



나노입자의 현황조사 및 처리방안 마련을 위한 문헌연구

Review of Nanoparticles in Drinking Water: Risk Assessment and Treatment

김승현¹ · 홍승관² · 윤제용³ · 김두일⁴ · 이상호⁵ · 권지형⁶ · 김형수⁷ · 독고석⁴ · 국지훈²

Seung-Hyun Kim¹ · Seungkwan Hong² · Jeyong Yoon³ · Dooil Kim⁴ · Sangho Lee⁵ · Jihyang Kweon⁶
Hyungsoo Kim⁷ · Seok Dockko⁴ · Jihoon Kuk²

1 경남대학교 토목공학과, 2 고려대학교 건축사회환경공학부, 3 서울대학교 화학생물공학과, 4 단국대학교 토목환경공학과
5 국민대학교, 6 건국대학교 환경공학과, 7 성균관대학교 토목환경공학과

(2010년 11월 12일 접수 ; 2011년 4월 5일 수정 ; 2011년 4월 8일 채택)

Abstract

Nanotechnology is the applied science which develops new materials and systems sized within 1 to 100 nanometer, and improves their physical, chemical, and biological characteristics by manipulating on an atomic and molecular scale. This nanotechnology has been applied to wide spectrum of industries resulting in production of various nanoparticles. It is expected that more nanoparticles will be generated and enter to natural water bodies, imposing great threat to potable water resources. However their toxicity and treatment options have not been thoroughly investigated, despite the significant growth of nanotechnology-based industries.

The objective of this study is to provide fundamental information for the management of nanoparticles in water supply systems through extensive literature survey. More specifically, two types of nanoparticles are selected to be a potential problem for drinking water treatment. They are carbon nanoparticles such as carbon nanotube and fullerene, and metal nanoparticles including silver, gold, silica and titanium oxide.

In this study, basic characteristics and toxicity of these nanoparticles were first investigated systematically. Their monitoring techniques and treatment efficiencies in conventional water treatment plants were also studied to examine our capability to mitigate the risk associated with nanoparticles. This study suggests that the technologies monitoring nanopartilces need to be greatly improved in water supply systems, and more advanced water treatment processes should be adopted for better control of these nanoparticles.

Key words : Nanotechnology, Nano-particles, Toxicity, Treatment

주제어 : 나노기술, 나노입자, 위해성, 처리

1. 서론

나노기술은 “물질을 나노미터 크기의 범주에서 조작·분

석하고 이를 제어함으로써 새롭거나 개선된 물리적, 화학적, 생물학적 특성을 나타내는 소재 소자 또는 시스템을 만들어 내는 과학기술” 또는 “소재 등을 나노미터 크기의

* Corresponding author Tel:+82-55-249-2671, Fax:+82-, E-mail: shkim@kyungnam.ac.kr(Kim, S.)

범주에서 미세하게 가공하는 과학기술”을 말한다(과학기술부, 2008). 이러한 나노기술의 주요한 특징은 나노입자의 분석, 제어, 합성 등을 나노 수준에서 제어할 수 있고, 기존의 기술(물리, 화학, 재료, 전자, 생물, 우주항공, 의학 등)과의 연계를 통한 폭넓은 파급성을 지닌 기술이며, 에너지효율을 극대화시킬 수 있어 친환경적인 기술이라는 것이다(한국과학기술정보연구원, 2006).

나노기술은 이미 재료, 전자, 광학, 에너지, 우주항공, 의학 등 거의 모든 산업분야에 영향을 미치고 있다. 나노기술의 현재 산업화 수준이 본격적인 시장이 성숙되기 이전의 단계에 위치하고 있음에도 불구하고, 세계시장 규모가 약 35조원으로(2005년 기준) 추정되고 있다. 나노기술은 앞으로도 비약적으로 성장할 것으로 예측되고 있다. 한국과학기술기획평가원의 나노기술 영향평가보고서에 의하면 2020년에는 시장규모가 593조원까지 확대될 것으로 전망되고 있다(한국과학기술정보연구원, 2007).

2000년 1월 발표된 미국의 국가나노기술개발전략(National Nanotechnology Initiative; NNI)을 기점으로 하여 일본, EU, 중국 등 세계 주요 국가들의 나노기술의 선점을 위한 국가전략의 수립이 이어졌다. 이러한 세계화 추세에 발맞춰 우리나라도 2001년 7월 나노기술개발전략을 수립하였다. 원리, 특성, 종류, 위해성, 타산업과의 연계 등 나노기술 전반에 걸친 연구를 모두 포함한 미국의 국가나노기술개발전략에 비해 우리나라에서 추진한 나노기술개발전략은 산업적측면의 기술개발에 중점을 두고 실시되었다. 이는, 앞선 기술을 따라잡기 위한 전략의 일환으로 이러한 전략적인 투자에 의해 현재 우리나라는 나노기술 관련 논문의 발표 순위가 세계 3위에 오르는 등 뛰어난 성과를 거두고 있다(과학기술부, 2005, 지식경제부, 2005).

나노물질의 비약적인 발전 및 잠재적 응용 확대 가능성에 비하면, 이 물질들의 인체위해성이나 자연계에 미치는 영향, 특히 상수원에 유입되었을 때 기존 시스템에서의 처리 효율 등에 대한 연구는 아직 전무한 실정이다. 얼마 전에 미국 내에서 일어난 삼성전자의 은나노 세탁기의 환경유해성 논란은 우리가 얼마나 이 문제에 대해 무지했는지를 일깨워 주는 사건이었다. 나노기술을 이용한 상품의 다양화 및 대량생산이 되고 있는 상황에서 나노입자의 유출에 따른 위해성에 관한 논란이 일어날 경우, 이를 해결할 방안이 절실히 필요할 것이다.

본 연구에서는 수돗물에서 문제가 될 가능성이 높은 나노입자를 대상으로 그들의 위해성 및 정수처리에 대한 문헌조사를 수행하여, 향후 환경관련 연구기관 혹은 정수장 등에서 나노입자의 관리를 위한 기초자료를 제공하는 것을 목적으로 하였다. 이를 위하여 탄소계 나노입자로는 탄소나노튜브

(Carbon Nano Tube, CNT)와 풀러렌(Fullerene), 금속계 나노입자로는 은나노와 금나노, 그리고 산화 금속입자인 이산화 티타늄(Titanium dioxide, TiO₂) 나노입자를 연구대상으로 선정하였다.

2. 나노기술 및 나노입자

2.1. 나노기술의 정의

나노(nano)라는 단어는 ‘난쟁이’를 뜻하는 ‘나노스(nanos)’라는 단어에서 유래된 말로 10억분의 1을 세는 단위를 말한다. 나노미터는 십억분의 일 미터(10⁻⁹m)로 사람 머리카락 지름보다 수천분의 일만큼 작고, DNA 지름의 절반정도인 크기이다.

미국 국가나노기술전략에서는 나노기술 시스템은 크기가 대략 1~100 nm인 구성요소를 반드시 포함해야 하고, 물체의 크기로 인하여 재료나 시스템이 독특한 기능을 가져야 하며, 나노수준에서 발현되는 효과를 제어할 수 있는 능력이 있어야 하는 것으로 간주하고 있다. 나노기술의 주요한 특징은 나노 구조물의 분석, 제어, 합성 등 전 과정을 나노 수준에서 제어하는 높은 기술 집적을 가지는 것과 기존의 기술분야(물리, 화학, 재료, 전자, 생물 등)를 횡적으로 연결하는 학문간 경계를 뛰어넘는 학제간 연구라는 점이다. 또한 재료, 전자, 광학, 에너지, 우주항공, 의학 등 거의 모든 산업분야에 영향을 미치는 폭넓은 파급성, 그리고 에너지효율을 극대화하고 오염을 방지하고 제거하는 친환경기술이라는 점이다(국가과학기술위원회, 2005).

나노기술은 목적 지향적인 기술로서, 물리화학적 공정을 통해 독특한 물성을 갖는 물질을 생성, 가공, 제어하는 기술을 말한다. 나노입자의 생성을 크게 두 가지로 나눌 수 있는데, 나노물질보다 더 작은 크기의 원자와 분자로부터 마치 쌓아올리듯이 나노수준의 물질을 만드는 상향식(Bottom-up)공정과 마이크로미터 수준의 큰 물질로부터 잘게 부수어 나노수준의 물질을 만드는 하향식(Top-down)공정으로 구성된다. 과거에는 하향식공정이 대부분이었으나 제조기술의 발전으로 인해 최근에는 상향식공정을 이용한 나노물질의 제조가 활발해졌다. 상향식공정은 하향식공정에 비해 좀 더 정밀하고, 크기와 형태가 일정한 나노물질을 얻을 수 있다는 장점이 있다(EPA, Nanotechnology White Paper, 2007).

2.2. 나노기술시장의 규모

나노기술의 발전은 최근 들어 더욱 빠른 속도로 진행되고 있다. 나노입자를 이용한 고성능 반도체 메모리, 다양한 센서, 향균 탈취 기능을 갖는 은나노입자를 이용한 섬유, 페인

트, 냉장고, 에어컨, 공기청정기, 주방용품 등과 나노튜브나 나노선을 적용한 디스플레이, 탄소나노튜브 복합재료를 이용한 고강도 재료, 나노입자를 이용하여 초발수성을 적용한 유리창과 그 창을 적용한 기능성 자동차, 나노입자 중 플러렌을 이용한 화장품, 치약, 의약품 및 병을 진단하고 치료할 수 있는 나노입자와 기기들을 비롯해서 다양한 종류의 나노 기술을 적용한 제품들이 넘쳐나고 있다. 이러한 흐름은 나노기술의 발전과 더불어 기존의 기술들과의 연계 및 보완을 통해 산업계 전반에 걸친 흐름을 변화시키고, 인류의 삶을 풍요롭게 하고 문명의 발전을 가속화함은 물론 시장구조의 변혁을 예고하고 있다. 미국의 Nano Business Alliances는 반도체를 제외한 나노기술산업의 세계시장이 2001년 460억 달러에서 2010년에는 1조 달러로 연평균 30% 이상 성장할 것으로 예측하였다. 또한 Roco는 2015년경 나노기술의 세계시장 규모가 1조 달러에 이르며 200만명 정도의 전문인력이 필요할 것으로 전망하였다(Roco, 2001).

국내의 경우 2005년 한국과학기술기획평가원이 실시한 나노기술영향평가보고서에 따르면, 나노기술과 관련된 20개 유망 아이템의 2010년 세계 시장규모는 약 530조원 규모이다. 보고서는 나노기술은 이미 주요 산업에 활용되고 있으며 이를 경제적으로 환산하면 2005년 기준 약 35조원(전체 산업규모의 2.4%)에 달할 것으로 추정하며, 2010년에는 104조원(전체 5.5%), 2020년에는 593조원(전체 17.7%)에 이르는 등 비약적으로 확대될 것으로 예측하고 있다(한국과학기술기획평가원, 2005, 종합과학기술회의, 2005, 종합과학기술회의, 2006).

2.3. 나노입자의 종류 및 특성

나노입자를 크게 탄소계와 금속계로 나누어 살펴보면, 탄소계 나노입자는 주로 탄소로 구성되어 있으며 구형, 타원형, 실린더형 모양을 띤다. 대표적으로 탄소나노튜브, 플러렌을 들 수 있으며, 일반적으로 알려진 탄소계 나노입자의 크기는 ~0.5 nm 정도이며, 물속에서 응집할 경우엔 ~75 nm정도까지 커지는 것으로 알려져 있다. 금속계 나노입자는 주로 금속으로 이루어진 나노크기의 입자를 말하며, 대표적으로 TiO_2 와 같은 금속산화물과 양자점(Quantum Dot), 은나노, 금나노 등이 있다. 양자점은 다수의 원자가 결합된 조밀구조의 결정체로 다양한 크기로 분포하며 크기에 따라 광학적 성질이 변화되는 특징을 띤다. 일반적으로 알려진 금속계 나노입자는 10~100 nm의 크기를 띤다(EPA, Nanotechnology White Paper, 2007).

나노입자는 다음과 같은 특성을 갖고 있다. 첫 번째, 물질의 작은 나노크기로 인해 표면적과 집적도가 높아진다. 두 번

째, 화학적 반응성과 전기전도도가 높아지며, 입자의 크기와 형태에 따라 물리, 화학, 광학적 특성이 민감하게 변화한다. 세 번째, 같은 나노입자임에도 그 형태에 따라 위해성에 차이를 보인다. 나노입자의 위해성에 관한 연구결과를 살펴본 결과, 같은 물질로 이루어진 나노입자인데 그 크기와 형태에 따라 위해성 영향의 차이가 있음을 확인할 수 있었다. 가늘고 긴 형태의 다중층 탄소나노튜브가 기관지를 통해 폐에 유입될 경우, 세포사이에 파고들어서 배출이 되지 않고 발암성을 띄게 된다는 연구결과가 있었다(Poland et al., 2008). 하지만 아직 나노입자의 독성에 대한 연구는 초보 단계여서 독성자료를 취합하기가 어려웠을 뿐만 아니라 실험결과에 따라서 상반된 결과가 나타난 경우도 있었다.

3. 나노입자의 특성

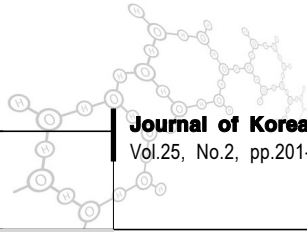
나노기술이 발전하고 다양한 상업적 제품에 적용됨에 따라 환경에 노출되고 있는 나노입자의 양이 급격히 증가하고 있다. 그러나 나노입자의 환경 배출에 대한 규제가 명확히 없고, 새롭게 나타나는 특성들이 환경 및 인체에의 영향을 예측하기 어렵기 때문에 나노입자의 환경 및 인체의 유해성에 대한 우려가 제기되고 있다. 따라서 최근 선진국을 중심으로 나노입자의 환경 및 인체에 대한 유해성에 대한 다양한 연구가 활발히 진행되고 있다. 본 글에서는 현재까지 보고된 물질별 나노입자의 독성과 독성을 평가하는 방법을 정리하였다.

3.1. 나노입자의 특성

3.1.1. 탄소계 나노입자

(1) 플러렌(nC_{60})

현재까지 다양한 세포에 대하여 플러렌의 독성 영향에 대한 연구가 시도되었는데, 플러렌은 다른 나노입자에 비해 상대적으로 낮은 독성을 나타내었다. 2006년 발표한 Fiorito 등의 논문에서는 플러렌의 쥐 대식세포(Murine Macrophage)에 대한 독성 영향을 알아보았는데, 낮은 농도만이 세포로 흡입 되었고, 세포자가사멸을 유도하지 않는 등 거의 독성을 띠지 않았다(Fiorito et al., 2006). Jia 등도 플러렌이 폐포 대식 세포(Alveolar Macrophage)에 거의 독성을 나타내지 않는다고 보고하였다(Jia et al., 2005). 그러나 세포의 미세구조를 살펴보았을 때, 플러렌은 세포막을 따라 응집되고, 리소좀, 세포질, 핵막 및 핵 내에서 축적되는 것이 확인되었다. 반면, 인간 피부 섬유아세포(Human Dermal Fibroblast)와 간 종양세포(Liver Carcinoma cell)에서는 플러렌이 48시간 노출 후에 농도의존적 독성을 나타낸다고 보고되었다(Sayes et al.,



2005). 플러렌의 표면화학에 따른 독성을 비교하여 보면, 원래 형태의 플러렌이 물에 잘 분산되도록 수산화(Hydroxylation)된 플러렌보다 더 높은 독성을 나타내는데, 이는 플러렌에 의한 활성 산소종(Reactive Oxygen Species, ROS) 생성 변화에 따른 것이라고 추측되고 있다. 최근에서는 미생물을 대상으로 한 플러렌의 독성 연구가 많이 이루어지고 있다. 미생물은 대부분의 생태계에서 존재하고, 자연계의 물질 순환에 중요한 역할을 하기 때문에 미생물에 미치는 위해성은 환경적으로 매우 중요하게 작용될 수 있다. 플러렌은 빛이 조사 시 활성 산소종을 생성하여 미생물을 불활성화하는 것으로 알려져 왔는데, 최근 연구에서 활성 산소종을 생성하는 것이 아닌 플러렌 자체가 산화제 역할을 하여 미생물을 불활성화시키는 것을 확인하였다(Lyon et al., 2008). 특정 활성 산소종과 반응하는 소모제(Scavenger)를 사용한 연구를 통하여 플러렌이 미생물 외부에는 활성 산소종을 생성시키지 않는 것을 확인하였다. 전기화학적 방법으로 산화환원전위(Oxidation-Reduction Potential, ORP)를 측정 한 결과, 플러렌은 다른 산화제들과 마찬가지로 ‘+’ 값을 나타내어 산화력을 가지는 것으로 확인되었다. 또한, 미생물에서도 플러렌의 표면화학에 따라 다른 독성 영향을 나타내었고(Lee et al., 2009), 플러렌 제조 공정에서 사용되는 용매의 잔류에 의해 독성이 증가되는 등 플러렌 제조 방법에 따라 독성이 달라질 수 있음이 확인되었다(Zhang et al., 2009).

(2) 단일벽 탄소나노튜브

(Single-Walled Carbon Nanotube, SWCNT)

현재까지 다양한 세포에 대하여 단일벽 탄소나노튜브에 대한 독성 영향이 보고되고 있다. Cui 등의 연구결과에 의하면 단일벽 탄소나노튜브가 노출된 인간배아의 신장세포(Human Embryo Kidney Cells)는 노출 양 및 시간에 의존적으로 세포 부착능 및 증식 속도가 감소되고, 자가사멸이 유도된다(Cui et al., 2005). 또한, 다양한 세포들(인간의 피부각질세포(Keratinocytes), 헬라(HeLa) 세포, 폐종양(Lung carcinoma) 세포: A549, H1299)에 대한 영향을 연구한 Manna 등의 연구에서는 단일벽 탄소나노튜브에 의한 산화적 스트레스 유도 및 증식 억제 영향이 확인되었다(Cocchini et al., 2010). 이렇게 인공적인 변형이나 가공을 하지 않은 단일벽 탄소나노튜브의 경우 세포독성이 나타났지만, 표면 기능화 된 단일벽 탄소나노튜브는 독성 영향이 줄어든다고 보고되었다. Kam 등은 카르복실기, 비오틴 및 형광 코팅된 단일벽 탄소나노튜브를 전골수성 백혈병 세포(HL60)와 Jurkat T 세포에 노출시켰을 때 독성이 나타나지 않는 것을 확인하였고(Kam and Dai, 2005), Sayes 등

또한 기능화 된 단일벽 탄소나노튜브가 기능화 되지 않은 것에 비하여 인간의 진피 섬유아세포(Dermal Fibroblasts)에 낮은 독성을 나타내는 것을 관찰하였다(Sayes et al., 2006).

단일벽 탄소나노튜브의 독성은 다양한 메커니즘으로 설명될 수 있다. 하나는 SWCNT 합성 시 사용되는 금속 촉매체에 의한 독성이다. Shvedova 등의 연구에 의하면 단일벽 탄소나노튜브의 독성은 금속 착화제(Metal Chelator) 첨가 시 낮아지는데, 이는 촉매체로 쓰인 철이 잔류하여 독성을 나타내는 것이라고 예측할 수 있다(Shvedova et al., 2003). 또한, 나노입자의 응집은 독성결과에 영향을 줄 수 있다. Wick 등의 연구 결과에 의하면 응집된 SWCNT의 경우 독성을 나타낸 반면 응집되지 않은 SWCNT의 경우 독성을 나타내지 않았다(Wick et al., 2007). 그러나 Tian 등의 연구에서는 정제되지 않은 SWCNT가 정제된 SWCNT보다 더 낮은 독성을 나타내었고, 이는 정제되지 않은 SWCNT에서는 입자가 응집되어 독성이 더 낮아진다고 보고하였다(Tian et al., 2006). 이러한 상반되는 결과는 실험 대상세포가 다른 것에 기인했을 가능성도 있지만, 정확한 메커니즘을 이해하기 위해서는 더 많은 연구가 필요하다.

(3) 다중벽 탄소나노튜브

(Multiple-Walled Carbon Nanotube, MWCNT)

다중벽 탄소나노튜브 또한 다양한 세포에 대해 독성을 나타내는 것이 확인되었다. Monterio-Riviere 등의 논문에서는 다중벽 탄소나노튜브가 세포질과 핵 근처에서 관찰되어 세포막이나 세포 내부에 부착하여 독성을 떨 수 있다고 보고하고 있는데(Monterio-Riviere et al., 2006), 이는 Sato 등의 논문에서도 확인되었다(Sato et al., 2005). 단일벽 탄소나노튜브에서는 표면 기능화가 독성 감소 효과를 나타냈지만 다중벽 탄소나노튜브에서는 반대로 독성 증가 효과가 나타났다. Bottini 등은 소수성 표면을 가지는 다중벽 탄소나노튜브와 수산기나 카르복실기와 같은 친수성 작용기를 코팅한 다중벽 탄소나노튜브의 독성을 비교하였는데, 친수성기로 코팅한 다중벽 탄소나노튜브에서 더 높은 독성을 띠는 것이 관찰되었다(Bottini et al., 2006). 또한, 촉매 효과도 두 가지 탄소나노튜브에 대해 반대로 나타났다. 단일벽 탄소나노튜브의 독성이 촉매의 잔류로 인한 것이라고 보고한 Shvedova 등의 논문에서는 다중벽 탄소나노의 경우 잔류 촉매가 아닌 MWCNT 자체가 잠재적 독성을 가지고 있다고 보고하고 있다(Shvedova et al., 2003). 최근 연구에서는 탄소나노튜브의 미생물에 대한 영향이 보고되었다. Kang 등은 SWCNT 및 MWCNT를 대장균(E.

coli)에 노출시켜 독성을 알아보고, 그 메커니즘을 연구하였다(Kang et al., 2008). 단일벽 탄소나노튜브가 다중벽 탄소나노튜브 보다 더 높은 독성을 나타내는 것을 관찰하였다.

3.1.2. 금속계 나노입자

(1) 은나노 입자

은나노 입자는 뛰어난 항균력으로 화장품, 의류, 생활용품 등 다양한 제품에 적용되고 있다. 이는 환경 미생물에 독성 영향이 있을 수 있음을 암시하며, 다양한 연구를 통하여 증명되고 있다(Choi et al., 2008, Lee et al., 2009). 또한, 미생물 불활성화 메커니즘에 대한 연구도 많이 이루어지고 있다. 현재까지 알려진 은나노 입자에 의한 미생물 불활성화 메커니즘으로는 세포막 손상(Sondi et al., 2004), DNA 손상(Morones et al., 2005), 활성산소종 형성(Bondarenko et al., 2010)이 있다.

최근에서는 인체 독성을 대신한다고 할 수 있는 고등생물체에 대한 은나노 입자의 독성 영향을 알아보는 연구 또한 많이 이루어지고 있다. Hussain 등은 은나노 입자가 쥐의 폐 세포 손상과 미토콘드리아 기능 저해를 유발하는 것을 확인하였고(Hussain et al., 2005), 또한 Arora 등과 Asharani 등은 인체의 다양한 세포에 대하여 은나노 입자의 영향을 알아보았는데, 은나노 입자가 세포독성, 유전독성, 산화적 스트레스 유도, 세포자가사멸 및 세포괴사를 유도하는 것을 확인하였다(Arora et al., 2009, Asharani et al., 2008).

(2) 금나노 입자

금나노 입자는 바이오 이미징과 같은 임상검사에 많이 이용되고 있어 독성 영향은 다른 나노 입자에 비해 훨씬 중요하게 작용될 수 있다. 상대적으로 다른 나노 입자에 비하여 낮은 독성을 나타내지만, 표면 코팅에 따라 금나노 입자의 독성이 상당히 달라지는 것으로 알려져 있다(Tkachenko et al., 2003, Goodman et al., 2004). Connor 등은 금나노 입자의 크기와 표면 개질에 따른 인간 백혈병세포(Human Leukemia K562 Cell)에의 흡입 및 독성변화를 살펴보았는데, Citrate와 Biotin으로 코팅한 금나노 입자는 독성을 나타내지 않은 반면 금염(Gold-salt, AuCl₄)의 경우 높은 독성을 나타내었다(Connor et al., 2005). 또한, 포도당과 시스테인을 코팅한 경우 독성 저감 효과가 비교적 덜 나타났으며, 금나노 입자는 매우 빠른 속도로 세포 내로 흡입됨을 확인하였다. Shukla 등은 흡입된 금나노 입자가 리소좀에 존재하고 시간이 흐름에 따라 핵쪽으로 이동하지만 핵 안으로 들어가지는 못하는 것을 확인하였다(Shukla et al., 2005). 이러한 결과는 Methoxy-PEG-thiol 또는

Coumarin-PEG-thiol로 표면 개질을 한 금나노 입자가 유방암 세포(Breast cancer cell)에 노출 시 주로 세포질과 핵 주변에 분포하는 것을 관찰한 Shenoy 등의 연구에서 또한 확인되었다(Shenoy et al., 2006).

(3) 이산화티타늄 나노입자

이산화티타늄(Titanium dioxide, TiO₂)은 광촉매의 대표적 물질로 빛 조사 시 산화력을 가진 수산화 라디칼, 슈퍼옥사이드 라디칼, 과산화수소 등의 활성 산소종을 생성한다. 이렇게 생성된 활성 산소종은 유기 화합물을 분해하거나, 미생물을 불활성화 시키는데 이용될 수 있어 이산화티타늄 나노입자는 건축자재나 가전제품, 화장품 등 다양하게 이용되고 있다. 이는 다양한 환경에 노출 될 수 있음을 의미하며, 따라서 다양한 세포에 대한 독성 연구가 이루어지고 있다. 이산화티타늄 나노입자의 흡입독성을 연구한 Oberdorster 등의 연구에서는 작은 크기의 나노입자가 더 많이 폐에 정체되고 염증을 유발하며, 간질을 통과하여 폐의 림프절까지 발견됨을 확인하였다(Oberdorster et al., 1994). 이러한 이산화티타늄의 크기의 영향은 Hohn 등의 연구에서도 확인되었고, 이는 표면적이 증가함에 따라 이산화티타늄의 독성이 증가한다고 볼 수 있다(Hohn et al., 2002). 반면, Sayes 등은 물질의 표면증가보다는 이산화티타늄의 결정구조가 독성에 더 많은 영향을 준다고 보고하였다. 이산화티타늄은 결정구조에 따라 루틸(Rutile)과 아나타제(Anatase)로 나뉠 수 있는데, 아나타제가 더 많은 활성 산소종을 생성하여 독성이 더 높은 것으로 확인하였다(Sayes et al., 2006).

3.2. 나노입자의 독성평가 방법

3.2.1. In vitro 독성평가

In vitro 독성평가는 in vivo 독성평가와 비교하였을 때 평가 시간이 짧고, 분석 비용이 적게 들며, 다양한 요소들을 제어하기 쉽고, 윤리적인 문제를 최소화 할 수 있다는 장점이 있다.

(1) 세포 성장 저해

나노입자에 의해 변화되는 세포의 성장 정도를 평가하는 방법으로는 살아있는 세포의 미토콘드리아 활성을 알아보는 MTT assay가 많이 이루어지고 있다(Ciofani et al., 2010, Belyanskaya et al., 2007). 노란색 Tetrazolium salt MTT는 살아있는 세포의 미토콘드리아의 Reductase에 의해 환원되어 물에 녹지 않는 Formazan 크리스탈로 환원된다. 환원된 크리스탈의 양은 DMSO에 녹여 분광학적 방법으로 측정하여 세포의 성장 정도를 평가한다. MTT의

변형물질인 XTT 또한 많이 이용되고 있는데, 물에 녹아 크리스탈 용해단계를 생략할 수 있어 간편하나 배경 값이 높고 값이 비싸다는 단점이 있다(Suh et al., 2009).

(2) DNA 손상

나노입자에 의한 산화적 환경 조성 및 물리적 상호작용은 DNA 손상을 야기시킬 수 있다. DNA 분절(Laddering) 분석은 가장 오래된 DNA 손상 평가 방법으로, 분절된 DNA를 형광 레이블링 후 전기영동으로 분석하는 방법이다(Goodman et al., 2004). Comet assay는 현재 가장 많이 이용되는 방법으로, 단일세포전기영동법(Single Cell gel Electrophoresis, SCGE)이라고도 불린다. 또한, TUNEL assay도 이용되는데, TUNEL은 TDT-mediated dUTP-biotin nick-end labeling의 약자로 DNA의 이중나선 손상을 측정하는 방법이다.

(3) 세포 괴사(Necrosis)

나노입자에 의한 세포 괴사는 Neutral Red (NR, Vevers et al., 2008), Propidium iodide (PI, Jin et al., 2007), Trypan Blue (TB, Zhang et al., 2007) 과 같은 초생체 염색약(Supervital dye)을 이용하거나, 세포 밖으로 빠져나온 LDH (Lactate dehydrogenase) 측정을 통한 세포막 완전성 시험(Membrane integrity)으로 평가된다(Lee et al., 2007). TB와 PI는 전하를 띠고 있어서 살아있는 세포에는 들어갈 수 없다. 손상된 세포막에서는 TB가 세포 내로 들어가고 605 nm 영역에서 강한 흡광도를 가진다. PI는 세포내에서 DNA나 dsRNA에 결합하여 617 nm에서 형광을 띤다. NR은 전하를 띠고 있지 않아서 살아있는 세포 및 죽어있는 세포 모두에게 들어갈 수 있는데, 살아있는 세포에서는 산성을 띠는 리소좀(Lysosome)에서 양성자화(Protonation) 되어 세포 내에 축적되고 540 nm 영역에서 흡광도를 나타낸다. 이러한 방법들은 결과의 재현성이 높고, 유세포 분석기(Flow Cytometry)를 이용할 경우 분석 시간이 단축 될 수 있다.

(4) 세포자가사멸(Apoptosis)

세포의 자가사멸 평가는 Annexin-V Assay, DNA 분절(Laddering), Comet assay, TUNEL Assay, 형태변화 관찰 등을 통하여 이루어진다(Marquis et al., 2009). Annexin-V Assay는 포스파티딜세린 특이적 결합 기질(Phosphatidylserine-specific Binding Substrate)인 Annexin-V를 이용하는 방법으로, 세포의 자가사멸 시 원형질막(Plasma Membrane) 구조조정으로 포스파티딜세린(Phosphatidylserine)이 세포 바깥으로 노출되는 것을

이용하여 나노입자에 의한 세포자가사멸 정도를 알아낼 수 있다(Bottini et al., 2006).

(5) 나노입자의 세포 투과

나노입자는 그 크기가 매우 작기 때문에 쉽게 세포 내로 투과 될 수 있어 많은 연구에서 나노입자의 세포 투과 정도를 투과전자현미경(Transmission Electron Microscope, TEM), 유도결합 플라즈마 분광법(Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy), 형광분광법(Fluorescence Spectroscopy) 등의 기술로 분석하고 있다.

투과전자현미경은 전자현미경의 한 종류로, 광원과 광원렌즈 대신에 전자빔과 전자렌즈를 사용한 기기로서 해상력이 광학현미경에 비해 뛰어나서 대상물의 미세적인 내부구조를 고배율로 직접 관찰 가능하다. High Resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM)을 이용할 경우 나노입자의 결정구조 분석이 가능하다. 또한, 동적광산란법(Dynamic Light Scattering)과 결합할 경우 나노입자 크기 측정이 동시에 가능하고(Yang et al., 2008), Electron Dispersive X-ray Analysis (EDS)나 Electron Energy Loss Spectroscopy (EELS)와 결합하여 사용할 경우 구성원소의 분석이 가능하다(Porter et al., 2007, Asharani et al., 2008).

유도결합 플라즈마 분광법은 고주파 유도결합 플라즈마를 광원으로 사용한 방출 분광법으로 원소의 정성 및 정량 분석에 이용할 수 있다. 이를 이용하여 측정된 질량을 나노입자 하나의 질량과 추산하여 세포 내 유입된 나노입자의 수를 계산할 수 있다(Chithrani et al., 2006).

형광분광법은 유기물, 무기물, 합성물질, 자연물질 등 응용범위가 넓으며, 액체, 고체 등 형태에 관계없이 측정이 가능하다. 본 방법 역시 유도결합 플라즈마 분광법처럼 질량 추산을 통한 나노입자의 정량분석이 가능하고, 형광현미경(Fluorescence Microscopy)을 이용한 이미지화를 통하여 세포 내 나노입자의 분포 특성도 분석 가능하다. 또한, 유세포 분석기(Flow Cytometry)를 이용하여 나노입자가 유입된 세포의 분리 및 계수도 가능하다(Pan et al., 2007).

3.2.2. In vivo 독성평가

살아있는 생물체를 이용한 in vivo 독성평가는 주로 쥐를 이용하여 이루어진다. 이러한 in vivo 독성평가는 동물 생명의 희생이 필요하므로 윤리적인 문제점을 수반 하지만 나노입자의 장기노출 영향, 생물조직에서의 분포 및 생물체 보존과 배출 등의 중요한 영향들을 확인할 수 있다.

(1) 생물조직에서의 나노입자의 분포

본 평가는 동물의 조직이나 기관 내 나노입자의 분포, 체류시간, 이동 경로를 파악하는 것으로, 대상 나노입자의 특성에 따라 형광, 방사성 동위원소, 유도결합 플라즈마 등을 이용하여 이루어지고 있다(Gao et al., 2004, Fischer et al., 2006). 단, 나노입자에 형광물질 또는 방사성 동위원소를 Tagging 할 경우 본래 나노입자의 특성을 잃어 다른 결과를 얻을 수 있다는 한계가 있다. 또한, 특정 기관 전체를 분리하여 형태변화를 관찰할 수도 있다(Chen et al., 2006).

(2) 혈액 및 혈청화학

혈액 및 혈청화학을 이용한 나노입자의 In vivo 독성은 구성성분의 항상성 변화를 통하여 평가된다. 나노입자의 노출 전과 후 혈액 내의 다양한 인자들의 변화를 Abbott, Beckman, Roche와 같은 자동화된 분석 장치로 측정한다(Meghan. el al., 2010, Steven el al., 2010).

4. 나노입자의 제거방법

4.1. 개요

다량의 나노오염물질이 운송 중의 사고나, 공장 내 저장 장치의 이상으로 상수원으로 배출될 개연성이 존재한다. 수계로 배출된 탄소계 나노입자의 경우 강한 소수성으로 인하여 물속에서 불안정하여 집합체(Aggregate)를 형성하므로, 자연적으로 하천에서 제거되어 진다. 그러나 Hyung 등은, NOM (Natural Organic Matter)의 농도가 높은 특정 조건 하에서, 수계에서 안정된 상태로 장기간 존재할 수 있음을 보였다. 금속계 나노입자의 경우 표면전하가 높아 물속에서의 안정성이 상대적으로 높으므로, 상수처리장에 유입될 가능성이 다른 나노물질보다 상대적으로 더 높다. 따라서 상수처리장에 나노오염물질이 유입될 개연성은 상존하며, 이에 대한 기존처리공정에서의 처리성 평가와, 분석 방법 등의 확립, 신생오염물질에 대한 규제 등이 상수도 관리기관에서 정립되어야 할 것이다(Hyung et al., 2008).

현재 상용화되고 있는 나노물질은 C₆₀, 카본나노튜브, 금속산화물 나노입자, 은나노물질 등이 있다. 일부 나노물질에 대해서는 처리성능이 일부나마 밝혀져 있으나, 아직 많은 나노물질의 처리성능을 거의 밝혀져 있지 않다. 이 조사에서는 처리방법이 일부 알려진 카본나노물질과 금속류 나노물질에 대한 처리성 및 영향인자를 중심으로 조사하였다. 상수처리공정에서 원수에서 나노입자의 처리에 영향을 미치는 인자는 나노입자가 수중에서 표면전하 및 친수성/소수

성 특성에 의한 콜로이드적 안정성, 나노입자 및 응집체의 크기, 유입되는 나노입자의 농도, 용존유기물의 영향, 타 이온의 농도, pH 등이 있다. 처리공정이 미치는 인자로서는 응집체의 투입량 및 종류, 운전 pH, 오존 등의 산화제의 투입량 등이 영향을 미친다(Hyung et al., 2009).

4.2. 기존 정수처리 공정에서의 나노입자 제거

응집공정에서는 Alum이나 고분자 응집제 등을 이용하여 콜로이드의 안정성을 낮추게 된다. 이때 응집제의 적정 투입량이나 최적의 응집조건은 처리하고자 하는 대상물질의 특성에 따라 달라지므로, 일반적인 탁도 유발물질을 처리하는 경우와 나노입자를 처리하는 경우에는 다른 응집조건이 필요할 수 있다. 예를 들어 C₆₀의 응집처리와 관련된 한 연구결과에 의하면 C₆₀은 전하중화 조건보다는 체거름 (Sweep-floc) 조건에서 더 제거가 잘되는 것으로 나타났다. 실리카 나노입자의 응집에 관한 또 다른 연구에서는 PACI의 주입량이 높을 때 제거가 잘되는 것으로 보고되었다(Hyung et al., 2009). 이는 나노입자를 응집공정에서 제거하고자 할 때 기존 조건보다는 더 많은 양의 응집제의 투입이 필요할 수 있다는 가능성을 나타내는 결과라고 판단된다.

응집 처리 후 생성되는 화학적인 플록의 크기는 나노입자의 크기와 반응조건 등에 따라 다양하게 나타난다. 이때 플록의 크기를 증가시키면 후속공정에서의 제거가 용이해지므로, 이를 유도하기 위한 방법이 검토될 필요가 있다. PACI에 고분자 응집보조제를 투입하여 플록의 크기를 증가시킬 수 있음을 나타내고 있다.

기존 정수처리 공정에서는 응집공정과 결합된 침전 및 여과공정을 거쳐 나노입자를 제거할 수 있으나, 이러한 처리 후에도 일정 개수 이상의 나노입자가 잔류하는 것으로 보고되고 있다. TEM이나 AFM 등을 이용한 한 분석결과에 따르면, 10 nm 이상의 크기를 가지는 나노입자가 정수처리 후에도 7 ~ 11 × 10¹¹ 개/L까지 검출되는 것으로 나타났다(Zhang et al., 2008, Hyung et al., 2008). 물론 이들 나노입자는 자연계에 존재하는 물질도 포함되어 있으며 위해성에 대한 분석도 진행된 바 없기 때문에, 반드시 수돗물의 수질에 악영향을 미친다고 단정할 수는 없다. 그러나 이에 대한 추가적인 연구가 계속 필요할 것으로 사료된다.

4.3. 고도 정수처리 공정에서의 나노입자 제거

나노입자에 대한 높은 제거율이 요구되는 경우 기존 정수처리공정으로는 한계가 있을 수 있으며, 이 경우 나노입자의 제거를 위한 고도정수처리 공정이 고려될 수 있다. 아직까지 나노입자의 제거에 적합한 고도정수처리 기술에 관한 연구는 거의 진행된 바 없다. 다만 입자의 크기 범위를 고려

할 때 막여과 공정이 나노입자 제거를 위해 고려될 수 있으며, 그 외에도 미세입자의 제거율을 높이기 위한 전기화학적 방법에 대한 검토가 진행된 바 있다.

나노입자는 일반적으로 5 ~ 50 nm 범위에 위치하는 것으로 볼 수 있다. 정밀여과는 일반적인 입자성 물질과 병원성 미생물에 대한 높은 제거율을 보이지만, 세공크기가 보통 0.05 ~ 0.2 μm 범위에 있기 때문에 나노입자 단일체의 경우 잘 제거하지 못할 가능성이 있다. 따라서 정밀여과를 나노입자의 제거에 적용하기 위해서는 응집 전처리가 필요할 것으로 예상된다. 반면에 한외여과는 나노입자 단일체의 제거에도 효율적일 것으로 판단된다. 그러나 나노입자의 제거율을 높이기 위해서 작은 세공의 막을 사용하면 비용이 증가한다는 단점도 있다(Zhang et al., 2008, Hristovski et al., 2008).

한편 기존의 응집공정에서 잘 제거되지 않는 나노입자를 제거하기 위한 방법으로 전기적인 방법을 결합한 응집공정이 적용된 연구사례가 있다(Zhang et al., 2008) 아직까지 이러한 방법은 널리 실용화되지는 못하고 있으나, 정수처리에서 나노물질에 의한 오염이 향후 중요한 문제로 인식된다면 보다 많은 연구개발이 진행될 것으로 예상된다.

4.4. 나노입자의 종류별 처리특성 및 사례

4.4.1. 탄소계 나노물질

탄소계 나노물질로서 정수처리에서 관심을 모으고 있는 것으로는 C_{60} 이 있다(Wiesner et al., 2006, Hyung et al., 2009). C_{60} 은 60개의 탄소원자가 20개의 정육각형과 12개의 정오각형으로 새장처럼 구성되어 있으며, 대략 1 nm의 크기를 가진다. C_{60} 은 물리 및 화학적 특성이 우수하기 때문에 최근 상업적 관심이 늘어나고 있으며 사용량이 증가하고 있다. C_{60} 은 생쥐실험결과 고농도에서 치사율 높은 것으로 보고되고 있다.

원래 C_{60} 은 소수성이 매우 강하고 용해도가 매우 낮아서 상수원에 존재하기 어렵다고 생각되었다. 그러나 물속에서 안정적인 콜로이드 집합체(nC_{60})가 생성되고, 물속의 용존유기물 농도가 높은 조건에서는 상수원에도 존재할 수 있다는 사실이 밝혀졌다. 현재 C_{60} 의 분석을 위해서 적용할 수 있는 방법은 DSL (Dynamic Light Scattering), TEM (Transmission Electron Microscope), UV Spectrophotometer, HPLC (Tolulene Extraction) 등이 있으나, 복잡한 배경물질이 존재하는 경우 낮은 농도를 정량화하기는 매우 어렵다

C_{60} 은 기존의 응집/침전법으로 제거가 가능하다. 이때 알칼리도가 중요한 영향을 미치는 것으로 알려져 있으며, 한 연구결과에 의하면 알칼리도가 100 mg/L 이상일 때 25

mg-Alum/L 를 사용하여 C_{60} 을 60% 이상 제거할 수 있는 것으로 보고되었다(Hyung et al., 2008). 이후 여과공정을 적용하면 제거효율이 20% 증가하는 것으로 나타났다.

C_{60} 은 오존과 반응하여 분해되며 여러 가지 부산물을 형성할 수 있다. 이때 오존에 의해 생성된 OH Radical이 nC_{60} 의 분해에 일부 기여하는 것으로 알려지고 있다. 이때 pH가 증가하면 반응성이 증가하고, OH Radical Scavenger인 t-BuOH을 사용하는 경우 반응성이 감소한다. 또한 오존산화반응의 CT (Concentration \times Time)가 증가하면 nC_{60} 의 분해가 진행되어 전체적인 크기가 작아지는 현상이 나타난다(Fortner et al., 2007).

4.4.2. 금속류 나노물질

금속류 나노물질은 탄소계 나노물질보다 널리 사용되어 왔으나, 정수처리에서의 영향을 고려하기 시작한 것은 비교적 최근에서부터이다. TiO_2 는 스크린과 자외선 차단제, 화장품, 광촉매 항균 코팅 등에 사용되고 있으며, 일부 수처리에서 광촉매로도 사용되고 있다. 은나노 물질은 항균섬유와 의복으로 최근 많이 사용되고 있으며, 나노 실리카는 반도체 제조공정에서 발생하고 있다. 최근에는 바이오산업에 사용되는 양자점 등의 새로운 나노물질이 제조되어 사용되고 있다. 이들 나노물질은 여러 가지 경로로 배출되어 수계에 유입되므로 정수처리 공정에서 고려할 필요성이 높아지고 있다.

금속류 나노물질은 염(예: KCl 혹은 $MgCl_2$)을 투입하면 전하중화 및 제타전위 감소로 입자 크기가 증가한다. 따라서 응집과 침전처리가 이들을 처리하는 가장 일반적인 방법으로 적용되고 있으며 제거효율은 60~95%인 것으로 보고되고 있다. 나노물질의 종류에 따라서 처리효율이 다르게 나타나기도 하는데, 예를 들면 TiO_2 와 실리카의 경우 응집과 침전처리 만으로는 제거가 잘되지 않는 경향을 보인다. 양자점은 1가 이온이 있는 경우에는 입자크기가 변화하지 않으나 2가 이온이 있는 경우에는 선택적으로 반응하여 입자크기가 증가하고, 침전에 의한 제거율이 증가된다. 이때, 후속공정에 따라 처리효율이 변화할 수 있는데 TiO_2 의 경우 응집제를 투입하지 않으면 침전처리를 하더라도 20~40%의 제거율을 보이나 응집-침전-여과(0.45 μm) 처리를 거치면 90~95%까지 처리효율이 높아진다.

금속류 나노물질의 제거에 관한 연구사례는 아직까지 정수처리보다는 하폐수처리에 보다 초점이 맞추어져 있다. 예로서 반도체 산업에서 발생한 폐수 내의 실리카 나노입자를 응집-침전으로 처리하는 연구가 진행된 바 있다. 이 연구에서는 PACI로서 실리카 나노입자의 플러를 형성시킬 수 있으나, 플러의 크기가 비교적 작으며 응집되지 않은 나

노입자가 남아있기 때문에, 응집-침전처리에 의한 실리카 나노입자의 제거율은 낮은 편이다(10% 이하). 실리카 나노입자의 58%는 SCOD와 결합된 형태로 존재하는 것으로 나타났다(Jill et al., 2005, Zhao et al., 2008).

미국 애리조나의 하수 재이용 시설에서는 TiO₂ 나노입자의 유입 및 제거효율을 연구하였다(Battin et al., 2009). 이 연구에서 사용한 하수유입수에서는 0.1 ~ 3 mg/L 의 Ti가 검출되었으며 0.7 μm 이하 크기의 나노입자가 대부분을 차지하였다. TiO₂ 나노입자의 처리효율을 보면, 1차 처리에 의한 제거율은 50~60%, 2차 처리에 의한 제거율은 60~85%로 나타나서, 전체적인 평균 제거율은 80%이었다. 이때, TiO₂ 나노입자의 상당량이 부유고형물에 결합되어 제거되는 것으로 분석되었다.

또 다른 사례로는 항균처리된 양말에서 유출되는 은나노의 특징 및 하수처리장에서의 제거효율을 연구한 내용이 있다. 이때, 은나노의 유출은 1,360 μg-Ag/g-sock이며, 용액 상에서는 325 μg-Ag/L의 농도를 보였으며, 하수처리장에서 은나노의 제거는 주로 Biosorption에 의하였다. 하수처리장에서의 은나노의 처리능은 높은 편이나(4,250 ppb의 유입농도까지 처리가능), 높은 은의 농도로 인하여 미생물 슬러지의 비료로서의 활용이 제한될 수 있는 것으로 예상되었다(Benn and Westerhoff, 2008).

4. 결론

나노기술이 산업의 전 분야에 적용되면서 다양한 종류의 나노입자가 환경으로 배출되고 있으며, 앞으로도 많은 종류의 나노입자가 새롭게 대두할 것으로 예상된다. 그러나 이러한 나노입자들이 생태계 및 인체에 미치는 영향에 대한 연구는 초보적인 단계에 머무르고 있으며 앞으로 나노입자의 위해성에 대한 연구는 나노물질 관련 산업의 성장과 함께 크게 확대되어야 할 것이다.

나노입자의 관리방안을 마련하기 위해서는 우선 나노입자의 분석방법이 정립되어야 한다. 현재 연구자들이 개별적 나노입자를 분석할 수 있는 방법을 독립적으로 개발하고 있는데, 통일된 분석방법이 필요하다. 또한 원수에는 나노입자가 개별적으로 존재하기 보다는 혼합한 형태로 존재할 가능성이 높으므로, 여러 종류의 나노입자를 동시에 분석할 수 있는 방법의 개발도 필요하다. 그리고 수돗물에 존재할 수 있는 나노입자의 목표농도를 정하기 위해서는 독성자료가 우선적으로 취합되어야 한다. 독성자료를 토대로 목표농도를 정한 후, 목표를 달성할 수 있도록 정수처리가 이뤄져야 한다.

문헌조사에 의하면, 나노입자는 운전조건에 따라서 기존

응집, 침전, 여과로 이어지는 기존의 정수처리에서 상당부분 제거가 가능한 것으로 나타났다. 응집제주입량은 현재 대부분의 정수장에서 사용되는 주입량보다는 많은 양이 필요할 것으로 예측된다. 정확한 응집제 주입량은 나노입자에 따라서 달라질 수 있으므로, 실험을 실시하여 결정하는 것이 바람직하다. 기존 정수처리 공정 외에 고도처리 공정도 나노입자의 처리에 사용될 수 있다. 예를 들면 오존공정은 나노입자의 분해에 효과적이다. 그러나 유해한 부산물도 함께 생성될 가능성이 있으므로, 이에 대한 연구가 필요하다. 한외여과 등 막여과 공정을 도입하는 경우에는 나노입자의 제거율을 향상시킬 수 있을 것으로 기대된다.

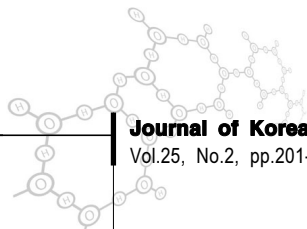
본 연구를 기반으로 향후 정수장에서의 나노입자에 대한 관리 및 처리 방안에 대해 다음과 같이 제언한다. 첫째, 취수원의 원수나 정수, 수돗물 중에 극미량의 농도로 존재할 수 있는 나노입자의 거동을 모니터링 할 수 있도록 분석 역량을 강화해야 한다. 둘째, 실제 정수장에서 나노입자들의 수중 거동현상을 조사하고 응집, 침전, 여과 등 각 공정별 평가 방안을 마련하여야 한다. 셋째, 나노입자의 제거율을 향상시키기 위해 첨단 고도처리 공정인 오존, 막여과 공정 등을 적용하여야 한다.

6. 사 사

본 연구는 서울시 수돗물평가위원회의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.

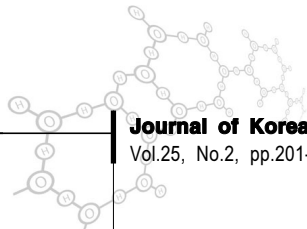
7. 참고문헌

과학기술부(2005) 나노기술영향평가
과학기술부(2008) 나노기술개발촉진법
국가과학기술위원회(2005) 제2기나노기술종합발전계획
제43회 종합과학기술회의(2006) 나노기술재료관련예산
제53회 종합과학기술회의(2005) 나노기술재료관련예산
지식경제부(2005) 나노기술종합발전계획
한국과학기술평가원(2005) 나노기술영향평가보고서
한국과학기술정보연구원(2006) 나노과학기술용어
한국과학기술정보연구원(2007) 나노기술연감
한국과학기술정보연구원(2007) 나노산업화동향
한국과학기술정보연구원(2007) 세계나노기술정책동향
Asharani, P. V., Y. L. Wu, Z. Y. Gona, S. Valiyaveetil (2008) Toxicity of Silver Nanoparticles in Zebrafish Models, *Nanotechnology*, **19**, pp.255102.
Benn, T. and Westerhoff, P. (2008) Nanoparticle Silver released into water from commercially available sock



- fabrics, *Environmental Science and Technology*, **42**, 11, pp. 4133–4139.
- Bottini, M., S. Bruckner, K. Nika, N. Bottini, S. Bellucci, A. Magrini, A. Bergamaschi, T. Mustelin (2006) Multi-walled Carbon Nanotubes Induce T Lymphocyte Apoptosis, *Toxicol. Lett.*, **160**, pp.121–126.
- Chen, Z., H. Meng, G. Xing, C. Chen, Y. Zhao, G. Jia, T. Wang, H. Yuan, C. Ye, F. Zhao, Z. Chai, C. Zhu, X. Fang, B. Ma, L. Wan (2006) Acute Toxicological Effects of Copper Nanoparticles in vivo, *Toxicol. Lett.*, **163**, pp.109–120.
- Chithrani, B. D., A. A. Ghazani, W. C. W. Chan (2006) Determining the Size and Shape Dependence of Gold Nanoparticle Uptake into Mammalian Cells, *Nano Lett.*, **6**, pp.662–668.
- Choi, O., Z. Hu (2008) Size Dependent and Reactive Oxygen Species Related Nanosilver Toxicity to Nitrifying Bacteria, *Environ. Sci. Tech.*, **42**, pp.4583–4588.
- Christie M. Sayes, Feng Liang, Jared L. Hudson, Joe Mendez, Wenhua Guo, Jonathan M. Beach, Valerie C. Moore, Condell D. Doyle, Jennifer L. West, W. Edward Billups, Kevin D. Ausman, Vicki L. Colvin (2006) Functionalization density dependence of single-walled carbon nanotubes cytotoxicity in vitro, *Toxicology Letters*, **161**, 2, pp.135–142.
- Christie M. Sayes., Andre M. Gobin., Kevin D. Ausman., Joe Mendez., Jennifer L. West., Vicki L. Colvin (2005) Nano-C₆₀ cytotoxicity is due to lipid peroxidation, *Biomaterials*, **26**, 36, pp.7587–7595.
- Connor, E., J. Mwamuka, A. Gole, C. Murphy, M. Wyatt (2005) Gold Nanoparticles Are Taken Up by Human Cells but Do Not Cause Acute Cytotoxicity, *Small*, **1**, pp.325–327.
- Craig A. Poland., Rodger Duffin., Ian Kinloch., Andrew Maynard., William A. H. Wallace., Anthony Seaton., Vicki Stone., Simon Brown., William MacNee., Ken Donaldson (2008) Carbon nanotubes introduced into the abdominal cavity of mice show asbestos-like pathogenicity in a pilot study, *Nature Nanotechnology*, **3**, pp.423–428.
- Daxiang Cui, Furong Tian, Cengiz S. Ozkan, Mao Wang, Huajian Gao (2005) Effect of single wall carbon nanotubes on human HEK293 cells, *Toxicology Letters*, **155**, 1, pp.73–85.
- Fischer, H. C., L. C. Liu, K. S. Pang, W. C. W. Chan (2006) Pharmacokinetics of Nanoscale Quantum Dots: In Vivo Distribution, Sequestration, and Clearance in the Rat, *Adv. Funct. Mater.*, **16**, pp.1299–1305.
- Gao, X., Y. Cui, R. M. Levenson, L. W. K. Chung, S. Nie. (2004) In vivo cancer targeting and imaging with semiconductor quantum dots, *Nat. Biotechnol.*, **22**, pp.969–976.
- Gianni Ciofani, Serena Danti, Delfo D' Alessandro, Stefania Moscato, Arianna Menciacsi (2010) Assessing cytotoxicity of boron nitride nanotubes: Interference with the MTT assay, *Biochemical and Biophysical Research Communications*, **394**, 2, pp.405–411.
- Goodman, C., C. McCusker, T. Yilmaz, V. Rotello (2004) Toxicity of Gold Nanoparticles Functionalized with Cationic and Anionic Side Chains, *Bioconjugate. Chem.*, **15**, pp.897–900.
- Hohr, D., Steinfartz Y., Schins R. P., Knaepen A. M., Martra G., Fubini B., Borm P. (2002) The Surface Area rather than the Surface Coating Determines the Acute Inflammatory Response after Instillation of Fine and Ultrafine TiO₂ in the rat, *Int. J. Hyg. Environ. Health*, **205**, pp.239–244.
- Hyung H., Kim JH. (2008) Natural organic matter absorption to multi-walled carbon nano tubes: effect of NOM characteristics and water quality parameter, *Environ. Sci. and Technol.*, **42**, pp.4416–4421.
- Hyung, H; Kim, J. H. (2009) Dispersion of C₆₀ in natural water and removal by conventional drinking water treatment processes, *Water Research*, **43**, pp.2463–2470.
- Jia yu Wang., Tokuyuki Teraji., Toshimichi Ito (2005) Fabrication of wrinkled carbon nano-films with excellent field emission characteristics, *Diamond and Related Materials*, **14**, 11–12, pp.2074–2077.
- Jill R. Pan, Chihpin Huang, W. Jiang, Chiahsin Chen (2005) Treatment of wastewater containing nano-scale silica particles by dead-end microfiltration: evaluation of pretreatment methods, *Desalination*, **179**, 1–3, pp.31–40.
- Jin, Y. H., S. Kannan, M. Wu, J. X. J. Zhao. (2007) Toxicity of Luminescent Silica Nanoparticles to Living Cells, *Chem. Res. Toxicol.*, **20**, pp.1126–1133.
- John D. Fortner, Doo-Il Kim, Adina M. Boyd, Joshua C.

- Falkner, Sean Moran, Vicki L. Colvin, Joseph B. Hughes, and Jae-Hong Kim (2007) Reaction of Water-Stable C60 Aggregates with Ozone, *Environ. Sci. Technol.*, **41**(21), pp. 7497-7502.
- Kang, S., M. Herzberg, D. F. Rodrigues, M. Elimelech (2008) Antibacterial Effects of Carbon Nanotubes: Size Does Matter, *Langmuir*, **24**, pp.6409-6413.
- Kiril Hristovski, Paul Westerhoff, John Crittenden (2008) An approach for evaluating nanomaterials for use as packed bed adsorber media: A case study of arsenate removal by titanate nanofibers, *Journal of Hazardous Materials*, **156**, 1-3, pp.604-611.
- Larisa Belyanskaya, Pius Manser, Philipp Spohn, Arie Bruinink, Peter Wick (2007) The reliability and limits of the MTT reduction assay for carbon nanotubes-cell interaction, *Carbon*, **45**, 13, pp.2643-2648.
- Lee, J., Y. Mackeyev, M. Cho, D. Li, J.-H. Kim, L. J. Wilson, P. J. J. Alvarez (2009) Photochemical and Antimicrobial Properties of Novel C60 Derivatives in Aqueous Systems, *Environ. Sci. Technol.*, **43**(17), pp.6604-6610.
- Lee, K. J., P. D. Nallathamby, L. M. Browning, C. J. Osgood, X. H. N. Xu. (2007) In Vivo Imaging of Transport and Biocompatibility of Single Silver Nanoparticles in Early Development of Zebrafish Embryos, *ACS Nano*, **1**, pp.133-143.
- Leshuai W. Zhang, Jianzhong Yang, Andrew R. Barron, Nancy A. Monteiro-Riviere (2009) Endocytic mechanisms and toxicity of a functionalized fullerene in human cells, *Toxicology Letters*, **191**, 2-3, pp.149-157.
- Lyon, D. Y., P. J. J. Alvarez (2008) Fullerene Water Suspension (nC₆₀) Exerts Antibacterial Effects Via ROS-Independent Protein Oxidation, *Environ. Sci. Technol.*, **42**, pp.8127-8132.
- M. C. Roco (2001) International Strategy for nano-technology research and development, *Journal of nanoparticle Research*, **3**, 5-6, pp.353-360.
- Mark R. Wiesner, Greg V. Lowry, Pedro Alvarez. (2006) Assessing the Risks of Manufactured Nanomaterials, *Environ. Sci. Technol.*, **40**, 14, pp 4336-4345.
- Marquis, B. J., S. A. Love, K. L. Braun, C. L. Haynes. (2009) Analytical Methods to Assess Nanoparticle Toxicity, *Analyst*, **134**, pp.425-439.
- Meghan E. Samberg, Steven J. Oldenburg, Nancy A. Monteiro-Riviere (2010) Evaluation of Silver Nanoparticle Toxicity in Skin in Vivo and Keratinocytes in Vitro, *Environmental Health Perspectives*, **118**, 3, pp.407-413.
- Mingfei Zhao, Zhaobin Tang, Peng Liu (2008) Removal of methylene blue from aqueous solution with silica nano-sheets derived from vermiculite, *Journal of Hazardous Materials*, **158**, 1, pp.43-51.
- Monterio-Riviere, N., A. Inman (2006) Challenges for Assessing Carbon Nanomaterial Toxicity to the Skin, *Carbon*, **44**, pp.1070-1078.
- Morones, J. R., J. L. Elechiguerra, A. Camacho, K. Holt, J. B. Kouri, J. T. Ramirez, M. J. Yacaman (2005) The Bactericidal Effect of Silver Nanoparticles, *Nanotech.*, **16**, pp.2345-2353.
- Nadine Wong Shi Kam, Hongjie Dai (2005) Carbon Nanotubes as Intracellular Protein Transporters: Generality and Biological Functionality, *J. AM. CHEM. SOC.*, **127**, pp.6021-6026.
- Bondarenko O., A. Ivask, N. Jephkina, A. Kahru (2010) Profiling of oxidative damage potential of CuO, ZnO and Ag nanoparticles using recombinant luminescent bacterial sensors and superoxide dismutase defective strains, *Toxicology Letters*, **196**, 1, pp.274.
- Oberdorster, G, Ferin J, Lehnert B. E. (1994) Correlation Between Particle Size, in vivo Particle Persistence, and Lung Injury, *Environ. Health. Perspect*, **102**, pp.173-179.
- Pan, Y., S. Neuss, A. Leifert, M. Fischler, F. Wen, U. Simon, G. Schmid, W. Brandau, W. Jahnen-Dechent. (2007) Size-Dependent Cytotoxicity of Gold Nanoparticles, *Small*, **3**, pp.1941-1949.
- Porter, A. E., M. Gass, K. Muller, J. N. Skepper, P. A. Midgley, M. Welland (2007) *Nat. Nanotechnol.*, **2**, pp.713-717.
- Arora, S., J. Jain, J.M. Rajwade, K.M. Paknikar (2009) Interactions of silver nanoparticles with primary mouse fibroblasts and liver cells Original Research Article, *Toxicology and Applied Pharmacology*, **236**, 3, pp.310-318.
- Fiorito, S., A. Serafino., F. Andreola., P. Bernier (2006) Effects of fullerenes and single-wall carbon nanotubes on murine and human macrophages, *Carbon*, **44**, 6,



- pp.1100–1105.
- Hussain, S.M., K.L. Hess, J.M. Gearhart, K.T. Geiss, J.J. Schlager (2005) In vitro toxicity of nanoparticles in BRL 3A rat liver cells, *Toxicology in Vitro*, **19**, 7, pp.975–983.
- Sato, Y. Sato, A. Yokoyama, K. Shibata, Y. Akimoto, S. Ogino, Y. Nodasaka, T. Kohgo, K. Tamura, T. Akasaka, M. Uo, K. Motomiya, B. Jeyadevan, M. Ishiguro, R. Hatakeyama, F. Watari, K. Tohji (2005) Influence of Length on Cytotoxicity of Multi-Walled Carbon Nanotubes against Human Acute Monocytic Leukemia Cell Line THP-1 in vitro and Subcutaneous Tissue of Rats in vivo, *Mol. Biosyst.* **1**, pp.176–182.
- Shenoy, D., W. Fu, J. Li, C. Crasto, G. Jones, C. Dimarzio, S. Sridhar, M. Amiji (2006) Surface Functionalization of Gold Nanoparticles Using Hetero-Bifunctional Poly(Ethylene Glycol) Spacer for Intracellular Tracking and Delivery, *Int. J. Nanomed.* **1**, pp.51–57.
- Shukla, R., V. Bansal, M. Chaudhary, A. Basu, R. R. Bhonde, M. Sastry (2005) Biocompatibility of Gold Nanoparticles and Their Endocytotic Fate Inside the Cellular Compartment: A Microscopic Overview, *Langmuir*, **21**, pp.10644–10654.
- Shvedova, A., V. Castranova, E. Kisin, D. Schwegler-Berry, A. Murray, V. Gandelsman, A. Maynard, P. Baron (2003) Exposure to Carbon Nanotube Material: Assessment of Nanotube Cytotoxicity using Human Keratinocyte Cells, *J. Toxicol. Environ. Health Part A*, **66**, pp.1909–1926.
- Sondi, I., B. S. Sondi (2004) Silver Nanoparticles as Antimicrobial Agent : A Case Study on *E.coli* as a Model for Gram-Negative Bacteria, *J. Coll. Interface Sci.*, **275**, pp.177–182.
- Steven D. Perrault and Warren C. W. Chan. (2010) In vivo assembly of nanoparticle components to improve targeted cancer imaging, *PNAS*, **107**, 25, pp.11194–11199.
- T. Coccini, E. Roda, D.A. Sarigiannis, P. Mustarelli, E. Quartarone, A. Profumo, L. Manzo (2010) Effects of water-soluble functionalized multi-walled carbon nanotubes examined by different cytotoxicity methods in human astrocyte D384 and lung A549 cells, *Toxicology*, **269**, 1, pp.41–53.
- Tian, F. R., D. X. Cui, H. Schwarz, G. G. Estrada, H. Kobayashi (2006) Cytotoxicity of Single-Wall Carbon Nanotubes on Human Fibroblasts, *Toxicol. In Vitro*, **20**, pp.1202–1212.
- Tkachenko, A., H. Xie, D. Coleman, W. Glomm, J. Ryan, M. Anderson, S. Franzen, D. Feldheim (2003) Multifunctional Gold Nanoparticle-Peptide Complexes for Nuclear Targeting, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, pp.4700–4701.
- Tom J. Battin, Frank v.d. Kammer, Andreas Weilhartner, Stephanie Ottofuelling, Thilo Hofmann (2009) Nanostructured TiO₂: Transport Behavior and Effects on Aquatic Microbial Communities under Environmental Conditions, *Environ. Sci. Technol.*, **43**(21), pp.8098–8104.
- U.S EPA(2007) Nanotechnology white paper
- Wick, P., P. Manser, L. Limbach, U. Dettlaff-Weglikowska, F. Krumeich, S. Roth, W. Stark, A. Bruinink (2007) The Degree and Kind of Agglomeration Affect Carbon Nanotube Cytotoxicity, *Toxicol. Lett.*, **168**, 121–131.
- Won Hyuk Suh, Kenneth S. Suslick, Galen D. Stucky, Yoo-Hun Suh (2009) Nanotechnology, nanotoxicology, and neuroscience Review Article, *Progress in Neurobiology*, **87**, 3, pp.133–170.
- Yang Zhang, Yongsheng Chen, Paul Westerhoff, Kiril Hristovski, John C Crittenden (2008) Stability of commercial metal oxide nanoparticles in water, *Water Research*, **42**, 8–9, pp.2204–2212.
- Zhang, C., B. Wangler, B. Morgenstern, H. Zentgraf, M. Eisenhut, H. Untenecker, R. Kruger, R. Huss, C. Seliger, W. Semmler, F. Kiessling. (2007) Silica and Alkoxysilane Coated Ultrasmall Superparamagnetic Iron Oxide Particles: A Promising Tool To Label Cells for Magnetic Resonance Imaging, *Langmuir*, **23**, pp.1427–1434.