

탄소나노튜브 필름 제조 실험실의 세부작업별 공기 중 나노입자 노출 농도

하주현 · 신용철[†]

인제대학교 보건안전공학과

Monitoring Airborne Nanoparticle Concentrations by Task in a Laboratory Making Carbon Nanotube Films

Ju Hyun Ha · Yong Chul Shin[†]

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

Airborne nanoparticle concentrations in three metrics (particle surface area concentration, particle number concentration, and particle mass concentrations) were measured by task in a laboratory making carbon nanotubes (CNTs) films using three direct reading instruments. Because of the conducted other researcher's experiment before the tasks, airborne nanoparticle surface area and number concentrations are the highest at the first time conducted weighing and mixing by sonication task, respectively. Because of the mist generated during mixing by sonication, the highest airborne nanoparticle surface area and PM1 concentrations were measured in the task among the total. Nanoparticle surface area concentrations at the researchers' breathing zones had high correlation ($r=0.93$, $p<0.01$) with those measured at an area in the laboratory. This result indicates that nanoparticles generated during the

experiment contaminated the whole room air. When the experiment performed all the fume hoods weren't operated and making CNTs films task were conducted in the out of the fume hoods. In conclusion, researchers performing making CNTs film experiments were exposed to airborne nanoparticles generated during the experiment without adequate controls. We recommend that adequate controls should be implemented so that workers' exposures to airborne nanoparticle are limited to minimum levels.

Key Words : nanomaterials, carbon nanotubes, airborne nanoparticles, laboratory, exposure, carbon nanotube films

접수일: 2010년 10월 4일, 채택일: 2010년 12월 14일

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

I. 서론

나노물질의 한 종류인 탄소나노튜브(carbon nanotubes, CNTs)는 1991년에 일본의 Iijima가 고분해능 투과전자현미경을 이용하여 두 개의 탄소 전극간의 아크에 의해 발생된 탄소 부산물들을 관찰하는 과정에서 다중벽 형태의 탄소나노튜브를 최초로 발견하면서 관심을 모으기 시작했다(Iijima, 1991). CNTs는 graphene sheet를 원통형으로 말아 만든 튜브의 형상을 가지고 있으며 수 나노미터 크기의 직경을 가진 소재이다. 탄소를 원료로 한 소재로서는 다이아몬드나 그래파이트(graphite), 플러렌(fulere)을 예로 들 수 있으나, CNTs는 이들 3종의 탄소재료보다도 밀도가 낮고, 길이/직경비(aspect ratio)가 크며 고강도 합금의 수십 배에 이르는 기계적 강도와 구리 이상의 전기전도도, 다이아몬드의 2배에 이르는 열전도도와 대기에서 750°C까지 안정한 열안정성을 가지고 있다(이종일과 정희태, 2008).

이러한 CNTs의 전기적, 물리적, 기계적 화학적인 물성의 우수한 특성이 밝혀짐에 따라 다수의 응용분야에 활용되고 있다. 2006년 CNTs의 전 세계 생산량은 단일벽 탄소나노튜브의 경우 6.9톤/년, 다중벽 탄소나노튜브의 경우 약 270톤/년에 이른다. 특히 한국, 중국, 일본 등 아시아지역에서의 생산량은 세계 생산량의 약 63%에 달해 아시아가 CNTs 생산의 중요한 거점 지역으로 될 것으로 예상된다(Eklund et al., 2007).

그러나 CNTs에 대한 동물실험에서 잠재적 독성이 발견되었고(Lam et al., 2004; Warheit et al., 2004), 인체 피부 표면의 케라틴 층에 의해 다중벽(multi-walled) 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). 국외(National Institute for Occupational Safety and Health, NIOSH, and Organization Economic Cooperation and Development, OECD)에서는 이러한 나노입자의 유해성 조사와 나노입자의 측정방법 등에 관한 연구가 한창 진행중이다(최봉기 등, 2007). 국내 국립독성연구원에서 2007년부터 '나노물질 독성기반연구' 사업을 추진하고 있지만, 미국, 영국 등 선진 외국보다 아주 미흡한 수준이며 아직 나노입자에 대한 노출실태가 잘 알려져 있지 않다.

본 연구는 CNTs를 가공하는 실험실중 평판 디스플레이, 터치패널, 디지털 페이퍼, 정전기 방지제, 전자파 차폐제, 면상 발열체 등에 응용이 가능한 CNTs 필름 제조 공정의 세부작업별 나노입자 농도분포를 파악하고 실험실 종사자의 나노입자 노출을 평가하기 위해 실시하였다.

II. 연구방법

본 연구대상인 유기탄성체 실험실(체적: 434 m³)은 polyvinylidene fluoride (PVDF), dimethyl formamide (DMF)와 CNTs의 혼합비를 달리하여 필름을 제조하는 실험을 하였다. 1회 공정은 2일에 걸쳐 완성되고 주 3회 반복 작업을 하였다. 보통 1회 CNTs 사용량은 600~700 mg 으로 일주일 사용량은 약 2000 mg이었다. 연구대상 실험실의 실험실 종사자는 총 2명이었으며, 동시에 실험하지는 않았다.

실험은 크게 1) CNTs 무게 칭량(Task W), 2) 초음파에 의한 CNTs와 PVDF, DMF와의 혼합(Task S), 3) CNTs 필름 제조(Task M.F) 등 3단계로 구분된다. 각 실험단계 또는 세부작업(task)은 W, S, M.F로 표시하였고 전체 실험은 2일 동안 이루어졌다. 1단계에서 2단계 까지 소요되는 시간은 약 2시간 30분이며, 3단계는 2단계에서 만들어진 CNTs 혼합액을 오븐에 24시간 보관한 뒤 10~20분 동안 실시된다. 이때 CNTs 무게 칭량 작업(W)과 초음파에 의한 혼합작업(S)은 해당 실험실에 설치되어 있는 4개 흡후드 중 서로 다른 2개 흡후드 내에서 실시되었으나, 실험중 흡후드는 가동되고 있지 않았다. 해당 실험실에 환풍기는 없었다.

공기 중 입자 농도는 직독식 측정기로 3가지 물리량, 즉 입자 표면적(Aerotrak 9000TM, TSI), 입자수(Ultrafine Particle Counter, P-Trak Model 8525, TSI) 및 질량농도(DustMate, DM11431, Turnkey Instruments Ltd)를 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. 본 연구에 사용된 입자 표면적 및 입자수 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. 본 연구에서의 나노입자란 크기가 1000 nm 이하인 입자를 말한다(하주현과 신용철, 2010; 하주현 등, 2010)

공기 중 나노입자 표면적 농도는 전체 실험시간 동안 실험실 종사자의 호흡 위치(personal breathing zone, PBZ)에서 연속 측정하였고, 공기중 나노입자의 입자수와 질량 농도는 세부작업별(task)로 측정하였다. 이때 모든 개인노출농도 측정은 동일한 PBZ 지점에서 동시에 하였다. 공기 중 나노입자 표면적 농도는 실험실 내 실험위치로부터 최장거리(area)에서 지역시료를 동시에 측정하여, 작업대에서 발생한 공기 중 나노입자 농도가 주변 실험실 종사자에게 미치는 영향을 살펴보았다. 또한 실험시작 전 또는 실험종료 후 30분 동안 실험실 내부에서 배경농도(background level)를 측정하여 개인노출농도와 비교하였다. 이때, 배경농도의 측정은 지역시료의 측정

위치와 동일한 곳에서 실시하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 세부작업별 공기중 나노입자 농도

Table 1은 연구대상 실험실의 세부작업별 공기 중 나노입자의 표면적, 입자수 및 질량(PM_i) 노출농도 분포를 나타낸 것이고, Figure 1, Figure 2 및 Figure 3은 각 세부작업별 세 물리량의 평균과 표준편차의 분포를 알기 쉽게 그래프로 나타낸 것이다. 무게 칭량과 초음파에 의한 혼합작업(이하 ‘혼합작업’이라 함)은 3회씩 실시하였고, 필름 제조 작업은 연속 2회 실시하였다. 실험 첫째 날 처음 측정된 무게칭량 작업에서 측정된 공기중 나노입자 표면적 농도가 31.9 μm²/cc로 당일

작업 중 가장 높았고, 혼합작업에서 측정된 공기 중 나노입자 입자수 농도가 18493 pt/cc로 당일 측정된 동일 작업 농도 중 가장 높았다(Table 1). 이때, 시간이 경과함에 따라 입자수와 표면적의 농도가 점점 감소한 것으로 보아(Figure 1 및 Figure 2) 처음 측정된 실험 전 배경농도는 실험 전 다른 실험실 종사자의 CNTs 취급 실험의 영향을 받은 것으로 판단된다. 전체 세부작업중 혼합작업에서 표면적과 입자수 농도의 피크값(43.2 μm²/cc, 30900 pt/cc)이 나타났다.

1) 표면적 농도

Figure 1은 각 세부작업별 공기 중 나노입자의 표면적 농도의 평균을 나타낸 것으로, 둘째 날 실험 중 혼합작업에서 최고값이 나타난 것은 혼합작업중 발생한 미스트에 영향을 받은 것으로 판단된다. 첫째 날 실험 시작 전 측정된 배경농도가 높게 측정된 것은 해당 실험 전 다른 실험실 종사자가 실험을 하고 있었기 때문으로 판단된다. 따라서 첫째 날 배경

Table 1. The surface area concentrations, number concentrations, and mass concentrations of nanoparticles by task in the CNTs processing laboratory

Day	Task	SA conc.(μm ² /cc)		PN conc.(pt/cc)		PM conc.(μg/m ³)					
		N*	Mean ±SD	Range	Mean ±SD	Range	N*	PM ₁	PM _{2.5}	PM ₁₀	TSP
								Mean ±SD	Mean ±SD	Mean ±SD	Mean ±SD
1st	W1	14	31.9±3.6	31.2-42.0	17184±284	16300-18000	1	1.6	7.3	59.1	140.2
	S1	40	30.0±1.4	31.3-32.8	18493±3491	14700-30900	3	1.6±0.2	6.8±0.3	42.1±6.0	87.9±20.1
	W2	10	16.9±0.3	16.5-17.4	16332±437	14700-16900	1	1.6	6.6	36.8	74.1
	S2	90	17.2±0.4	15.9-17.8	15310±660	13000-16600	4	1.8±0.1	7.2±0.4	37.4±1.2	75.8±4.5
	Before	43	37.8±3.6	31.2-42.0	18390±992	14400-20100	1	1.7	7.0	39.9	82.3
	W(1&2)	24	25.7±7.6	16.5-32.8	16893±531	14700-18000	2	1.6±0.0	6.9±0.5	48.0±15.8	107.2±46.7
	S(1&2)	130	21.1±6.0	15.9-32.8	17083±3270	13000-30900	7	1.7±0.2	7.0±0.4	39.4±4.4	81.0±13.7
	After	27	18.2±0.4	17.5-19.1	15163±369	13800-15900	1	2.0	7.5	43.8	104.1
	Total	224	29.3±5.9	15.9-42.0	17390±2509	13000-30900	11	1.7±0.2	7.1±0.4	41.4±7.0	88.0±21.6
	2nd	Before	41	20.2±1.2	18.0-23.4	11505±722	9250-13500	1	4.0	19.1	113.1
W3		10	29.7±0.7	28.4-30.8	12470±463	11200-13400	1	4.0	19.5	122.2	240.0
S3		259	38.1±3.6	29.4-43.2	13882±969	10800-15700	3	3.9±0.4	18.4±2.7	104.5±20.8	188.4±39.9
After		10	25.8±0.6	24.8-26.3	15266±506	13400-16100	1	3.2	13.8	76.4	146.2
Before		16	26.0±0.5	25.1-26.8	17875±1000	13800-19100	1	2.3	10.11	55.9	103.4
M.F.		24	27.0±0.6	25.9-28.1	18785±513	16900-19800	2	2.2±0.0	10.1±0.1	57.6±1.4	101.7±2.4
After		33	27.6±0.4	26.9-28.3	17579±1198	14500-19600	1	2.2	10.0	52.1	101.3
Total		393	33.6±7.1	18.0-43.2	15322±2616	9250-19100	10	2.3±0.9	10.4±5.0	60.7±29.2	117.7±50.8

* Number of samples

SA: Particle surface area, PN: Particle number, PM: Particle mass, SD: Standard deviation, W: Weighing of CNTs, S: Mixing of CNTs with PVDF and DMF by sonication, M.F.: Making CNTs films

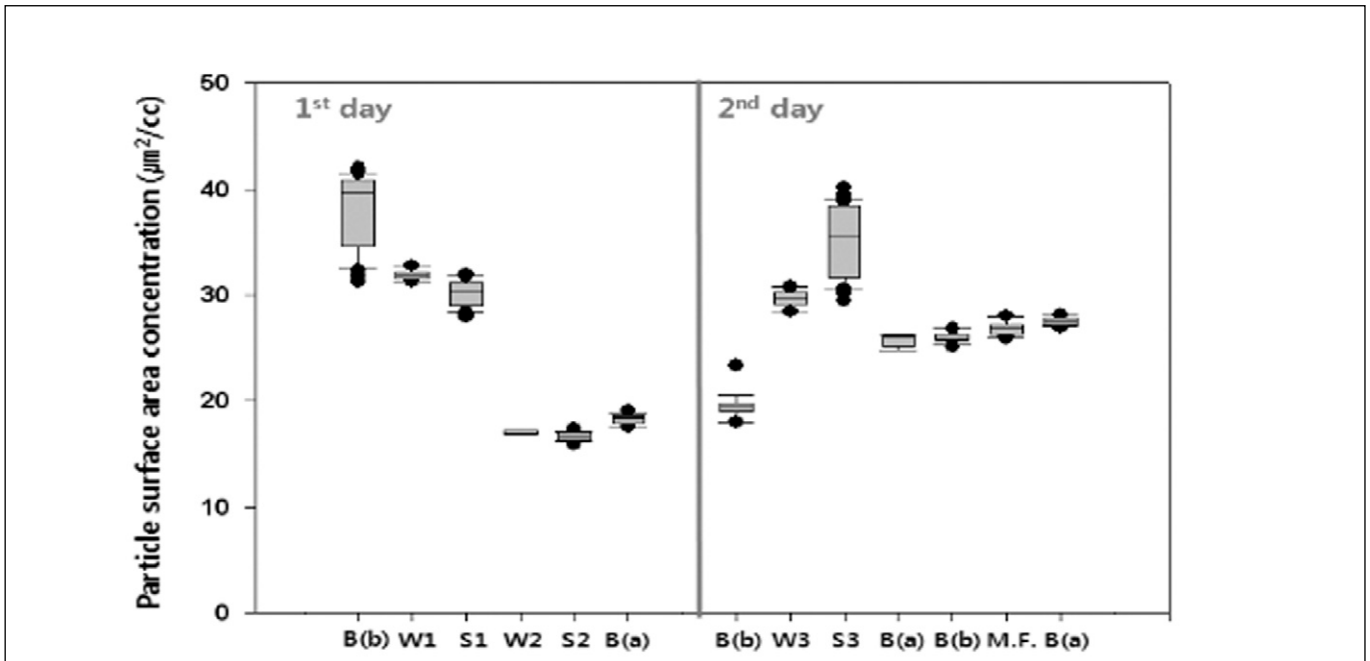


Figure 1. Airborne nanoparticle surface area concentrations by task in a CNTs processing laboratory. B(b): Background level before the experiment, B(a): Background level after the experiment, W: Weighing of CNTs, S: Mixing of CNTs with PVDF and DMF by sonication, M.F.: Making CNTs films

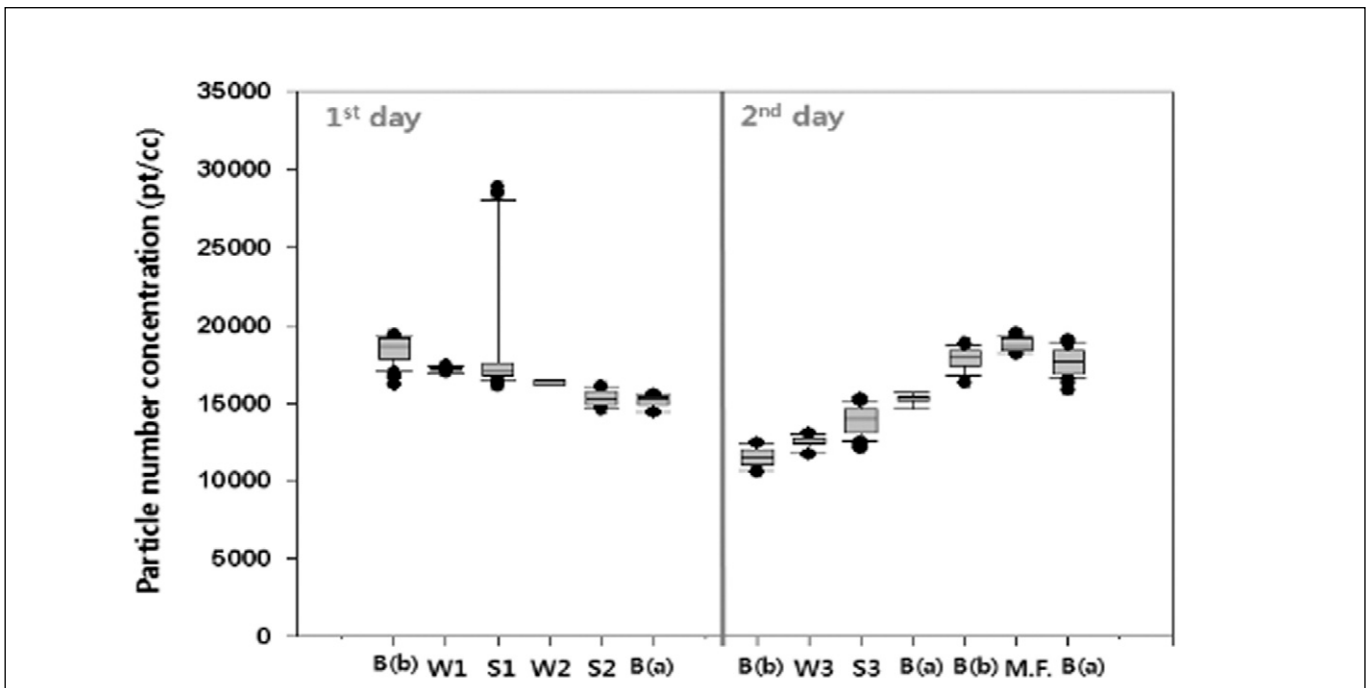


Figure 2. Airborne nanoparticle number concentrations by task in a CNTs processing laboratory. B(b): Background level before the experiment, B(a): Background level after the experiment, W: Weighing of CNTs, S: Mixing of CNTs with PVDF and DMF by sonication, M.F.: Making CNTs films

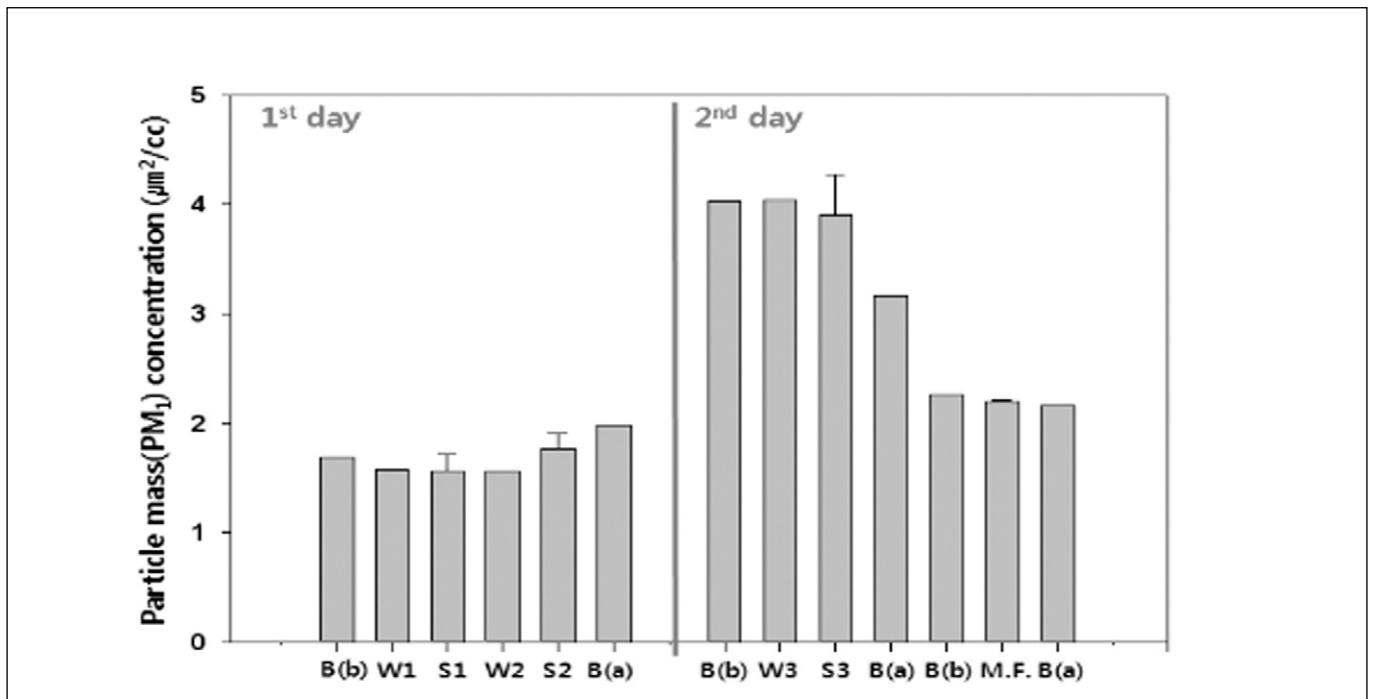


Figure 3. Airborne nanoparticle mass(PM₁) concentrations by task in a CNTs processing laboratory. B(b): Background level before the experiment, B(a): Background level after the experiment, W: Weighing of CNTs, S: Mixing of CNTs with PVDF and DMF by sonication, M.F.: Making CNTs films

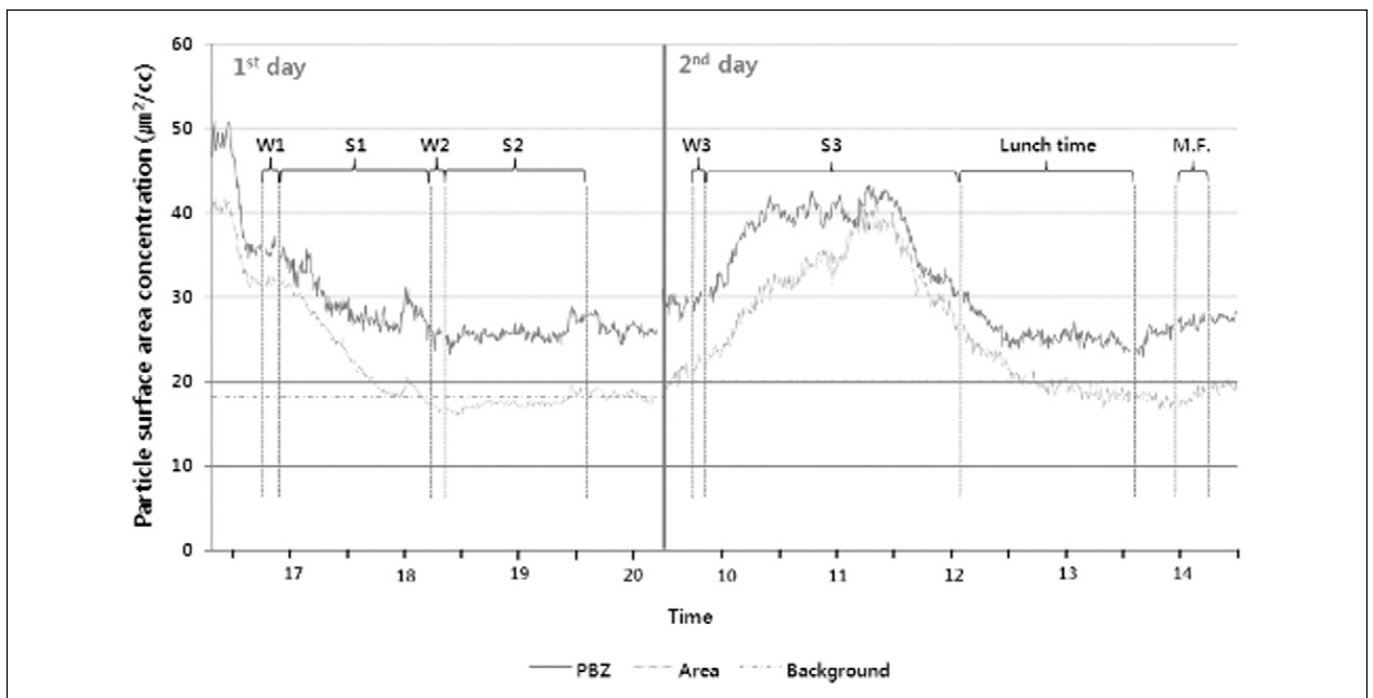


Figure 4. Airborne nanoparticle surface area concentrations during the CNT processing experiments. PBZ: Concentrations measured in personal breathing zones, Area: Concentrations measured in area, B: Background level, W: Weighing of CNTs, S: Mixing of CNTs with PVDF and DMF by sonication, M.F.: Making CNTs films

Table 2. The estimated 8-hour TWA for surface area concentrations, number concentrations and mass(PM₁) concentrations of airborne nanoparticles in the CNTs processing laboratory

Day	Sampling time (min)	SA conc. ($\mu\text{m}^2/\text{cc}$)			PN conc. (pt/cc)			PM(PM ₁) conc. ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		
		PBZ	B	8-hr TWA	PBZ	B	8-hr TWA	PBZ	B	8-hr TWA
1st	210	29.3	18.2	23.1	17390	15163	16137	1.7	1.7	1.7
2nd	300	33.6	20.2	28.6	15322	11505	13891	2.3	2.2	2.3
Total	-	-	-	25.8±3.9	-	-	15014±1589	-	-	2.0±0.4

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

농도는 실험전이 아닌 실험이 끝난 후의 농도를 배경농도로 적용하였다.

2) 입자수 농도

Figure 2는 각 세부작업별 공기 중 나노입자의 입자수 농도의 평균을 나타낸 것으로, 첫째 날 실험 중 혼합작업에서 최고값이 나타났다. 또한 첫째 날 실험 전 배경 농도가 실험 중 농도보다 높게 측정된 것은 해당 실험시작 전 다른 실험실 종사자가 실험을 하고 있었기 때문으로 판단된다. 실험 전 다른 실험이 없었던 둘째 날은 실험 전 배경농도 평균값이 가장 낮게 나타났다.

3) 질량 농도

Figure 3은 각 세부작업별 공기 중 나노입자의 질량 농도의 평균을 나타낸 것이다. 둘째 날 실험전 측정된 배경농도에서 PM₁ 농도가 첫째 날 실험 전 측정된 배경농도보다 약 2.4배 높았으나, 동시에 측정된 TSP 농도에 대한 PM₁ 농도 수준(1/48)은 동일하였다. 이는 TSP 농도의 증가로 인해 PM₁의 농도 또한 증가한 것으로 판단된다.

Figure 4는 실험중 시간대별로 측정된 공기 중 나노입자 표면적 농도를 나타낸 것이다. 둘째 날 실험은 첫째 날 실험 종료 13시간 뒤에 시작하였다. 첫째 날 실험에서 무게 칭량 및 혼합작업에서 두드러지게 증가한 값은 없었다. 둘째 날 혼합작업에서 공기 중 나노입자 표면적 농도가 다른 작업시 노출된 나노입자의 농도보다 상대적으로 높은 것은 혼합작업중 발생한 미스트로 인한 것으로 판단된다. 실험위치에서 가장 멀리 떨어진 장소에서 측정된 공기중 입자 표면적 농도의 시간별 변화는 실험자의 호흡위치에서 측정된 농도 변화와 밀접한 상관성을 보였다($r=0.93$, $p<0.01$). 따라서 실험중 발생한 나노입자는 전체 실험실 공간뿐만 아니라 실험이 끝난 후에도 영향을 주는 것으로 판단된다. 연구대상 실험실의 공기중 나노입자 표면적 농도와 입자수 농도의 상관계수는 $r=0.46$ ($p<0.01$)으로 상관성을 보였다. 또한 세부작업별 상관분석 중 CNTs 필름 제조 공정을 제외한 CNTs 칭량 작업

(W)($r=0.92$, $p<0.01$)과 초음파에 의한 CNTs 혼합 작업(S)($r=0.42$, $p<0.01$)에서 밀접한 상관성을 보였다. 입자수 농도는 공정 간에 유의한 차이가 있었다($p<0.01$)

2. 8시간 시간가중평균 나노입자 노출농도

Table 2는 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 주변에서 측정된 공기 중 나노입자의 평균농도(C_1)를 적용하였고, 실험이 없는 나머지 시간($T_2=8-T_1$)은 실험시작 전 또는 실험종료 후 측정된 배경농도(C_2)를 적용하였다.

전체 실험중 첫째 날 실험실 종사자가 노출된 공기 중 나노입자 표면적, 입자수 및 질량(PM₁)의 8-hour TWA는 각각 23.1 $\mu\text{m}^2/\text{cc}$, 16137 pt/cc, 1.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 둘째 날 측정된 농도의 1/1.2, 1/0.9, 1/1.4 수준으로 입자수 농도를 제외한 두 물리량이 높았다.

3. 연구대상 실험실의 일반관리

연구대상 실험실 내부에 음식보관용 냉장고가 있었고, 실험실 종사자는 실험 공간 내에서 음식을 섭취하였다. 또한 실험실 종사자가 분진용마스크(80% 효율)를 CNTs 필름 제조작업 10분 동안만 착용한 것으로 보아, 섭취 및 흡입을 통한 인체 노출위험이 의심되었다. 실험실 내부에 후드가 있었으나 설치된 4개 흡후드의 전원이 하나로 연결되어 있어서 실험중 흡후드를 가동하지 않았고, CNTs 필름 제조작업은 후드 밖에서 실시하였다.

특히, CNTs 혼합과정에서 사용되는 DMF는 장기간 노출시 간기능 및 심장에 손상을 주며, 국내에서는 1993년부터 독성간염으로 5명중 1~2명이 직업병으로 사망하였고, 프랑스에서는 DMF에 노출된 근로자가 독성위염이 발생한 사례가 있다(한국산업안전보건공단, 2010). 이와 같은 건강영향을 발생

시키는 DMF를 해당실험실에서는 흡후드를 켜지 않은 상태에서와 흡후드 외부에서 실험을 하고 있었으며, 2일 간의 측정 동안 실험실 내에서는 DMF 특유의 비린 냄새를 맡을 수 있었다. 따라서 본 연구대상 실험실의 실험실 종사자는 실험 중 발생하는 공기 중 나노입자의 노출뿐만 아니라 공기 중에 부유하고 있는 DMF의 노출위험이 있는 것으로 판단된다.

IV. 결론

CNTs 필름 제조실험을 하는 실험실 종사자의 세부작업별 공기중 나노입자의 노출농도를 측정한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

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

2. 실험 첫째 날 처음 측정된 무게칭량 작업과 혼합작업에서 공기 중 나노입자 표면적 농도와 입자수 농도가 당일 작업중 가장 높았고, 시간이 경과함에 따라 두 물리량의 농도가 점점 감소한 것으로 보아 실험 전 다른 실험실 종사자의 CNTs 취급 실험의 영향을 받은 것으로 판단된다.

3. 실험 위치에서 가장 멀리 떨어진 장소에서의 입자표면적 농도의 시간별 변화는 실험자의 호흡위치에서 측정된 농도 변화와 밀접한 상관관계를 보였다. 따라서 실험중 발생한 나노입자는 전체 실험실 공간을 오염시키고 있는 것으로 판단된다.

4. 실험실 종사자가 분진용마스크(80% 효율)를 CNTs 필름 제조작업 10분 동안만 착용하였고, 실험실 내부에 후드가 있었으나 실험중 후드를 가동하지 않았으며, CNTs 필름 제조 작업은 후드 밖에서 실시하였다. 이러한 결과는 실험실 종사자의 위험성 인식 부족이 CNTs 취급 실험 중 나노입자의 노출을 증가시키는 이유로 판단된다.

결론적으로, 실험실 종사자의 나노입자 노출에 대한 위험성인식 부족으로, CNTs 필름을 제조하는 실험실에서 실험실 종사자가 실험중 발생하는 나노입자에 노출되고 있었다. 따라서 이들 실험실에 대한 공기 중 나노입자의 노출을 최소화하기 위한 관리대책이 필요함을 알 수 있었다.

V. 감사의 글

본 논문의 시료채취를 위해 도움을 준 인제대학교 보건안전공학과와 이승철님께 감사드립니다.

REFERENCES

과학기술부. 나노기술영향평가 보고서, 2005.
 과학기술부, 정보통신부, 산업자원부, 교육부, 환경부 등. 나노기술종합발전계획, 2001.
 이종일, 정희태. 탄소나노튜브 복합체의 기술동향. *Korean Chemical Engineering Research*, 2008;46(1):7-14
 최봉기, 김경호, 소대섭, 유일재. 나노기술의 환경·보건·안전성 영향에 관한 연구동향. *KIC News*, 2007;10(1):48-71
 한국산업안전보건공단. 화학물질유해위험성정보, 디메틸포름아미드(Dimethylformamide), 2010.
 하주현, 신용철. 탄소나노튜브 성장 실험실에서 CVD 밀폐 여부에 따른 공기 중 나노입자 농도 비교. *한국산업위생학회지*, 2010;20(3):184-191
 하주현, 신용철, 이승철, Samuel Y. Paik, 김부욱, 최병순, 강동목, 백남원. 탄소나노튜브 표면 처리 종사자의 공기중 나노입자 노출에 관한 연구. *한국환경보건학회지*, 2010;36(5):343-350
 Eklund P, Ajayan P, Blackmon R, Hart AJ, Kong J et al. International assessment of research and development of carbon nanotube manufacturing and applications, WTEC Panel Report, 2007.
 Iijima S. "Helical Microtubules of Graphitic Carbon". *Nature*, 1991;354:56-58
 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
 Paik SY, Zalk DM, Swuste P. Application of pilot control banding tool for risk level assessment and control of nanoparticle exposures. *Ann Occup Hyg*, 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
 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. *Toxicological Sciences*, 2003;77:117-125