

나노물질의 환경 매질별 노출 사례 조사

엄하늬 · 노진규 · 이병천* · 박수민** · 이종협** · 김영훈†

광운대학교 화학공학과
139-701 서울시 노원구 월계동 447-1
*국립환경과학원 환경건강연구부
404-708 인천시 서구 경서동 환경복합연구단지
**서울대학교 화학생물공학부
151-742 서울시 관악구 신림동 산 56-1
(2012년 6월 20일 접수, 2012년 8월 29일 채택)

Case Studies for Nanomaterials' Exposure to Environmental Media

Ha Nee Umh, Jinkyu Roh, Byoung-Cheun Lee*, Sumin Park**, Jongheop Yi** and Younghun Kim†

Department of Chemical Engineering, Kwangwoon University, 447-1 Wolgye-dong, Nowon-gu, Seoul 139-701, Korea
*Environmental Health Research Department, National Institute of Environmental Research, Environmental Research Complex, Kyungseo-dong, Seo-gu, Incheon 404-708, Korea
**School of Chemical and Biological Engineering, Seoul National University, San 56-1, Shillm-dong, Kwanak-gu, Seoul 151-742, Korea
(Received 20 June 2012; accepted 29 August 2012)

요 약

최근 나노기술의 급격한 발전은 산업 및 바이오의약 등 다양한 분야에 새로운 활용 가능성을 제시하고 있다. 나노 물질을 이용한 나노소비재의 증가와 함께 환경으로의 나노물질 노출 가능성이 제기되고 있으며, 최근 나노물질의 인 체 및 환경 영향이 주요 현안으로 떠오르고 있다. 환경 중에 비의도적으로 노출된 나노물질은 다양한 환경 매질에 축 적되고 언젠가는 우리들에게 재영향을 미치게 된다. 따라서, 환경 매질(대기, 수계, 토양)에 노출된 나노물질의 영향을 이해하기 위해서는 나노물질의 환경 내 거동을 이해하는 것이 중요하다. 이에 본 연구에서는 나노물질의 환경 매질별 노출 사례를 조사하고, 향후 연구 방향을 제시하고자 하였다. 작업장(실험실)에서는 주로 대기 노출이 지배적이지만, 환경중으로 노출될 경우 최종적으로 수계 및 토양으로 노출되는 것으로 파악되었다. 또한 기존의 하수처리장 설비로 는 완벽하게 나노물질을 제거하기가 어렵다는 것을 확인하여, 나노폐기물 처리에 관한 새로운 방법론 개발이 절실함 을 확인하였다. 보다 다양하고 깊이있는 환경 노출 연구를 위해서는 현장 모니터링 장비의 개발이 필요함을 확인할 수 있었으며, 이에 추가적으로 다양한 분석법을 제안하였다. 본 총설에서 정리한 나노물질의 환경 매질별 노출 사례 연구 들은 향후 나노물질의 환경 거동 평가 및 나노폐기물의 적절한 처리방법 모색에 기본 자료로 활용될 것이다.

Abstract – Recent rapidly growth in nanotechnologies is promised novel benefits through the exploitation of their unique industrial and biomedical applications. With increasing utilization of nanomaterials in consumer products, the potential release of nanomaterials into the environment and their impacts on the ecosystem and human health have been the issues of concern. Nanomaterials that was exposed unintentionally in environment might be accumulated in various environmental media, and finally it will be influenced to human and ecosystems. Therefore, it is important to understand the fate and behavior of nanoparticles for understanding effects on environmental media (air, water, and soil phase). Therefore, in this work, we investigated the several cases for environmental exposure of nanomaterials and suggested the direction of further research. In workplace, exposure to air media is dominant, but finally waste and wastewater was moved to the water and soil phase. In addition, we found the existing sewage treatment plant was not suitable to remove completely nanomaterials in wastewater flow. To deeper study, environmental monitoring tool must be developed additionally and we suggested the several analyzing method for aged and pristine physicochemical properties of nanomaterials exposed into environmental media. This review for nanomaterials' exposure to environmental media will be helpful to investigate the environmental fate of nanomaterials and define the suitable treatment method for nano-waste.

Key words: Nanomaterials, Environmental Exposure, Nano-safety, Monitoring

† To whom correspondence should be addressed.
E-mail: koreal@kw.ac.kr

1. 서론

나노소비재의 생산증가와 함께 원료물질로서의 나노물질의 생산량은 매년 급격히 증가하고 있으며, 세계시장도 향후 5년 내 250억 불까지 팽창할 것으로 기대되고 있다. 반면 미국의 Woodrow Wilson, 캐나다의 ETC 그룹과 같은 민간단체를 중심으로 본격적인 나노위해성에 관한 문제제기가 있었으며[1], 현재는 OECD를 중심으로 한 나노물질의 위해성 평가에 관한 국제적인 틀이 구성된 상태이다. 이와 같이 나노물질은 양적 팽창과 함께 전산업분야에 널리 활용되고 있지만, 잠재적 위해성 문제로 인해 나노기술과 같이 첨단(尖端) 기술은 양날의 칼로 비유되고 있다.

몇 가지 사례를 들면 다음과 같다. 여성들이 주로 사용하는 썬크림(sun block)에는 UV를 산란시키는 산화물(TiO₂, ZnO)이 20% 정도 포함되어 있다. 썬크림의 백탁(whitening)현상을 막기 위해 산화물의 크기를 줄이다 보면 해당 나노입자가 모공으로 쉽게 침투하고 피부 내에 축적되어 혈류를 타고 온몸으로 전이될 수 있다[2]. 또한 금속성 나노물질 중에 대표적인 은나노입자(AgNPs)는 살균, 멸균 효과가 즉각적이며 나노소비재로 응용하기가 수월하여 다양한 제품(칫솔, 치약, 화장지, 세탁기, 젓병 등)에 널리 사용되고 있다. 그러나 은나노입자의 경우는 은이온(Ag⁺)이 용출되면서 이온 독성효과 또한 치명적일 수 있다는 보고도 있다[3]. 탄소나노튜브(CNT)는 전기전도성과 기계적 강도가 우수하여 테니스라켓, 전자제품 등에 널리 사용되고 있으나, 모양이 석면처럼 생긴데다 길이가 길어서 일단 폐에 들어가면 잘 나오지 않게 되어 체내 축적이 우려된다[4].

이와 같이 나노물질을 생산하고 사용함에 있어서 위해성 여부를 제대로 파악하지 못한다면 2007년에 있었던 삼성 은나노세탁기와 같이 미국 내 수출금지 제재(embargo)를 받을 수 있다[5,6]. 나노물질이 포함된 모든 제품의 인체 및 생체 위해성 여부(무해함)를 증명하지 않는다면 제품의 수출에 문제가 생길 수 있는 환경무역규제로 작용할 수 있음을 시사한 사례라고 할 수 있다. 실제로 미국은 OECD의 나노물질 안전관리 및 평가 가이드 라인 작성 활동에서도 주축으로 활동하면서 자국 내 수입되는 나노제품에 관한 엄격한 관리를 하고 있다.

따라서 나노물질은 특성에 따라 보다 다양한 노출 경로를 가지며, 인체 및 환경에서의 거동 또한 기존의 화학물질과 다른 특성을 보인다. 2009년 영국 Lancaster Environment Centre에서 보고한 바에 의하면[7], AgNP는 의료, 건강 보건, 가정용품 등 다양한 산업분야에 사용되고 있으나 대부분이 폐수처리장이나 매립으로 폐기물이 처리되고 있었다(Table 1). 이들은 화학물질과는 다르게 제조과정이나 사용 후 폐기시에 관한 적절한 규제 정책이 갖춰져 있지 않아 다양한 경로로 환경에 노출될 가능성이 높게 된다. 즉 우선적으로 나노물질에 대한 여러 경로 중 의도적/비의도적으로 인체 및 환경에 가장 큰 위험을 미치는 노출 경로에 대한 정보를 파악해야 한다. 나

노물질의 환경노출에 앞서 직접적인 나노물질의 노출이 일어나고 있는 작업장(연구실 포함)에서는 나노물질의 위해성에 대한 정보가 부족하여 나노물질의 취급상 안전관리가 필요한 실정이다[8]. 작업장에 존재하는 나노물질이 피부나 호흡기를 통해 인체로 유입될 경우, 다양한 독성을 발현시킬 가능성을 가지고 있다.

환경에 노출된 나노입자의 물리화학적 특성 변화와 그 거동 예측이 쉽지 않은 것이 사실이다[9]. 나노물질의 위해성은 그 독특한 물리화학적 성질에 의해 결정되지만, 환경에 노출되었을 때는 여러 가지 환경 변수에 의해 물리화학적 특성 또한 변화하게 되고 궁극적으로 환경 독성도 변화할 가능성이 존재하게 된다. 나노물질의 물리화학적 특성이 변화하면서 환경 거동 또한 바뀌며 이에 대한 새로운 해석이 필요하다. 대기 노출은 인체의 호흡과 직접 관련되며 수계 노출은 음용수의 잠재 오염을 야기할 수 있게 된다. 토양 환경은 나노 입자의 축적가능성이 높고, 육상생태계와 직접적으로 관련되어 인류의 건강 문제와 직결된다.

이에, 본 사례 조사 연구에서는 나노물질의 환경 매체별 노출에 관한 보고 내용을 검토하고, 나노물질이 환경 매체 내 노출 되었을 때 어떠한 방법으로 조사 연구가 되어야 하는지를 제안하고자 한다.

2. 환경 매체별 노출 사례

2-1. 국제적 활동 사례: OECD, EU 등

나노물질이 환경에 노출되는 경로는 주로 하수처리, 소각, 매립, 재생 등의 과정을 거치고 발생하는 비의도적 노출이나 미처리된 상태의 노출이 있을 수 있으며, 나노위해성 정보의 부재로 인한 의도적 환경노출이 있을 수 있다. 의도적이건 비의도적이건 나노물질은 생산, 소비, 폐기 등의 전과정을 통해 대기, 수계, 토양의 환경 매체별로 지속적으로 노출되고 있다. 이에 OECD를 중심으로 한 범정부차원의 관리와 몇 개 연구그룹을 중심으로 한 나노물질의 환경거동 연구가 현재까지의 진행 사항이라 할 수 있다.

현재 OECD WPMN SG8 활동으로 “Exposure measurement and exposure mitigation”이라는 프로젝트를 수행하고 있다[10]. 그러나 주로 작업장 노출 및 환경 모니터링에 집중하고 있어서 환경 매체(대기, 수계, 토양)별 노출에 관한 프로젝트는 활성화 되어 있지 않다. 2010년 말에는 “Compilation and comparison of guidelines related to exposure to nanomaterials in laboratories”라는 보고서를 발간하여 실험실수준에서의 노출평가와 안전관리에 관한 내용을 정리한 바 있다[11].

EU의 경우, 7차 Framework Programme의 일환으로 나노물질 환경노출에 관한 NANEX 프로젝트를 수행하여 2010년 말에 보고서 “Report on exposure scenarios and release of nanomaterials to the environment”를 발간하였다[12]. 환경노출 시나리오, 실험 방법론, 분석법 등이 소개되고 있으며 작업장 및 소비자 노출에 관한 조사

Table 1. The potential exposure pathways of nanosilver from nanoproducts into the environment [7]

Category	Release pathway	Products #
Medical application	Medical Incineration, landfill	1
Health and fitness	Wastewater, landfill	11
Home and garden	Wastewater, landfill, runoff, direct & diffuse pathway to aquatic environment	3
Food and beverage	Landfill, recycled, lost, ions to water	2
Appliances	Wastewater	1

Table 2. Key compartments of nanoparticles' exposure [12]

Source	Example	Compartment
Point sources (direct release or release from technical compartments)	Groundwater remediation	Groundwater
	Application of agrochemicals	Soil, air
	Use for water treatment	Water
	Release from waste incineration plants	Air, soil
	Release from wastewater treatment plants	Water, soil
Diffuse sources (release from products)	Leaching/draining from landfills	Groundwater, soil
	Wear during use, e.g. nano-Ag in textiles, nano-Si in tyres etc.	Air, soil, water
	Nano-TiO ₂ wash-off from sunscreen (in lakes etc.)	Water
	Weathering of nano-TiO ₂ from paints	Soil, water
	Use of CeO ₂ in fuels	Air, soil, water
	Spreading of biosoils onto land	Soil

내용이 수록되었다. 환경노출에 관한 시나리오 작성시 섬유제품에 사용된 은나노(AgNP)와 썬크림에 사용된 TiO₂, 복합소재로 사용된 CNT를 대상물질로 선정하여 작업장 및 소비자 노출 시나리오를 작성하였다. 해당 보고서에 따르면, 환경 노출은 직접노출에 의한 점오염원이나 제품 사용에 의한 확산노출로 구분되며, 대부분 토양과 수계 노출이 지배적임을 알 수 있다(Table 2).

호주에서는 National Research FLAGSHIPS 프로그램을 가동시켜 2010년 4월에 “Fate of manufactured nanomaterials in the Australian environment” 라는 보고서를 발간하였다[13]. 주로 수계 노출에 대한 영향을 파악하였으며, 수계 노출에 따른 토양 노출도 일부 다루고 있다. 수계 노출에 집중하는 이유는 대기 노출의 경우 대부분 토양이나 수계로 이동하게 되고, 수계 내에 존재하는 다양한 유기물(NOM, natural organic matter)과 염들에 의해 나노물질의 응집, 유기물과 결합, 이온노출 등의 과정을 거치기 때문에 해당 매체 노출에 주안을 두었다[13]. 수계 노출은 하수처리장을 거쳐 상당부분 제거가 되지만, 발생하는 슬러지는 매립이나 소각을 거치게 되고 최종적으로는 토양으로 이동하게 된다. 토양 내 투과 특성이 좋으면 장기간 잔류하게 되고 토양 내 미생물이나 식물성장에 영향을 주게 된다. 전반적인 환경 매체 노출을 시나리오 분석을 통해 환경 노출에 가장 주요한 매체를 선정하는 방법을 제시하고 있다.

환경 매체별 나노물질 노출의 초기연구는 Boxall 그룹에 의해 다양한 연구가 시도되었고[14], 현재는 많은 그룹에서 환경 매체별 노출 연구가 진행되고 있다. 그러나 여전히 대기 노출의 경우 상당부분이 작업장 노출에 제한되고 있고, 수계 노출은 시나리오 설정에 의한 하수처리장 물질수지 분석에 집중하고 있다. 또한 토양 노출의 경우는 나노물질에 따라서 분석이 불가능한 것들이 있기에, 컬럼 실험과 같은 실험실 내 모사 연구가 주를 이루고 있다. 그 외 다양한 연구그룹에서 연구를 진행하였고, 노출 모델을 설정하여 환경 거동 시나리오 분석 및 물질수지 해석을 통해 환경예측농도(predicted environmental concentration, PEC)를 제시하였다.

초기연구를 바탕으로 한 환경 노출 사례 조사의 경우, Fig. 1과 같이 대부분 매체별 주요한 분석 특성(end-point)이 공통적으로 지적되고 있다. 수계 노출 시에는 분산된 입자의 크기와 시간에 따른 입도 변화, 용해도가 주요한 end-point로 지적되고 있다. 침전물의 경우, 시간에 따른 용해도와 대상 매질 내 입자의 입도 분포가 측정 수단으로 파악되고 있다. 토양도 침전물과 유사하게 다루지고 있으며, 토양 내 유기물과의 반응과 토양층 내 흡수/흡착이 고려되고 있다. 대기에 관해서는 궁극적으로 수계 및 토양으로 이동한다고 가

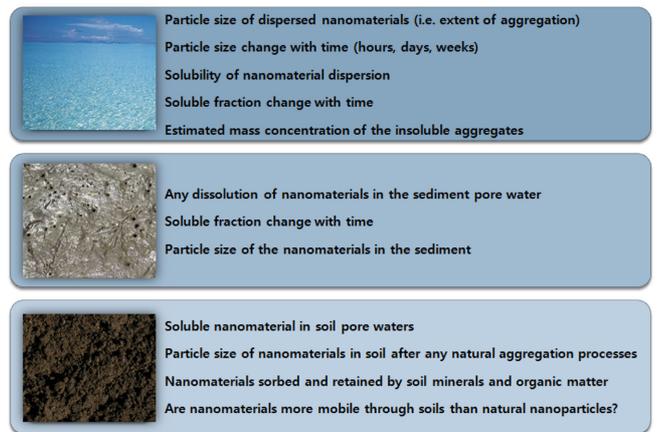


Fig. 1. Key end-points of released nanoparticles into environmental media (air/water, sediment, and soil).

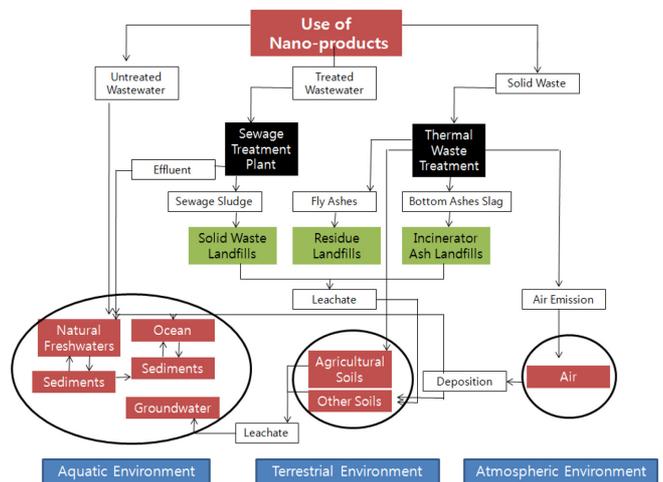


Fig. 2. Mass flow for nanoparticles from nano-products.

정하고 있기 때문에 수계, 토양 노출에 집중하고 있다.

즉, 나노물질을 포함한 나노소비재나 원료로서의 나노입자는 폐수처리시설이나 소각시설 등을 거쳐서 가능한 환경 노출 전에 무해한 수준까지 처리를 시도하게 된다(Fig. 2). 그러나 해당 시설에서 소화하지 못한 나노물질은 폐수처리시설의 침출수에 포함되어 수계에 노출되고, 슬러지는 토양에 노출된다. 소각시설에서는 매립을 통

해 토양 노출이 발생되며, 소각 시 배출되는 연소가스 내 나노물질로 인해 대기노출이 발생된다.

2-2. 대기 노출 사례

나노입자가 대기로 노출되는 사례는 주로 작업장에서의 노출과 환경 중으로의 노출로 구분되며, 특히 후자는 광화학 반응을 유발할 수 있기 때문에 추가적인 물성 변화를 야기하기도 한다. 나노입자는 정전기적 특성을 지니고 있기 때문에 대기 노출 시에 바다이나 장비에 쉽게 부착되는 경향을 보인다. 또한 주변의 배경 입자와 결합하여 응집된 형태나 크기가 증가된 형태를 보이게 된다[15]. SMPS(scanning mobility particle sizer)로 분석한 작업장 내 에어로졸의 대기 노출 결과를 살펴보면, 배경 입자는 시간에 따라 감소하지만 나노입자의 크기와 수는 점점 증가하는 경향을 보인다. 이를 통해 대기 중으로 노출되는 나노입자는 배경 입자와 상호작용을 통해 그 크기와 형상 변화를 야기하는 것으로 나타난다. 따라서 배경 입자의 존재 유무가 대기 중 나노물질의 크기 변화에 영향을 주는 것으로 판단된다. 본 연구진에 의해서 실시한 은나노 입자를 생산하는 국내 나노시설에 대한 직접적인 대기 노출평가를 수행한 결과를 살펴보면, 액상 설비를 이용하여 나노물질을 제조하더라도 대기 중으로 에어로졸 형태로 나노입자가 노출되는 것으로 밝혀졌다[16]. 노출된 나노입자는 수분과 함께 액적형태로 증발하게 되며, 이는 에어로졸 입자의 인체 흡입 노출을 야기할 수 있다.

기상공정에 의해 나노입자가 제조되는 경우는 벤트시설이 없을 경우, 인체 및 환경 노출이 직접적으로 발생된다. 몇 가지 사례를 보면 다음과 같다. 휴대용 에어로졸 샘플링 장비를 이용하여 탄소계 나노물질 제조시설에 대한 실시간 노출 모니터링을 실시한 사례를 보면, 여타 대기 노출평가에서와 동일하게 작업공정 중에 나노물질의 대기 노출이 가장 심각했으며, 해당 공정은 배경나노입자도 발생되는 것으로 평가되었다[8]. 배경입자에 비하여 공정 중에 최대 10⁶배 만큼 많은 나노입자가 발생하는 것으로 측정되었다. CNT를 화학증기증착법으로 제조하는 공정에서도 나노물질이 대기 중으로 쉽게 노출된다[17]. 열반응기에서 펌프로 흡입하는 가스에 대한 시료 채취로 입도분포를 확인하였을 때, 운전온도에 따른 나노입자 노출도 및 크기가 달라진다는 보고가 있었다. 후드 시설이 설치되어 있어서 배출되는 나노물질이 배경 입자로 작용하지는 않는 것으로 파악되었다. 대부분의 기상 공정에서 적절한 환기시설이 없을 경우 대기 노출이 증가하지만, 흐르는 물을 이용한 차단법(wet-cutting)으로 대기 노출을 억제할 수 있음을 보고하고 있다. 따라서 작업장 내 인체 호흡 노출을 억제하기 위한 가장 용이한 방법인 벤트설비의 중요성이 강조된 사례라고 할 수 있다[18].

작업장(실험실 포함)에서 노출된 나노물질이 환경 중으로 노출된 사례도 몇 건 보고되고 있다. 나노물질의 사용처에 따라 환경 매질 내 노출되는 정도가 달라진다. 매질 흐름 분석법(substance flow analysis)을 통해 소각, 매립, 하수처리에 따른 환경 매질(대기, 토양, 수계)로의 노출되는 양을 모델링한 사례가 보고되었다[19]. 해당 기법을 통하여 주로 노출되는 매질을 결정할 수 있게 되며, 환경예측농도(PEC)를 파악할 수 있다. 예로 TiO₂는 제품이나 원료물질로부터 직접적인 환경 노출이 발생할 수 있으며, 하수처리장, 소각장, 매립 과정을 거치게 된다. 씰크립 제품의 사용 및 폐기 과정에서 노출되는 TiO₂가 소각, 매립, 하수처리 시설로 이동할 경우, 70% 정도는 매립되어 토양에 노출되며, 하수처리장의 침출수로는 12% 정도가

노출되는 것으로 파악되었다. 대기로는 1% 미만으로 나노 소비재에 의한 대기 노출은 거의 없으며, 대체로 수계와 토양에 비의도적으로 자연노출되는 것으로 판단된다. 이렇게 노출된 나노입자 중 금속계나 산화물계 나노먼지(nano-dust)는 대기 중에서 광화학 반응을 일으킬 수 있으며, 이는 새로운 환경오염 물질인 광물성 미세입자(mineral dust aerosol)로 간주되고 있다[20]. 이들은 대기 중 다양한 유기화학물질과 반응하여 나노입자의 물성이 변하게 된다. Al₂O₃, TiO₂, FeOOH, Ag 등과 같은 나노먼지는 NO_x, SO_x의 화학적 성질을 변화시킬 수 있다. 대기에 노출된 나노물질은 장기간 체류 후(aged nano-dust), 최종적으로 수계와 토양 생물계로 이동한다. 이상의 여러 대기 노출 사례에서와 같이, 나노입자의 대기 노출은 곧 표면이 변형된 나노물질의 토양 및 수계 노출의 최종적인 공급원이 된다는 것을 알 수 있다.

2-3. 수계 노출 사례

대기 노출의 경우, 배경입자와의 결합 이외에는 노출된 입자의 성상 변화가 적고 시료의 채취가 용이하여 입자 분석이 다른 환경 매질로의 노출에 비하여 용이한 편이다. 그러나 수계로의 노출은 수계 내 존재하는 다양한 유기물과 염 등과 반응하여 성상 및 형상이 변하게 되어 시료 채취 후에도 입자의 물성 분석이 어렵게 된다. 또한 토양 노출의 경우는 수계보다도 분석이 까다로워서 수계 및 토양 노출에 관한 보고가 많지 않은 편이다.

나노물질의 환경노출에 대한 노출량이 명확하지 않고 노출된 나노입자의 농도평가에도 명확한 방법론이 없는 실정이다. 나노물질이 환경에 노출되었을 때, 나노물질 본연의 친수성, 소수성에 특성에 따라서 환경 매질 내 존재영역이 제한된다. 또한 pH, 이온강도에 영향을 받으며, NOM이 나노입자와 결합하여 음전하를 갖게 하고 응집을 억제한다는 결과도 보고하고 있다[21]. 수계에 노출된 나노물질은 공존하는 염에 의해 쉽게 응집되어, 수계 노출 시 가장 중요한 환경 인자가 염의 존재여부가 된다. 대부분 액상 내 나노물질은 DLS(dynamic light scattering)를 이용하여 시료를 분석한다. 또한 응집에 의한 침전이 발생했을 때, 해당 환경매질에 장기간 체류할 수 있게 되어 환경에 더욱 악영향을 미칠 수 있다. 고분자나 계면활성제로 표면처리가 되어 용액 내 분산안정성을 높인 나노입자의 경우, 수계 내 체류시간이 더욱 길어지게 된다[22]. 단, 태양광에 노출 시에는 태양광에 포함되어 있는 UV가 나노입자간의 응집을 유도하여 나노입자의 수계 분산성을 감소시키는 것으로 파악되었다. 수계배배 작물에 대한 뿌리 발아 영향 평가 시, 입자의 응집성이 클수록 발아율에 악영향이 적은 것으로 평가하였다. 이와 같이 계면활성제나 고분자들은 훌륭한 분산안정화제로 사용되지만, 이는 역으로 생각하면 환경 노출 시에 수계 내에서 응집되지 않고 나노특성을 장기간 유지할 수 있다는 것을 말한다. Citrate-TiO₂는 강산에서 응집되고, 중성에서는 안정성을 유지하며, citrate가 없는 TiO₂는 반대 경향을 보인다. 따라서 수계 노출 시 코팅제 유무에 따라서 중성 조건에서 응집성 여부가 고려되어야 한다[23]. 플러렌을 수계에 노출시키면, 액상 내 humic acid와 결합 가능성이 높아진다. 유기물의 흡착은 pH가 낮을수록 플러렌에 잘 고정되어 최종적으로는 플러렌의 응집이 발생된다.

이외에 하수처리장 내 나노입자가 노출된 경우, 잔류 특성을 보고한 사례도 있다. 기존의 하수처리장 설비를 그대로 이용하며, 처리공정별로 노출 농도를 분석하는 방법을 취하였다. TiO₂는 이온화된

형태로 존재하지 않는다는 가정 하에, acid digestion($\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$) 방법으로 이온화하여 ICP(inductive coupled plasma)로 측정하게 된다. 미국 아리조나에 있는 하수처리장을 대상으로 수계 노출평가를 실시하였을 때, 254 ppb의 유입수에 대해 1차, 2차 유출수에는 각각 138, 20 ppb가 존재하는 것으로 평가되었다. 즉, 하수처리장에 일단 나노입자가 유입되면 완벽하게 나노입자가 제거되지는 않는다는 것을 나타낸다[24]. SiO_2 의 폐수처리시 환경 거동을 살핀 결과에서는, 잔류중인 나노입자가 생물학적 처리조에 영향을 줄 수 있음을 지적한 결과도 있다. 수계에 노출된 나노입자가 폐수처리시설로 이동하여, 1차 침전조를 거쳐 모두 제거된다면 환경에 영향이 없겠지만, 잔류중인 나노입자는 2차 생물학적 처리조에 영향을 미치게 된다[25]. 즉 Tween으로 표면처리된 SiO_2 는 폐수 내 빠른 응집이 발생하여 1차 침전조에서 쉽게 제거되지만, 표면처리가 되지 않은 SiO_2 는 일반적인 체류시간 동안에는 침전이 발생하지 않고 2차 반응조까지 이동하는 것으로 나타났다. 따라서 나노입자의 표면처리 여부가 하수처리조 내 잔류 여부를 결정하게 된다.

2-4. 토양 노출 사례

유럽, 미국, 스위스에서 공동으로 연구한 사례에 의하면, 매질 흐름 분석법과 노출 농도 예측법을 사용하여 토양 내 잔류할 수 있는 나노입자의 질량과 농도를 분석할 수 있음을 보였다[26]. TiO_2 , Ag, ZnO, CNT를 대상으로 하였으며, 확률밀도함수와 환경독성연구 결과를 활용하여 예측하였다. TiO_2 는 표층수에 21 ng/L, 폐수에 4 $\mu\text{g/L}$, 슬러지 처리된 토양에는 89 $\mu\text{g/kg}$ 이 존재할 것으로 예측되었다. 이를 통해 어떠한 환경 매질에 대한 노출 영향을 우선시해야 하는지를 평가할 수 있으며, 토양 내 침적이 환경 매질 노출의 최종 단계임을 알 수 있다.

노출된 나노입자가 토양에 얼마나 오랜시간 체류할 수 있는지를 평가할 수 있는 방법은 균일 토양 컬럼을 이용한 투과평가법이 있을 수 있다[27]. 다양한 균일상 토양 컬럼을 이용하여 TiO_2 의 응집과 토양 내 투과 여부를 평가하였을 때, 토양 내 유기물이 많을수록 잔류 TiO_2 가 증가하였으며, 이온강도, pH, 제타전위에는 음의 상관성을 보인다. 또한 TiO_2 의 용액 분산성이 우수할수록 토양 내 이동성이 좋았다. 즉 더 깊은 토양층까지 투과되어 장기간 토양에 잔존한다는 것을 말한다. 다공성 사토에 노출된 TiO_2 의 침적 특성을 살펴보면, TiO_2 나노입자는 다공성 매질(sandy porous media)내에서 응집과 침전 특성을 보인다. 보통 나노입자가 토양과 직접적인 결합을 선호 할 것으로 예상하고 있지만, 실험결과는 나노입자-나노입자의 결합력이 나노입자-토양 결합력 보다 강한 것으로 나타났다. 따라서 일차적으로 나노입자간의 응집이 발생하고 이차적으로는 토양 내 침적되는 것으로 나타났다. 또한 토양에 노출된 나노입자는 토양과 접촉하는 과정에서 수 마이크로 크기로 성장하고, pH 조건에 따라서도 체류 정도가 차이가 난다. 낮은 pH에서는 토양 내 체류 가능성이 낮고 중성에 가까울수록 응집특성이 좋아서 체류가 장기화 되는 것으로 나타났다.

이렇게 토양에 노출된 나노입자는 토양과 결합하여 장기간 체류하게 되고, 토양 내 성장하는 식물의 발아 특성에 영향을 주게 된다[29]. 토양 내 노출된 다양한 나노물질은 이온화되거나 응집되어 토양에 무영향을 줄 수도 있지만 특정 식물군에서는 악영향을 줄 수 있다. CuNP, C_{60} , CeO_2 는 뿌리를 통해 침투하는 것으로 파악되었지만, TiO_2 , AgNP, CNT 등은 결론을 명확히 내릴 수 없는 상황이

다. 즉, 어떤 작물에는 순작용을 하여 식물발아의 더 좋은 영향을 미치지만, 어떤 경우는 발아에 명확한 악영향을 주는 것으로 파악되었다. 그 예로 CNT는 토양 내 수분의 통로 역할을 하게 되고, AgNP와 TiO_2 는 살균, 살충 효과와 같은 순작용을 한다고 보고한 사례도 있다.

3. 환경매체별 모니터링 방법론 제안

이와 같이 작업장(실험실)이나 나노제품을 사용하면서 다양한 노출경로를 통해 대기, 수계, 토양으로의 나노입자의 노출이 발생하고 있음을 알 수 있다. 대기 노출의 사례가 가장 많았던 것은 현장 모니터링이 그나마 현재 개발된 장비를 이용하여 용이하게 분석이 가능하기 때문이다. 따라서 수계와 토양에 노출된 나노물질을 분석할 수 있는 환경 모니터링 장비의 개발이 시급한 실정이다. 여기서는 환경매체별로 노출되는 나노입자의 특성을 모니터링 할 수 있는 방법론을 제시하고자 한다.

나노물질이 환경 중에 노출될 때는 다양한 주변환경요인(온도, 습도, 대기순환 등)으로 인해 노출된 순간부터 나노물질의 성상, 응집도, 표면특성 등이 변하게 된다. 따라서 이들의 특성을 정확히 모니터링 할 수 있는 방법론이 필요하며, 간단하면서 신속하게 나노물질 노출을 환경매체별로 가능한 현장 모니터링할 수 있는 측정법 제시 요구된다. 현장에서 직접 시료를 모니터링할 수 있는 방법(on-site analysis)와 시료 채취 후 외부 장비를 이용하여 분석할 수 있는 방법(off-site analysis)로 구분할 수 있다[30].

현장에서 직접 실시간으로 분석 가능한 물질으로는 질량, 입자수, 표면적, 조성 등이 있으며, 대체로 입자의 크기 또는 입자분포는 SMPS, DLS를 이용하여 현장에서 직접 분석하게 된다. 기상으로 노출되는 분말상 입자나 액상 내 나노입자의 에어로졸 형태로의 노출원 SMPS를 이용하는 것이 바람직하며, 액상 내 존재하는 나노입자는 시료를 채취하여 ELS(electrophoretic light scattering), DLS를 이용하여 분석한다. SMPS를 이용한 현장 분석 시에 시료는 포집기에 설치된 TEM(transmission electron microscopy) 그리드를 이용하여 채취하고 이를 추후 TEM을 통하여 입자의 크기 분포 또는 성분분석, 결정성분석을 수행할 수 있다. 휴대성이 떨어지는 SMPS의 문제점으로 인해, 현재는 휴대성을 강조한 나노입자를 모니터링을 하는 기법이 개발 중에 있다. 최근 대표적인 SMPS 제조업체인 GRIMM(www.grimm-aerosol.com)에서는 고정형(stationary version)과 휴대형(mobile version) 장비를 개발하여 판매하고 있다. 가능하면 현장에서 노출되는 나노물질을 실시간으로 직접 검출하는 것이 바람직하나 현 기술의 한계로 인해 SMPS 분석 만이 대기 노출에 관해서는 가장 좋은 노출평가법으로 대두되고 있다. 액상 내 노출된 시료의 경우는 현장에서 ELS를 이용하여 1분 내외로 분석이 가능하며, 이온선택전극(ion selective electrode)을 이용하여 현장에서 이온의 농도를 분석할 수 있다. 액상 노출이 발생할 경우는 현장에서 직접분석도 가능하나 일정량의 시료를 채취하여 분석하며, 액상 내 나노물질은 시간변화, 온도조건, 염, pH 등에 쉽게 응집되는 특성이 있기 때문에 가능한 신속히 분석을 실시하는 것이 바람직하다. 토양으로 노출되는 나노물질의 경우는 토양 내 다양한 유기물질로 인해 노출과 함께 응집 현상이 발생하고 심지어는 더 이상 나노가 아닌 상태로 변하게 되므로, 현장분석이 거의 불가능하며, 외부 기관에 정밀분석을 의뢰해야 한다.

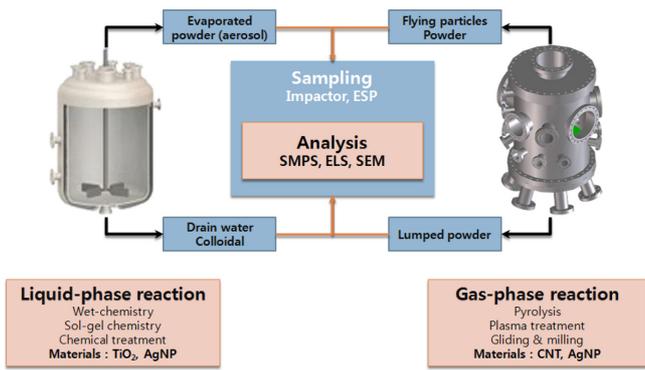


Fig. 3. Flow-chart of analysis and sampling nanoparticles released from liquid- and gas-phase reactor.

나노물질의 환경노출도 평가를 현장에서 직접 수행하기 어려운 경우는 적절한 방법을 이용하여 시료를 채취하는 것이 무엇보다 중요하다. 환경 중에 노출된 나노물질은 그 물리화학적 특성이 시간 또는 주변 환경요인에 따라서 변하기 때문에 가능한 신속하게 분석이 이루어져야 한다. 액상으로 노출되는 경우는 깨끗한 튜브(유리, 플라스틱 재질)에 적당량 채취하여 밀봉한 다음 외부기관에 분석을 의뢰한다. 기상으로 노출되는 나노물질의 채취는 일반적으로 마이크로 수준은 충격기(impactor)를 사용하거나, 정전기적 인력을 이용한 전기적 집진기법을 사용한다. 기상 및 액상 내에 존재하는 나노물질이 환경 중에 노출되었을 때는 그 성상에 따라서 시료채취 방법이나 채취지점이 변경될 수 있다(Fig. 3). 주로 액상반응을 사용하는 TiO₂나 나노 입자 제조는 수증기와 함께 기화된 나노입자를 포집해야 하며, 수계로 나가는 물질의 특성분석이 필요하게 된다. 기상반응을 주로 사용하는 CNT의 경우는 고체상 덩어리와 구분되는 미세입자와 나노튜브의 노출평가가 이루어져야 한다.

나노물질의 물성 분석 시 한 가지 더 고려해야 할 사항은, 환경 매

질인 대기, 수계, 토양에 노출되기 전과 후의 물성변화가 극명하게 달라진다는 점이다. Pristine PChem(physicochemical)과 환경 매질 내 노출 시의 exposure PChem 분석법이 달라진다(Table 3). 현재 pristine PChem에 대해서는 다양한 분석법이 제시되고 있으며, 실시간 분석도 가능하다. 그러나 나노물질의 성상(고상, 액상), 성분(금속, 산화물, 탄소, 유기물)에 따라서 분석이 용이하지 않은 경우도 발생한다. 따라서 exposure PChem에 대해서는 우선분석 가능한 물성부터 분석을 실시한다.

대기 중에 노출된 나노물질의 경우, 대기 중 유기물질이 없으면 pristine PChem에 준하게 되어 물성 분석이 용이하다. 반면 수계에 노출된 나노물질의 경우는 수계 내 존재하는 다양한 염에 의해 표면 성질이 변하게 되어 입자가 응집, 침전하게 된다. 따라서 수계 노출 시에는 염의 농도에 따라서 DLS 분석이 어려운 경우가 존재한다. 하수처리장을 모사하는 경우는 더욱 복잡하여 입도분포를 DLS로 분석하고 TEM으로 검증해야 한다. 토양에 노출된 SiO₂는 토양 성분과 분리가 어려워 분석자체가 불가능하다. TiO₂의 경우는 acid digestion 후에 농도 분석이 가능하다. 입도분포는 DLS를 이용하여 분석할 수는 있지만 토양성분과 혼합되어서 나노물질 본래의 특성이라고 할 수 없게 된다.

4. 결 론

나노물질의 환경 매질로의 노출 가능성을 살펴보고, 대기, 수계, 토양 노출에 관한 다양한 사례를 조사하였다. 이를 통하여 나노물질의 현장 모니터링 분석법의 중요성을 다시 한 번 확인하였다. 질량 흐름 분석법과 예측환경농도 분석법 등을 통하여 환경 매질에 노출되는 나노물질의 정량 및 정성적 해석을 추진하는 연구가 진행되고 있었다. 작업장(연구실)에서는 대기노출이 가장 크게 나타나지만, 전 과정 흐름 분석에 의하면 수계와 토양 노출이 최종적인 종착점을 확인하였다. 수계 노출 시에는 하수처리장 작업을 통한 침출

Table 3. Candidated analysis tools for physicochemical properties of nanomaterials released into environmental media

Media	Key properties	Examples of nanomaterials			
		AgNP	TiO ₂	SiO ₂	CNT
Air	Agglomeration/aggregation	SMPS	SMPS	SMPS	SMPS
	Crystalline phase	XRD	XRD	-	-
	Representative TEM	TEM	TEM	TEM	TEM
	Size/size distribution	SMPS, TEM	SMPS, TEM	SMPS, TEM	SMPS, TEM
	Zeta potential	ELS	ELS	ELS	ELS
	Photocatalytic activity	-	Phenol degradation	-	-
Water	Agglomeration/aggregation	DLS	DLS	DLS	DLS
	Crystalline phase	XRD	XRD	XRD	XRD
	Representative TEM	TEM	TEM	TEM	TEM
	Size/size distribution	DLS, TEM	DLS, TEM	DLS, TEM	DLS, TEM
	Zeta potential	ELS	ELS	ELS	ELS
	Photocatalytic activity	-	Phenol degradation	-	-
Soil	Dispersion stability in water	MLS	MLS	MLS	MLS
	Agglomeration/aggregation	TEM, SEM	TEM, SEM	TEM, SEM	TEM, SEM
	Crystalline phase	XRD	XRD	XRD	XRD
	Representative TEM	TEM	TEM	TEM	TEM
	Size/size distribution	-	-	-	-
	Zeta potential	ELS	ELS	ELS	ELS
Photocatalytic activity	-	Phenol degradation	-	-	

수, 침전물에 의해 비의도적인 노출이 있었으며, 토양 노출 시에는 소각장의 잔류물질의 매립과 하수처리장의 침전물의 매립 등이 원인이 되고 있다. 또한 기존 하수처리장 설비가 나노물질을 완벽하게 제거하지는 못하는 것으로 조사되었으며, 나노폐기물(nano-waste) 처리를 위한 추가적인 연구가 필요함을 확인할 수 있었다. 대기 노출에 비하여 수계 및 토양 노출 사례 연구가 적게 나타났는데, 이는 현재 개발된 환경 모니터링 기술의 한계로 판단되었다. 따라서 실시간 현장 모니터링이 가능한 나노분석 장비의 개발이 지속적으로 이루어져야함을 확인할 수 있었다.

감 사

본 연구는 2011년 국립환경과학원의 연구비 지원으로 이루어졌습니다.

참고문헌

- Woodrow Wilson Center, "An Inventory of Nanotechnology-based Consumer Products Currently on the Market," *The Project on Emerging Nanotechnologies*, 2011.
- Huang, S., Chueh, P. J., Lin, Y.-W., Shih, T.-S. and Chuang, S.-M., "Disturbed Mitotic Progression and Genome Segregation are Involved in Cell Transformation Mediated by Nano-TiO₂ Long-term Exposure," *Toxic. Appl. Pharm.*, **241**, 182-194(2009).
- Bae, E., Park, H.-J., Lee, J., Yoon, J., Kim, Y., Choi, J., Park, K., Choi, K. and Yi, J., "Bacterial Cytotoxicity of the Silver Nanoparticles Correlated with Physicochemical Metrics and Agglomeration Property," *Environ. Toxic. Chem.*, **29**, 2154-2160(2010).
- Lam, C.-W., James, J. T., McCluskey, R. and Hunter, R. L., "Pulmonary Toxicity of Single-wall Carbon Nanotubes in Mice 7 and 90 days After Intratracheal Instillation," *Toxicol. Sci.*, **77**, 126-134(2004).
- Umh, H. N., Roh, J., Park, J., Kwak, B. K., Lee, B. C., Choi, K., Yi, J. and Kim, Y., "Nano-safety Management and Exposure Assessment of Nanomaterials Producing Facilities," *Korean Chem. Eng. Res. (HWAHAK KONGHAK)*, **50**, 112-117(2012).
- Barnaby J. F., "Samsung's Nanotech Washer Must Follow Bug-spray Rules," *New York Times*, 2007.
- Whiteley, C. M., Valle, M. D., Jones, K. C. and Sweetman, A. J., "Challenges in Assessing the Environmental Fate and Exposure of Nano Silver," *J. Phys. Confer. Series*, **304**, 012070(2011).
- Park, J., Kwak, B. K., Bae, E., Lee, J., Choi, K., Yi, J. and Kim, Y., "Exposure Assessment of Engineered Nanomaterials in the Workplace," *Korean J. Chem. Eng.*, **26**, 1630-1636(2009).
- Alvarez, P. J. J., Colvin, V., Lead, J. and Stone, V., "Research Priorities to Advance Eco-responsible Nanotechnology," *ACS Nano*, **3**, 1616-1619(2009).
- OECD WPMN SG8, "Preliminary Analysis of Exposure Measurement and Exposure Mitigation in Occupational Settings: Manufactured Nanomaterials," *ENV/JM/MONO6 2009*, 2009.
- OECD WPMN SG8, "Compilation and Comparison of Guidelines Related to Exposure to Nanomaterials in Laboratories," *ENV/JM/MONO47 2010*, 2010.
- Gottschalk, F., Nowack, B. and Gawlik, B., "Report on Exposure Scenarios and Release of Nanomaterials to the Environment," *NANEX Work Package 5*, 2010.
- Batley, G. E. and McLaughlin, M. J., "Fate of Manufactured Nanomaterials in the Australian Environment," *National Research FLAGSHIPS*, 2010.
- Boxall, A. B., Tiede, K. and Chaudhry, Q., "Engineered Nanomaterials in Soils and Water: How do They Behave and Could They Pose a Risk to Human Health?," *Nanomedicine*, **2**, 919-927(2007).
- Seiphenbusch, M., Binder, A. and Kasper, G., "Temporal Evolution of Nanoparticle Aerosols in Workplace Exposure," *Ann. Occup. Hyg.*, **52**, 707-716(2008).
- Park, J., Kwak, B. K., Bae, E., Lee, J., Kim, Y. and Yi, J., "Characterization of Exposure to Silver Nanoparticles in the Manufacturing Facility," *J. Nanopart. Res.*, **11**, 1705-1712(2009).
- Tsai, S.-J., Hofmann, M., Hallock, M., Ada, E., Kong, J. and Ellenbecker, M., "Characterization and Evaluation of Nanoparticle Release During the Synthesis of Single-walled and Multiwalled Carbon Nanotubes by Chemical Vapor Deposition," *Environ. Sci. Technol.*, **43**, 6017-6023(2009).
- Brouwer, D., "Exposure to Manufactured Nanoparticles in Different Workplaces," *Toxicology*, **269**, 120-127(2010).
- Mueller, N. C. and Nowack, B., "Exposure Modeling of Engineered Nanoparticles in the Environment," *Environ. Sci. Technol.*, **42**, 4447-4453(2008).
- Rubasinghege, G., Elzey, S., Baltrusaitis, J., Jayaweera, P. M. and Grassian, V. H., "Reactions on Atmospheric Dust Particles: Surface Photochemistry and Size-dependent Nanoscale Redox Chemistry," *J. Phys. Chem. Lett.*, **1**, 1729-1737(2010).
- Petosa, A. R., Jaisi, D. P., Quevedo, I. R., Elimelech, M. and Tufenkji, N., "Aggregation and Deposition of Engineered Nanomaterials in Aquatic Environments: Role of Physicochemical Interactions," *Environ. Sci. Technol.*, **44**, 6532-6549(2010).
- Cheng, Y., Yin, L., Lin, S., Wiesner, M., Bernhardt, E. and Liu, J., "Toxicity Reduction of Polymer-stabilized Silver Nanoparticles by Sunlight," *J. Phys. Chem. C*, **115**, 4425-4432(2011).
- Mudunkotuwa, I. A. and Grassian, V. H., "Citric Acid Adsorption on TiO₂ Nanoparticles in Aqueous Suspensions at Acidic and Circumneutral pH: Surface Coverage, Surface Speciation, and Its Impact on Nanoparticle-nanoparticle Interactions," *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 14986-14994(2010).
- Kiser, M. A., Westerhoff, P., Benn, T., Wang, Y., Perez-Rivera, J. and Hristovski, K., "Titanium Nanomaterial Removal and Release from Wastewater Treatment Plants," *Environ. Sci. Technol.*, **43**, 6757-6763(2009).
- Jarvie, H. P., Al-Obaidi, H., King, S. M., Bowes, M. J., Lawrence, M. J., Drake, A. F., Green, M. A. and Dobson, P. J., "Fate of Silica Nanoparticles in Simulated Primary Wastewater Treatment," *Environ. Sci. Technol.*, **43**, 8622-8628(2009).
- Gottschalk, F., Sonderer, T., Scholz, R. W. and Nowack, B., "Modeled Environmental Concentrations of Engineered Nanomaterials (TiO₂, ZnO, Ag, CNT, fullerenes) for Different Regions," *Environ. Sci. Technol.*, **43**, 9216-9222(2009).
- Fang, J., Shan, X., Wen, B., Lin, J. and Owens, G., "Stability of Titania Nanoparticles in Soil Suspensions and Transport in Saturated Homogeneous Soil Columns," *Environ. Poll.*, **157**, 1101-1109(2009).
- Solovitch, N., Labille, J., Rose, J., Chaurand, P., Borschneck, D.,

- Wisner, M. R. and Bottero, J.-Y., "Cocurrent Aggregation and Deposition of TiO₂ Nanoparticles in a Sandy Porous Media;" *Environ. Sci. Technol.*, **44**, 4897-4902(2010).
29. Rico, C. M., Majumdar, S., Buarte-Gardea, M., Peralta-Videa, J. R. and Gardea-Torresdey, J. L., "Interaction of Nanoparticles with Edible Plants and Their Possible Implications in the Food Chain;" *J. Agric. Food Chem.*, **59**, 3485-3498(2011).
30. Bae, E., Lee, J., Kim, Y., Choi, K. and Yi, J., "Sample Preparation and Analysis of Physico-chemical Properties for Safety Assessment of Manufactured Nanomaterials;" *J. Korean Soc. Environ. Anal.*, **12**, 59-73(2009).