

탄소나노튜브 복합체 취급 작업자의 공기 중 입자상 물질 노출 특성

권지운* · 김성호 · 장미연

한국산업안전보건공단 산업안전보건연구원

Characteristics of Workers' Exposure to Aerosolized Particles during the Production of Carbon Nanotube-enabled Composites

Jiwoon Kwon* · Sungho Kim · Miyeon Jang

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

ABSTRACT

Objectives: The purpose of this case study is to assess workers' exposure to carbon nanotubes(CNTs) and characterize particles aerosolized during the process of producing CNT-enabled polytetrafluoroethylene(PTFE) composites at a worksite in Korea.

Methods: Personal breathing zone and area samples were collected for determining respirable concentrations of elemental carbon(EC) using NIOSH(National Institute for Occupational Safety and Health) Method 5040. Personal exposure to nano-sized particles was measured as the number concentration and mean diameter using personal ultrafine particle monitors. The number concentration by particle size was measured using optical particle sizers(OPS) and scanning mobility particle sizers(SMPS). Transmission electron microscopy (TEM) area samples were collected on TEM grids and analyzed to characterize the size, morphology, and chemistry of the particles.

Results: Respirable EC concentrations ranged from 0.04 to 0.24 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, which were below 23% of the exposure limit recommended by NIOSH and lower than background concentrations. Number concentrations by particle size measured using OPS and SMPS were not noticeably elevated during CNT-PTFE composite work. Instant increase of number concentrations of nano-sized particles was observed during manual sanding of CNT-PTFE composites. Both number concentrations and mean diameters did not show a statistically significant difference between workers handling CNT-added and not-added materials. TEM analyses revealed the emission of free-standing CNTs and CNT-PTFE aggregate particles from the powder supply task and composite particles embedded with CNTs from the computer numerical control(CNC) machining task with more than tens of micrometers in diameter. No free-standing CNT particles were observed from the CNC machining task.

Conclusions: Significant worker exposure to respirable CNTs was not found, but the aerosolization of CNTs and CNT-embedded composite particles were observed during handling of CNT-PTFE powders and CNC machining of CNT-PTFE composites. Considering the limited knowledge on the toxicity of CNTs and CNT composite particles to date, it seems prudent to take a precautionary approach for the protection of workers' health.

Key words: Aerosol, carbon nanotube, elemental carbon, nanocomposite

I. 서 론

탄소나노튜브(carbon nanotubes, CNTs)는 탄소 원자로 구성된 나노 크기의 지름을 가지는 실린더 형태

의 물질로, 단일벽(single-walled) 및 다중벽(multi-walled)과 같은 벽의 수와 길이 및 형태에서 다양한 특성을 보인다. 탄소나노튜브는 높은 열 및 전기 전도성, 강도, 유연성, 가벼운 무게와 같은 독특한 물성을 보이

*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: February 27, 2020, Revised: March 16, 2020, Accepted: March 27, 2020

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

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

 Miyeon Jang <https://orcid.org/0000-0002-3534-3279>

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.

므로 탄소나노튜브를 다양한 소재에 응용하고자 하는 연구가 광범위하게 진행되어 왔다(Wu & Chou, 2012).

탄소나노튜브의 사용 증가와 더불어 탄소나노튜브의 유해성에 대한 연구도 활발히 진행되어 탄소나노튜브의 흡입이 인체에 폐 독성을 보일 수 있음을 시사하는 여러 동물실험 연구 결과가 보고되었으나 아직까지 과학적 증거가 불충분하다(NIOSH, 2013). 탄소나노튜브에 대한 직업적 노출기준은 소수의 기관과 연구자에 의해 제안되었으나(Mihalache et al., 2017), 독성실험에 활용된 탄소나노튜브와 평가방법이 달라서 제안된 값들 사이에는 큰 차이가 있다. 미국 국립산업안전보건연구원(National Institute for Occupational Safety and Health, NIOSH)은 작업자의 탄소나노튜브에 대한 8시간 시간가중 노출기준(recommended exposure limit, REL)을 호흡성분진 중 원소탄소(elemental carbon, EC) $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 권고하였으며(NIOSH, 2013), Yoon et al.(2016)은 국내 작업자의 탄소나노튜브에 대한 8시간 시간가중 노출기준을 $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 설정할 것을 제안한 바 있다(Yoon et al., 2016).

탄소나노튜브와 같은 제조나노물질은 재료의 물리적 화학적 특성을 강화시킬 목적으로 주로 고분자 매질에 첨가되어 신소재의 제조에 사용되며, 이와 같이 제조나노물질이 첨가된 물질을 나노복합체라고 한다. 탄소나노튜브 복합체의 생산 과정은 탄소나노튜브 원료를 고분자 수지에 투입하고 분산시켜 복합체를 만든 후 원하는 모양으로 성형하기 위해 복합체를 절단하거나 연마하는 등의 물리적 가공을 동반하며, 이러한 과정에서 작업자가 공기 중에 비산되는 탄소나노튜브 입자를 흡입할 가능성이 있다. 나노복합체를 물리적으로 가공 시 제조나노물질의 첨가에 따른 공기 중에 방출되는 입자 농도의 변화, 방출된 입자의 성분, 매트릭스에 묻히지 않은 자유로운 제조나노물질 입자의 방출 여부는 여러 연구에서 관심의 대상이었다(Froggett et al., 2014; Mackevica & Hansen, 2016; Cooper et al., 2017). 탄소나노튜브 복합체의 물리적 가공 시 탄소나노튜브의 공기 중 방출 특성과 관련하여 현재까지 몇 편의 테스트 챔버를 이용한 시뮬레이션 연구가 보고되었으나, 연구들 간에는 소재, 실험 방법, 입자의 측정 및 평가 방법에 차이가 있다. 나노복합체 취급 시 작업자의 노출특성을 이해하기 위해서는 실험실의 통제된 조건 하에서의 시뮬레이션과 함께 실제 작업현장에서의 노출평가가 필요하나 관련된 연구결과는 본 연구진의 조사에서 현

재까지 국내외에 보고된 바 없다.

본 연구는 2019년 6월에 국내의 한 불소수지(polytetrafluoroethylene, PTFE) 가공 사업장이 불소수지에 다중벽 탄소나노튜브를 첨가한 탄소나노튜브-불소수지 복합체 제품의 생산을 검토하는 과정에서 관련 작업자의 탄소나노튜브 노출 위해성을 사전에 평가하기 위해, 작업현장에서 작업자의 탄소나노튜브 노출 수준과 방출되는 에어로졸의 특성을 평가한 결과를 보고하였다.

II. 대상 및 방법

1. 평가대상

평가대상 사업장은 열교환기와 반도체 장비의 부품으로 사용되는 불소수지 제품을 주로 생산하는 업체로, 본 평가 이전에 탄소나노튜브가 첨가된 불소수지 제품을 양산하지 않았다. 사업장은 본 평가를 위해 공정별 한대의 설비를 이용하여 탄소나노튜브가 0.5% 함유된 탄소나노튜브-불소수지 복합체를 향후 실제 생산 시 적용할 방법으로 작업하였다. 작업공정은 성형, 컴퓨터 수치 제어(computer numerical control, CNC) 가공, 표면세정, 검사 및 포장으로 구분되었다. 성형공정에서는 다른 업체로부터 구입한 탄소나노튜브와 불소수지가 혼합된 분말을 바가지로 멩치지 않게 가볍게 섞으면서 금형에 퍼 담고, 프레스로 성형한 후 작업물을 오븐에 넣어 열처리하였다. 평가를 위해 작업자 1명이 금형 대신 별도의 용기에 탄소나노튜브-불소수지가 혼합된 원료 약 1 kg을 9분간 옮겨 담는 작업을 반복하였다. 금형에 담는 원료는 탄소나노튜브와 불소수지가 첨가제와 함께 섞여서 축축한 상태였다. 열처리 공정에서는 사전에 프레스로 찍어낸 작업물이 오븐 안에 있는 상태부터 열처리 종료 후 오븐 문을 개방할 때까지 측정하였다. 프레스로 작업물을 찍어내는 작업은 평가일에 작업이 없어서 평가에서 제외하였다. 열처리를 마친 작업물은 CNC 기계에서 회전되며 끌과 같은 공구로 절삭되어 지름 약 40 cm의 원형 고리모양으로 가공되었다. 작업 후반부에는 작업물의 표면을 매끄럽게 만들기 위해 끌 모양의 공구 대신에 고운 거칠기의 사포를 이용하여 작업물을 CNC 기계로 천천히 회전시키며 부분적으로 수작업으로 사포질하였다. CNC 가공 작업자는 작업 중 수시로 작업물의 가공 상태를 확인하고, 끌로 가공 중 배출되는 긴 줄 형태의 스크랩을 압축 공기로 제거하기 위해

CNC 기계의 문이 개방된 상태로 작업하였다. 본 평가를 위해 작업자 한 명이 오전 동안 하나의 작업물을 가공하였다. 제품 양산 시 CNC 가공이 끝난 작업물은 세정 후 검사 및 포장공정을 거치게 되나, 사업장이 제품을 양산하고 있지 않아 해당 작업은 평가할 수 없었다. 전체적인 작업공정 중에서 탄소나노튜브와 불소수지가 혼합된 분말을 금형에 투입하는 작업과 CNC 기계로 작업물을 절삭 및 연마하는 작업에서 분진이 비산될 가능성이 높았고, 프레스로 성형된 작업물은 하나의 단단한 고체 덩어리 상태였으므로 물리적 스트레스를 가하지 않는 열처리, 세정, 검사 및 포장공정에서 분진이 비산될 가능성은 낮다고 판단되었다. 작업장 건물 측면에는 전체환기를 위한 소형 환풍기가 설치되어 있었으며, 모든 공정에 국소배기장치는 설치되어 있지 않았다.

2. 측정전략

작업자가 노출되는 탄소나노튜브의 농도를 호흡성 원소탄소 농도로 측정하기 위해 작업자의 호흡영역에서 개인시료를 채취하였으며, 노출되는 입자상물질의 수 농도와 평균 입경에 대한 개인시료를 작업자의 허리위치에서 측정하였다. CNC 가공작업 시 탄소나노튜브-불소수지 복합체를 취급하는 작업자와 탄소나노튜브가 첨가되지 않은 불소수지를 취급하는 작업자를 동시에 측정하여 두 작업자 사이의 결과를 비교하였다. 호흡성 원소탄소 농도 분석과 투과전자현미경(transmission electron microscope, TEM)을 이용한 크기, 형태 및 성분 관찰을 위해 개인시료와 작업위치의 대각선 방향으로 약 30 cm 위 지점에서 지역시료를 채취하였고, 직독식장치를 이용하여 분진의 입경별 수 농도를 지역시료로 측정하였다. 작업장의 배경농도 측정을 위해 평가 전날 작업 종료 후부터 측정 당일 아침 작업 시작 전까지 분말 투입작업과 CNC 가공작업 위치에서 직독식

장치를 이용하여 입경별 수 농도를 측정하고 호흡성 원소탄소 농도 측정을 위한 지역시료를 채취하였다.

3. 측정방법

원소탄소 농도 측정을 위해 미국 NIOSH의 시료채취분석법 5040에 따라 37 mm 석영필터가 장착된 3단 카세트와 GK 2.69 사이클론을 이용하여 4.2 L/min의 유량으로 공기 중 호흡성분진을 채취하고, 원소탄소분석기(Model 5L, Sunset Laboratory Inc., USA)로 원소탄소 농도를 분석하였다(NIOSH, 2003). 원소탄소 농도 분석 시 탄소나노튜브의 산화를 돕기 위해 Ono-Ogasawara et al. (2013)이 제안한 방법에 따라 미국 NIOSH의 시료채취분석법 5040의 온도조건을 수정하여 분석하였다. 다공성 탄소필름 400 메쉬 구리 그리드(Agar Scientific Ltd, UK)가 장착된 Mini Particle Sampler(Ecomesure, France)를 이용하여 0.5 L/min의 유량으로 공기 중 입자를 약 10-15 분간 그리드에 채취하여 에너지분산분광분석기(energy dispersive spectrometer, EDS, X-Max, OXFORD Instruments, UK)가 장착된 200 kV 투과전자현미경(JEM 2100, JEOL, Japan)을 이용하여 그리드에 채취된 입자의 크기 및 형태와 성분을 분석하였다. 직독식장치인 scanning mobility particle sizer(SMPS, Nanoscan, TSI Inc., USA)를 이용하여 공기 중 11.5-365.2 nm 크기 입자의 입경별 수 농도를 1 분 단위로 측정하였으며, optical particle sizer(OPS, 3330, TSI Inc., USA)를 이용하여 공기 중 0.337-9.015 μm 크기 입자의 입경별 수 농도를 1분 단위로 측정하였다. 작업자 개인의 나노크기 입자 노출을 파악하기 위해 개인나노입자 측정기(Partector 2, Naneos, Switzerland)를 작업자의 허리 위치에 착용시켜 공기 중 10-300 nm 크기 입자의 수 농도와 평균 입경을 1초 단위로 작업시작부터 종료까지 각각 270분과 211분간 측정하였다.

Table 1. Measurement methods for the aerosol characterization

Instrument	Metric	Size range	Time resolution
Quartz filter + GK 2.69 cyclone +OC/EC analyzer	Elemental carbon concentration		
Mini Particle Sampler + transmission electron microscope	Morphology, size, chemistry		
Scanning mobility particle sizer	Particle number concentration	11.5-365.2 nm	60 s
Optical particle sizer	Particle number concentration	0.337-9.015 μm	60 s
Partector 2	Particle number concentration, mean diameter	10-300 nm	1 s

III. 연구결과

1. 원소탄소 농도

측정된 모든 개인시료와 지역시료의 원소탄소 농도는 0.04-0.23 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 미국 NIOSH REL의 23% 이하였으며, 측정 전날 야간 동안 측정된 배경농도(0.43 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)보다 낮았다(Table 2). CNC 가공작업의 탄소나노튜브-불소수지 복합체 가공작업에서 채취된 개인시료와 지역시료의 원소탄소 농도는 각각 0.21 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 과 0.10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로, 개인시료와 지역시료 모두 탄소나노튜브가 함유되지 않은 불소수지의 CNC 가공작업에서 측정된 결과인 0.23 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 과 0.22 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 보다 낮았다. 분말투입 작업에서 채취된 개인시료와 열처리 작업에서 채취된 지역시료의 농도는 각각 0.04 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 와 0.19 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었다.

2. 입자 수 농도

분말 투입작업과 CNC 가공작업에서 공기 중 입자의 입경별 수 농도를 SMPS와 OPS로 측정한 결과, 나노미터 크기와 마이크로미터 크기 입자의 수 농도는 작업 시작 전에 비해 유의미한 증가를 보이지 않았다(Figure 1). 입자 수 농도는 측정 전 날 저녁 높은 배경농도를 보이다가 점차 감소하여 새벽에 가장 낮은 농도를 보였고, 이후 작업이 시작된 오전 8시 전후부터 증가되는 경향을 보였다. 탄소나노튜브-불소수지의 CNC 가공작업을 SMPS로 측정한 결과에서는 사포질 작업을 실시한 10시 30분 전후에 100 nm 이하 크기 입자 수 농도의 일시적인 증가가 관찰되었다.

개인나노입자측정기로 측정된 탄소나노튜브-불소수지 복합체를 취급하는 CNC 가공 작업자와 탄소나노튜브가 첨가되지 않은 불소수지를 취급하는 CNC 가공

작업자에게서 측정된 입자 수 농도의 중앙값은 각각 13,399 cm^{-3} 과 12,630 cm^{-3} 이었으며, 입경의 중앙값은 각각 59 nm와 60 nm이었다(Figure 2). 탄소나노튜브-불소수지 복합체 취급 작업자가 불소수지 취급 작업자보다 높은 입자 수 농도에 노출되었고 노출되는 입자의 크기는 작았지만, t-검정 결과 두 집단은 입자 수 농도와 입경 모두 통계적으로 유의미한 차이를 보이지 않았다.

3. 입자의 형태와 크기 및 성분

투과전자현미경을 이용하여 공기 중에서 그리드에 채취된 입자를 분석한 결과, 분말 투입작업과 CNC 가공작업에서 채취된 시료에서 탄소나노튜브가 검출되었으며, 열처리 공정에서 채취된 시료에서는 탄소나노튜브가 검출되지 않았다(Table 3). 분말 투입작업에서 채취된 시료에서 검출된 탄소나노튜브는 수 십 마이크로미터 이상 크기의 형클어져 뭉쳐진 형태였으며, 다른 입자와 응집되지 않은 자유로운 탄소나노튜브 입자 또는 탄소나노튜브와 불소수지 입자의 응집체 형태로 검출되었다(Figure 3. (a)). 나노 크기 또는 수 마이크로미터 이하 크기의 탄소나노튜브는 검출되지 않았다. 탄소나노튜브가 불소수지와 응집되어 검출된 이유는 원료의 점착성 첨가제 성분 때문인 것으로 추정된다. CNC 가공 작업 시에는 CNC 기계의 문 개구부와 사포질 시 상부에서 채취된 시료에서 탄소나노튜브의 다발이 불소수지 매트릭스에 묻혀 있는 길이 수 십 마이크로미터 이상의 큰 복합체 입자가 검출되었다(Figure 3. (b) and (c)). 복합체 입자의 가장자리에서는 매트릭스로부터 탄소나노튜브 섬유가 돌출된 형태가 관찰되었다. CNC 가공 작업 시 불소수지 매트릭스에 묻혀 있지 않은 자유로운 탄소나노튜브 입자는 관찰되지 않았다. CNC 가공작업

Table 2. Concentrations of respirable elemental carbon

Type	Location	Sampling time(min)	Concentration($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Personal	CNT-PTFE CNC machining	270	0.21
Area	CNT-PTFE CNC machining	330	0.10
Personal	PTFE CNC machining	211	0.23
Area	PTFE CNC machining	344	0.22
Personal	CNT-PTFE powder supply	21	0.04
Area	High temperature curing	300	0.19
Area	Background	525	0.43
Area	Background	523	0.43

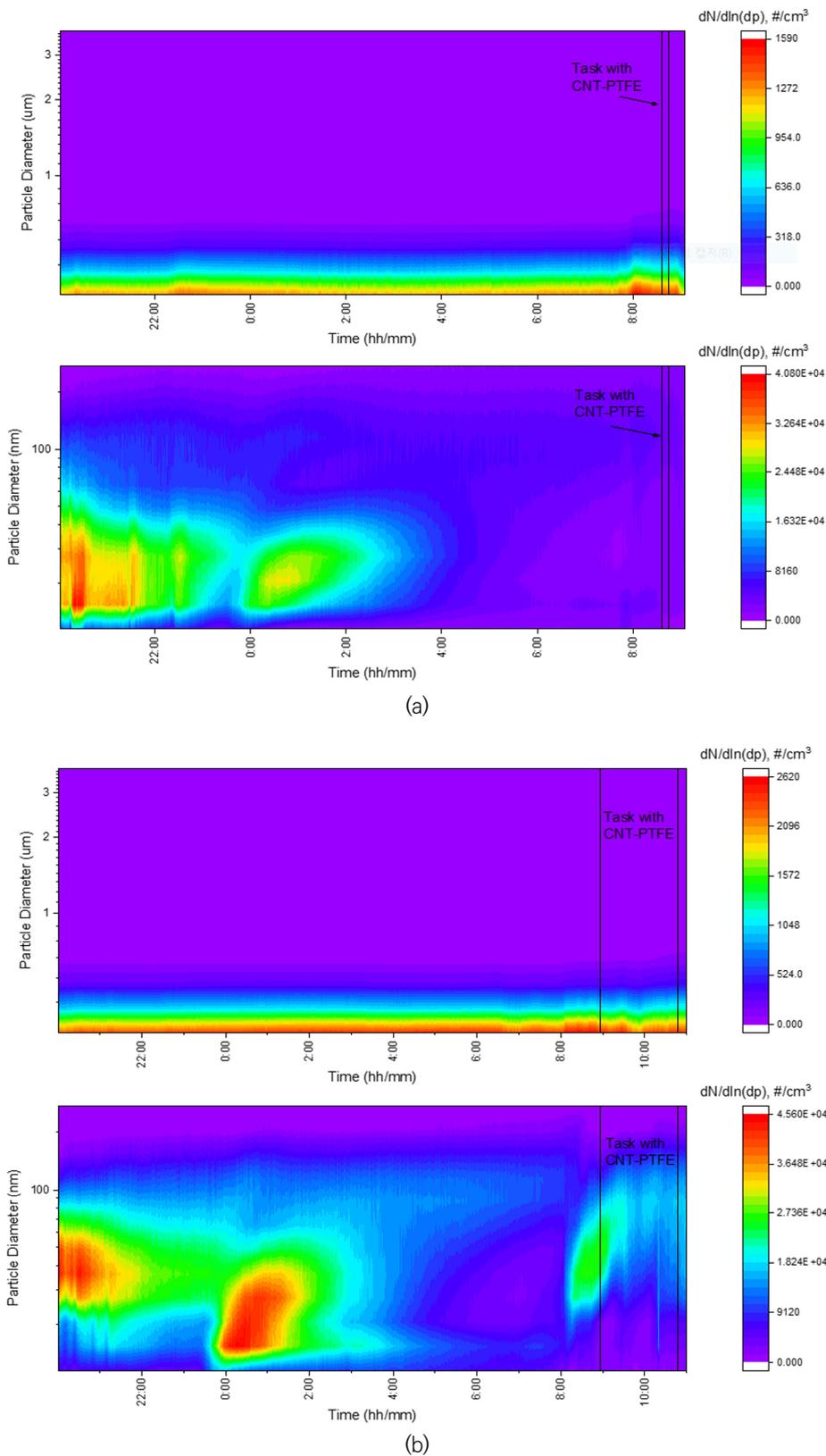


Figure 1. Particle size distributions measured by SMPSs and OPSs; (a) powder supply, and (b) CNC machining

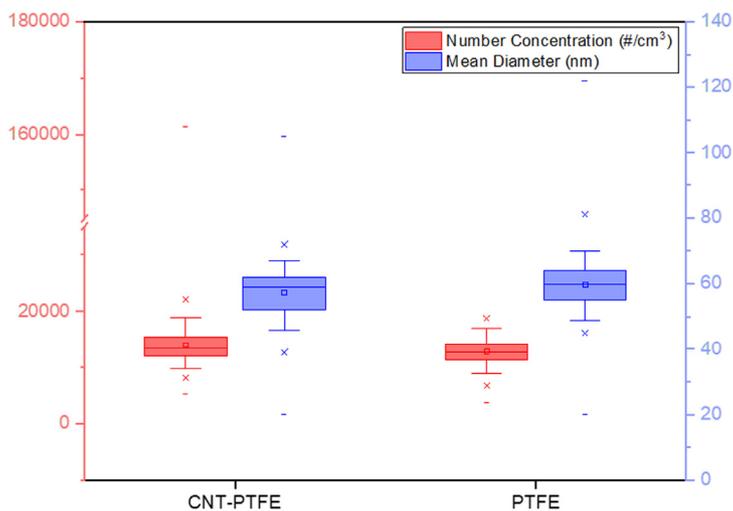


Figure 2. Comparisons of number concentrations($p>0.05$) and mean diameters($p>0.05$) between CNC machining of CNT-PTFE composites and PTFE base materials measured by personal ultrafine particle monitors

Table 3. Analytical results using TEM-EDS

Task	Type	Location	CNT detection
CNT-PTFE powder supply	Area	Approx. 30 cm above a powder vessel	Yes
High temperature curing	Area	Door opening of an oven	No
CNT-PTFE CNC machining	Area	Door opening of a CNC machine	Yes
CNT-PTFE CNC machining	Area	Approx. 30 cm above a sanding spot	Yes
CNT-PTFE CNC machining	Area	Approx. 30 cm above a scrap container	No

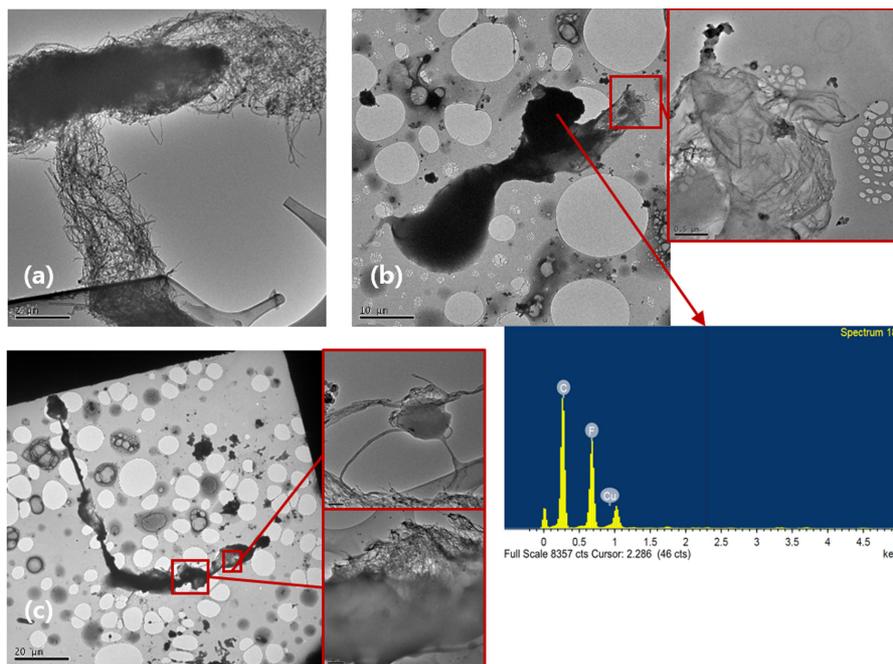


Figure 3. Airborne particles observed using TEM-EDS; (a) free CNTs collected during supplying CNT-PTFE powders, and (b) and (c) CNT-PTFE composite particles collected during CNC machining

시 발생된 탄소나노튜브-불소수지 복합체의 스크랩을 마대에 옮겨 담을 때 마대 위에서 채취된 시료와 열처리 가공 시 오븐의 개방된 면에서 채취된 시료에서는 탄소나노튜브가 검출되지 않았다.

IV. 고 찰

본 연구결과는 탄소나노튜브 복합체를 물리적으로 가공 시 비산되는 에어로졸에 대해 기존의 챔버를 이용한 시뮬레이션 연구와 달리 사업장 현장에서 평가한 첫 사례보고라는 점에 의미가 있다. 소재 측면에서 볼 때 여러 가지 종류의 탄소나노튜브 복합체 중 탄소나노튜브-불소수지에 대한 평가 사례 또한 기존에 보고된 바가 없다. 탄소나노튜브가 첨가된 고분자 복합소재의 사용량과 응용범위가 넓어지면서, 향후 본 사례와 같이 기존에 일반적인 고분자 제품을 생산하던 사업장의 작업자가 탄소나노튜브가 첨가된 복합체를 취급하게 되어 잠재적으로 탄소나노튜브에 노출될 수 있다. 제조나노물질이 고분자 수지에 분산된 이후의 성형과 가공작업은 베이스가 되는 고분자 제품의 생산방식과 근본적으로 차이가 없으므로, 본 연구와 같은 사례는 탄소나노튜브 뿐만 아니라 금속산화물 등 다른 제조나노물질의 복합체까지 확대될 수 있다.

본 연구의 원소탄소 농도 측정 결과는 탄소나노튜브-불소수지 복합체 취급 작업 시 호흡성 탄소나노튜브에 대한 유의미한 노출이 없었음을 의미한다. 탄소나노튜브 취급 작업에서 측정된 모든 원소탄소 농도는 CNT를 취급하지 않고 동일한 직무를 수행한 작업과 배경농도 비해 낮았다. 작업장에는 평가 전 날 탄소나노튜브를 취급하는 작업이 없었으며, 원소탄소 농도에 영향을 줄 수 있는 엔진연소물의 배출원도 작업장 내에 없었다. 분말 투입작업은 국소배기장치 없이 용기를 개방하고 분말을 퍼 담는 작업형태를 고려할 때 다른 작업에 비해 높은 농도로 원소탄소가 발생될 것으로 예상되었으나 평가 결과는 $0.04 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 낮게 나타났다. 분말 투입작업에서 취급되는 탄소나노튜브-불소수지 분말에 점착성의 첨가제가 함유되어 습윤화 효과가 있었던 것이 원소탄소 농도가 낮게 나타난 중요한 원인으로 보인다. 시료채취 시 호흡성분진 채취를 위한 사이클론에서 큰 입자가 공기 흐름에서 분리되어 채취되지 않은 것도 원소탄소 농도가 낮게 나타난 하나의 원인으로 보이며, 투과전자현미경을 이용한 관찰 결과 검출된 탄소나노튜브와 탄

소나노튜브-불소수지 복합체 입자의 크기가 수 십 마이크로미터 이상으로 호흡성분진 크기의 탄소나노튜브 입자가 검출되지 않은 것은 이러한 추정을 뒷받침한다. 따라서 분말이 습윤화되어 있지 않거나 탄소나노튜브가 길이가 짧은 형태인 경우 원소탄소 농도는 본 평가결과보다 높은 수준으로 측정될 수 있다.

공기 중 입자의 입경별 수 농도를 SMPS와 OPS로 측정된 결과, 탄소나노튜브 취급작업과 관련되어 입자 수 농도의 유의미한 증가는 사포질 작업 시를 제외하고 나타나지 않았다. 이러한 결과는 작업으로 인한 분진농도의 증가가 적고 작업장 내부의 배경농도가 상대적으로 높아서 작은 농도의 증감이 관찰되지 않았기 때문으로 보인다. 분말 투입작업과 CNC 가공작업 모두 오전 8시 전후 작업시작부터 수 농도의 증가가 나타났으나 이는 탄소나노튜브-불소수지 취급 작업이 시작되기 전이었으므로, 공장의 전체적인 작업 시작과 관련된 것으로 판단된다. 탄소나노튜브-불소수지의 CNC 가공작업을 SMPS로 측정된 결과에서 10시 30분 전후에 나타난 100 nm 이하 크기의 입자 수 농도 증가는 작업자가 수작업으로 작업물을 고온 사포로 사포질한 것에서 기인된 것으로 추정된다. Huang et al.(2012)과 Kang et al.(2017)은 챔버 내에서 자동화된 장치로 탄소나노튜브 복합체를 사포질 시 100 nm 이하의 나노입자의 수 농도가 증가하였다고 보고하였다.

나노복합체를 사포질 시 발생하는 공기 중 입자의 수 농도는 같은 조건에서 물질의 탄소나노튜브 함유율에 따라 달라질 수 있다. Kang et al.(2017)은 사포질 시 방출되는 나노입자의 수 농도는 탄소나노튜브의 함유 여부와 소재의 종류에 따라 증가하거나 감소하였다고 보고하였다. Huang et al.(2012)은 탄소나노튜브 함유율 0, 1, 2, 3, 4%의 복합체를 사포질 시 1% 탄소나노튜브 복합체가 가장 낮은 수 농도를 보였고 4% 탄소나노튜브 복합체가 가장 높은 수 농도를 보였다고 보고하였다. 탄소나노튜브-불소수지 복합체를 취급하는 CNC 가공 작업자와 탄소나노튜브가 첨가되지 않은 불소수지를 취급하는 CNC 가공 작업의 나노크기 입자에 대한 개인노출을 비교한 본 연구의 결과에서는 통계적으로 유의미하지는 않았으나 탄소나노튜브-불소수지 복합체 취급 작업자가 불소수지 취급 작업자보다 높은 입자 수 농도를 보였다. 따라서 탄소나노튜브가 첨가된 불소수지 복합체는 첨가되지 않은 불소수지에 비해 물리적인 가공 시 보다 많은 나노입자를 방출할 가능성이 있으나,

배경농도가 높은 현장평가의 특성으로 인해 본 연구결과를 통해 결론 내리기는 어렵다. 이러한 입자상 물질의 방출 특성은 향후 통제된 환경에서 시뮬레이션 평가를 통해 확인할 필요가 있다.

나노복합체를 가공 시 첨가된 제조나노물질의 입자가 베이스 물질로부터 분리되어 공기 중에 비산되는지 여부는 작업자가 비산된 분진을 흡입 시 나노복합체에 첨가된 제조나노물질 고유의 독성이 발현될 것인지를 추정하는 데 있어 중요한 요인이다. 본 평가의 CNC 가공 작업에서 탄소나노튜브가 수 십 마이크로미터 이상의 큰 복합체 입자로만 발생된 결과는 기존에 보고된 관련 시뮬레이션 연구 결과와 일치한다(Cena & Peters, 2011; Huang et al., 2012; Kang et al., 2017). 매트릭스에 묻혀 있지 않은 자유로운 탄소나노튜브 입자의 검출여부와 관련하여 선행연구에서는 4% 미만의 탄소나노튜브 함유율의 복합체에서는 베이스 물질에 묻혀 있지 않은 탄소나노튜브가 검출되지 않았다(Cena & Peters, 2011; Huang et al., 2012; Wohlleben et al., 2013; Kang et al., 2017). 이는 탄소나노튜브가 높은 유연성과 인장강도를 지니므로 기계적인 가공 시 쉽게 부서져서 베이스 물질로부터 떨어져 나오지 않고 외부에 돌출된 상태로 남기 때문으로 보인다(Huang et al., 2012). 반면에 Schlagenhauf et al.(2012)은 1%의 탄소나노튜브가 함유된 에폭시 복합체를 연마하는 실험을 실시한 결과, 공기 중에 비산된 입자를 채취한 시료에서 무시할 수 없는 수준의 베이스 물질에 묻혀 있지 않은 자유로운 탄소나노튜브를 검출하였다고 보고하여 본 평가와 상반된 결과를 보였다.

V. 결 론

본 연구는 불소수지 가공 사업장이 탄소나노튜브가 첨가된 불소수지 복합체 제품을 생산하기에 앞서, 작업자의 공기 중 탄소나노튜브에 대한 노출 수준과 에어로졸의 특성을 작업현장에서 평가하였다. 탄소나노튜브-불소수지 분말 투입과 CNC 가공 작업자는 작업 시 유의미한 호흡성 원소탄소 노출을 보이지 않았지만, 작업 환경 중으로 탄소나노튜브와 탄소나노튜브가 함유된 복합체 입자가 비산되는 것이 확인되었다. 분말 투입과정에서는 탄소나노튜브가 단독 또는 불소수지와 응집된 형태로 검출되었다. CNC 가공과정에서는 탄소나노튜

브가 불소수지에 묻힌 복합체 입자의 형태로 검출되었으며, 불소수지에 묻히지 않은 자유로운 탄소나노튜브는 검출되지 않았다. 공기 중에 비산된 탄소나노튜브와 복합체 입자의 크기는 수 십 마이크로미터 이상이었으며, 수 마이크로미터 또는 나노 크기의 탄소나노튜브 입자는 검출되지 않았다. 열처리 작업 시에는 탄소나노튜브의 비산이 확인되지 않았다.

본 평가결과는 사업장이 앞으로 본격적인 제품 생산에 앞서 시범적으로 한 대의 CNC 기계를 이용하여 수행한 작업을 평가하였으므로, 향후 여러 대의 장비로 많은 수량의 제품을 계속 생산하면 유해물질 취급량과 오염원의 증가, 퇴적된 분진의 분해와 재비산, 공기 중에 비산된 분진의 축적으로 인해 본 평가결과에 비해 높은 탄소나노튜브 노출 수준을 보일 가능성이 있다. 탄소나노튜브는 생산되고 사용되는 종류가 다양하며 종류에 따라 다른 독성을 보일 수 있다. 탄소나노튜브와 그 복합체 입자의 독성에 대해 현재까지 축적된 지식이 불충분함을 고려할 때, 탄소나노튜브 복합체를 취급하는 작업장 관리 시에는 사전 예방적 관점에서의 접근이 필요하다.

감사의 글

이 논문은 2019년도에 한국산업안전보건공단 산업안전보건연구원이 실시한 작업환경유해도평가의 결과를 활용하여 작성되었음.

References

- Cena LG, Peters TM. Characterization and control of airborne particles emitted during production of epoxy/carbon nanotube nanocomposites. *J Occup Environ Hyg* 2011;8(2):86-92. doi: 10.1080/15459624.2011.545943
- Cooper MR, West GH, Burrelli LG, Dresser D, Griffin KN, Segrave AM, Perrenoud J, Lippy BE. Inhalation exposure during spray application and subsequent sanding of a wood sealant containing zinc oxide nanoparticles. *J Occup Environ Hyg* 2017;14(7): 510-522. doi: 10.1080/15459624.2017.1296237
- Froggett JS, Clancy SF, Boverhof DR, Canady RA. A review and perspective of existing research on the release of nanomaterials from solid nanocomposites. *Particle and Fibre Toxicology* 2014;11:17-44. doi:

- 10.1186/1743-8977-11-17
- Huang G, Park JH, Cena LG, Shelton BL, Peters TM. Evaluation of airborne particle emissions from commercial products containing carbon nanotubes. *J Nanopart Res* 2012;14(11):1231. doi: 10.1007/s11051-012-1231-8
- Kang J., Erdely A., Afshari A., Casuccio G., Bunker K., Lersch T., Dahm M.M., Farcas D., Cena L. Generation and characterization of aerosols released from sanding composite nanomaterials containing carbon nanotubes, *NanoImpact* 2017;5:41-50. doi: 10.1016/j.impact.2016.12.006
- Mackevica A, Foss Hansen S. Release of nanomaterials from solid nanocomposites and consumer exposure assessment—a forward-looking review. *Nanotoxicology* 2016;1:1-3. doi: 10.3109/17435390.2015.1132346
- Mihalache R, Verbeek J, Graczyk H, Murachov V, van Broekhuizen P. Occupational exposure limits for manufactured nanomaterials, a systematic review. *Nanotoxicology* 2017;11(1):7-19 doi: 10.1080/17435390.2016.1262920
- National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH). Method 5040, Diesel particulate matter(as elemental carbon). NIOSH Manual of Analytical Methods. 4th ed. 2003
- National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH). Current Intelligence Bulletin 65 – Occupational exposure to carbon nanotubes and nanofibers. DHHS(NIOSH) Publication No. 2013-145. 2013
- Ono-Ogasawara M, Takaya M, Kubota H, Shinohara Y, Koda S, Akiba E, Tsuruoka S, Myojo T. Approach to the exposure assessment of MWCNT by considering size distribution and oxidation temperature of elemental carbon. *J Phys* 2013;Conf Ser 429 012004. doi: 10.1088/1742-6596/429/1/012004
- Schlagenhauf L, Chu BTT, Buha J, Nüesch F, Wang J. Release of carbon nanotubes from an epoxy-based nanocomposite during an abrasion process. *Environ Sci Technol* 2012;46:7366-7372. doi: doi.org/10.1021/es300320y
- Wohlleben W, Meier MW, Vogel S, Landsiedel R, Cox G, Hirth S, Tomovic Z. Elastic CNT-polyurethane nanocomposite: synthesis performance and assessment of fragments released during use. *Nanoscale* 2013;5:369-380. doi: 10.1039/C2NR32711B
- Wu AS, Chou TW. Carbon nanotube fibers for advanced composites. *Materialstoday* 2012;15(7-8):302-310. doi: 10.1016/S1369-7021(12)70135-9
- Yoon CS, Ham SH, Kim SJ, Suk JW, Lee JH, Hwang GJ. Establishment of occupational exposure limit for carbon nanotubes. Korea Occupational Safety and Health Research Institute(OSHRI). 2016-OSHRI-778. 2016

<저자정보>

권지윤(연구위원), 김성호(연구원), 장미연(연구원)