

다공성 매질내에서 CMC로 표면개질된 영가철 나노입자의 이동 특성에 관한 연구

조윤철 · 최상일*

광운대학교 환경공학과

A Study on Transport Characteristics of CMC-modified Zero Valent Iron (ZVI) Nanoparticles in Porous Media

Yunchul Cho · Sangil Choi*

Department of Environmental Engineering, Kwangwoon Univeristy

ABSTRACT

Carboxymethyl cellulose (CMC) as stabilizer is expected to facilitate in-situ delivery of zero-valent iron (ZVI) nanoparticles in a contaminated aquifer because it increases dispersity of ZVI nanoparticles. This work investigated the transport of CMC-stabilized ZVI nanoparticles (CMC-Fe) using column breakthrough experiments. The ZVI nanoparticles (100 mg/L Fe) were transportable through sand porous media. In contrast, non-stabilized ZVI nanoparticles rapidly agglomerate in solution and are stopped in sand porous media. At pH 7 of solution approximately 80% CMC-Fe were eluted. When the pH of solution is below 5, 100% CMC-Fe were eluted. These results suggest that the mobility of CMC-Fe was increased as pH decreases. In the mobility test under different ionic strengths using Na^+ and Ca^{2+} ions, there was no significant difference in the mobility of CMC-Fe. Also, in the experiments of effect of clay and natural organic matter (NOM) on the mobility of ZVI, there was no significant difference in the mobility of CMC-Fe not only between 1 and 5% clay, but 100 and 1000 mg/L NOM. The results from this work suggests that the CMC-Fe nanoparticles could be easily delivered into the subsurface over a broad range of ionic strength, clay and NOM.

Key words : Zero-valent iron nanoparticles, Mobility, pH, Ionic strength, Clay, Natural organic matter

요 약 문

카르복시메틸 셀룰로즈(carboxymethyl cellulose, CMC)와 같은 안정화제는 오염된 지하대수층에서 영가철 나노입자의 이동을 촉진할 수 있다. 본 연구에서는 CMC로 개질된 영가철 나노입자의 이동성을 컬럼실험을 통해 조사하였다. CMC로 개질된 100 mg/L 영가철 나노입자는 모래로 이루어진 공극매체에서 이동이 가능하였다. 하지만 비개질된 영가철 나노입자는 제조된 용액에서 쉽게 영검현상이 나타났고, 모래로 이루어진 공극매체에서 통과하지 못했다. pH가 7일 때 영가철 나노입자 약 80%가 컬럼을 통과하여 흘러나왔다. pH가 5이하로 감소할 때는, 100%의 CMC로 개질된 영가철 나노입자는 100%가 흘러나왔다. 이온강도세기 실험에서 Na^+ 과 Ca^{2+} 이온의 농도가 증가함에 따라 CMC로 개질된 영가철의 이동성이 다소 감소하는 것으로 나타났다. 점토와 자연유기물(natural organic matter, NOM) 영향 실험에서는, 1과 5%의 점토와 100과 1000 mg/L의 자연유기물질은 CMC로 개질된 영가철 나노입자의 이동성에는 크게 영향을 주지 못하는 것으로 나타났다. 본 실험의 결과로부터 CMC로 개질된 영가철 나노입자는 다양한 이온세기, 자연유기물농도 및 점토함량을 가진 토양내에서도 효과적으로 이동될 것으로 기대된다.

주제어 : 영가철 나노입자, 이동성, pH, 이온세기, 점토, 자연유기물

*Corresponding author : sichoi@kw.ac.kr

원고접수일 : 2009. 12. 3 심사일 : 2009. 12. 10 게재승인일 : 2009. 12. 28

질의 및 토의 : 2010. 2. 28 까지

1. 서 론

많은 연구자들이 토양과 지하수로부터 오염물질들을 제거하기 위해서 마이크로 사이즈의 영가철을 많이 사용해 왔다. 하지만 최근에는 나노 크기의 영가철을 이용하여 오염물질을 제거하는 대한 연구가 크게 각광받고 있다. 기존의 투수반응벽체(permeable reactive barrier, PRB)로만 쓰였던 마이크로 크기 영가철 처리방법에 비해, 나노 크기의 영가철을 이용한 in-situ 적용법은 핫스팟(hot spot)에 직접 주입함으로써 보다 능동적으로 오염물질을 처리할 수 있는 장점을 가지고 있다. 뿐만 아니라 나노 영가철은 나노 스케일의 크기로 인해 표면적과 반응성이 기존의 마이크로 크기의 영가철에 비해 매우 높기 때문에 처리시간을 단축시킬 수 있다(Nurmi et al. 2005). 이러한 높은 반응성은 할로겐화 유기용제, 금속/비금속 등의 다양한 오염 물질들을 효과적으로 제거할 수 있으며, 기존의 처리 기술들에 비해 경제적이란 장점이 있다. 하지만 나노 크기의 영가철을 현장에 실제로 적용하기 위해서는 해결해야 할 몇 가지 사항들이 대두되고 있다. 첫째는 지중 환경내에서 나노 영가철의 이동성, 둘째는 나노 영가철이 오염물질과 반응성, 셋째는 처리기간 동안 오염물질과 반응할 수 있는 지속성이다(Nurmi et al., 2005). 이러한 관점에서 나노 영가철의 오염물질에 대한 반응성과 지하매체에서의 이동성을 향상시키기 위한 연구가 활발히 진행 중이다. 영가철 나노입자의 반응성을 증가시키기 위해 촉매금속(Pd, Cu 및 Ni)을 영가철 나노입자에 부착시켜 이중금속입자(bimetallic particles)를 형성하는 방법이 연구 되었다(He and Zhao, 2008). 하지만 비 개질된 영가철 나노입자와 마찬가지로 이중금속 나노입자 역시 영집현상(agglomeration)으로 인해, 쉽게 마이크로 단위의 입자로 성장하기 때문에 실제 현장에 적용시 그 반응성과 이동성이 급격히 감소할 수 있는 문제점이 있다. 따라서 영가철 나노입자의 in-situ 적용을 위해서 영집현상을 억제하고 분산성을 지속시킬 수 있는 안정화제(stabilizer) 개발이 필수적이다. He and Zhao(2005)는 영가철 나노입자의 높은 반응성으로 인하여 주변 물질들과 반응하거나 또는 응집 되는 현상을 막기 위하여 녹말로 표면을 코팅한 영가철 나노입자를 제조하였다. 한편 Schrick et al.(2004)은 나노 영가철의 토양/지하수 내에서의 이동성을 증진시키기 위해 친수성 탄소(C)와 poly-acrylic acid(PAA)를 이용하여 영가철 나노입자의 표면을 개질하였고, 개질 여부에 따른 토양매질 내에서의 이동성을 비교하였다. Kanel et al.(2007)은 비이온 계면활성제인 Tween 20를 이용하여 수행한 실험에서 비개질된 영

가철 나노입자는 모래로 충전된 컬럼 상층부에 응집되어 컬럼을 통과하기 어려웠지만 표면 개질된 영가철 나노입자는 컬럼을 통과하여 이동성이 증진되는 것으로 나타났다. Salleh et al.(2005)은 triblock을 이용하여 나노입자의 표면 특성을 변화시켜 수용액 내에서의 안정적 분산성을 증진시키는 연구를 수행하였다. Copolymer의 poly(methacrylic acid) block는 영가철 표면에 강하게 흡착하고, poly(methyl methacrylate) block는 NAPL에 대한 강한 친화력을 가지며, 마지막으로 poly(styrenesulfonate) block는 강한 정전기적 척력을 제공하여 영가철 나노입자의 콜로이드 안정성을 제공한다고 보고하였다. He et al.(2007)은 CMC(carboxymethyl cellulose)을 안정화제로 사용하였을 때 영가철 나노입자의 유동성과 반응성이 현저히 향상되었음을 보고하였다. 그들의 연구결과에 따르면 CMC는 녹말(starch)처럼 비용이 저렴하며 환경친화적인 장점이 있으며 뿐만 아니라 CMC 분자들은 monodentate complexation에 의한 carboxylate groups과 영가철 나노입자간의 안정적인 결합을 이루고 있는 것으로 보고하였다.

나노 크기의 영가철을 직접 토양에 주입하여 오염물질들을 처리할 경우, 나노 영가철의 이동성에 영향을 주는 인자로서는 영가철 입자크기, 지하수의 pH, 이온강도(ionic strength), 점토, 자연유기물(natural organic matter, NOM) 등이 있다. Baalousha et al.(2007)은 다양한 pH 조건하에서 iron oxide nanoparticles 응집(aggregation)에 대한 자연유기물질의 영향에 관한 연구에서 pH가 높은 조건에서 자연유기물질의 농도가 증가할수록 응집이 잘 일어나는 것을 보고하였다. 대수층의 물리화학적 특성도 중요하지만 지하수의 이온강도와 포함되어 있는 양이온 종류도 매우 중요한 요소이다. Saleh et al.(2008)에 Na^+ 와 Ca^{2+} 이온이 나노 영가철의 응집과 이동성에 중요한 영향을 미치는 것으로 보고하였다. 또한 Shckrick et al.(2004)는 다양한 조성을 가지고 있는 토양으로 음이온으로 개질된 hydrophilic carbon과 poly(acrylic acid)-supported 영가철 나노입자의 이동실험을 하였을 때, 점토가 적게 포함된 토양에서는 이동성이 낮아지는 것으로 나타났다. 일반적으로 지하수 및 하천수내 자연유기물의 주요성분은 humic acid와 fulvic acid이다. 따라서 humic acid는 자연유기물에 의한 오염물질 및 콜로이드입자의 토양내 이동에 관한 연구에 많이 사용되어왔다(Weng et al., 2002; Liu et al., 2009; Sirk et al., 2009). 액상에 존재하는 자연유기물의 농도가 증가함에 따라 영가철 나노입자의 이동성이 향상될 수 있다. 이는 자연유기물이 영가철 나노입자에 표면을 코팅함으로써 분산

성이 증대되었기 때문이다(Johnshon et al., 2009).

지금까지 CMC로 개질된 영가철 나노입자에 대한 오염 물질 분해실험과 이동성 실험은 많이 진행되었지만, 다양한 심부조건에서 영가철 나노입자에 대한 이동성에 대한 정보는 많이 부족한 실정이다. 따라서 영가철 나노입자를 가지고 실제 오염된 현장에 적용하기 위해서는 이에 대한 정보가 반드시 필요한 실정이다. 본 연구에서는 CMC와 Pd 금속촉매를 사용하여 표면 개질된 영가철 나노입자를 다양한 조건(pH, 이온세기, 점토, 자연유기물질)에서 모래를 채운 컬럼에 흘려 보내줌으로써 영가철 나노입자의 이동 특성을 살펴보았다.

2. 실험 방법

2.1. 영가철 나노입자의 제조

영가철 나노입자의 제조 방법은 화학적 제조법, sol-gel 법, 그리고 마이크로 에멀전 법등의 여러 방법이 있다. 그 중에서도 화학적 방법은 제조법이 간편하여 가장 많이 이용되고 있는 방법이다. Fe(II)을 sodium borohydride로 환원시키는 기존 영가철 나노입자의 제조방법을 변형하여 0.8% CMC로 개질된 영가철 나노입자를 준비하였다(He and Zhao 2007; He et al., 2007). 영가철 나노입자 제조 조건, 250 mL 플라스크에 CMC를 포함한 증류수에 산소를 제거하기 위해서 15분 동안 질소로 퍼징하였다. 영가철 나노입자를 제조하기 위해서 0.21 M $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 을 준비하여 CMC를 포함한 증류수에 원하는 영가철 나노입자만큼 dropwise 방법을 이용하여 제조하였다. Fe(II)을 넣어주고 CMC와 완전한 complex를 형성할 수 있도록 15분동안 반응시켰다. 본 실험에서 사용된 영가철 나노입자의 농도는 0.1 g/L이었으며 CMC(Sodium-CMC) 농도는 0.8%(0.8% w/w of Fe)이었다. Fe(II) 이온들을 영가철 나노입자로 환원해 주기 위해서 sodium borohydride ($\text{BH}_4^-/\text{Fe(II)}=2.0$)을 CMC를 포함한 증류수에 첨가하였다. 영가철 나노입자의 제조과정동안 생성되는 수소가스를 제거하기 위해서 15분동안 교반하여 주었고, 추가적으로 영가철 나노입자의 표면에 Pd의 0.1%(w/w) Fe가 입혀지도록 0.027 mM K_2PdCl_6 stock solution을 넣어주었다.

2.2. 영가철 나노입자의 이동성 실험

CMC로 개질된 영가철 나노입자의 공극매체에서의 이동 특성을 연구하기 위해서 내경(Inner diameter)이 2 cm 유리 뷰렛 컬럼을 사용하였다(Fig. 1). 뷰렛 컬럼 안에 사용된 물질은 400-700 μm 입자크기의 주문진사 모래를 사

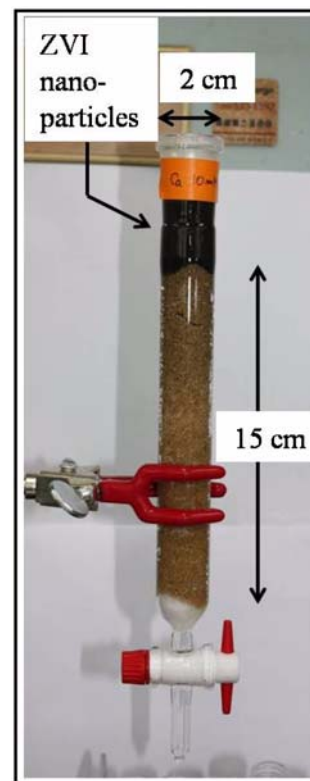


Fig. 1. Column apparatus for mobility test of ZVI nanoparticles.

용하였다. 주문진사 모래를 사용하기 전에 유기물을 제거하기 위해서 1%(v/v) 염산으로 씻어주고 다시 증류수로 3번 씻어준 후 105°C에서 건조한 후 실험에 사용하였다. 모래의 유출을 방지하기 위해 뷰렛 끝을 솜으로 막고 모래를 15 cm 높이로 쌓아주었다. 이러한 조건하에서의 세공용적(Pore volume)은 24 mL로 나타났고 공극율은 0.51로 측정되었다.

영가철 나노입자를 흘려보내기 전에 3차 증류수로 4 PV(48 mL)을 흘려보내 주었다. pH 변화에 따른 영가철 나노입자의 공극매체에서의 이동특성을 조사하기 위하여 영가철 나노입자 용액의 pH를 3, 5, 7, 9로 1 N HCl과 NaOH를 이용하여 다양하게 준비한 후, pH에 따른 영가철 나노입자 이동성 실험을 진행하였다. 영가철 나노입자의 이동시 pH와 전해질 강도, 점토, 및 자연유기물질간의 상호작용에 대한 영향을 최소화하기 위해서 다른 이동성 실험에서는 pH를 7로 맞춰 실험을 진행하였다. 전해질 강도 세기 실험에서는 100와 1000 mM의 Na^+ 와 10와 50 mM Ca^{2+} 용액을 사용하였다. 영가철 나노입자의 이동에 대한 점토 함량에 영향을 살펴보기 위해 우리나라 토양의 대표 점토광물인 카올리나이트를 사용하였다. 모래의 무게 대비 0, 1, 5 wt% 카올리나이트(kaolinite)을 균일하게

섞어주고 실험을 실시하였다. 자연유기물 농도에 따른 영가철 나노입자 이동성 실험에서는 각각 100와 1000 mg/L의 humic acid(molecular weight: 2,000-500,000, Aldrich, USA) 용액을 사전에 모래컬럼에 흘려보냈다. 그 다음 CMC로 개질된 영가철 나노입자 현탁액을 humic acid용액으로 사전에 처리한 모래컬럼에 흘려보냈다. 이때 사용한 영가철 나노입자 현탁액내 humic acid 농도는 각각 100와 1000 mg/L로 유지하였다. 한편 blank test를 하기 위해 CMC로 개질되지 않은 영가철 나노입자를 사용하였다.

모든 이동성 실험에서 CMC로 개질한 영가철 나노입자 현탁액(100 mg/L)을 유리 뷰렛 컬럼 위쪽에 주입하여 중력침강식 실험을 실시하였다. 6 mL(0.25 PV) 씩 샘플링을 하여 모래컬럼을 통과한 영가철 나노입자의 이동성을 평가하였다. 컬럼을 통과한 후 회수된 영가철 나노입자의 분석은 HCl로 완전히 녹인 후 증류수로 희석하여 Flame Atomic Absorption Spectroscopy(Flame-AAS, Perkin Elmer)을 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 토의

3.1. pH에 따른 영가철 나노입자의 이동성 평가

CMC로 개질되지 않은 영가철 나노입자는 염감현상으로 인해 모래컬럼 상단부분에 머물렀으나 CMC로 개질된 영가철 나노입자는 모래컬럼을 효과적으로 통과하였다(Fig. 2). CMC로 개질되지 않은 영가철 나노입자의 경우, 나노입자간의 자기상호작용 및 van der Waals 인력으로 인해 쉽게 마이크로 단위의 입자로 성장한다(Zhang and Manthiram, 1997). 따라서 마이크로 입자 크기로 성장한 영가철은 분산성이 감소하여 모래컬럼 상단부분에 막힘현상을 유발한 것으로 사료된다.

CMC로 개질시킨 영가철 나노입자의 컬럼 이동성 실험을 진행하기 위해서 예비실험으로 영가철 나노입자를 계속 주입하여 흘러나오는 영가철 나노입자의 농도를 측정하였다. 주입구 쪽의 초기 농도와 흘러나오는 영가철 나노입자의 농도와 같아지기 위해서 공극 부피 2 Pore Volume(PV)(48 mL, 1 PV = 24 mL) 이상까지 영가철 나노입자 용액을 주입해야 하는 것으로 나타났다. 이후 실험에서는 영가철 나노입자 2 PV(48 mL)을 주입하고 흘러나오는 영가철 나노입자 6 mL(0.25 PV)를 채취하여 분석하고 이동성을 평가하였다. Fig. 3에서 나타난 것처럼 0.8% CMC로 개질한 영가철 나노입자의 이동은 pH 7와 9에서 0.75 PV(18 mL)부터 영가철 나노입자가 흘러나오다가 공극부피 1 PV(24 mL)에서 60%의 영가철 나노입자가

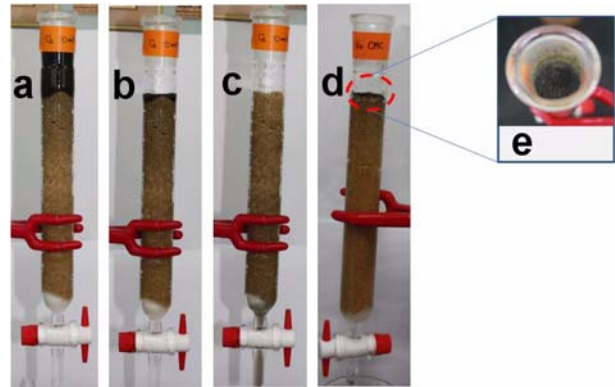


Fig. 2. Mobility of CMC-modified ZVI nanoparticles vs. non CMC-modified ZVI nanoparticles: (a) ~0.5 min after CMC-modified ZVI nanoparticle suspension was gravity-fed to the sand column (b) after all of the suspension almost had passed through the column, (c) after one bed volume of deionized water had passed through the column, (d) after non CMC-modified ZVI nanoparticle and one bed volume of deionized water had passed through the column, and (e) magnified picture from the red circle.

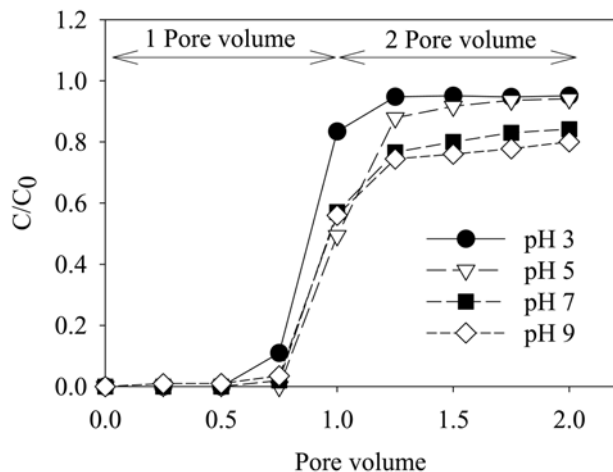


Fig. 3. Effect of pH on the transport of CMC-modified ZVI nanoparticles through a sand column.

흘러나왔으며 2 PV(48 mL)에서는 약 80%의 영가철 나노입자가 흘러나왔다. 하지만 pH가 3과 5일때는 영가철 나노입자의 공극부피 1 PV(24 mL)에서 각각 85%와 60%의 영가철이 흘러나왔지만 2 PV(48 mL)일때는 모두 100% 영가철 나노입자가 흘러나오는 것으로 나타났다(Fig. 3). 본 컬럼 이동성 실험결과, pH가 낮을수록 영가철 나노입자의 이동성이 증가됨을 알 수 있었다. CMC로 개질된 영가철 나노입자의 PZC(point of zero charge)가 6.1 또는 6.42이라는 것을 고려할 때, pH 6 이상일 때 영가철 나노입자의 응집이 증가하여 이동성이 감소된 것으로 사료된다(He et al., 2008, 2009). Baalousha et al.(2007) 또한 본 연구결과와 비슷한 결과를 보고하였다. 그들의 연

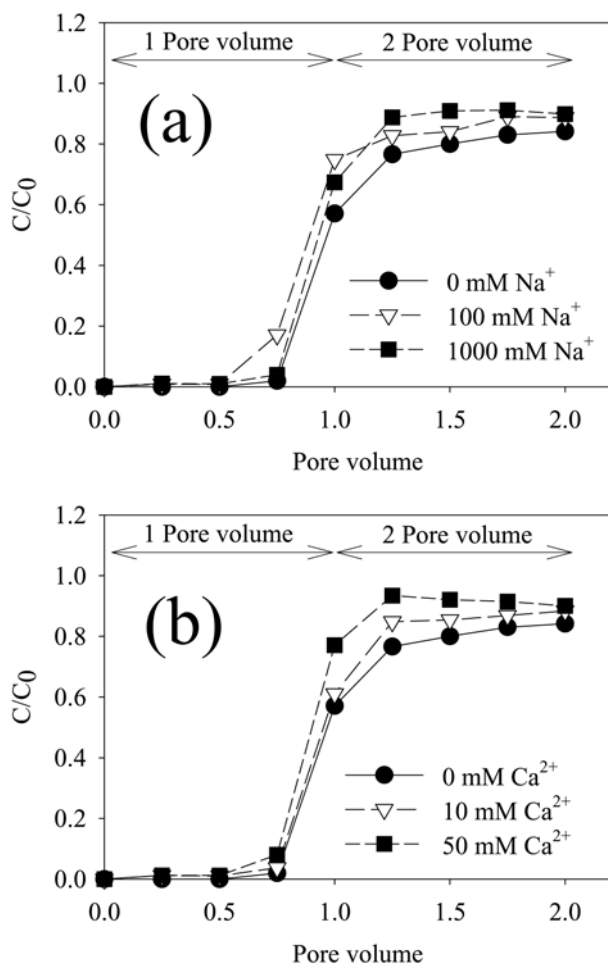


Fig. 4. Effect of ionic strength on the transport of CMC-modified ZVI nanoparticles through a sand column at pH 7: (a) under different NaCl concentrations and (b) under different $CaCl_2$ concentrations.

구결과에 따르면 iron oxide nanoparticles의 응집 실험에서 pH가 높아질수록 iron oxide nanoparticles의 응집이 증가하였다. 또한 pH 2에서 5로 높아질수록 입자크기도 증가한 것으로 나타났다.

3.2. 전해질 강도에 따른 영가철 나노입자의 이동성 평가

영가철 나노입자의 지하수내에 이동성에 대한 이온세기의 영향을 살펴보기 위해서 CMC로 개질된 영가철 나노입자용액에 각각 100 mM와 1000 mM Na^+ 와 10 mM와 50 mM Ca^{2+} 을 완전히 녹인 후 유리 뷰렛에 컬럼 이동성 실험을 실시하였다. 모든 이온세기 실험에서는 pH를 7로 고정하였다. Na^+ 이온세기 실험에서는 Fig. 4(a)에 나타난 것처럼 공극 부피 2 PV 이상에서 Na^+ 가 포함되어 있지 않거나 포함되어 있는 경우 모두 비슷하게 주입구 쪽의 농도의 80%의 영가철 나노입자가 흘러나오는 것으로 측

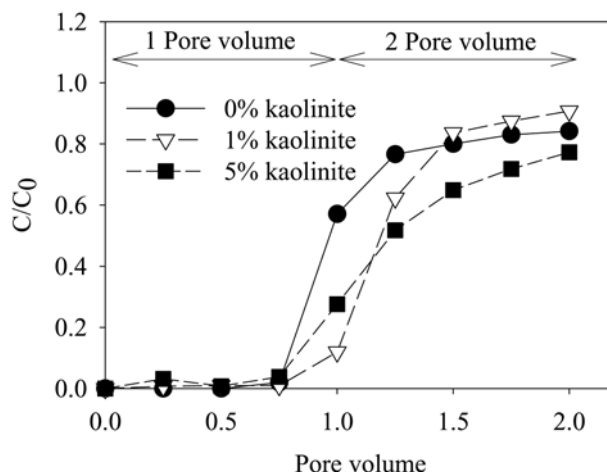


Fig. 5. Effect of clay content on the transport of CMC-modified ZVI nanoparticles through a sand column at pH 7.

정되었다. 또한 Ca^{2+} 이온세기 실험에서도 Fig 4(b)에 나타난 것처럼 공극 부피 2 PV 이상에서 Ca^{2+} 가 포함되어 있지 않거나 포함되어 있는 영가철 나노 입자 모두 비슷하게 주입구 쪽의 농도에 80%의 영가철 나노입자가 흘러나오는 것으로 나타났다. 따라서 본 실험을 통해 100 mM와 1000 mM Na^+ 와 10 mM와 50 mM Ca^{2+} 농도조건에서는 CMC로 개질된 영가철 나노입자의 이동성은 이온세기가 커짐에 따라 다소 낮아지는 것으로 보였으나 그 차이는 크지 않았다.

3.3. 점토 양에 따른 영가철 나노입자의 이동성 평가

우리나라 토양내 대표 점토광물인 카올리나이트를 사용하여 영가철 나노입자의 이동성에 대한 영향을 조사하고자 하였다. 토양시료 중에 존재하는 점토의 함량에 따른 CMC-영가철 나노입자의 이동성을 분석하기 위해서 주문진사 모래에 카올리나이트(kaolinite)를 1%와 5% 무게비(wt%)로 균질하게 섞은 후 컬럼 이동성 실험을 실시하였다. 모든 점토 실험에서 pH는 7로 고정하였다. Fig. 5에 나타난 것처럼 1% 카올리나이트를 포함한 모래컬럼과 포함하지 않은 컬럼을 이용하여 이동성 실험결과, 공극 부피 2 PV 이상에서 흘러나오는 영가철 나노입자량은 거의 비슷하게 나타났다. 또한 5%의 카올리나이트가 포함된 컬럼 이동성 실험과 카올리나이트를 포함하지 않은 실험에서도 흘러나오는 영가철 나노입자량은 거의 비슷하게 나타났다. 본 실험결과, 점토의 μ 량이 CMC로 개질된 영가철 나노입자의 이동성에 거의 영향을 주지 않은 것으로 나타났다. Shckrick et al.(2004)은 다양한 조성을 가지고 있는 토양으로 hydrophilic carbon과 poly(acrylic acid)-

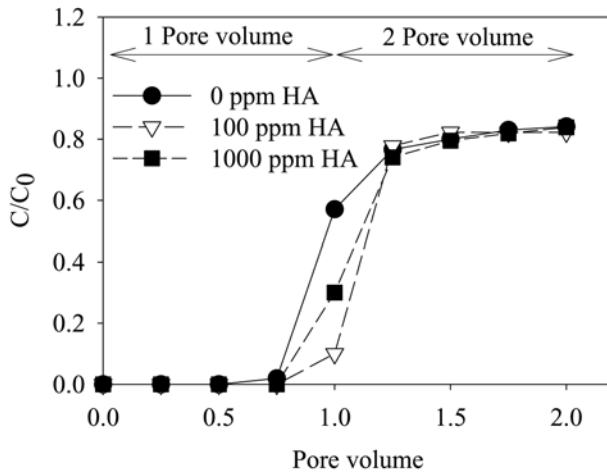


Fig. 6. Effect of NOM content on the transport of CMC-modified ZVI nanoparticles through a sand column at pH 7.

supported 영가철 나노입자의 이동실험을 실시하였다. 점토가 적게 포함된 토양에서는 hydrophilic carbon과 poly(acrylic acid)-supported 영가철 나노입자의 이동성이 낮아지는 것으로 보고했다. 심지어는 점토의 비율이 높은 토양에서 점토의 음이온전하로 인해 개질되지 않은 영가철도 토양을 통과하는 것으로 보고했다. 하지만 본 실험에서는 점토를 포함한 모래컬럼실험과 점토를 포함하지 않은 실험에서는 영가철 나노입자의 이동성이 다르게 나타나지 않았다. 이는 Sherrick et al.(2004) 실험에서는 실재토양의 점토 비율이 30% 이상이였지만 본 실험에서는 1%와 5%의 카올리나이트 질량비율을 가지고 실험을 실시하였기 때문이다. 한편 높은 양이온치환용량(cation exchange capacity, CEC)을 가진 점토광물을 사용할 경우, 영가철 나노입자의 이동특성은 달라질 수 있다. 따라서 토양내 점토 종류에 따라 영가철 나노입자의 이동성은 실제적으로 차이가 나타날 수 있다.

3.4. Humic acid 농도에 따른 나노입자의 이동성 평가

자연유기물농도에 따른 CMC로 개질된 영가철 나노입자의 이동성을 분석하기 위해서 제조된 영가철 나노입자 용액에 100 ppm와 1000 ppm의 자연유기물질인 humic acid를 혼합 후 컬럼 이동성 실험을 실시하였다. 모든 자연유기물질 실험에서는 pH는 7로 고정하였다. Fig. 6에 나타난 것처럼 100 ppm와 1000 ppm의 자연유기물인 humic acid를 포함한 이동성 실험과 humic acid를 포함하지 않은 이동성 실험에서 humic acid는 영가철 나노입자의 이동성에는 크게 영향을 끼치지 않는 것으로 나타났다.

한편 Baalousha et al.(2007)은 다양한 pH 조건하에서

iron oxide nanoparticles의 응집(aggregation)에 대한 자연유기물질(NOM)의 영향을 조사한 결과, 자연유기물질의 농도가 증가할수록 응집이 잘 일어나는 것을 보고하였다. 이와는 반대로 Johnson. et al.(2009) 등에 의한 연구에 의하면, 자연유기물질의 농도가 증가할수록 영가철 나노입자의 분산을 촉진시키고 이에 따라 영가철의 이동이 증가하는 것으로 나타났다.

4. 결 론

본 연구에서는 다양한 조건하에서 0.8% CMC로 개질된 영가철 나노입자의 이동성을 컬럼실험을 이용하여 실시하였다. CMC로 개질되지 않은 영가철은 토양매체를 효과적으로 통과하지 못하는 것으로 나타났지만, 0.8% CMC로 개질된 영가철 나노입자는 2 PV의 영가철 나노입자를 주입하였을 때 초기농도에 비해 약 80%까지 영가철 나노입자가 이동하는 것으로 나타났다. 그리고 7에서 5로 pH가 낮아졌을 때 CMC로 개질된 영가철 나노입자는 약 100% 모두 흘러나왔다. 이러한 결과로부터 pH가 낮아질수록 영가철 나노입자의 이동성은 증가하는 것을 사료된다. 이는 영가철 나노입자의 PZC인 6 이상 일때 영가철 나노입자의 응집이 증가하여 공극매체에서의 이동이 감소하는 것으로 사료된다. 한편 100 mM과 1000 mM의 Na^+ 또는 10 mM과 50 mM Ca^{2+} 의 이온강도를 가진 용액내에서 CMC로 개질된 영가철 나노입자의 이동성 실험결과 이온강도가 증가함에 따라 영가철 나노입자의 이동성은 다소 감소하였다. 그리고 점토함량에 따른 영가철 나노입자의 이동성 실험에서는 1%와 5%의 두 개의 카올리나이트함량 조건에서 CMC로 개질된 영가철 나노입자의 이동성에는 별 차이가 없었다. 또한 자연유기물질인 humic acid도 0.8% CMC로 개질된 영가철 나노입자의 이동성에는 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다. 본 실험결과, CMC로 개질된 영가철 나노입자는 다양한 토양 조건하에서도 높은 이동성을 보일 것으로 기대되며 in-situ 토양·지하수 적용법에 효과적으로 사용될 수 있을 것으로 사료된다. 하지만 실제 현장 토양내에 다양한 점토광물과 자연유기물이 존재하기 때문에 영가철 나노입자를 이용한 in-situ 기법을 적용시 보다 세심한 주의가 요구될 것이다.

사 사

본 연구는 환경부의 “토양·지하수 오염방지기술개발사업”의 연구비 지원을 받아 수행된 연구입니다.

참 고 문 헌

- Baalousha, M., Manciu, A., Cumberland, S., Kendall, K., and Lead, J.R., 2008, Aggregation and surface properties of iron oxide nanoparticles: Influence of pH and natural organic matter. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **27**, 1875-1882.
- He, F. and Zhao, D., 2005, Preparation and characterization of a new class of starch-stabilized bimetallic nanoparticles for degradation of chlorinated hydrocarbons in water. *Environmental Science and Technology*, **39**, 3314-3320.
- He, F. and Zhao, D., 2007, Manipulating the size and dispersibility of zerovalent iron nanoparticles by use of carboxymethyl cellulose stabilizers. *Environmental Science and Technology*, **41**, 6216-6221.
- He, F., Zhao, D., Liu, J., and Roberts, C.B., 2007, Stabilization of Fe - Pd nanoparticles with sodium carboxymethyl cellulose for enhanced transport and dechlorination of trichloroethylene in soil and groundwater. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **46**, 29-34.
- He, F. and Zhao, D., 2008, Hydrodechlorination of trichloroethylene using stabilized Fe-Pd nanoparticles: Reaction mechanism and effects of stabilizers, catalysts and reaction conditions. *Applied Catalysis B: Environmental*, **84**, 533-540.
- He, F., Zhang, M., Qian, T., and Zhao, D., 2009, Transport of carboxymethyl cellulose stabilized iron nanoparticles in porous media: Column experiments and modeling. *Journal of Colloid and Interface Science*, **334**, 96-102.
- Johnson, R.L., Johnson, G.O.B., Nurmi, J.T., and Tratnyek, P.G., 2009, Natural Organic Matter Enhanced Mobility of Nano Zerovalent Iron. *Environmental Science and Technology*, **43**(14), 5455-5460.
- Kanel, S.R., Nepal, D., Manning, B., and Choi, H., 2007, Transport of surface-modified iron nanoparticle in porous media and application to arsenic(III) remediation. *Journal of Nanoparticle Research*, **9**, 725-735.
- Liu, Tongzhou, Rao, Pinhua, Mak, Mark S.H., Wang, Peng, and Lo, Irene M.C., 2009, Removal of co-present chromate and arsenate by zero-valent iron in groundwater with humic acid and bicarbonate. *Water Research*, **43**, 9, 2540-2548.
- Nurmi, J.T., Tratnyek, P.G., Sarathy, V., Baer, D.R., Amonette, J.E., Pecher, K., Wang, C., Linehan, J.C., Matson, D.W., Penn, R.L., and Driessen, M.D., 2005, Characterization and properties of metallic iron nanoparticles: Spectroscopy, electrochemistry, and kinetics. *Environmental Science and Technology*, **39**, 1221-1230.
- Saleh, N., Kim, H.J., Phenrat, T., Matyjaszewski, K., Tilton, R.D., and Lowry, G.V., 2008, Ionic strength and composition affect the mobility of surface-modified Fe⁰ nanoparticles in water-saturated sand columns. *Environmental Science and Technology*, **42**, 3349-3355.
- Saleh, N., Phenrat, T., Sirk, K., Dufour, B., Ok, J., Sarbu, T., Matyjaszewski, K., Tilton, R.D., and Lowry, G.V., 2005, Adsorbed triblock copolymers deliver reactive iron nanoparticles to the oil/water interface. *Nano Letters*, **5**, 2489-2494.
- Schrick, B., Hydutsky, B.W., Blough, J.L., and Mallouk, T.E., 2004, Delivery vehicles for zerovalent metal nanoparticles in soil and groundwater. *Chemistry of Materials*, **16**, 2187-2193.
- Sirk, Kevin M., Saleh, Navid B., Phenrat, Tanapon, Kim, Hye-Jin, Dufour, Bruno, Ok, Jeongbin, Golas, Patricia L., Matyjaszewski, Krzysztof, Lowry, Gregory V., and Tilton, Robert D., 2009, Effect of Adsorbed Polyelectrolytes on Nanoscale Zero Valent Iron Particle Attachment to Soil Surface Models, *Environmental Science and Technology*, **43**(10), 3803-3808.
- Weng, Liping, Fest, Ellen P.M.J., Fillius, Jeroen, Temminghoff, Erwin J.M., and Van, Willem H., 2002, Transport of Humic and Fulvic Acids in Relation to Metal Mobility in a Copper-Contaminated Acid Sandy Soil. *Environmental Science and Technology*, **36**(8), 1699-1704.
- Zhang, L. and A. Manthiram (1997) Chains composed of nano-size metal particles and identifying the factors driving their formation. *Appl. Phys. Lett.*, **70**(18), 2469-2471.