

KOSHA GUIDE

W - 25 - 2017

탄소나노튜브 취급 작업환경
노출농도 관리지침

2017. 11.

한국산업안전보건공단

안전보건기술지침의 개요

○ 제정자 : 한국산업안전보건공단 산업안전보건연구원 이나루

○ 제·개정 경과

- 2017년 산업위생분야 제정위원회 심의

○ 관련규격 및 자료

- 김종범, 김경환, 최병길, 송경석, 배귀남 [2016]. 국내 일부 다중벽탄소나노튜브의 직업노출기준 추정. 한국환경과학회지. 25권 4호
- 윤충식 등 [2016]. 카본나노튜브 노출기준 설정에 관한 연구, 산업안전보건연구원
- BSI[2007]. Nanotechnologies—Part 2: Guide to safe handling and disposal of manufactured nanomaterials. London: BSI Group;6699(2)
- Nakanishi J (ed)[2011]. Risk assessment of manufactured nanomaterials: “Approaches” —Overview of approaches and results. Final report issued on August 17, 2011. NEDO project (P06041) “Research and Development of Nanoparticle Characterization Methods.”
- Nakanishi J (ed)[2011]. Risk assessment of manufactured nanomaterials: carbon nanotubes (CNTs). NEDO project (P06041) “Research and development of nanoparticle characterisation methods.”
- Nanocyl. Responsible care and nanomaterials case study Nanocyl. Presentation at European Responsible Care Conference, Prague. Brussels, Belgium: The European Chemical Industry Council (CEFIC) [cited 2016 Oct 11] Available from: URL:http://www.cefic.org/Documents/ResponsibleCare/04_Nanocyl.pdf
- Pauluhn J [2010]. Subchronic 13-week inhalation exposure of rats to multiwalled carbon nanotubes: toxic effects are determined by density of agglomerate structures, not fibrillar structures. Toxicol Sci 113(1):226 - 242

○ 관련법규·규칙·고시 등

- 해당사항 없음

○ 기술지침의 적용 및 문의

- 이 기술지침에 대한 의견 또는 문의는 한국산업안전보건공단 홈페이지 (www.kosha.or.kr)의 안전보건기술지침 소관 분야별 문의처 안내를 참고하시기 바랍니다.
- 동 지침 내에서 인용된 관련규격 및 자료, 법규 등에 관하여 최근 개정본이 있을 경우에는 해당 개정본의 내용을 참고하시기 바랍니다.

공표일자 : 2017년 11월 27일

제 정 자 : 한국산업안전보건공단 이사장

탄소나노튜브 취급 작업환경 노출농도 관리지침

1. 목 적

이 지침은 탄소나노튜브가 공기 중으로 비산되어 노동자가 영향을 받을 잠재적인 위험이 있는 작업장에서 작업환경관리를 할 때 적용할 수 있는 탄소나노튜브 노출 농도를 권고함을 목적으로 한다. 탄소나노튜브는 현재 국내에서 작업환경 측정 대상 물질은 아니지만, 건강 유해성이 우려되는 물질이다. 국제암연구소(International Agency for Research on Cancer, IARC)에서는 다중벽탄소나노튜브-7(Multi-Walled Carbon Nanotubes-7)만을 사람에게 암을 일으킬 가능성이 있는 물질(Group 2B: Possibly carcinogenic to humans)로 지정하였다. 탄소나노튜브의 유해성이 우려되므로, 탄소나노튜브를 취급하는 작업장에서는 탄소나노튜브 노출을 평가하고, 이를 제안된 노출 농도와 비교하여 작업장 환경을 관리할 필요가 있으므로, 이 지침에서 탄소나노튜브 노출 농도 등에 관한 기술적 사항을 권고함을 목적으로 한다.

2. 적용범위

이 지침은 탄소나노튜브를 취급하는 작업장에서 탄소나노튜브를 측정·분석(원소탄소 기준)하여 노출 농도를 적용할 때 관련된 사항에 한한다.

3. 용어의 정의

(1) 이 지침에서 사용되는 용어의 정의는 다음과 같다.

(가) “비산”이라 함은 먼지 등의 물질이 사방으로 날아 흩어짐을 말한다.

(나) “디젤 배출물”이라 함은 디젤 입자상 물질을 포함한 질소산화물, 탄화수소, 일산화탄소, 이산화탄소, 물 등을 말한다.

(다) “무영향관찰용량(No observed adverse effect level)”이라 함은 시험물질을 사용한 용량-반응 시험에서 노출집단과 적절한 비노출 집단 간 유해한 영향의

빈도나 심각성이 통계적으로 또는 생물학적으로 유의한 차이가 없는 노출 수준을 말한다. 영문 약어로는 “NOAEL”을 말한다.

(라) “불확실성 계수(Uncertainty factor)”이라 함은 종내 및 종간의 다양성, 동물 실험의 질 및 기간 등을 고려하여 상이한 인구집단에 있어 실제로 허용 가능한 용량을 결정하기 위해 적용하는 계수를 말한다.

(마) “호흡률(inhalation rate)”이라 함은 단위 시간을 기준으로 분당 호흡 횟수와 매 호흡마다 내뿜는 공기 체적의 곱을 말한다.

(2) 기타 이 지침에서 사용하는 용어의 정의는 특별한 규정이 있는 경우를 제외하고는 산업안전보건법, 동법시행령, 동법시행규칙 및 안전규칙에서 정하는 바에 따른다.

4. 국내·외 탄소나노튜브 노출 농도

(1) 탄소나노튜브 노출 농도를 질량농도 기준으로 제안하고 있는 곳은 미국 국립 산업안전보건연구소(NIOSH, $1\mu\text{g}/\text{m}^3$), 일본 산업기술종합연구소(AIST, $30\mu\text{g}/\text{m}^3$), 나노실 기업(Nanocyl, $2.5\mu\text{g}/\text{m}^3$), 베이어 회사(Bayer, $50\mu\text{g}/\text{m}^3$), 그리고 국내에서는 김중범 등($142\mu\text{g}/\text{m}^3$)이 있다.

(2) 다만, 영국 BSI(British Standard Institution)과 독일 IFA(Institut für Auslandsbeziehungen)에서는 탄소나노튜브 노출 농도를 입자 계수 농도 기준으로 $0.01\text{개}/\text{cm}^3$ 로 제안하고 있다. 현재까지 알려진 국내·외 탄소나노튜브의 노출 농도를 정리하면 <표 1>과 같다.

<표 1> 국내·외 탄소나노튜브 노출 농도

연구기관 및 연구진	작업노출 한계(Occupational exposure limit, OEL)
미국 NIOSH REL [2013]	1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
일본 AIST (NEDO project) Nakanishi (ed) [2011a,b, 2015]	30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (8-hr TWA) for CNT
Nanocyl [2009]	2.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (8-hr TWA) for MWCNT
Bayer [Pauluhn, 2010]	50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
영국 BSI [2007] 독일 IFA [2009]	0.01 fibers/ml for fibrous nanomaterials with high aspect ratios (> 3:1 and length > 5,000 nm)
김종범 등 [2016]	142 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ for MWCNT

- (3) 작업환경관리를 위해 탄소나노튜브 노출 농도의 제정근거 및 측정·분석 방법의 타당성을 검토하여 국내에서 적용 가능한 노출 농도를 제안할 필요가 있다.

5. 국내 탄소나노튜브 취급 사업장 작업환경측정 결과(원소탄소 농도 기준)

- (1) <표 2>는 2016년을 기준으로 탄소나노튜브를 제조 및 사용하는 곳에서 원소탄소 농도를 측정한 결과이다. 가장 높은 원소탄소 농도는 $14\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 탄소나노튜브 제조 및 사용 공정에서 나타났다.

<표 2> 탄소나노튜브 제조 공정의 원소탄소농도

사업장	농도 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	제조 여부
A	LOD ~ 0.55	사용
B	LOD ~ 0.32	제조 및 사용
C	4.49	사용
D	LOD ~ 0.66	사용
E	LOD ~ 14.24	제조 및 사용
F	LOD	사용
G	3.19 ~ 7.45	사용
대기	1.40 ~ 3.48	배경농도

- (2) 대기 중에 디젤 배출물 등의 영향으로도 원소 탄소가 검출되므로, 탄소나노튜브 취급 사업장에서 탄소나노튜브 노출 관리를 위해서는 대기 중의 원소 탄소 농도를 고려하여야 한다. 국내 대기 중 원소 탄소 농도는 $1.40 \sim 3.48 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 나타났다.

6. 탄소나노튜브 노출 농도(NOAEL_H) 설정 단계

- (1) 원소탄소 농도를 기준으로 탄소나노튜브 노출 농도를 설정하였다. 탄소나노튜브 측정 및 분석은 “탄소나노튜브 및 탄소나노섬유(원소탄소분석)에 대한 작업환경 측정·분석 기술지침(KOSHA GUIDE A-162-2016)”을 사용하였다.

- (2) 독성 평가자료 선택

- (가) 무영향관찰용량(NOAEL_R) $0.1 \text{ mg}/\text{m}^3$ 선택

현재까지 보고 된 탄소나노튜브에 대한 동물 시험 결과는 <표 3>과 같다. 본 지침에서는 그 중 가장 낮은 농도의 무영향관찰용량(No Observed Adverse Effect Level) $0.1 \text{ mg}/\text{m}^3$ 을 기초 자료로 선택하였다. Wistar rats을 사용한 독성시험¹⁾으로부터 나온 결과이며, 동물 기관지 폐포 세척액 (Bronchoalveolar lavage fluid)의 호중구 수 증가를 건강에 미치는 영향으로 보고 결정한 농도이다.

1) Ma-Hock, Lan, et al. "Inhalation toxicity of multiwall carbon nanotubes in rats exposed for 3 months." Toxicological Sciences 112.2 (2009): 468-481

<표 3> 동물을 이용한 시험에서 탄소나노튜브의 물리·화학적 특성과 독성 값

연구기관 및 연구진	Nanocyl (Ma-Hock, 2009)	일본 AIST(NEDO project 2011, 2015)		Bayer (Pauluhn, 2010)	Kim Jong Bum at al., (2016)
시험법	OECD 413				
종류	MWCNT	SWCNT	MWCNT	MWCNT	MWCNT
시험물질 수	1	2	5	1	1
직경(nm)	5-15	8.2	44	10-15	358.46 (GMD)
길이(nm)	100-10,000	230	940 (long 3,400)	200-1,000	-
N ₂ -BET 비표면적(m ² /g)	250-300	1,064, 1,000	69, (13-440)	257	
시험물질 농도 (mg/m ³)	0.1, 0.5, 2.5	0.03, 0.13	0.37	0.1, 0.4, 1.62, 5.98	0, 0.2, 0.5, 1.0
MMAD (μm)	0.8-2.0			2.2-2.9	
NOAEL _R (mg/m ³)	0.1	0.13	0.37	0.1	0.98

(3) 불확실성 계수(Uncertainty factor, UF) 결정

(가) 동물 실험 결과를 인체에 적용하기 때문에 이에 대한 불확실성 계수 3을 선택하였다.

(나) 국내에서 사용되는 탄소나노튜브의 물리적·화학적 특성이 다양하므로 제품에 대한 불확실성 계수 4를 선택하였다.

<표 4> KOSHA GUIDE 및 국외 연구에서 사용 된 불확실성 계수

구분	불확실성 계수(Uncertainty Factor)		
연구기관 및 연구진	KOSHA GUIDE ²⁾	일본 AIST (NEDO, 2011)	김종범 등 (2016)
동물 → 사람 (Interspecies TK)	3	3	12
아급성(subacute) (4주) → 아만성(subchronic) (13주)	2	2	
독성동태학적 계수		1	3
카본나노튜브 특성의 다양성	4		
총	24	6	36

(4) 탄소나노튜브 노출 농도($NOAEL_H$) 설정

(가) 체중은 우리나라 성인 체중 70.6 kg를 사용하였다.

(나) 호흡률은 일하는 성인 남자의 호흡률 17.9 m³/day를 사용하였다.

(다) 노출계수를 반영한 계산식은 아래 <그림 1>과 같다.

$$\begin{aligned}
 NOAEL_H &= 0.10 \times \frac{1}{2} [mg/m^3] \\
 &\times \frac{(6 \times 7/5 [\text{min/day}]) \times (0.189 \times 10^{-3} [m^3/\text{min}]) \times 70.6 [kg]}{(8 \times 7/5 [\text{min/day}]) \times (12.4 \times 10^{-3} [m^3/\text{min}]) \times 0.3 [kg]} \\
 &\times \frac{1}{3} \times \frac{1}{4} = 0.011 [mg/m^3]
 \end{aligned}$$

<그림 1> 무영향관찰용량($NOAEL_H$) 계산 식7. 작업환경관리를 위한 탄소나노튜브 노출 농도($NOAEL_H$) 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 제안

- (1) 탄소나노튜브 노출 농도($NOAEL_H$) 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 는 원소탄소 농도를 기준으로 하여야 한다.
- (2) 계산 값이 11 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 인데 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 제안하는 이유는 탄소나노튜브의 순도가 100%가 되지 않고 90% 정도 수준임을 감안하여야 하며, 탄소나노튜브의 원소탄소 농도를 분석하기 때문이다.
- (3) 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 은 동물(랫트) 기관지 폐포 세척액의 호중구 수 증가를 근거로 한 것이다. 탄소나노튜브가 발암성물질로 의심되거나 이에 대한 영향을 고려한다면, 노동자의 탄소나노튜브 노출을 낮출 수 있는 가장 낮은 농도로 작업환경을 관리할 것을 권고한다.

2) 카본나노튜브 노출 기준 설정에 관한 연구에서 권고한 불확실성 계수를 본 지침에서 사용.