

탄소나노튜브 성장 실험실에서 CVD 밀폐 여부에 따른 공기 중 나노입자 농도 비교

하주현 · 신용철[†]

인제대학교 보건안전공학과

Comparison of Airborne Nanoparticle Concentrations between Carbon Nanotubes Growth Laboratories based on Containment of CVD

Ju Hyun Ha · Yong Chul Shin[†]

Department of Occupational Health and Safety Engineering, Inje University, Gimhae, Korea

Although the usage of nanomaterials including carbon nanotubes (CNTs) has increased in various fields, scientific researches on workers' exposures and controls of these materials are very limited. The purpose of this study was to compare the airborne nanoparticles concentrations from two university laboratories conducting experiments of CNTs growth based on containment of thermal chemical vapor deposition (CVD). Airborne nanoparticle concentrations in three metrics (surface area concentration, particle number concentration, and mass concentrations) were measured by task using three direct reading instruments. In a laboratory where CVD was not contained, the surface area concentration, number concentration and mass(PM₁) concentration of airborne nanoparticles were 1.5 to 3.5 times higher than those in the other laboratory where CVD was confined. The ratio of PM₁ concentration to total suspended particles(TSP) in the laboratory where CVD was not confined was about 4 times higher than that in the other laboratory. This indicates that CVD is a major source of airborne nanoparticles in the CNTs growth laboratories. In conclusion,

researchers performing CNTs growth experiments in these laboratories were exposed to airborne nanoparticles levels higher than background levels, and their exposures in a laboratory with the unconfined CVD were higher than those in the other laboratory with the confined CVD. It is recommended that in the CNTs growth laboratories adequate controls including containment of CVD be implemented for minimizing researchers' exposures to airborne nanoparticles.

Key Words: nanomaterials, carbon nanotubes, airborne nanoparticle, laboratory, containment

접수일: 2010년 9월 3일, 채택일: 2010년 9월 17일

† 교신저자: 신용철(경남 김해시 어방동 607번지 인제대학교 보건안전공학과,
Tel: 055-320-3676, Fax: 055-325-2471, E-mail: ycshin@inje.ac.kr)

I. 서론

나노(nano)는 10억분의 1을 나타내며, 나노물질(nanomaterials)은 1차원에서 의도적으로 제작된 1~100 nm 크기의 입자를 포함하는 성분이다(NEST, 2004). 탄소나노튜브(carbon nanotubes, CNTs)는 흑연면(graphite sheet)이 나노 크기의 직경으로 등글게 말린 상태이다(남기석, 2005).

나노물질의 세계 판매량은 2015년에는 대략 1조 달러를 넘어설 것으로 전망하고 있으며(Maynard et al., 2005), 국내 나노기술 관련 시장의 규모가 2005년에 대략 35조 원이었고, 2020년까지 22.6%의 연평균성장률을 나타내 593조 원에 달할 것으로 예측되고 있다(과학기술부 등, 2005). 이와 같이 최근 국내외 나노산업 규모가 점점 커져 가고 있고, 나노기술에 의해 생성된 제품과 접할 기회가 증가하였다. 특히 CNTs를 이용한 트랜지스터, 태양 전지, 생체물질, 하이브리드 합성물 등과 같은(Ajayan et al., 2007; Coleman et al., 2006; Garcia et al., 2007; Hart et al., 2006) 새로운 기술을 개발하기 위한 연구가 전 세계적으로 진행되고 있다(Dresselhaus et al., 2001; Baughman et al., 2002).

CNTs 성장 및 그 후의 취급 및 가공 과정에서 CNTs와 성장 촉매의 나노크기 입자의 노출은 명백하며, 그에 대한 노출 가능성에 대한 우려가 야기되고 있다(Bello et al., 2008). CNTs에 대한 동물실험에서 잠재적 독성이 발견되었고(Lam et al., 2004; Warheit et al., 2003), 인체 피부 표면의 케라틴 층에 의해 다중벽 CNTs가 세포로 직접 흡수됨이 증명되었다(Monteiro-Riviere et al., 2005). 가늘고 기다란 CNTs의 경우 석면과 유사하게 육아종(granulomas)과 같은 생체 조직의 염증이나 상해를 유발하며(Poland et al., 2008), 쥐의 복강 내에 주입하였을 경우 중피종(mesothelioma)을 일으킨다고 보고되었다(Takagi et al., 2008).

국외에서는 이러한 나노입자의 위험성을 인식하고 그에 관한 관심이 커져가고 있다. 미국의 National Institute for Occupational Safety and Health(NIOSH)에서는 작업장 내/물질 표면 등에서의 나노 입자의 유해성 조사와 나노입자의 측정 방법 등에 관한 연구가 활발히 진행 중이다(NIOSH, 2010). 유럽연합(EU)은 나노기술의 사회적 영향부문에 관한 정책으로 '사회적 차원의 통합'과 '공중보건, 안전, 환경, 소비자 보호' 부문을 통하여 추진하고 있다(최봉기 등, 2007). 또한 경제협력개발기구(OECD)는 2005년 6월 OECD 최초의 나노기술 환경·보건·안전 분야의 특별 세션을 개최하여 나노기술의 잠재적 부정적 영향에 대한 회원국 정부차원의 논의가 필요하다는 인식을 확산시켰다(최봉기 등, 2007). 2008년에는 나노입자의 노출관리 및 위험등급 평가를 위한 정성적인 평가기법인 Control Banding Tool이 개발되었다(Paik et al.,

2008). 국내에서는 국립독성연구원(식품의약품안전청 산하)에서 2007년부터 '나노물질 독성기반연구' 사업을 추진하고 있으며, 최근 들어 생활환경에서의 나노물질에 대한 연구가 일부 이루어지고 있지만, 미국, 영국 등 선진 외국에 비하여 아주 미흡한 수준이며 아직 나노입자에 대한 정확한 독성이나 노출실태에 대하여 많이 알려져 있지 않다.

CNTs를 성장시키는 실험실에서의 나노입자의 노출에 대해 Bello et al.(2008)와 Han et al.(2008) 등이 실시한 연구가 있다. 그러나 기존의 연구는 공기 중 나노입자의 크기에 따른 입자수(Bello et al., 2008; Han et al., 2008) 및 질량농도(Han et al., 2008)에 국한된 것으로 표면적 농도에 관한 정보는 없다. 그러므로 본 연구는 CNTs를 성장시키는 실험을 하는 대학 실험실에서 세부작업별 공기중 나노물질 표면적, 입자 수 및 질량의 노출농도를 평가하고, chemical vapor deposition(CVD)가 밀폐된 실험실과 개방된 실험실간 세부작업별 공기 중 나노입자의 농도를 비교하기 위해 실시하였다. 본 논문은 CNTs를 합성하는 실험실에서의 나노입자 노출농도 수준과 CVD의 밀폐 등 추후 나노입자의 노출관리 방안 수립을 위한 기초자료로 활용하기 위하여 실시하였다.

II. 연구방법

1. 연구대상

본 연구대상 실험실은 CNTs 성장 실험을 하는 실험실 I(나노재료 실험실)과 실험실 II(나노광전소자 실험실) 등 총 2 곳이다.

CNTs 성장기술의 종류로 아크방전법(arc discharge), 레이저 증착법(laser ablation), 화학증기상증착법(chemical vapor deposition), 열분해법(pyrolysis of hydrocarbon) 등이 있다. 연구대상 실험실에서는 화학증기상증착법을 사용하였다. 화학증기상증착법은 탄소를 포함하고 있는 탄화수소 기체와 전이 금속 기판을 필요로 하며, 재현성이 있고 고순도의 CNTs를 얻을 수 있는 장점이 있다. 실험내용은 900°C로 가열된 CVD에서 NH₃, H₂, Ar 및 C₂H₂ 가스를 이용하여 CNTs를 성장시키는 것으로, 1회 공정은 약 1시간 30분~2시간 소요된다.

연구대상 실험실에 대한 정보는 Table 1에 나타내었다. 실험실 I은 하루 3회 씩, 일주일에 15~20회 반복해서 작업하고, 보통 1회 작업시 만들어지는 CNTs의 양은 0.02 mg의 미량으로 하루 성장량은 약 0.06 mg이다. 이 실험실 종사자는 2명이나, 동시에 실험하지 않았다. 실험실 II의 경우, 하루 CNTs 성장량은 0.02 mg으로 실험실 I의 성장량의 1/3 수준이었다. 이 실험실의 종사자는 3명이나, 동시에 실험하지 않았다.

Table 1. Basic information on the CNTs growth laboratories

| Lab. ID | Lab. name | N* | Room size (m ³) | Working time (hours/day) | Frequency (times/week) | Amount used (mg/week) | Ventilation |
|---------|--------------------------------------|----|-----------------------------|--------------------------|------------------------|-----------------------|---------------------|
| I | Nanomaterial Laboratory | 2 | 127 | 6 | 6 | 0.3~0.4 | General ventilation |
| II | Nano Photoelectric Device Laboratory | 3 | 143 | 3 | 6 | 0.1 | CVD was contained |

*Number of researchers who use the laboratory
CVD: Chemical vapor deposition.



Task A: Heating of furnace



Task B: CNTs growth



Task C: Furnace cool-down



Task D: Transfer of CNTs

Figure 1. Tasks for CNTs growth in Lab. I. The CVD was not contained.

Figure 1과 Figure 2는 각각 실험실 I 및 실험실 II의 단계별 실험모습이다. 실험은 크게 900℃까지 CVD 가열(Task A), CNTs 성장(Task B), 가스 배출 및 기기 냉각(Task C), 완성된 CNTs 꺼냄(Task D) 등 4단계로 구분된다. 각 세부작업(task)은 A, B, C 및 D로 표시하였다. 일련의 작업은 실험실 I에서는 3회, 실험실 II에서는 1회 반복하였으며, 1회 실험은 보통 1시간 30분~2시간 정도 소요된다.

2. 연구방법

공기 중 입자 농도를 알기 위하여 3가지 물리량에 대하여 각각의 직독식 측정기, 즉 입자 표면적은 Aerotrak 9000TM (TSI), 입자 수는 Ultrafine Particle Counter, P-Trak Model 8525 (TSI) 및 질량 농도는 DustMate, DM11431 (Turnkey Instruments Ltd)로 측정하였다. 나노물질이라 함은 일반적으로 1차원에서 의도적으로 제작된 1~100 nm 크기의 물질로 정의하고 있지만, 나노물질이 공기 중에 확산되면서 응집(agglomeration)되어 마이크로(micro) 크기까지 입자의 크기가 커질 수 있다.



Task A: Heating of furnace



Task B: CNTs growth



Task C: Furnace cool-down



Task D: Transfer of CNTs

Figure 2. Tasks for CNTs growth in Lab. II. The CVD was contained.

본 연구에 사용된 입자 표면적 및 입자 수 측정기기는 각각 10~1000 nm와 20~1000 nm범위의 입자 측정이 가능하고, 질량 농도 측정기기는 PM₁, PM_{2.5}, PM₁₀ 및 Total Suspended Particle(TSP) 범위의 입자 측정이 가능하다. 따라서 본 연구에서의 나노입자란 크기가 1000 nm 이하인 입자를 말한다.

공기 중 나노입자 표면적 농도는 전체 실험시간 동안 실험실 종사자의 호흡 위치(personal breathing zone, PBZ)에서 연속 측정하였고, 공기 중 나노입자의 입자수와 질량 농도는 세부 작업별로 측정하였다. 이때 모든 측정은 동일한 지점에서 동시에 하였다. 실험시작 전 또는 실험종료 후 30분 동안 실험실 내부에서 배경농도(background level)를 측정하여 개인노출농도와 비교하였다. 또한 공기 중 나노입자 표면적 농도는 실험실 내 실험위치로부터 최장거리에서 지역시료를 동시에 측정하여, 작업대에서 발생한 공기 중 나노입자 농도가 주변 실험실 종사자에게 농도가 어떻게 영향을 미치는가를 관찰하였다.

Mixed cellulose ester(MCE) 막 여과지(직경: 37 mm, 공극 크기: 0.8 μ m)에 개인시료채취펌프(GILAIR, Gillian)를 사용하여 유량 1.5~2.0 L/min의 유량으로 채취한 공기시료를 투사전자현미경(transmission electron microscope, TEM)로 15,000 ~

600,000 배율에서 CNTs의 존재여부를 확인하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 세부작업별 공기중 나노입자 농도

Table 2는 CNTs 성장 실험실의 세부작업별 공기 중 나노입자의 표면적, 입자 수 및 질량(PM₁) 노출농도 분포를 나타낸 것이다. 실험실 I의 경우 실험시작 전의 공기 중 나노입자의 표면적 농도와 입자 수 농도는 각각 42.0 μ m²/cc 및 9654 pt/cc로, 실험종료 후 공기 중 나노입자의 표면적 농도(63.8 μ m²/cc)와 입자 수 농도(12835 pt/cc)가 증가하였다. 또한 실험이 1회에서 3회로 반복되면서 공기 중 나노입자의 입자 수 농도가 증가하였는데, 이는 3회의 CNTs 성장 작업 반복으로 발생한 나노입자가 실험실 내에 부유하고 있었기 때문으로 판단된다. 실험실 II의 경우, 실험시작 전보다 실험종료 후 공기 중 나노입자 표면적 농도와 질량 농도가 감소하였다. 이는 실험실 II의 종사자가 실험시작 전에 CVD를 열어 내부 청소를 하였기 때문으로 판단된다. 세부작업별 공기 중 나노입자 표면

Table 2. Surface area concentrations, number concentrations, and mass(PM₁) concentrations

| Lab. ID | Times | Task | SA conc.($\mu\text{m}^2/\text{cc}$) | | | PN conc.(pt/cc) | | PM(PM ₁) conc.($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | |
|------------|-------|----------|---------------------------------------|-----------------|-----------|------------------|-------------|---|----------------|
| | | | N* | Mean \pm SD | Range | Mean \pm SD | Range | N* | Mean \pm SD |
| I | 1st | A | 96 | 58.7 \pm 2.4 | 55.5-66.4 | 10169 \pm 383 | 9340-11800 | 1 | 28.4 |
| | | B | 28 | 61.6 \pm 1.4 | 57.8-63.8 | 10999 \pm 448 | 9810-12100 | 1 | 17.1 |
| | | C | 16 | 65.6 \pm 1.3 | 63.5-67.8 | 12249 \pm 823 | 10600-14000 | 1 | 17.9 |
| | | D | 26 | 67.8 \pm 2.4 | 63.7-70.5 | 11012 \pm 1160 | 6430-13300 | 1 | 16.5 |
| | | Subtotal | 166 | 61.3 \pm 4.1 | 55.5-70.5 | 10642 \pm 895 | 6430-14000 | 4 | 20.0 \pm 5.6 |
| | 2nd | A | 80 | 79.2 \pm 5.4 | 69.4-90.1 | 13448 \pm 1023 | 11100-16500 | 1 | 20.4 |
| | | B | 28 | 70.9 \pm 2.9 | 67.7-78.9 | 13339 \pm 537 | 11400-15000 | 1 | 15.1 |
| | | C | 8 | 70.0 \pm 1.1 | 68.7-72.1 | 12667 \pm 281 | 12200-15000 | 1 | 13.8 |
| | | D | 4 | 72.2 \pm 4.2 | 68.8-78.3 | 13531 \pm 435 | 12800-16000 | 1 | 11.5 |
| | | Subtotal | 120 | 76.4 \pm 6.1 | 67.7-90.1 | 13376 \pm 906 | 11100-16500 | 4 | 15.2 \pm 3.8 |
| | 3rd | A | 48 | 73.5 \pm 7.0 | 66.3-90.1 | 13495 \pm 1261 | 11100-17100 | 1 | 11.9 |
| | | B | 20 | 82.5 \pm 1.6 | 79.3-85.3 | 15052 \pm 348 | 14300-17500 | 1 | 13.0 |
| | | C | 10 | 77.2 \pm 1.1 | 75.7-78.7 | 13444 \pm 734 | 10200-14800 | 1 | 13.2 |
| | | D | 4 | 76.1 \pm 1.6 | 74.0-77.9 | 14440 \pm 416 | 13500-16100 | 1 | 12.1 |
| | | Subtotal | 82 | 76.3 \pm 6.6 | 66.3-90.1 | 13943 \pm 1228 | 10200-17500 | 4 | 12.6 \pm 0.6 |
| | Total | Before | 41 | 42.0 \pm 3.9 | 34.2-48.6 | 9654 \pm 914 | 7630-11000 | - | - |
| | | A | 224 | 69.3 \pm 10.5 | 55.5-90.2 | 12043 \pm 1854 | 9340-17100 | 3 | 20.2 \pm 8.3 |
| | | B | 76 | 70.5 \pm 8.5 | 57.8-85.3 | 12881 \pm 1712 | 9810-17500 | 3 | 15.1 \pm 2.1 |
| | | C | 34 | 70.0 \pm 5.1 | 63.5-78.8 | 12689 \pm 861 | 10200-15000 | 3 | 15.0 \pm 2.6 |
| | | D | 34 | 69.3 \pm 3.8 | 63.7-78.3 | 11596 \pm 1581 | 6430-16100 | 3 | 13.4 \pm 2.7 |
| | | After | 57 | 63.8 \pm 53.0 | 53.0-76.4 | 12835 \pm 2262 | 8720-19400 | 1 | 6.4 |
| | | Total | 466 | 65.5 \pm 10.3 | 34.2-90.2 | 12379 \pm 1927 | 7630-19400 | 13 | 15.2 \pm 5.3 |
| II | 1st | Before | 39 | 27.0 \pm 0.7 | 26.1-28.3 | 6774 \pm 260 | 5750-7280 | 1 | 5.6 |
| | | A | 31 | 32.4 \pm 0.5 | 31.5-33.2 | 6796 \pm 237 | 5710-7200 | 1 | 5.0 |
| | | B | 8 | 33.1 \pm 0.2 | 32.8-33.4 | 6611 \pm 277 | 5800-7070 | 1 | 4.6 |
| | | C | 31 | 31.8 \pm 3.4 | 28.1-38.3 | 11585 \pm 7800 | 7800-28300 | 1 | 4.3 |
| | | D | 5 | 26.2 \pm 0.2 | 25.9-26.7 | 8348 \pm 274 | 7300-8720 | 1 | 3.9 |
| | | After | 101 | 23.1 \pm 2.1 | 18.9-26.1 | 8133 \pm 211 | 7050-8550 | 1 | 3.8 |
| | | Total | 215 | 28.8 \pm 4.8 | 18.9-38.3 | 8704 \pm 2883 | 5710-28300 | 6 | 4.5 \pm 0.7 |

* Number of samples

SA: Particle surface area, PN: Particle number, PM: Particle mass, SD: Standard deviation,

A: Heating of furnace, B: CNTs growth, C: Furnace cool-down, D: Transfer of CNTs

적, 입자 수 및 질량(PM₁) 농도의 평균차이 검정(t-test) 결과, 실험실 I에서 유의하게 높았다(표면적농도: $t=26.98$, $p<0.05$, 입자수 농도: $t=3.47$, $p<0.05$, PM₁ 농도: $t=5.95$, $p<0.05$).

Figure 3과 Figure 4는 실험실 I과 실험실 II에서의 공기 중 나

노입자 표면적 농도와 입자 수 농도의 시간대별 분포 그래프이다. CVD가 밀폐되지 않은 실험실 I은 CVD를 가열하는 작업(A)뿐만 아니라 CVD를 열어 완성된 CNTs를 꺼내는 작업(D) 등 전체 세부작업에서 다양하게 피크값이 나타났다

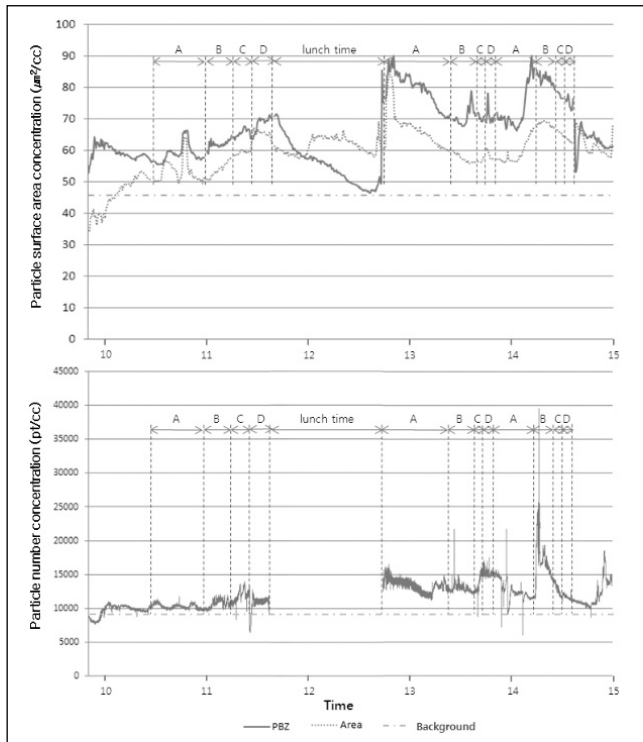


Figure 3. Surface area concentrations and number concentrations of airborne nanoparticles during CNTs growth in Lab. I. PBZ: Concentrations measured in personal breathing zones, Area: Concentrations measured in area, Background: Background level, A: Heating of furnace, B: CNTs growth, C: Furnace cool-down, D: Transfer of CNTs

(Figure 3). CVD가 밀폐된 실험실 II는 CVD를 열어 온도를 낮추는 작업(C)에서 피크값이 나타났다(Figure 4). 이는 CVD를 이용한 CNTs 성장실험에서 CVD를 열어 완성된 CNTs를 꺼내는 작업에서 만이 아니라 세부작업에서 나노입자가 노출되고 있음을 확인하였다. 공기 중 나노입자 표면적 농도의 경우, 실험실 종사자의 호흡 위치(PBZ)에서 측정된 값과 지역(area)에서 측정된 값을 비교하였고, 실험실 II에서 표면적 농도의 최고값($48.5 \mu\text{m}^2/\text{cc}$)이 나타난 시간(10:05) 3분 뒤 지역 시료에서 유사하게 피크값($43.2 \mu\text{m}^2/\text{cc}$)이 나타났다. 이때 두 농도는 높은 상관관계를 나타냈다(실험실 I: $r=0.87$, $p<0.01$, 실험실 II: $r=0.49$, $p<0.01$).

2. 8시간 시간가중평균 나노입자 노출농도

Table 3은 실험중 개인의 8시간 시간가중평균 나노입자 노출농도(8 hour-TWA)를 나타낸 것으로, 8 hour-TWA는 다음과 같이 구하였다. 하루 실험시간(T_1) 동안은 실험자의 호흡기

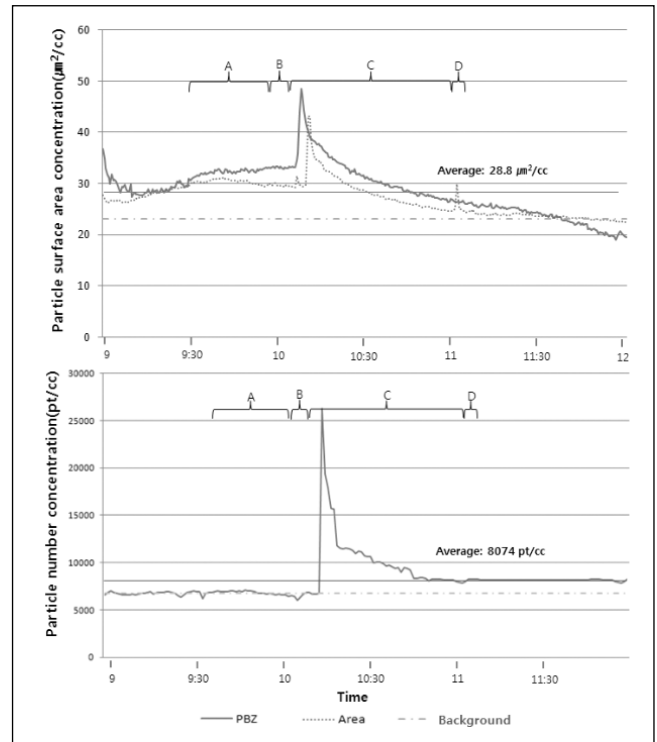


Figure 4. Surface area concentrations and number concentrations of airborne nanoparticles during CNTs growth in Lab. II. PBZ: Concentrations measured in personal breathing zones, Area: Concentrations measured in area, Background: Background level, A: Heating of furnace, B: CNTs growth, C: Furnace cool-down, D: Transfer of CNTs

주변에서 측정된 공기 중 나노입자의 평균농도(C)를 적용하였고, 실험이 없는 나머지 시간($T_2=8-T_1$)은 실험시작 전 또는 실험종료 후 측정된 배경농도(C)를 적용하였다.

두 실험실에서 하루 실험동안 노출된 공기 중 나노입자 표면적, 입자 수 및 질량농도(PM₁₀)의 8 hour-TWA는 CVD가 밀폐되어 있지 않은 실험실 I(각각 $56.0 \mu\text{m}^2/\text{cc}$, 11357 pt/cc , $14.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$)이 CVD가 밀폐되어 있는 실험실 II($27.7 \mu\text{m}^2/\text{cc}$, 7498 pt/cc , $4.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$) 보다 각각 약 2배, 1.5배, 3.5배 높았다.

실험실 I의 종사자는 실험 중 개인보호구를 전혀 착용하고 있지 않았고 해당 실험실 내 식음료가 구비되어 있었으며, 실험실 II의 종사자는 방진마스크(80% 효율), 실험복, 보호장갑을 착용하고 있었다. 두 실험실은 실험 당시 모든 문이 닫혀 있었고 유동인구가 없었다는 조사결과는 본 측정이 외부 환경의 영향을 받지 않았다는 근거가 된다. 이는 실험실 I의 연구자가 실험실 II의 연구자 종사자보다 호흡기, 경구, 피부 등을 통한 공기중 나노입자에 노출될 위험이 크다는 것을 의미한다.

두 실험실중 CVD가 밀폐되지 않은 실험실 I에서 작업 시

간 동안 개인 및 지역에서 채취한 공기시료를 TEM으로 분석한 결과 모든 시료에서 탄소 나노입자(carbon nanoparticle)가 검출되었으나, 어느 시료에서도 CNTs는 검출되지 않았다. 유해성이 아직 규명되지 않는 나노물질 제조하거나 취급하는 실험실에서는 실험 종사자의 나노입자 노출을 가능한 최소로 관리하고, 특히 CNTs에 대해서는 공기중 CNTs 노출을 불검출 수준으로 관리할 필요가 있다고 판단된다.

3. 입자크기별 공기중 질량 농도

Figure 5는 두 실험실에서 발생한 공기 중 PM_1 , $PM_{2.5}$, PM_{10} 및 TSP의 질량농도를 나타낸 것이다. 실험실 I은 실험실 II에 비해 PM_1 은 약 3.3배, $PM_{2.5}$ 는 약 3배 높았다. PM_{10} 의 경우 실험실 I에서 약간 더 높았고(1.2배), TSP의 경우 실험실 II에서 약간 더 높았다(약 1.1배). 실험실 I의 공기 중 PM_1 농도는 TSP 농도의 1/4 수준이었고, 실험실 II의 공기 중 PM_1 농도는 TSP 농도의 1/15 수준이었다. 이는 실험실에서 발생한 총부유먼지 중 CVD를 밀폐하지 않은 실험실 I에서 발생한 미세먼지

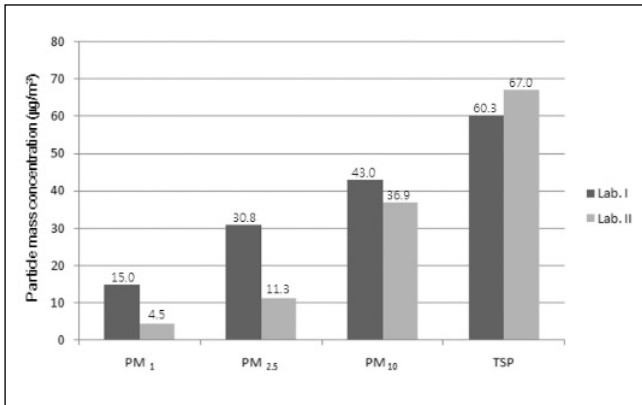


Figure 5. Mass concentrations of airborne particles by diameter in the CNTs growth laboratories. PM: Particle matter, TSP: Total suspended particle

(PM_1 , $PM_{2.5}$)의 비율이 CVD를 밀폐한 실험실 II에서 발생한 미세먼지의 비율보다 훨씬 높다는 것을 보여준다.

이와 같이 두 실험실은 TSP, PM_{10} 농도에서는 큰 차이가 없지만 더욱 작은 크기의 미세먼지(PM_1 및 $PM_{2.5}$) 농도는 CVD를 밀폐하지 않은 실험실에서 훨씬 높게 나왔다. 이러한 결과는 CNTs 성장 실험실의 경우 CVD가 나노입자와 $PM_{2.5}$ 와 같은 미세입자의 주요 발생원임을 말해주며, 따라서 미세입자의 노출을 줄이기 위해서는 CVD에 대한 공학적 관리가 중요함을 알 수 있다.

IV. 결 론

CNTs 성장 실험실의 세부작업별 공기 중 나노입자 농도와 실험자의 노출농도(8-hour TWA)를 파악하고 CVD의 밀폐여부에 따른 나노입자 농도를 비교한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 본 연구 대상 CNTs 성장실험을 하는 실험실 종사자는 이 실험을 하는 과정에서 실험이 없는 때의 농도(배경농도)보다 높은 농도의 나노입자에 노출되고 있었다.

2. 두 실험실의 세부작업별 공기 중 나노입자의 표면적, 입자 수 및 질량(PM_1) 농도를 비교한 결과, 모든 물리량에서 CVD를 밀폐하지 않은 실험실이 각각 2배, 1.5배 및 3배 정도 더 높았다($p < 0.05$).

3. CVD가 밀폐되어 있지 않은 실험실에서 발생한 PM_1 농도는 TSP 농도의 1/4 수준으로 밀폐되어 있는 실험실(1/15)보다 훨씬 높았다. 이러한 결과는 CNTs 성장 실험실의 경우 CVD가 나노입자의 주요 발생원임을 의미하여, 따라서 미세입자의 노출을 줄이기 위해서는 CVD의 밀폐와 같은 공학적 관리가 중요함을 알 수 있다.

4. 실험 위치에서 가장 멀리 떨어진 장소에서의 입자표면적 농도의 시간별 변화는 실험자의 호흡위치에서 측정된 농도 변화와 밀접한 상관관계를 보였다. 따라서 실험 중 발생

Table 3. Estimated 8 hour-TWA for surface area concentrations, number concentrations and mass(PM_1) concentrations of airborne nanoparticles in the CNTs growth laboratories

| Lab. ID | Sampling time (min) | SA conc. ($\mu m^2/cc$) | | | PN conc. (pt/cc) | | | PM(PM_1) conc. ($\mu g/m^3$) | | |
|---------|---------------------|---------------------------|------|---------|------------------|------|---------|------------------------------------|-----|---------|
| | | PBZ | B | 8hr-TWA | PBZ | B | 8hr-TWA | PBZ | B | 8hr-TWA |
| I | 300 | 65.5 | 42.0 | 51.7 | 12379 | 9564 | 10958 | 15.2 | 6.4 | 11.9 |
| II | 180 | 28.8 | 27.0 | 27.7 | 8704 | 6674 | 7498 | 4.5 | 5.6 | 4.1 |

PBZ: Mean of concentrations measured in personal breathing zones during working, B: Background level, SA: Particle surface area, PN: Particle number, PM: Particle mass

된 나노입자는 전체 실험실 공간을 오염시키고 있는 것으로 판단된다.

결론적으로, 본 연구 대상 CNTs 성장실험을 하는 실험실 종사자와 다른 재실자는 실험 중에 발생된 나노입자에 노출되고 있었고, CVD가 밀폐되지 않은 실험실의 나노입자 농도가 훨씬 높았고, CVD가 나노입자의 주요 발생원이었다. 따라서 CNTs 성장 실험시 CVD를 밀폐하는 등 적절한 나노입자 노출관리를 통해 실험자의 나노입자 노출을 가능한 한 최소로 관리하고 공기 중에 CNTs가 검출되지 않도록 관리하기를 권고한다.

V. 감사의 글

이 논문은 2008년도 인제연구장학재단 교수연구년 지원에 의한 연구결과임(This work was supported by the Inje Research and Scholarship Foundation in 2008).

REFERENCES

- 과학기술부. 나노기술영향평가 보고서, 2005.
- 남기석, 탄소나노튜브의 합성과 응용. NICE, 2005;23(1):54-62
- 최봉기, 김경호, 소대섭, 유일재. 나노기술의 영향에 관한 연구동향. KIC News, 2007;10(1):48-71
- Ajayan PM, Tour JM. Nanotube composites. *Nature*, 2007;447:1066-1068
- Baughman RH, Zakhidov AA, de Heer WA. Carbon nanotubes-the route toward applications. *Science*, 2002;297(5582):787-792
- Bello D, Hart AJ, Ahn K, Hallock M, Yamamoto N et al. Particle exposure levels during CVD growth and subsequent handling of vertically-aligned carbon nanotube films. *Carbon*, 2008;46:974-981
- Coleman JN, Khan U, Blau WJ, Gun'ko YK. Small but strong: a review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites. *Carbon*, 2006;44:1624-1652
- Dresselhaus M, Dresselhaus G, Avouris P. Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties, and Applications, NY. Springer, 2001.
- Garcia EJ, Hart AJ, Wardle BL, Slocum AH. Fabrication of composite microstructures by capillarity-driven wetting of aligned carbon nanotubes with polymers. *Nanotechnology*, 2007;18:165602
- Han JH, Lee EJ, Lee JH, So KP, Lee YH et al. Monitoring multiwalled carbon nanotube exposure in carbon nanotube research facility. *Inhalation Toxicology*, 2008;20:741-749
- Hart AJ, Slocum AH. Rapid growth and flow-mediate nucleation of millimeter-scale aligned carbon nanotubes from a thin-film catalyst. *Journal of Physical Chemistry B*, 2006;110:8250-8257
- Lam CW, James JT, McCluskey R. and Hunter RL. Pulmonary toxicity of single-wall carbon nanotubes in mice 7 and 90 days after intratracheal instillation. *Toxicological Sciences*, 2004;77:126-134
- Maynard AD, and Michelson E. Nanotechnology Consumer Products Inventory, Woodrow Wilson International Center for Scholars, 2005.
- Monteiro-Riviere N, Nemanich R, Inman A, Wang Y, Riviere J. Multi-walled carbon nanotube interactions with human epidermal keratinocytes. *Toxicology Letters*, 2005;155(3):377-384
- National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH). NIOSH Safty and Health Topic: Nanotechnology. Available from <http://www.cdc.gov/niosh/topics/nanotech/> on August, 2010.
- Paik SY, Zalk DM, Swuste P. Application of pilot control banding tool for risk level assessment and control of nanoparticle exposures. *Annals of Occupational Hygiene*, 2008;52(6):419-428
- Poland CA, Duffin R, Kinloch I, Maynard A, Wallace WAH et al. Carbon nanotubes introduced into the abdominal cavity of mice show asbestos-like pathogenicity in a pilot study. *Nature Nanotechnology*, 2008;3:423-428
- Subcommittee on Nanoscale Science, Engineering, and Technology(NEST), Committee on Technology(CT), National Science and Technology Council: The National Nanotechnology Initiative Strategic Plan, National Nanotechnology Coordination Office(NNCO), U.S. Government, Arlington, VA, 2004.
- Takagi AH, Hirose A, Nishimura T, Fukumori N, Ogata A et al. Induction of mesothelioma in p53+/- mouse by intraperitoneal application of multi-wall carbon nanotube. *Journal of Toxicological Sciences*, 2008;33(1):105-116
- Warheit DB, Laurence BR, Reed KL, Roach DH, Reynolds GAM et al. Comparative pulmonary toxicity of single-wall carbon nanotubes in rats *Journal of Toxicological Sciences*, 2003;77:117-125