing area, the highest concentration of total volatile organic compounds(TVOC) was 4,164 ppb at the vat photopolymerization 3D printing workplace, and the lowest was 148 ppb at the material extrusion 3D printing workplace. For the metals monitoring, chromium, which, is carcinogenic for humans, was detected in the workplace. As a characteristic of the particles, nano-sized particles were also found during the monitoring, but most of them were agglomerated with large and small particles.


Conclusions: Based on the monitoring conducted at the commercial 3D printing operation, the results revealed that the concentration of VOCs and metals in the workplace were within Korea's occupational exposure limits. However, due to the emission of nano-sized particles during 3D printing operations, it was recommended that the exposure to VOCs and metals in the workplace should be minimized out of concern for workers' health. It was also shown that the characteristics of particles emitted from 3D printing operations may spread widely within an indoor workplace.


Key words: metals, particle, 3D printer, 3D printing workplace, VOCs


*Corresponding author: Jiwoon Kwon, Tel: 052-703-0884, E-mail: jwk@kosha.or.kr


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

Received: April 10, 2020, Revised: May 19, 2020, Accepted: June 10, 2020

 Sungho Kim <https://orcid.org/0000-0002-0158-1244>

 Seodong Kim <https://orcid.org/0000-0001-8691-3545>

 Eunkyo Chung <https://orcid.org/0000-0001-7899-7081>

 Jiwoon Kwon <https://orcid.org/0000-0003-1818-4656>

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.

I. 서 론

3D 프린팅은 한 층씩 적층(Additive Manufacturing, AM)하는 방식이며, 삼차원 입체형상으로 제품을 생산하는 기술이다. 미국재료학회(American Society for Testing and Materials, ASTM) F42 위원회는 3D 프린팅 방식을 7가지(재료압출, 재료분사, 접착제분사, 광중합, 분말소결, 판재적층 및 직접용사 방식)로 분류하고 있다(Kim et al., 2018). 재료압출은 가장 보편적인 기술이며, 고체 열가소성 수지(필라멘트)를 열로 가열하여 녹인 후 적층하는 방식이다. 재료분사는 잉크젯 프린터와 유사한 방식이며, 액체 수지를 선택적으로 분사하여 자외선(UV)을 이용하여 적층하고, 광중합은 재료분사와 유사하나 용기에 액체 수지를 담은 후 자외선으로 적층한다는 점에서 차이가 있다. 그리고 액상의 접착제와 분말 소재를 결합하는 재료분사 방식, 분말 소재에 자외선을 사용하여 소결하는 분말소결 방식 등이 있다(Kim et al., 2018).

2015년도 3D 프린팅 국제 시장규모는 약 51.6억 달러(6조 원)이고, 활용 분야로는 산업용 기계, 항공우주, 전자제품, 자동차 및 의료산업 등이 있었다(Jeon et al., 2016). 최근에는 정부와 교육기관에서의 활용도가 높아지고 있으며, 석유계 및 스포츠 용품 등으로 그 범위를 확장시키고 있다(Jeon et al., 2016). 2014년도 3D 프린팅 국내 시장의 총매출액이 1,562억 원이고, 활용 분야로는 3D 프린팅 대행, 피규어 제작, 교육 등이 있었다(Jeon et al., 2016). 국내 3D 프린터 보유 현황을 보면 외산이 국산에 비해 많았고(국산 11.6% vs 외산 87.7%), 이 중 재료압출, 재료분사, 접착제분사, 광중합, 분말소결 3D 프린터 보유 현황이 각각 45.2%, 16.8%, 16.8%, 16.0%, 14.7%이었고, 직접용사와 판재적층 3D 프린터의 국내 도입 현황은 낮았다(Yang et al., 2017). 그리고 대부분 3D 프린팅 작업장은 일반적인 사무 공간이며, 국소배기장치는 설치되지 않았고, 사용자의 안전, 보건에 관한 인식도 부족했다(Yang CJ et al., 2017; Kim et al., 2018).

Azimi et al.(2016)의 챔버 시험 연구에 따르면 재료압출 방식인 FDM(Fused Deposition Modeling) 3D 프린터 작동 중에 나노입자와 휘발성 유기화합물(Volatile Organic Compounds, VOCs)이 발생한다고 보고하였다. 그리고 사용한 필라멘트마다 다양한 VOCs가 검출되었고, 나일론(nylon) 필라멘트에서는

카프로락탐(caprolactam), ABS(Acrylonitrile Butadiene Styrene), HIPS(High Impact Polystyrene) 필라멘트에서 스티렌, PLA(Polylactic Acid)에서는 락티드(Lactide) 물질이 각각 검출되었다. Davis et al.(2019)의 챔버 시험 연구에서는 216종의 VOCs가 검출되었고, 이 중에는 암을 유발하는 물질도 부산물로 검출되었다. 그리고 3D 프린터의 운영조건, 제조사 및 필라멘트의 종류 등은 VOCs의 종류와 농도에 영향을 주었다. Afshar-Mohajer et al.(2015)의 실제 작업장 연구에 따르면 PLA 소재를 사용하는 FDM 3D 프린터 작동 중에 아세트알데하이드(acetaldehyde), 아세톤(acetone) 등이 검출되었지만 Lactide는 검출되지 않았다. 그리고 챔버 시험 연구에 따르면 접착제분사 3D 프린터 작동 중 발생한 TVOC의 농도가 유럽 노출기준을 초과하였지만, VOCs의 종류에 대해서는 연구되지 않았다. Stefaniak et al.(2019)의 챔버 시험 연구에 따르면 광중합 3D 프린터 작동 중에 나노입자, VOCs 및 금속이 발생하였고, VOCs는 벤즈알데하이드(benzaldehyde), 아세톤(acetone)과 금속은 크롬, 니켈, 철, 아연이 각각 검출되었다. 광중합, 접착제분사 및 분말소결 3D 프린터에 대한 챔버 시험 연구에 따르면 VOCs의 농도는 접착제분사 3D 프린터가 가장 높았고, 광중합 3D 프린터는 가장 낮았다(Vaisanen et al., 2019).

선행연구는 챔버 시험 연구가 많았고, 실제 작업장 평가 연구는 제한적이므로 실제 작업장 환경에 대한 노출평가 자료 축적이 필요하다. 따라서 본 연구는 국내에서 많이 활용되고 있는 재료압출, 재료분사, 광중합, 접착제분사 및 분말소결 3D 프린팅 실제 작업장을 대상으로 휘발성 유기화합물, 금속 및 입자의 특성에 대한 평가를 하고자 하였다.

II. 대상 및 방법

1. 연구 대상

국내에서 활용도가 높은 재료압출, 재료분사, 광중합, 접착제분사 및 분말소결 3D 프린터를 사용하고 있는 작업장을 중심으로 평가하였으며, 활용도가 낮은 판재적층과 직접용사 3D 프린팅 작업장은 본 연구에서 제외하였다. 본 연구에 선정된 작업장의 수는 재료압출 5개소, 재료분사 1개소, 광중합 1개소, 광중합과 접착제분사 1개소, 분말소결 2개소를 평가하였다(Table 1).

Table 1. Target monitoring of 3D printing workplace

Site	Type of technology	No of operating printer	N (V=M, T)*	Sampling time (min) (V=M, T)	Material	Characteristics of workplace (Size, Ventilation, Operating conditions, Etc)
1	Material extrusion	12	7,3	480,5	PLA (1.75 mm, White, Made in China)	<ul style="list-style-type: none"> • Size of site (m³) : 650 • Ventilation : general ventilation • Printing condition <ul style="list-style-type: none"> - Layer height (mm) : 0.2 - Printing speed (mm/sec) : 20 - Operating temperature (°C) : 210 - Bed temperature (°C) : 70 • Remarks <ul style="list-style-type: none"> - MSDS provided : no - Type of cleaning : no vacuum cleaner - Paint a glue stick before a plate heating
2	Material extrusion	2	4,3	210,5	ABS (1.75 mm, Brown, Made in Korea)	<ul style="list-style-type: none"> • Size of site (m³) : 75 • Ventilation : general ventilation • Printing condition <ul style="list-style-type: none"> - Layer height (mm) : 0.2 - Printing speed (mm/sec) : 30 - Operating temperature (°C) : 240 - Bed temperature (°C) : 100 • Remarks <ul style="list-style-type: none"> - MSDS provided : no - Type of cleaning : no vacuum cleaner - 1 printer was sometimes stopped for trouble shooting issues. this site was a part of large space
3	Material extrusion	1	4,3	420,5	PLA (1.75 mm, Red, Made in Korea)	<ul style="list-style-type: none"> • Size of site (m³) : 75 • Ventilation : general ventilation • Printing condition <ul style="list-style-type: none"> - Layer height (mm) : 0.1 - Printing speed (mm/sec) : 50 - Operating temperature (°C) : 230 - Bed temperature (°C) : 65 • Remarks <ul style="list-style-type: none"> - MSDS provided : no - Type of cleaning : no vacuum cleaner
4	Material extrusion	2	6,3	360,5	PLA (1.75 mm, Red, Made in Korea)	<ul style="list-style-type: none"> • Size of site (m³) : 75 • Ventilation : general ventilation • Printing condition <ul style="list-style-type: none"> - Layer height (mm) : 0.2 - Printing speed (mm/sec) : 40~150 - Operating temperature (°C) : 230 - Bed temperature (°C) : 90 • Remarks <ul style="list-style-type: none"> - MSDS provided : no - Type of cleaning : no vacuum cleaner
5	Material extrusion (industrial)	1	2,3	120,10	ABS (1.75 mm, White, Made in USA)	<ul style="list-style-type: none"> • Size of site (m³) : 75 • Ventilation : general ventilation • Printing condition <ul style="list-style-type: none"> - Layer height (mm) : 0.254 - Operating temperature (°C) : 174 - Bed temperature (°C) : 90 • Remarks <ul style="list-style-type: none"> - MSDS provided : yes - Type of cleaning : vacuum cleaner with HEPA filter
6	Powder bed fusion	2	4,3 [†]	400,10	Aluminium powder (No specific information)	<ul style="list-style-type: none"> • Size of site (m³) : 150 • Ventilation : general ventilation • Remarks <ul style="list-style-type: none"> - MSDS provided : no - Type of cleaning : semi-cleanroom

Table 1. Continuation

Site	Type of technology	No of operating printer	N (V=M, T)*	Sampling time (min) (V=M, T)	Material	Characteristics of workplace (Size, Ventilation, Operating conditions, Etc)
7	Vat photopolymerization + Binder jetting [†]	2(1/1)	2,2	180,5	ABS (Made in USA) Plaster (Made in USA)	<ul style="list-style-type: none"> • Size of site (m³) : 75 • Ventilation : general ventilation • Remarks <ul style="list-style-type: none"> - MSDS provided : yes - Type of cleaning : vacuum cleaner with HEPA filter
8	Vat photopolymerization	1	1,1	50,10	PP Like (Made in USA)	<ul style="list-style-type: none"> • Size of site (m³) : 75 • Ventilation : general ventilation • Remarks <ul style="list-style-type: none"> - MSDS provided : yes - Type of cleaning : vacuum cleaner with HEPA filter
9	Material jetting	1	2,1	120,10	ABS (Made in USA)	<ul style="list-style-type: none"> • Size of site (m³) : 75 • Ventilation : general ventilation • Remarks <ul style="list-style-type: none"> - MSDS provided : yes - Type of cleaning : vacuum cleaner with HEPA filter
10	Powder bed fusion	0	1,1	0,5	-	<ul style="list-style-type: none"> • Size of site (m³) : 75 • Ventilation : general ventilation • Remarks <ul style="list-style-type: none"> - MSDS provided : yes - Type of cleaning : vacuum cleaner with HEPA filter - No operating during sampling

* V : VOCs, M : Metals, T : TEM grid / Sampling time and number of VOCs were as same as metals (V=M)

[†] Particle sampling was measured in the of printer during the trouble shooting while operating

[‡] Site 7, Vat photopolymerization 3D printer was not separated with binder jetting 3D printer

2. 측정 및 분석

1) 유기화합물

측정인자는 선행연구에서 검출된 물질 중 국내 노출 기준 설정 물질을 중심으로 선정하였고, 시료채취 방식은 지역시료로 하였다. 측정매체는 저농도 평가를 위해 Tenax TA 튜브를 사용하였고, 측정시간을 고려하여 유량을 0.1~0.025 L/min으로 하여 채취하는 공기량을 12~15 L 정도 포집하였다. 측정위치는 바닥면에서 1.2 m 지점이며, 근로자의 근무 형태를 고려하여 대표성 있는 최소 2개 이상의 시료를 채취하였고 각 세트마다 2개의 현장 공기료를 사용하였다. 시료채취 펌프는 측정 전, 후 유량보정기기(Defender 520-L, MesaLabs, USA)를 사용하여 보정하였고 정확한 공기량 계산을 위해 평균 유량을 사용하였다. 분석방법은 EPA TO-17 방법을 참고하였고, 탈착(Thermal Desorption, TD) 장비(Ultra, Markes, USA)를 통해서 튜브 내에 포집된 물질을 가스 크로마토그래피 질량분석기(Gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)(5977B, Agilent, USA)의 컬럼(DB-624, 60 m x 250 μ m x 1.4 μ m, Agilent, USA)으로 이동시켜 분석하였다.

2) 금속

측정인자 선정은 유기화합물과 동일한 방법으로 선정하였으며, 시료채취는 지역시료 방식으로 하였다. 시료채취 기기는 3단 카세트에 막여과지(직경: 37 mm, 공극: 0.8 μ m, cellulose ester membrane)를 장착하였고, 유량은 2.0 L/min으로 하였다. 측정위치, 시료 개수 및 공기료 개수는 유기화합물과 동일하며, 정확한 공기량을 계산하기 위해 유량보정기기로 보정한 후 평균유량을 사용하였다. 채취가 끝난 여과지는 밀봉하여 바로 세워 운반하였고, 여과지는 깨끗한 핀셋을 사용하여 베셀로 옮기고, 69.0% 질산(Ultrapur-100, KANTO, Japan) 1 mL를 각각 주입한 후 마이크로 회화기(Marsx, MARS, USA)에서 전처리하였다. 전처리 조건은 20분 동안 150℃까지 서서히 온도를 높이고 10분 동안 그 온도에서 멈춘 후 서서히 온도를 낮추는 것이다. 그리고 20 mL 용량플라스크에 옮겨 담은 후 유도결합플라즈마 질량분석기(Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ICP-MS)(Thermo fisher scientific, DE/iCAP Qc, USA)를 사용하여 분석하였다. 분석하기 전에 플라즈마를 켜 후 15분 동안 예열하고, 일관성 있고 신뢰성 있는 분석 결과를 위해 오토 튜닝(Auto

tuning)을 실시하였다. 튜닝 결과 이상이 없는 것을 확인 한 후, Kinetic Energy Discrimination(KED) 모드로 시료를 분석 하였다.

3) 입자의 특성

3D 프린팅 작동 중 발생하는 입자의 특성인 크기, 형태 및 구성성분을 평가하고자 하였다. 측정위치는 3D 프린팅 내부에서 1개소, 작업장 내부 작업자 반경에서 1개소, 그리고 작업장 외부에서 1개소 측정하였다. 밀폐형 3D 프린터를 운영하는 작업장의 경우에는 프린터 내부에서 측정할 수 없었다. 측정매체는 구리코팅 된 시편(TED PELLA. INC, 657-200-Cu)를 사용하였고, 200mesh에 균일한 홀(직경 2 μm)이 있는 Quantifoil 형의 시편을 사용하였다. 시료채취기는 Mini particle sampler (MSP, INERIS, France)이며, 시편을 장착한 후 0.3~1.5 L/min의 포집 유량으로 작업 상황에 따라 5~10분간 측정하였다. 분석기기는 분광기(Energy Dispersive Spectrometer, EDS)가 부착된 투과전자현미경(Transmission Electron Microscope, TEM)(JEOL, JEOL 2100, Japan)이며, TEM으로 입자의 크기 및 형태를 분석하고, EDS로 물질의 구성성분을 분석하였다.

3. 자료분석

통계 분석 프로그램은 PASW version 18.0(SPSS Inc, Chicago, USA)을 사용하였으며, 측정자료의 분포를 통계 검정한 결과 로그정규분포하지 않았기 때문에 작업장 간, 유해인자 간 비교를 위해서 비모수검정(Kruskal Wallis test)을 실시하였고, LOD 미만값은 LOD/2로 처리한 후 통계 처리하였다.

III. 결 과

1. 3D 프린팅 사업장의 유기화합물 농도

재료압출 3D 프린팅 작업장 5개소에 대한 TVOC 농도를 비교하였다. 그 결과 각 사업장 간에는 통계적으로 유의한 차이를 보였다($p=0.039$). 가장 높은 TVOC 농도를 보인 작업장은 산업용 재료압출 3D 프린팅 작업장이며, 그 농도는 431.1 ppb이었다. 작업장 1의 경우 측정 중인 프린터 수가 12대로 가장 많은 작업장이었으나 그 농도는 가장 낮은 81.5 ppb 이었다(Table 2).

Table 2. TVOC concentration of material extrusion 3D printing workplace

Site	N	Statistics	TVOC (ppb)	TVOC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
1	7	AM \pm SD	81.5 \pm 50.8	266.6 \pm 189
		GM(GSD)	61.8(2.5)	201.6(2.4)
		Range	12.9~147.2	–
2	4	AM \pm SD	219.6 \pm 99.3	602.5 \pm 252
		GM(GSD)	202.2(1.6)	561(1.6)
		Range	131~319	–
3	4	AM \pm SD	123.8 \pm 66.4	336.6 \pm 195.6
		GM(GSD)	105.5(2.1)	282.6(2.1)
		Range	37.7~191.5	–
4	6	AM \pm SD	100.6 \pm 178.3	246.6 \pm 433.5
		GM(GSD)	39.9(3.9)	95.4(4.1)
		Range	7.2~464	–
5	2	AM \pm SD	431.1 \pm 71.3	1,019.5 \pm 199
		GM(GSD)	428.1(1.2)	1,009.7(1.2)
		Range	380.7~481.5	–
Kruskal Wallis Test			p=0.039	

3D 프린팅 기술에 따른 TVOC 농도 수준을 비교하였다. 그 결과, 각 기술에 따른 통계적으로 유의한 차이를 보였다($p=0.001$). 광중합 3D 프린팅 기술의 TVOC 농도는 4,164 ppb로 가장 높았고, 재료분사 3D 프린팅 기술의 TVOC 농도는 2,043.4 ppb 이었다. 그리고 3D 프린팅 작업장에서 검출된 유기화합물은 에탄올, 아세톤, 이소프로필알콜, 메틸이소부틸케톤, 헵탄, 톨루엔, 에틸벤젠, m-, p-크실렌, 스티렌, 시클로로헥사논 이었다. 이 중 통계적으로 유의한 차이를 보인 물질은 에탄올, 이소프로필알콜, 메틸이소부틸케톤이다. 광중합 3D 프린팅 작업장의 에탄올, 이소프로필알콜의 농도는 각각 2,958.7 ppb, 1,119.8 ppb 수준으로 가장 높았고, 재료압출 3D 프린팅 작업장의 메틸이소부틸케톤의 농도는 4.5 ppb 수준이지만 분말소결과 재료분사 3D 프린팅 작업장에서는 검출되지 않았다. 분말소결 3D 프린팅 작업장의 시클로로헥사논의 농도는 26.5 ppb 수준이지만 다른 작업장에서는 검출되지 않았다(Table 3).

각 3D 프린팅 기술에 따른 유기화합물의 비율을 비교하였다. 모든 3D 프린터 작동 중에 발생한 유기화합물 중 이소프로필알콜과 에탄올의 비율이 70% 이상을 차지하고 있었다. 재료압출 3D 프린터의 경우, 이소프로필알콜과 에탄올이 각각 48%, 26%의 비율 있었고,

Table 3. VOCs concentration of 3D printing workplace

Type of 3D printing tech (n)	Chemical* (Unit : ppb)	Ethanol	Ace	IPA	MIBK	Hep	Tol	Eb	p,m-x	Sty	Ch	TVOC	TVOC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Material extrusion (23)	AM \pm SD	62.1 \pm 92.9	4.1 \pm 4.1	117.2 \pm 110.8	4.5 \pm 2.6	< LOD [†]	35 \pm 36.3	6.4 \pm 7.3	4.1 \pm 5.8	8.6 \pm 9.8	< LOD	148.3 \pm 143	397.4 \pm 351.1
	GM(GSD)	28(3.4)	2.1(4.5)	83.5(2)	3.7(2.1)	-	20.5(3.2)	2.9(4.4)	2(3.6)	4.8(3.5)	-	87.9(3.2)	241.8(3.2)
	< LOD(%)	57	83	26	74	100	26	52	70	70	100	-	-
Powder bed fusion (5)	AM \pm SD	984.5 \pm 413.9	2.9 \pm 1.1	372.6 \pm 30.9	< LOD	2.9 \pm 2	20 \pm 5.6	9.9 \pm 3.7	5.5 \pm 2.2	17.2	26.5 \pm 5	1,339.2 \pm 590.2	2,810.4 \pm 1,126.7
	GM(GSD)	864.8(1.9)	2.7(1.5)	371.6(1.1)	-	1.4(7.8)	19.3(1.4)	9.3(1.4)	5.3(1.5)	-	26.1(1.2)	1,149(2)	2,424.7(2)
	< LOD(%)	-	-	20	100	20	-	-	60	80	-	-	-
Vat photopolymerization (1)	AM \pm SD	2,958.7	11.4	1,119.8	< LOD	< LOD	31.7	16.2	13	13.3	< LOD	4,164	8,657.2
	AM \pm SD	1,655.3 \pm 1,852.1	5.4 \pm 3.3	325.4 \pm 105.5	< LOD	< LOD	26.1 \pm 15.3	18.2 \pm 6.9	10.8 \pm 14.9	< LOD	4.3	2,043.4 \pm 1920.8	4,164.7 \pm 3,592.6
	GM(GSD)	1012.1(4.6)	4.9(1.9)	316.8(1.4)	-	-	23.7(1.9)	17.5(1.5)	2.6(19.9)	-	-	1,526.7(3.1)	3,300.2(2.7)
Material jetting (2)	< LOD(%)	-	-	-	100	100	-	-	-	100	-	-	-
Vat photopolymerization / Binder jetting (2)	AM \pm SD	443.4 \pm 1.2	0.4 \pm 0.1	124.9 \pm 4.7	1 \pm 0.1	< LOD	33 \pm 1.1	20 \pm 0.04	< LOD	16.6	< LOD	631 \pm 7	1,394.5 \pm 36.9
	GM(GSD)	443.4(1.0)	0.4(1.0)	124.9(1.0)	1(1.1)	-	33(1.0)	20.1(1.0)	-	-	-	631(1.0)	1,394.2(1.0)
	< LOD(%)	-	-	-	-	100	-	-	100	50	100	-	-
Kruskal Wallis Test		p=0.005	p=0.159	p=0.013	p=0.046		p=0.771	p=0.064	p=0.537	p=0.371	p=0.180		p=0.001

* Chemical full name : Ace: Acetone, IPA: Isopropyl alcohol, MIBK: Methyl isobutyl ketone, Hep: Heptane, Tol: Toluene, Eb: Ethylbenzene, p,m-x: p-, m-xylene, Sty: Styrene, Ch: Cyclohexanone

[†] LOD(Limit of detection) : Ethanol 0.16, Acetone 0.50, Isopropyl alcohol 0.37, n-Hexane 0.67, Ethyl acetate 0.58, Benzene 0.83, Heptane 0.43, Trichloroethylene 0.31, Methyl isobutyl ketone 0.62, Toluene 0.98, Ethylbenzene 1.07, Xylene 0.75, Styrene 0.79, Cyclohexanone 0.71 $\mu\text{g}/\text{sample}$

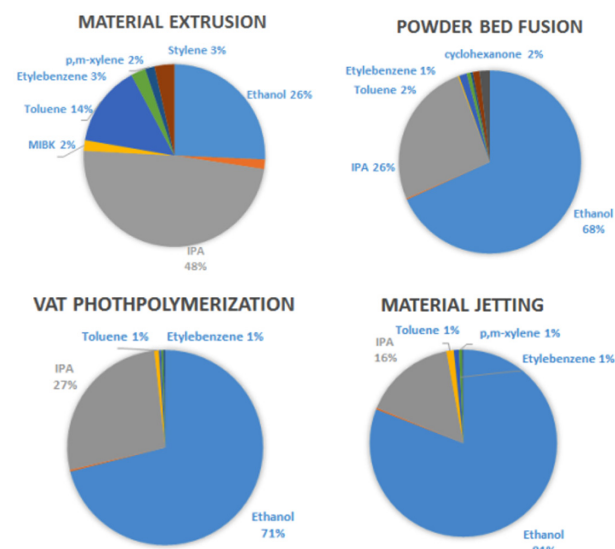


Figure 1. Composition of VOCs from 3D printing workplace

분말소결 작업장의 경우, 에탄올과 이소프로필알콜이 각각 68%, 26%의 비율 있었다. 광중합 작업장과 재료 분사 작업장의 에탄올과 이소프로필알콜의 비율은 각각 71%, 21%와 81%, 16% 이었다(Figure 1).

2. 3D 프린팅 작업장의 금속 농도 및 입자의 특성

3D 프린팅 기술에 따른 금속 농도 수준을 비교하였

다. 그 결과, 철을 제외한 검출된 물질이 통계적으로 유의한 차이를 보였다($p < 0.05$). 금속 중 알루미늄의 경우, 분말소결 3D 프린팅 작업장에서 가장 높은 농도인 $22.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었는데, 이 작업장에서는 알루미늄 분말을 소재로 사용하고 있었다. 대체적으로 광중합 3D 프린팅 작업장의 금속 농도가 높은 경향을 보였다. 모든 3D 프린팅 작업장에서 검출된 금속의 농도수준은 낮으나 발암성이 있는 크롬이 검출되었다(Table 4).

다음으로 입자의 특성을 파악하기 위해서 3D 프린터 내부, 작업장 실내 및 실외에서 입자를 채취하였다. 단, 밀폐형 3D 프린터의 경우에는 프린터 내부에서 입자를 채취 할 수 없었다. 그 결과, 모든 시료에서 100 nm 이하인 입자가 검출되었고, 공기 중에서도 서로 응축되어 뭉쳐있었다. 특히 재료압출 3D 프린팅 작업장(산업형 3D 프린터는 제외)의 실내와 외부에서 확인된 입자의 크기, 형태 및 구성성분은 프린터 내부에서 발생한 입자와 유사하였다. 분말소결 3D 프린팅 작업장 6의 실내에서 확인된 입자의 특성이 프린터 내부에서 발생한 입자와 유사하였지만, 외부에서는 유사한 입자도 발견되지 않았다. TEM의 부속장치인 EDS로 입자의 구성성분 및 중량비를 분석하였다. 그 결과 대부분 입자는 탄소로 구성되어 있었고, 그리고 금속이 낮은 비율로 구성되어 있었다. 작업장 6의 경우만 3D 프린터 내

Table 4. Metals concentration of 3D printing workplace

Type of 3D printing tech (N)	Metals (Unit: $\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Na	Mg	Al	K	Ca	Cr	Fe
Material extrusion (23)	AM \pm SD	2.8 \pm 2	0.7 \pm 0.5	1.7 \pm 0.3	1.7 \pm 1.4	0.5 \pm 0.3	0.2 \pm 0.2	0.9 \pm 0.6
	GM(GSD)	2.2(2)	0.6(1.7)	0.4(1.9)	1.3(2.1)	0.4(1.7)	0.2(1.8)	0.7(2.1)
	Range	1~8	0.3~2	0.2~1	0.3~6	0.2~1	0.1~1	0.2~2
Powder bed fusion (5)	AM \pm SD	7.3 \pm 3.3	1.6 \pm 0.8	22.7 \pm 26.4	4.9 \pm 2.4	1.3 \pm 0.2	0.6 \pm 0.1	–
	GM(GSD)	6.2(2)	1.4(1.9)	11(5.1)	4.1(2.2)	1.2(1.2)	0.6(1.1)	
	Range	2~10	1~3	1~61	1~8	1~1.4	0.5~0.6	
Vat photopolymerization (1)	AM \pm SD	15.5	4.5		8.5	2.3	1.5	2.3
Material jetting (2)	AM \pm SD	1.6 \pm 0.1	0.4 \pm 0.01	–	1 \pm 0.1	0.2 \pm 0.01	0.1 \pm 0.002	0.2
	GM(GSD)	1.6(1)	0.4(1)		1(1.1)	0.2(1)	0.1(1)	
	Range	1.6~1.7	0.4~0.4		1.0~1.0	0.2~0.2	0.1~0.1	–
Vat photopolymerization + Binder jetting (2)	AM \pm SD	1.1	–	–	0.7	–	0.3	0.6
Kruskal Wallis Test		p=0.019	p=0.020	p=0.008	p=0.027	p=0.030	p=0.003	p=0.223

LOD(Limit of detection) : Na 0.2, Mg 0.2, Al 0.3, K 0.3, Ca 0.3, Ti 0.3, Cr 0.04, Mn 0.2, Fe 0.2, Co 0.04, Ni 0.1, Cu 0.1, Zn 0.2, Zr 0.06, Mo 0.1, Ag 0.1, Cd 0.1, Sb 0.2, Pb 0.1 $\mu\text{g}/\text{sample}$

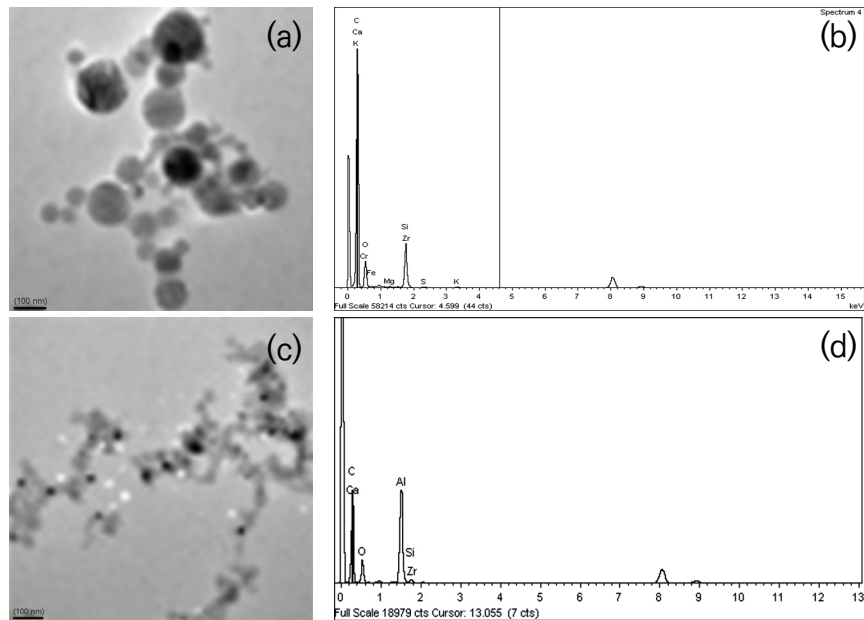


Figure 2. Shape and chemical composition of particles. (a), (b) : material extrusion, (c), (d) : powder bed fusion

부와 작업장 실내에서 알루미늄이 높은 비율로 검출되었다(Figure 2).

IV. 고 찰

본 연구의 유기화합물을 측정한 결과 에탄올, 아세톤, 이소프로필알콜, 메틸이소부틸케톤, 헵탄, 톨루엔, 에틸

벤젠, p-, m-크실렌, 스티렌 및 시클로로헥사논이 낮은 수준으로 검출되었다. 그러나 3D 프린팅 운영중에는 유기화합물 뿐만 아니라 100 nm 이하의 나노입자가 발생한다는 연구가 많았고(Stepnens et al., 2013; Zhou et al., 2015; Deng et al., 2016; Stabile et al., 2016; Yi et al., 2016; Kwon, 2017; Mendes et al., 2017; Vance et al., 2017; Zhang et al., 2017;

GU et al., 2019), 작업 중 발생하는 인자에 대한 건강 영향을 고려해야 한다는 연구도 있었다(Floyd et al., 2017). 그렇기 때문에 3D 프린팅 작업장의 근로자에 대한 유해인자의 노출수준을 가능한 한 최소로 줄여서 근로자의 건강장해를 예방해야 할 것이다. 그리고 본 연구는 3D 프린팅 작업장에서 발생하는 유기화합물 등에 대한 연구이며, 직독식측정 기기를 활용한 작업장의 나노입자를 측정하지 않았기 때문에 작업장의 나노입자 평가는 문헌고찰을 통해 설명하였다.

Stefaniak et al.(2017)의 연구에 따르면 FDM 3D 프린팅 작업장(PLA 필라멘트)에서 검출된 유기화합물은 아세트알데히드, 아세톤, 벤젠, 디아세틸, 2,3-펜탄디온, 이소프로필알콜, 메틸메타크릴레이트, 염화메틸렌, 톨루엔, m-, p-크실렌 이었으며, 그 농도수준은 낮았다. 본 연구에서도 에탄올, 아세톤, 이소프로필알콜, 톨루엔 및 m-, p-크실렌이 검출되었지만, 벤젠은 검출되지 않았다. 농도 수준은 에탄올 16.0~157.4 ppb (vs 본 연구 62.1 ppb), 아세톤 92.5~157.4 ppb (vs 본 연구 4.1 ppb), 이소프로필알콜 9,526 ~ 16,584 ppb (vs 본 연구 117.2 ppb), 톨루엔 1.5, 1.8 ppb (vs 본 연구 35 ppb), m-, p-크실렌 0.6~1.1 ppb (vs 본 연구 4.1 ppb) 이었다. 그리고 Davis et al.(2019)의 챔버 시험 연구에서는 200여종 이상의 유기화합물이 검출되었으나, 실제 작업장의 다양한 변수(작업시간, 작업량, 작업장 규모, 환기 등)로 인해 챔버 시험만큼의 물질이 검출되지 않는 것으로 판단된다. 본 연구의 재료압출 3D 프린팅 작업장의 특성을 비교해 보면, 작업장 1의 3D 프린터 수가 12대로 가장 많았고, 규모는 650 m³으로 가장 넓었다. 작업장 1의 TVOC 농도는 81.5 ppb로 가장 낮았는데 이는 프린터 수보다 작업장 규모가 TVOC 농도의 영향인자로 판단된다. 하지만 그 밖에 조사되지 않은 다양한 변수가 있으므로 유해인자와 변수간의 상관관계를 파악하기 위해서는 더 많은 연구가 필요해 보인다. 배경농도의 측정은 3D 프린팅 작업의 영향을 받지 않는 사무실에서 측정하였으나 작업장과 완전히 분리되지 않아서 작업장의 농도와 차이가 없었다.

본 연구의 TVOC 농도는 광중합, 재료분사, 분말소결 3D 프린팅 작업장이 높았고, 재료압출 3D 프린팅 작업장 중에서는 산업형 3D 프린팅 작업장이 높았다. 대체적으로 높은 농도를 보인 작업장은 동일한 사업장(작업장 5, 7: 2층, 작업장 8, 9: 3층)으로 측정 시간만 다를

뿐, 측정 일은 동일하였다. 이 사업장의 특징은 후처리 작업장이 별도로 있다는 것이며, 측정 당일에는 후처리 작업을 하지 않았다. 후처리 작업은 3D 프린터에서 완성된 제품의 표면을 다듬는 작업이며, 이 때 알콜이나 물을 사용하여 거친 부분을 문질러서 매끄럽게 한다. 측정 당일 후처리 작업은 없었으나 후처리실 문은 상시 개방되어 있었고, 작업대에서 에탄올과 이소프로필알콜이 담긴 용기가 뚜껑이 닫힌 채로 작업대 위에 놓여 있었다. 그리고 후처리실에는 국소배기장치는 없었다. 이러한 영향으로 이 사업장(작업장 5, 7~9)의 에탄올과 이소프로필알콜의 농도에 영향을 미쳤을 것으로 본다. Stefaniak et al.(2017)의 연구에서도 측정 당일에 40분정도 이소프로필알콜을 사용하여 3D 프린터 기기를 세척하고, 청소 후 뚜껑을 닫지 않았다. 이러한 영향으로 이소프로필알콜 농도의 영향을 주었다고 보고했다. 이처럼 3D 프린팅 작업장의 농도수준에 영향을 줄 수 있는 환경요인을 구체적으로 조사해야 할 필요성이 있다.

전체 3D 프린팅 작업장 간의 TVOC 농도는 통계적으로 유의한 차이를 보였으며, 광중합, 재료분사, 분말소결 순으로 높았다. Vaisanes et al.(2019)의 연구에 따르면 유기화합물의 농도는 접착제분사, 분말소결, 광중합 순으로 높았다. 접착제분사 3D 프린터가 가장 높은 이유는 액상의 접착제를 분사하는 과정에서 에어로졸이 발생했기 때문이라고 설명하고 있다. 본 연구에서는 접착제분사와 광중합 3D 프린터를 동시에 운영하는 작업장이 있었는데, TVOC 농도 수준은 631 ppb로 나타났다. Afshar-Mohajer et al.(2015)의 연구에 따르면 접착제분사 3D 프린팅 작업장의 TVOC 농도가 유럽기준을 초과하였다고 보고하고 있다. 본 연구의 TVOC 농도는 국내 고용노동부 사무실 공기관리 지침의 TVOC 관리기준(500 µg/m³)과 비교한 결과, 재료압출 3D 프린팅 작업장 1, 3, 4를 제외한 모든 작업장에서 관리기준을 초과하였다. 검출된 유기화합물은 국내 화학물질 노출기준을 초과하진 않지만, 사무실 공기 TVOC 관리기준을 초과하였다.

Jacobsen et al.(2017)의 소재 분석연구에 따르면 염료와 촉매제로 금속이 사용되며, 그 종류는 카드뮴, 크롬, 납, 몰리브덴, 안티몬이 있었다. 이 연구의 특이점은 소재의 색상에 따라서 다양한 금속이 검출되었다는 것이다. 검출된 금속은 광중합 방식의 소재에서 크롬, 구리, 아연, 비소, 주석, 안티몬, 분말소결 방식의 나일론 소재에서 니켈, 구리, 아연, 재료압출의 ABS 소재에

서 크롬, 니켈, 구리, 아연, 스트론튬, 몰리브덴, 주석, 안티몬, 납, 그리고 PLA 소재에서는 크롬, 망간, 니켈, 구리, 아연, 스트론튬, 주석, 납이며, 이 중 크롬, 비소, 납, 니켈은 발암성 물질이다. Steinle(2016)의 챔버 시험 연구에서는 PLA, ABS 필라멘트의 공기중 금속 농도를 평가하였는데, 철과 아연이 낮은 수준으로 검출되었지만 비소, 카드뮴, 크롬, 니켈, 안티몬 등은 검출한계 미만이었다고 보고하였다. 본 연구는 실제 작업장의 공기중 금속을 평가하였고, 크롬을 포함한 일부 금속 물질이 낮은 수준으로 검출되었다. 하지만, 작업장에서 사용하고 있는 소재의 물질안전보건자료(MSDS)가 없거나, 있더라도 구성성분에 대한 정보가 없었기 때문에 검출된 모든 물질이 3D 프린팅 작업에 의해 발생하였다고 보기는 어렵다.

Kwon(2016)의 챔버 시험 연구에 따르면 재료압출 3D 프린터에서 발생하는 공기중 입자의 형태는 구형이며, 주 구성성분은 탄소와 산소로 되어 있었다. Steinle(2016)의 챔버 시험 연구에 따르면, 입자의 형태는 구형이 아닌 불규칙한 형태이며, 성분은 탄소를 중심으로 칼륨과 황으로 구성되어 있다고 보고하였다. Afshar-Mohajer et al.(2015)의 실험실 세팅 연구에 따르면 접착제분사 3D 프린터에서 발생하는 공기중 입자의 형태는 불규칙하였고, 성분은 탄소, 산소, 황, 칼슘이었다. 본 연구의 입자 형태는 Kwon(2016)의 연구와 유사한 구형이었고, 성분은 탄소로 이루어져 있다는 점은 선행 연구 유사하였다.

본 연구의 분말소결 3D 프린팅 작업장 6의 작업장 외부에서는 3D 프린팅 내부와 작업장 실내에서 발견된 입자의 특성을 가진 입자가 발견되지 않았다. 이유는 이 작업장의 공조 구조가 클린룸이었기 때문이다. 클린룸 공조는 공기 흐름이 천정에서 바닥으로 순환하는 구조이기 때문에 3D 프린팅 운영중 발생한 입자가 외부로 이동할 수 없었을 것이라고 판단된다. Azimi et al. (2017)의 연구에 따르면 국소배기장치 또는 밀폐형 3D 프린터를 사용하여 3D 프린터에서 발생하는 입자의 노출을 줄일 수 있었다. 이처럼 작업장을 클린룸 수준까지는 아니더라도 최소한 국소배기장치를 설치하는 등 근로자의 유해 인자에 대한 노출을 최소화해야 할 것을 판단된다.

V. 결 론

본 연구는 실제 3D 프린팅 작업장을 대상으로 공기

중 유기화합물 및 금속의 농도수준을 평가하고, 발생된 입자의 특성을 파악하였다. 이번 연구의 결론은 아래와 같다.

1. 3D 프린팅 작업장의 유기화합물과 금속의 농도수준은 낮지만, 100 nm 이하의 나노입자가 공기 중으로 발생된다. 따라서 사전주의원칙에 입각하여 국소배기장치 등 공학적 대책 마련을 통한 작업장 노출수준을 최소화하기 위한 노력이 필요하다.
2. 3D 프린팅 작업장에서 검출된 유기화합물은 에탄올, 아세톤, 이소프로필알콜, 메틸이소부틸케톤, 헵탄, 톨루엔, 에틸벤젠, 크실렌, 스티렌, 시클로헥사논이며, 금속은 나트륨, 마그네슘, 알루미늄, 칼륨, 칼슘, 크롬, 철이었다.
3. 재료압출 및 분말소결 3D 프린팅 작업장의 경우, 3D 프린터에서 발생한 입자는 공기 중으로 비산 될 가능성이 있고, 그 입자 크기는 100 nm보다 작은 입자가 존재한다. 입자의 형태는 구형이며, 공기 중에서 서로 응축되어 탄소 중심으로 크고 작은 입자가 서로 뭉쳐 있었다.

References

- Afshar-Mohajer N, Wu CY, Ladun T, Rajon DA, Huang Y. Characterization of particulate matters and total VOC emissions from a binder jetting 3D printer. *J Build Environ*. 2015;93(2):293-301
- Azimi P, Zhao D, Pouzet C, Crain NE, Stephenes B. Emissions of ultrafine particles and volatile organic compounds from commercially available desktop three-dimensional printers with multiple filaments. *Environ Sci & Tech*. 2016;50(3):1260-1268
- Azimi P, Fazli T, Stephens B. Predicting concentrations of ultrafine particles and volatile organic compounds resulting from desktop 3D printer operation and the impact of potential control strategies. *J of Ind Eco*. 2017;21(S1)
- Deng Y, Cao SJ, Chen A, Guo Y. The impact of manufacturing parameters on submicron particle emissions from a desktop 3D printer in the perspective of emission reduction. *J Build Environ*. 2016;104:311-319
- Davis AY, Zhang Q, Wong PS, Weber RJ, Black MS. Characterization of volatile organic compound emissions from consumer level material extrusion 3D printers. *J Build Environ*. 2019;160:106209

- Floyd EL, Wang J, Regens J. Fume emissions from a low-cost 3-D printer with various filaments. *J Occup Environ Hyg.* 2017;14(7):523-533
- Gu JW, Wensing M, Uhde E, Salthammer T. Characterization of particulate and gaseous pollutants emitted during operation of a desktop 3D printer. *J Environ Inter.* 2019;123:476-485
- House R, Rajaram N, Tarlo SM. Case report of asthma associated with 3D printing. *Occup Med(Lond).* 2017;67(8):652-654
- Jeon KY, Lee JD, Kang SC. 3D printing industry status and market trend. KEIT.; 2016. Vol. 16-06
- Jacobsen E, Nielsen IB, Schjøth-Eskesen J, Fischer CH, Larsen PB et al. Risk assessment of 3D printers and 3D printed products. Ministry of Environment and Food of Denmark.; 2017. No. 161
- Kim YN, Yoon CS, Ham SH, Park JH, Kim SH et al. Emissions of nanoparticles and gaseous material from 3D printer. *J Environ Sci Tech.* 2015;49(20):12044-12053
- Kwon OH. Control of particulate material emission during 3D printing. master's thesis, Seoul National University of Korea, Seoul. 2016. p. 33-44
- Kim SH, Jeong EK, Kim SD. Ultrafine particles, chemical and metal from 3D printers in real 3D printing sites. OSHRI.; 2018. No. 889:16-24
- Mendes L, Kangas A, Kukko K, Molgaard B, Saamanen A et al. Characterization of Emissions from a Desktop 3D Printer. *J Indus Ecolo.* 2017;21(S1):94-106
- Stepnens B, Azimi P, Orch ZE, Ramos T. Ultrafine particle emissions from desktop 3D printers. *J Atomo Environ.* 2013;79:334-339
- Steinle P. Characterization of emissions from a desktop 3D printer and indoor air measurements in office settings. *J Occup Environ Hyg.* 2016;13(2):121-132
- Stabile L, Scungio M, Buonanno G, Arpino F, Ficco G. Airborne particle emission of a commercial 3D printer: the effect of filament material and printing temperature. *J Ind Air.* 2017;27:398-408
- Stefaniak AB, LeBouf RF, Yi JH, Ham J, Nurkewicz T et al. Characterization of chemical contaminants generated by a desktop fused deposition modeling 3-dimensional printer. *J Occup Environ Hyg.* 2017;14(7):540-550
- Stefaniak AB, Hammond DR, Johnson AR, Knepp AK, LeBouf RF. Evaluation of 3-D printer emissions and personal exposures at a manufacturing workplace. NIOSH.; 2017. No. 2017-0059-3291
- Stefaniak AB, Bowers LL, Knepp AK, Luxton TP, Peloquin DM et al. Particle and vapor emissions from vat polymerization desktop-scale 3-dimensional printers. *J Occup Environ Hyg.* 2019;16(8):519-531
- Vance ME, Pegues V, Montfrans SV, Leng W, Marr LC. Aerosol emissions from fuse-deposition modeling 3D printers in a chamber and in real indoor environments. *J Environ Sci Tech.* 2017;51:9516-9523
- Vaisanen AJL, Hyttinen M, Ylonen S, Alinen L. Occupational exposure to gaseous and particulate contaminants originating from additive manufacturing of liquid, powdered, and filament plastic materials and related pose-processes. *J Occup Environ Hyg.* 2019;16(3):258-271
- Yi JH, LeBouf RF, Duling MG, Nurkewicz T, Chen BT et al. Emission of particulate matter from a desktop three-dimensional (3D) printer. *J Toxi Environ Heal.* 2016;79(11):453-465
- Yang CJ, Hwang SH, Choi HC, Kim JW, Lee Y et al. 3D printing industry status and trend analysis report in 2017. NIPA.; 2017
- Zhou Y, Kong X, Chen A, Cao S. Investigation of Ultrafine Particle Emissions of Desktop 3D Printers in the Clean Room. *J Proce Engin.* 2015;121:506-512
- Zhang Q, Wong J, Davis AY, Black MS, Weber RJ. Characterization of particle emissions from consumer fused deposition modeling 3D printers. *J Aero Scien Tech.* 2017;51(11):1275-1286

<저자정보>

김성호(연구원), 정은교(선임연구위원), 김세동(연구원), 권지운(연구위원)