

# 토양 매질체에서 탄소나노물질의 이동성 Mobility of Carbon Nanomaterials in Soil Media

이인걸 · 강진규 · 김성배<sup>†</sup> · 김현중\* · 한요섭\* · 엄익춘\*\* · 조은혜\*\* · 박선영\*\*  
In-Geol Yi · Jin-Kyu Kang · Song-Bae Kim<sup>†</sup> · Hyunjung Kim\* · Yosep Han\*  
Ig-chun Eom\*\* · Eunhye Jo\*\* · Sun-Young Park\*\*

서울대학교 지역시스템공학과 · \*전북대학교 자원에너지공학과  
\*\*국립환경과학원 위해성평가연구과

Department of Rural Systems Engineering, Seoul National University

\*Department of Mineral Resources and Energy Engineering, Chonbuk National University

\*\*Division of Risk Assessment, National Institute of Environmental Research

(2014년 7월 8일 접수, 2014년 8월 27일 수정, 2014년 8월 29일 채택)

**Abstract :** Carbon nanomaterials such as fullerene, carbon nanotube and graphene are representative nanomaterials and widely used in various fields. Carbon nanomaterials can be exposed to environments during their production, usage and disposal, spreading to different systems and posing a great threat to various ecological receptors. Researches are conducted in order to determine the possibility of groundwater exposure to carbon nanomaterials due to their release and passage through soils. If soils can play a significant role in limiting the transport of carbon nanomaterials, the possibility of groundwater exposure to carbon nanomaterials can be reduced greatly. This review paper presented the research works performed for the mobility of carbon nanomaterials in soil media. Also, the paper provided the factors affecting the transport of carbon nanomaterials in soil media along with the DLVO theory/colloid filtration theory/transport model, which are used to describe the transport of carbon nanomaterials in soil media. Recently, production of carbon nanomaterials and their commercial and environmental applications increase rapidly in Korea. Therefore, researches regarding the fate and transport of domestic carbon nanomaterials in soil environments should be performed in various environmental conditions.

**Key Words :** Carbon Nanomaterials, Fullerene, Carbon Nanotubes, Graphene, Soil, Mobility

**요약 :** 탄소나노물질은 대표적인 나노물질로써, 풀러렌, 탄소나노튜브, 그래핀 등을 포함한다. 탄소나노물질은 다양한 분야에서 널리 이용되고 있는데, 생산, 사용, 처리 등의 단계에서 환경에 노출될 수 있고, 일단 노출이 되면 다양한 계로 확산되어 여러 생태학적 수용체에 큰 위협이 될 수 있다. 탄소나노물질이 토양환경에 노출되었을 때, 물의 흐름을 따라 토양을 통과하여 지하수에 노출될 가능성 여부를 판단하기 위하여 연구들이 진행되고 있다. 토양이 탄소나노물질의 이동을 제한하는 역할을 잘하는 것으로 판단될 경우에는, 탄소나노물질의 지하수 노출 가능성이 상당히 낮아질 것이다. 본 논문에서는 최근까지 토양 매질체에서 탄소나노물질의 이동과 관련하여 수행된 연구들을 정리하였다. 또한, 이러한 연구들을 통해 알려진 탄소나노물질의 이동에 영향을 미치는 인자들을 제시하였다. 그리고, 탄소나노물질의 이동을 모사하는데 이용되는 DLVO이론, 콜로이드 여과이론 그리고 이동모델을 제시하였다. 최근, 국내에서도 탄소나노물질의 생산과 상업적, 환경적 이용이 급속히 증가하고 있다. 따라서, 국내에서 생산되고 유통되는 탄소나노물질의 토양환경에서 이동에 관한 연구들이 향후에도 다양한 토양 환경조건에서 수행되어야 할 것으로 보인다.

**주제어 :** 탄소나노물질, 풀러렌, 탄소나노튜브, 그래핀, 토양, 이동성

## 1. 서론

나노물질(nanomaterials)은 전자적, 광학적 그리고 열적 특성으로 인하여 현재 및 미래의 산업에 폭넓게 응용될 수 있는 이상적인 물질이다. 하지만, 나노물질에 대한 수요와 생산이 늘어나면서, 나노입자(nanoparticles)가 환경으로 방출되는 것을 피할 수 없어, 이에 대한 노출도 점차적으로 증가하는 추세이다. 나노물질이 생물권(biosphere)에 일단 노출이 되면, 인간 및 생물들과 예측할 수 없는 방식으로 상호작용하게 되는데, 이들 물질이 다양한 루트를 통하여 환경에 노출될 때, 노출된 인간과 환경에 악영향을 미칠 가능성이

높다.<sup>1,2)</sup>

탄소나노물질(carbon nanomaterials)은 대표적인 나노물질로써, 풀러렌(fullerene), 탄소나노튜브(carbon nanotube), 그래핀(graphene) 등을 포함한다(Fig. 1). 풀러렌이란 탄소원자 60개가 축구공 모양으로 연결된 나노 크기의 탄소 동소체(allotropy)로서 화학적으로 안정하고 우수한 내열성을 지니고 있다. 풀러렌은 가운데의 빈 공간에 칼륨과 같은 알칼리 금속을 넣었을 때 종래의 유기물 초전도체보다 높은 온도에서 초전도성을 나타낸다. 풀러렌은 물에 대해 ng/L 수준의 용해도를 나타내어 소수성을 띠지만, 특정 조건에서 물에 분산될 때 대전된 콜로이드성 집합체(aqu/C<sub>60</sub>)를 형성하

<sup>†</sup> Corresponding author E-mail: songbkim@snu.ac.kr Tel: 02-880-4587 Fax: 02-873-2087

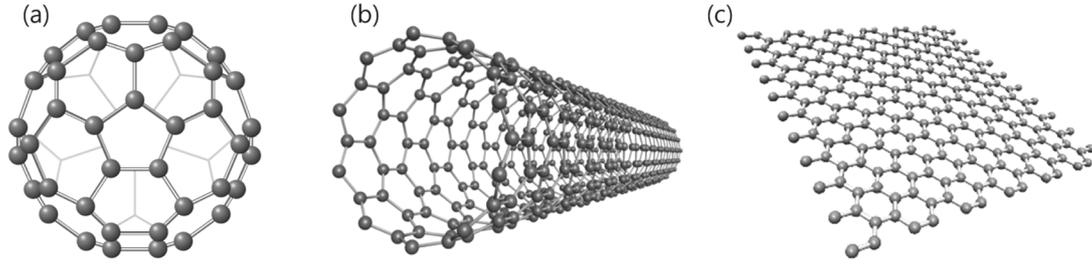


Fig. 1. Carbon nanomaterials: (a) fullerene; (b) carbon nanotube; (c) graphene.

여 mg/L 수준의 용해도를 보인다.<sup>3-5)</sup> 탄소나노튜브란 육각형의 벌집무늬를 이루는 탄소원자들이 연결되어 원기둥의 관 형태를 이루는 탄소 동소체이다. 관 형태를 구성하는 그래핀의 개수에 따라 단일벽 탄소나노튜브(single-walled carbon nanotube, SWCNT), 다중벽 탄소나노튜브(multi-walled carbon nanotube, MWCNT)로 분류한다. SWCNT의 열전도율은 상온에서 자연계에서 가장 뛰어난 다이아몬드보다 높은 값을 보이며, MWCNT는 산업용 섬유들보다 10배 이상 강한 기계적 강도를 지니고 있다. 또한, 탄소나노튜브는 튜브 축에 대한 그래핀 격자의 배향에 따라 금속성을 띠기도 하고 반도체성을 띠기도 한다.<sup>6)</sup> 그래핀이란 단층의 탄소원자들로 구성된 2차원 평면 형태의 탄소 동소체이다. 그래핀이 층층이 쌓여 3차원의 흑연이 되고 원기둥 형태로 말려 1차원의 탄소나노튜브가 되며, 축구공 형태로 감아지면 풀러렌이 된다. 그래핀은 매우 넓은 비표면적을 지니고 있으며, 기계적, 열적으로 우수한 특성을 보인다.<sup>7,8)</sup> 풀러렌, 탄소나노튜브 그리고 그래핀의 특성을 Table 1<sup>9,10)</sup>에 정리하였다. 최근 들어, 풀러렌과 탄소나노튜브는 제조공정의 발전으로 제조 단가가 저렴해짐에 따라, 약물전달시스템, 윤활유, 연료전지, 태양전지, 촉매제 등에서부터, 화장품, 스포츠용품에 이르기까지 다양한 분야에서 널리 이용되고 있다. 그래핀의 경우, 광촉매 반응이나 흡착제로서 오염수를 처리하는데 사용되고 있다.<sup>11,12)</sup>

나노물질의 환경에 대한 노출은 나노입자가 그 형태 및 고유 특성을 유지한다면, 나노입자의 생산, 사용, 처리 등 어느 단계에서도 발생될 수 있다. 탄소나노물질은 환경에 직접 노출되거나, 쓰레기 소각장, 하수처리장, 쓰레기 매립장 등을 통하여 간접적으로 노출될 수 있는데, 일단 노출되면, 입자들끼리 또는 환경(공기, 물 또는 토양)과 상호작용을 하게 된다.<sup>13-16)</sup> Petersen 등<sup>17)</sup>은 탄소나노튜브의 유출경로, 환경거동, 생태적 위해성에 대한 논문에서 중합체/탄소

나노튜브(polymer/carbon nanotube) 기반의 나노복합체(nanocomposites)들이 상업적으로 많이 이용되고 있는데, 이 복합체의 전생애주기(full life cycle, 생산부터 폐기) 동안 탄소나노튜브의 환경유출 가능성을 언급하였다. 탄소나노물질의 연구결과에 의하면, 이 물질들은 다양한 계로 확산되어 여러 생태학적 수용체에 큰 위협이 될 수 있다.<sup>18,19)</sup> 탄소나노물질이 생체에 영향을 주는 가장 큰 경로는 흡입, 섭취 그리고 피부접촉으로 나뉠 수 있는데, 탄소나노물질 제조과정이나 실험실에서 취급하는 과정에서 흡입을 통해 폐를 손상시킬 수 있으며, 피부접촉으로 표피나 진피에 침투하거나 오염된 음용수를 통해 섭취를 하게 될 경우, 점막세포나 내장벽 등을 손상시킬 수 있다. 또한 생태계로 유입될 경우 먹이사슬에 의한 탄소나노물질 축적에 대한 우려가 높다.<sup>20-23)</sup>

탄소나노물질의 토양 매질체에서 거동과 관련하여, 탄소나노물질이 토양환경에 노출되었을 때, 물의 흐름을 따라 토양을 통과하여 지하수에 노출될 가능성 여부를 판단하기 위하여 다양한 토양 환경조건에서 연구들이 진행되고 있다. 토양이 탄소나노물질의 이동을 제한하는 역할을 잘하는 것으로 판단될 경우에는, 탄소나노물질의 지하수 노출 가능성이 상당히 낮아질 것으로 예상된다. 본 논문에서는 최근까지의 토양 매질체 조건에서 탄소나노물질 거동과 관련하여 수행된 연구들을 정리하였고, 탄소나노물질의 흡착 및 이동에 관한 연구결과들을 분석하였으며, 이러한 연구들을 통해 현재까지 알려진 탄소나노물질의 거동에 영향을 미치는 인자들을 제시하였다.

## 2. 토양에서 탄소나노물질의 이동 연구

### 2.1. 풀러렌 이동 연구

토양 매질체에서 풀러렌의 이동 연구가 여러 연구자들에

Table 1. Characteristics of carbon nanomaterials

Characteristics	Fullerene	SWCNT	MWCNT	Graphene
Specific gravity (g/cm <sup>3</sup> )	1.72	0.8	1.8	2.2
Elastic modulus (TPa)	0.0159	~ 1.25	~ 0.27-0.95	1
Strength (GPa)	-	13-52	11-63	130
Resistivity (μΩcm)	1014	5-50	5-50	1-50
Thermal conductivity (W/m/K)	0.4	3000	3000	3000-5000
Thermal stability °C (under Ar)	~ 1000	~ 1800	~ 1800	~ 2800
Specific surface area (m <sup>2</sup> /g)	1100-1400	~ 400-900	~ 200-400	2630

Table 2. Summary of experimental studies for mobility of carbon nanomaterials in soil media

Authors	Carbon nanomaterials	Soil media	Ref.	Authors	Carbon nanomaterials	Soil media	Ref.
Liu et al.	Graphene oxide	quartz sand	24	Tian et al.	SWCNT	quartz sand	43
Liu et al.	Graphene	quartz sand	25	Mattison et al.	MWCNT	quartz sand	44
Khan et al.	SWCNT	solid waste	26	Zhang et al.	Fullerene	sandy soil	45
Mekonen et al.	MWCNT	quartz sand	27	Wang et al.	Fullerene	natural soil	46
Kasel et al.	MWCNT	quartz sand	28	Tian et al.	SWCNT	quartz sand	47
Kasel et al.	MWCNT	natural soil	29	Tong et al.	Fullerene	quartz sand	48
Lanphere et al.	Graphene oxide	quartz sand	30	Chae et al.	Fullerene	glass bead	49
Chowdhury et al.	SWCNT	quartz sand	31	Liu et al.	MWCNT	quartz sand, glass bead	50
Fortner et al.	Fullerene	natural sand	32	Jaisi and Elimelech	SWCNT, Fullerene	natural soil	51
Wang et al.	MWCNT	quartz sand	33	Jaisi et al.	SWCNT	quartz sand	52
Wang et al.	Fullerene	quartz sand	34	Li et al.	Fullerene	quartz sand	53
Tian et al.	MWCNT	glass bead, quartz sand	35	Wang et al.	Fullerene	quartz sand	54
Tian et al.	SWCNT, MWCNT	silica sand	36	Wang et al.	Fullerene	glass bead, quartz sand	55
Tian et al.	SWCNT	quartz sand	37	Wang et al.	SWCNT, MWCNT	quartz sand	56
Chen et al.	Fullerene	glass bead	38	Espinasse et al.	Fullerene	glass bead	57
Zhang et al.	Fullerene	quartz sand, sandy soil	39	Cheng et al.	Fullerene	sandy soil	58
Zhang et al.	Fullerene	quartz sand, sediment	40	Brant et al.	Fullerene	glass bead	59
Bouchard et al.	SWCNT	quartz sand	41	Lecoanet et al.	Fullerene, SWCNT	glass bead	60
Feriancikova and Xu	Graphene oxide	quartz sand	42	Lecoanet and Wiesner	Fullerene, SWCNT	glass bead	61

의하여 수행되었다(Table 2). Wiesner 그룹<sup>49,57,59-61</sup>)은 유리 구슬로 충전된 칼럼에서 유속, 풀러렌 주입농도, 풀러렌 집합체(aggregate)의 입자크기 등이 풀러렌의 이동에 미치는 영향을 연구하였다. 또한, 이 그룹은 풀러렌 준비방법, 용액의 이온강도/구성, 유기 거대분자(organic macromolecules) 등이 풀러렌의 이동에 미치는 영향을 칼럼실험을 통해 분석하였다. Pennell 그룹<sup>34,46,53,55</sup>)은 모래, 사양토, 유리구슬 등의 매질체에서 이온강도, 토양입자 크기, 공극유속이 풀러렌의 이동에 미치는 영향을 연구하였다. 또한, 이 그룹은 유기용제, 계면활성제, 휴믹산과 같은 안정화제(stabilizing agents)가 풀러렌의 이동에 미치는 영향을 분석하였다. Chen 그룹<sup>39,45</sup>)은 석영모래와 사질토양으로 충전된 칼럼에서 유속, 이온강도/구성, 풀빅산(fulvic acid)이 풀러렌의 이동에 미치는 영향을 연구하였고, 사질토양에서 풀러렌이 유기오염물질의 이동 증대에 미치는 영향을 분석하였다.

## 2.2. 탄소나노튜브 이동 연구

토양 매질체에서 탄소나노튜브의 이동과 관련된 연구는 여러 연구자들에 의하여 수행되었다(Table 2). O'Carroll 그룹<sup>44,50</sup>)은 석영모래와 유리구슬(glass bead)로 충전된 칼럼에서 토양입자의 크기, 공극유속(pore-water velocity), 그리고 이온강도가 다중벽 탄소나노튜브의 이동에 미치는 영향을 분석하였다. Elimelech 그룹<sup>51,52</sup>)은 석영모래(quartz sand)와 자연토양(사양토, sandy loam)로 충전된 칼럼에서 카르복실기로 기능화(carboxyl-functionalized)된 단일벽 탄소나노튜브의 이동성에 미치는 이온강도와 휴믹산(humic acid)의 영향

을 관찰하고, 탄소나노튜브의 토양 매질체에서 제거 기작을 분석하였다. Gao 그룹<sup>35-37,43,47</sup>)은 토양 매질체에서 단일벽/다중벽 탄소나노튜브의 이동성을 다양한 실험조건에서 분석하였다. 이 그룹은 자연석영모래, 산처리된(acid-treated) 모래, 유리구슬 등의 다양한 매질체에서 탄소나노튜브의 이동을 관찰하였고, 카르복실기로 기능화된 탄소나노튜브나 계면활성제나 휴믹산에 분산시킨 탄소나노튜브를 이용한 실험을 통해 탄소나노튜브 이동성을 비교하였다. 또한, 토양입자의 크기, 이온강도, pH, 그리고 토양수분 포화도 등이 탄소나노튜브 이동에 미치는 영향을 칼럼실험을 통해 분석하였다.

## 2.3. 그래핀 이동 연구

토양 매질체에서 그래핀의 이동과 관련된 연구는 탄소나노튜브나 풀러렌의 이동성 연구에 비하여 소수의 연구자들에 의하여 수행되었다(Table 2). Feriancikova와 Xu<sup>42</sup>)는 모래충진칼럼에서 이온강도의 변화에 따른 그래핀 산화물의 부착과 탈착을 분석하였다. Liu 등<sup>24,25</sup>)은 모래충진칼럼에서 그래핀 산화물과 카르복실기로 기능화된 그래핀의 이동을 분석하였는데, 물의 포화정도, 이온강도, pH 그리고 금속 산화물이 그래핀의 이동에 영향을 미친다고 보고하였다. Lanphere 등<sup>30</sup>)은 용액화학조건(이온강도, pH)이 모래에서 그래핀 산화물의 이동에 미치는 영향을 분석하였는데, pH 보다는 이온강도를 그래핀 산화물의 이동에 더 영향을 미치는 인자로 평가하였다.

### 3. 탄소나노물질의 이동에 영향을 미치는 인자

#### 3.1. 수용액의 특성

수용액의 이온강도는 탄소나노물질의 이동에 영향을 미치는 가장 중요한 인자이다. 연구에 따르면, 수용액의 이온강도가 높은 경우, 토양입자 주변의 양이온들이 음전하를 띠고 있는 토양입자의 전하를 중성화시킴으로써, 음전하를 띤 탄소나노물질과 토양입자 사이의 정전기적 반발(electrostatic repulsion)이 감소하여 탄소나노물질의 부착(attachment)이 증진된다.<sup>30)</sup> Feriaticikova와 Xu<sup>42)</sup>는 모래칼럼에서 이온강도(1-100 mM 범위)가 증가함에 따라 그래핀 산화물의 부착이 증가함을 보고하였다. 또한, 용액의 이온강도가 100 mM 일 때 모래표면에 부착되어 있던 그래핀 산화물이 이온강도가 1 mM로 감소함에 따라 탈착(detachment)된다는 것을 보고하였다.

수용액의 pH도 탄소나노물질의 이동에 영향을 미치는 중요한 인자이다. 연구에 따르면, 일반적으로 pH가 증가할 경우 탄소나노물질의 부착이 감소(이동성이 증가)하는 경향이 나타나는데,<sup>25)</sup> 이는 pH가 증가함에 따라 탄소나노물질과 토양입자의 정전기적 반발력이 증가함으로써 탄소나노물질의 부착이 감소하기 때문이다. Liu 등<sup>25)</sup>은 자연모래와 산처리 한(acid treated) 모래로 충전된 칼럼에서 용액의 pH가 5.6에서 8.3으로 증가함에 따라 카르복실기로 기능화된 그래핀의 질량회수율이 1-8% 증가한다고 보고하였다.

탄소나노물질은 고유의 등전점(isoelectric point)을 가지고 있다. 등전점은 수용액상에서 탄소나노물질 표면전하를 결정하므로 부착에 미치는 영향이 크다. 이론적으로 탄소나노물질 표면의 음전하는 등전점이 낮을수록 증가하므로 환경 내에서 음전하를 띤 토양입자와 반발력이 커진다. 따라서, 탄소나노물질의 등전점이 낮을수록 토양입자에 부착이 잘 되지 않는다. 문헌에 의하면, 그래핀의 등전점은 pH 3.8-4.7이며, 그래핀 산화물의 경우 pH 3 이하인 것으로 알려져 있다.<sup>30)</sup>

#### 3.2. 금속수산화물

금속(철, 알루미늄)수산화물은 탄소나노물질의 이동에 중요한 역할을 한다. 일반적으로 금속수산화물은 자연 수용액 조건에서 양전하를 띠고 있기 때문에, 정전기적 인력 작용에 의해 음전하를 띤 탄소나노물질을 부착하는 역할은 한다.<sup>25)</sup> Liu 등<sup>25)</sup>의 연구에 의하면, 산처리한 모래에서 카르복실기로 기능화된 그래핀의 질량회수율은 금속수산화물을 함유하고 있는 자연모래에서 보다 10% 정도 감소(용액 pH 5.6) 하는 것으로 나타났다. 이는 자연모래는 금속수산화물을 함유하고 있는 반면, 산처리한 모래에서는 처리과정에서 금속수산화물이 모래표면에서 제거되어 그래핀의 부착이 일어나지 않았기 때문이다.

#### 3.3. 유기물

유기물(organic matter)의 경우 탄소나노물질의 이동에 중

요한 영향을 미치는데, 이는 유기물 이 탄소나노물질의 응집을 저감시켜서 이동성을 향상시키기 때문으로 알려져 있다.<sup>38,57)</sup> Wang 등<sup>46)</sup>의 연구에 의하면, 용존성 휴믹산이 토양에서 풀러렌의 이동성을 증진시키는데, 이는 풀러렌에 코팅된 휴믹산이 풀러렌 입자의 응집을 저감시키기 때문이라고 보고하였다. Jaisi 등<sup>52)</sup>은 용존성 휴믹산의 존재하는 경우 석영모래로 충전된 칼럼에서 단일벽 탄소나노튜브의 이동성이 증진된다고 보고하였다. Wang 등<sup>56)</sup>의 경우에도 용존성 휴믹산에 의해 모래충진 칼럼에서 탄소나노튜브(SWCNT, MWCNT)의 이동성이 증진되는 것을 보고하였다. Zhang 등<sup>39)</sup>도 용존성 풀빅산의 존재 할 경우 토양에서 풀러렌의 이동성이 증진된다는 것을 보였다.

#### 3.4. 토양수분 포화도

탄소나노물질은 포화 흐름(saturated flow)보다 불포화 흐름(unsaturated flow) 조건의 토양에서 부착이 증진되는 것으로 알려져 있다.<sup>24)</sup> 탄소나노물질은 불포화 흐름에서 얇은 수막(water film)을 따라 이동하게 되어 포화 흐름에서 보다 토양입자와의 거리가 가까워지므로 토양에 부착될 가능성이 증가하게 된다. Liu 등<sup>24)</sup>의 연구에 의하면, 포화 조건(토양수분함량 0.40)의 모래에서 보다 불포화 조건(토양수분함량 0.22)에서 그래핀 산화물의 질량회수율이 1.5-10% 감소하는 것으로 나타났다.

### 4. 탄소나노물질과 수학적 모델링

#### 4.1. DLVO 이론

Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO) 이론은 수용액 상에서 전하를 띤 입자간의 거리에 따라 발생할 수 있는 응집이나 분산 등의 상호작용을 예측하기 위한 것이다. DLVO 이론에 의하면, 입자간의 상호작용 에너지(interaction energy)는 반데르발스 인력(van der Waals attraction)과 정전기적 반발력(electrostatic repulsion)로 구성된다. 입자간의 거리가 아주 짧은 경우에는 반데르발스 인력이 크고, 비교적 원거리에서는 정전기적 반발력이 영향을 미치는데, 두 에너지의 합은 최대 반발력을 나타내는 에너지 장벽(energy barrier)을 형성한다. 탄소나노물질과 토양매질체 사이의 상호작용을 분석하기 위하여 여러 연구자들이 DLVO 이론을 이용하였다.<sup>24,40,42,46,47,53)</sup> Brant 등<sup>59)</sup>은 유리구슬을 매질체로 충전한 칼럼을 이용하여 풀러렌의 이동성을 분석하였는데, 두 가지 용액조건(1, 100 mM NaCl)에서 풀러렌의 이동성을 비교 분석하기 위하여 DLVO 이론을 이용하였다. Wang 등<sup>54)</sup>은 석영모래로 충전된 칼럼에서 풀러렌의 이동성을 연구하였는데, 두 가지 이온강도(3.05, 30.05 mM)에서 풀러렌의 이동성을 비교 평가하는데 DLVO 이론을 적용하였다. Tian 등<sup>43)</sup>은 DLVO 이론을 이용하여, 계면활성제에 분산시킨 단일벽 탄소나노튜브와 모래표면의 상호작용을 분석하였다. Mekonen 등<sup>27)</sup>은 다양한 포화 흐름조건에서 이중벽 탄

소나노튜브와 모래표면의 상호작용을 분석하는데 DLVO 이론을 이용하였다. Liu 등<sup>24)</sup>은 포화, 불포화 흐름조건의 모래층진 칼럼에서 그래핀 산화물의 이동성을 평가하는데 extended DLVO (XDLVO)이론을 이용하였다. Lanphere 등<sup>30)</sup>은 모래로 충전된 칼럼에서 그래핀 산화물의 이동성에 미치는 용액화학조건의 영향을 비교 분석하는데 DLVO 이론을 적용하였다.

## 4.2. 콜로이드 여과 이론

매질체내에서 탄소나노물질의 부착에 의한 질량회수율(mass recovery)의 감소는 콜로이드 여과 이론(colloid filtration theory)의 여재효율(collector efficiency,  $C_e = \eta \times \alpha$ )을 이용하여 나타낼 수 있다.  $\eta$ 는 탄소나노물질과 매질체 사이의 충돌효율(collision efficiency)을 나타내고,  $\alpha$ 는 매질체와 충돌한 탄소나노물질의 매질체로의 부착효율(sticking efficiency)을 나타낸다.  $\eta$ 는 Tufenkji와 Elmelech식<sup>62)</sup>을 이용하여 계산하는데:

$$\eta = 2.4A_S^{1/3}N_R^{-0.081}N_{Pe}^{-0.052} + 0.55A_SN_R^{-1.675}N_A^{-0.125} + 0.22N_R^{-0.24}N_G^{-1.11}N_{vd}^{-0.053} \quad (1)$$

여기서,  $A_S$ 는 공극관련 변수,  $N_R$ 은 형상비,  $N_{Pe}$ 는 Peclet 수,  $N_{vd}$ 는 반데르발스(van der Waals)수,  $N_A$ 는 인력수 그리고  $N_G$ 는 중력수이다.  $\alpha$ 는 다음 식을 이용하여 계산하는데:

$$\alpha = -\frac{2}{3} \frac{d_c}{(1-n)L\eta} \ln\left(\frac{M_r}{100}\right) \quad (2)$$

여기서,  $d_c$ 는 매질체 입자크기,  $n$ 은 공극율,  $L$ 은 매질체의 길이, 그리고  $M_r$ 은 탄소나노물질의 질량회수율이다. 토양 매질체에서 탄소나노물질의 부착을 분석하기 위하여, 여러 연구자들이 콜로이드 여과 이론을 이용하였다.<sup>52,57,58,61)</sup> Liu 등<sup>50)</sup>은 모래표면에서 다중벽 탄소나노튜브의 부착을 분석하기 위하여 콜로이드 여과 이론을 이용하였다. Wang 등<sup>55)</sup>은 콜로이드 여과 이론을 이용하여 매질체(모래, 유리구슬) 표면에서 풀러렌의 부착을 분석하였다. Lecoanet 등<sup>60)</sup>은 유리구슬로 충전된 칼럼에서 풀러렌과 단일벽 탄소나노튜브의 부착을 평가하기 위하여 부착효율 값을 비교하였다.

## 4.3. 이동 모델

토양 매질체에서 탄소나노물질의 이동을 분석하기 위하여, 여러 연구자들이 수학적 모델을 적용하였는데, 이 모델들은 대류(advection)-확산(dispersion)을 기반으로 탄소나노물질의 부착과 탈착을 포함하는 1차원 모델이다:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \alpha_L v \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} - \frac{\rho_B}{n} \frac{\partial S}{\partial t} \quad (3)$$

$$\frac{\rho_B}{n} \frac{\partial S}{\partial t} = k_{att}C - k_{det} \frac{\rho_B}{n} S$$

여기서,  $C$ 는 수용액상의 탄소나노물질 농도,  $\rho_B$ 는 용적밀도,  $S$ 는 매질체에 부착된 탄소나노물질 농도,  $\alpha_L$ 은 분산계수,  $v$ 는 공극유속,  $k_{att}$ 는 부착계수 그리고  $k_{det}$ 는 탈착계수이다. 일부 연구자들은 위 모델에 차단함수(blocking function)를 추가하여 모델분석을 수행하기도 하였으며,<sup>24,42,46)</sup> 경우에 따라서는 탈착계수를 제외하고( $k_{det} = 0$ ) 부착계수만을 고려하여 모델분석을 수행하기도 하였다.<sup>25,34,50)</sup> Tian 등<sup>47)</sup>은 모래칼럼에서의 단일벽 탄소나노튜브 파과곡선(breakthrough curve)을 모델 (3)을 이용하여 분석하였다. Wang 등<sup>55)</sup>은 모래나 유리구슬 매질체에서 얻어진 풀러렌의 파과곡선을 분석하는데 모델 (3)을 이용하였는데, 이 때 모델 (3)에 차단함수 추가하고, 탈착계수를 값을 0으로 지정하여 분석하였다. Liu 등<sup>25)</sup>은 모래칼럼 실험에서 얻어진 그래핀의 파과곡선 분석을 모델 (3)을 이용하여 수행하였는데, 이 때 탈착계수를 값을 0으로 지정하여 분석하였다. 대부분의 연구자들은 모델 (3)의 수치해(numerical solution)를 CXFIT 또는 HYDRUS 소프트웨어를 이용하여 구하였지만, 일부는 유한차분법(finite difference method)을 이용하여 직접 수치해를 구하였다.

## 5. 결론

2000년대 들어서 토양 환경에서 탄소나노물질의 이동에 관한 연구보고가 조금씩 증가하고 있다. 이들 연구들이 진행된 배경에는, 탄소나노물질의 생산, 이동, 적용, 처분 과정에서 환경노출의 불가피성, 환경노출에 따른 생태환경적 영향과 인체영향 가능성, 정확한 위해성 평가와 효율적인 폐기물 처분 및 관리를 위한 정보 필요성 등이 있다. 문헌 조사 결과에 의하면, 2004년을 시작으로 2013년까지 탄소나노물질의 토양 매질체 환경에서의 거동 관련된 논문이 약 사십 편 발표되었다. 이들 논문의 대부분은 풀러렌과 탄소나노튜브에 대한 논문이고, 가장 최근에는 그래핀에 관한 논문이 네 편이 발표되었다. 연구결과를 요약해보면, 토양에서 탄소나노물질의 거동에 영향을 미치는 인자는 용액조건(이온강도, pH), 금속산화물, 유기물, 수분포화도 등이다. 수용액의 이온강도가 증가하는 경우 탄소나노물질의 부착이 증진되는 반면, pH가 증가함에 따라 탄소나노물질의 부착이 감소하는 경향을 보인다. 금속산화물은 정전기적 인력 작용에 의해 음전하를 띤 탄소나노물질을 부착하는 역할은 하는 반면, 유기물은 탄소나노물질의 응집을 저감시켜서 이동성을 향상시키는 역할을 한다. 그리고, 불포화 수분조건에서 탄소나노물질의 부착 가능성이 증가하는 것으로 나타났다. 연구사례들을 분석하여 보면, 탄소나노물질에 관한 연구들이 미국 연구자들(논문 주저자 기준)에 의해 집중적으로 수행되고 있음을 알 수 있다. 이는 미국에서 생산되어 사용되고 있는 탄소나노물질의 특성, 콜로이드 안정성 그리고 토양 조건에서의 이동특성에 관한 연구가 최근 활발히 진행되고 있음을 나타낸다. 하지만, 국내에서는 관련 연

구가 거의 이루어지고 있지 않고 있다. 최근, 국내에서도 탄소나노물질의 생산과 상업적, 환경적 이용이 급속히 증가하고 있다. 따라서, 국내에서 생산되고 유통되는 탄소나노물질의 토양환경에서 이동에 관한 연구들이 향후에도 다양한 조건에서 수행되어야 할 것으로 보인다.

## Acknowledgement

본 논문은 2014년 환경부 국립환경과학원으로부터 지원받아 수행된 연구입니다.

KSEE

## Reference

- Klaine, S. J., Alvarez, P. J. J., Batley, G. E., Fernandes, T. F., Handy, R. D., Lyon, D. Y., Mahendra, S., McLaughlin, M. J. and Lead, J. R., "Nanomaterials in the environment: behavior, fate, bioavailability, and effects," *Environ. Toxicol. Chem.*, **27**, 1825~1851(2008).
- Maynard, A. D., Aitken, R. J., Butz, T., Colvin, V., Donaldson, K., Oberdörster, G., Philbert, M. A., Ryan, J., Seaton, A., Stone, V., Tinkle, S. S., Tran, L., Walker, N. J. and Warheit, D. B., "Safe handling of nanotechnology," *Nature*, **444**, 267~269(2006).
- Murayama, H., Tomonoh, S., Alford, J. M. and Karpk, M. E., "Fullerene production in tons and more: from science to industry," *Fullerene. Nanotube. Carbon Nanostruc.*, **12**, 1~9(2004).
- Hebard, A. F., Rosseinsky, M. J., Haddon, R. C., Murphy, D. W., Glarum, S. H., Plastra, T. T. M., Ramirez, A. P. and Kortan, A. R., "Superconductivity at 18 K in potassium-doped C60," *Nature*, **350**, 600~601(1991).
- Isaacson, C. W. and Bouchard, D. C., "Effects of humic acid and sunlight on the generation and aggregation state of aqu/C60 nanoparticles," *Environ. Sci. Technol.*, **44**, 8971~8976(2010).
- Volder, M. F. L. D., Tawfick, S. H., Baughman, R. H. and Hart, A. J., "Carbon nanotubes: present and future commercial applications," *Science*, **339**, 535~539(2013).
- Allen, M. J., Tung, V. C. and Kaner, R. B., "Honeycomb carbon: a review of graphene," *Chem. Rev.*, **110**, 132~145(2010).
- Zhu, Y., Murali, S., Cai, W., Li, X., Suk, J. W., Potts, J. R. and Ruoff, R. S., "Graphene and Graphene oxide: synthesis, properties, and applications," *Adv. Mater.*, **22**, 3906~3924(2010).
- Dresselhaus, M. S. and Dresselhaus, G., "Fullerenes and fullerene derived solids as electronic materials," *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **25**, 487~523(1995).
- Zhang, L. L., Zhou, R. and Zhao, X. S., "Graphene-based materials as supercapacitor electrodes," *J. Mater. Chem.*, **20**, 5983~5992(2010).
- Grefler, S., Fries, R. and Simkó, M., "Carbon nanotubes-part 1: introduction, production, areas of application," *Nano-Trust-Dossier*, **22**, 1~5(2012).
- Sreeprasad, T. S. and Pradeep, T., "Graphene for environmental and biological applications," *Int. J. Mod. Phys. B*, **26**, 1242001-1~1242001-26(2012).
- Mueller, N. C. and Nowack, B., "Exposure modeling of engineered nanoparticles in the environment," *Environ. Sci. Technol.*, **42**, 4447~4453(2008).
- Nowack, B., "Occurrence, behavior and effects of nanoparticles in the environment," *Environ. Pollut.*, **150**, 5~22(2007).
- Farré, M., Gajda-Schranz, K., Kantiani, L. and Barceló, D., "Ecotoxicity and analysis of nanomaterials in the aquatic environment," *Anal. Bioanal. Chem.*, **393**, 81~95(2009).
- Wiesner, M. R., Lowry, G. V., Jones, K. L., Hochella, M. F. JR., Di Giulio, R. T., Casman, E., Bernhardt, E. S., "Decreasing uncertainties in assessing environmental exposure, risk, and ecological implications of nanomaterials," *Environ. Sci. Technol.*, **43**, 6458~6462(2009).
- Petersen, E. J., Zhang, L., Mattison, N. T., O'Carroll, D. M., Whelton, A. J., Uddin, N., Nguyen, T., Huang, Q., Henry, T. B., Holbrook, R. D. and Chen, K. L., "Potential release pathways, environmental fate, and ecological risks of carbon nanotubes," *Environ. Sci. Technol.*, **45**, 9837~9856(2011).
- Gottschalk, F., Sonderer, T., Scholz, R. W. and Nowack, B., "Modeled environmental concentrations of engineered nanomaterials (TiO<sub>2</sub>, ZnO, Ag, CNT, Fullerenes) for different regions," *Environ. Sci. Technol.*, **43**, 9216~9222(2009).
- Gottschalk, F., Sonderer, T., Scholz, R. W. and Nowack, B., "Possibilities and limitations of modeling environmental exposure to engineered nanomaterials by probabilistic material flow analysis," *Environ. Toxicol. Chem.*, **29**, 1036~1048(2010).
- Yamago, S., Tokuyama, H., Nakamura, E., Kikuchi, K., Kananishi, S., Sueki, K., Nakahara, H., Enomoto, S. and Ambe, F., "In vivo biological behaviour of a water-miscible fullerene: 14C labelling, adsorption, distribution, excretion and acute toxicity," *Chem. Biol.*, **2**, 385~389(1995).
- Folkmann, J. K., Risom, L., Jacobsen, N. R., Wallin, H., Loft, S. and Moller, P., "Oxidatively damaged DNA rats exposed by oral gavage to C60 fullerenes and single-walled carbon nanotubes," *Environ. Health Perspect.*, **117**, 703~708(2009).
- Ghafari, P., St-Denis, C. H., Power, M. E., Jin, X., Tsou, V., Mandal, H. S., Bols, N. C. and Tang, X. W., "Impact of carbon nanotubes on the ingestion and digestion of bacteria by ciliated protozoa," *Nature Nanotechnol.*, **3**, 347~351(2008).
- Petersen, E. J., Akkanen, J., Kukkonen, J. V. K. and Weber Jr, W. J., "Biological uptake and depuration of carbon nanotubes by daphnia magna," *Environ. Sci. Technol.*, **43**, 2969~2975(2009).
- Liu, L., Gao, B., Wu, L., Morales, V. L., Yang, L., Zhou, Z. and Wang, H., "Deposition and transport of graphene oxide in saturated and unsaturated porous media," *Chem. Eng. J.*, **229**, 444~449(2013).
- Liu, L., Gao, B., Wu, L., Yang, L., Zhou, Z. and Wang, H., "Effects of pH and surface metal oxyhydroxides on depo-

- sition and transport of carboxyl-functionalized graphene in saturated porous media,” *J. Nanopart. Res.*, **15**, 1~8(2013).
26. Khan, I. A., Berge, N. D., Sabo-Attwood, T., Ferguson, P. L. and Saleh, N. B., “Single-walled carbon nanotube transport in representative municipal solid waste landfill conditions,” *Environ. Sci. Technol.*, **47**, 8425~8433(2013).
  27. Mekonen, A., Sharma, P. and Fagerlund, F., “Transport and mobilization of multiwall carbon nanotubes in quartz sand under varying saturation,” *Environ. Earth Sci.*, **71**, 3751~3760(2013).
  28. Kasel, D., Bradford, S. A., Šimůnek, J., Heggen, M., Vereecken, H. and Klumpp, E., “Transport and retention of multi-walled carbon nanotubes in saturated porous media: effects of input concentration and grain size,” *Water Res.*, **47**, 933~944(2013).
  29. Kasel, D., Bradford, S. A., Šimůnek, J., Putz, T., Vereecken, H. and Klumpp E., “Limited transport of functionalized multi-walled carbon nanotubes in two natural soils,” *Environ. Pollut.*, **180**, 152~158(2013).
  30. Lanphere, J. D., Luth, C. J. and Walker, S. L., “Effects of solution chemistry on the transport of graphene oxide in saturated porous media,” *Environ. Sci. Technol.*, **47**, 4255~4261(2013).
  31. Chowdhury, I., Duch, M. C., Gits, C. C., Hersam, M. C. and Walker, S. L., “Impact of synthesis methods on the transport of single walled carbon nanotubes in the aquatic environment,” *Environ. Sci. Technol.*, **46**, 11752~11760(2012).
  32. Fortner, J. D., Solenthaler, C., Hughes, J. B., Puzrin, A. M. and Plötze, M., “Interactions of clay minerals and a layered double hydroxide with water stable, nano scale fullerene aggregates (nC<sub>60</sub>),” *Appl. Clay Sci.*, **55**, 36~43(2012).
  33. Wang, Y., Kim, J., Baek, J., Miller, G. W. and Pennell, K. D., “Transport behavior of functionalized multi-wall carbon nanotubes in water-saturated quartz sand as a function of tube length,” *Water Res.*, **46**, 4521~4531(2012).
  34. Wang, Y., Li, Y., Costanza, J., Abriola, L. M. and Pennell, K. D., “Enhanced mobility of fullerene (C<sub>60</sub>) nanoparticles in the presence of stabilizing agents,” *Environ. Sci. Technol.*, **46**, 11761~11769(2012).
  35. Tian, Y., Gao, B., Wu, L., Carpena, R. M. and Huang, Q., “Effect of solution chemistry on multi-walled carbon nanotube deposition and mobilization in clean porous media,” *J. Hazard. Mater.*, **231-232**, 79~87(2012).
  36. Tian, Y., Gao, B., Wang, Y., Morales, V. L., Carpena, R. M., Huang, Q. and Yang, L., “Deposition and transport of functionalized carbon nanotubes in water-saturated sand columns,” *J. Hazard. Mater.*, **213-214**, 265~272(2012).
  37. Tian, Y., Gao, B., Morales, V. L., Wang, Y. and Wu, L., “Effect of surface modification on single-walled carbon nanotube retention and transport in saturated and unsaturated porous media,” *J. Hazard. Mater.*, **239-240**, 333~339(2012).
  38. Chen, L., Sabatini, D. A. and Kibbey, T. C. G., “Transport and retention of fullerene (nC<sub>60</sub>) nanoparticles in unsaturated porous media: effects of solution chemistry and solid phase coating,” *J. Contam. Hydrol.*, **138-139**, 104~112(2012).
  39. Zhang, L., Hou, L., Wang, L., Kan, A. T., Chen, W. and Tomson, M. B., “Transport of fullerene nanoparticles (nC<sub>60</sub>) in saturated sand and sandy soil: controlling factors and modeling,” *Environ. Sci. Technol.*, **46**, 7230~7238(2012).
  40. Zhang, W., Isaacson, C. W., Rattanaudompol, U. S., Powell, T. B. and Bouchard, D., “Fullerene nanoparticles exhibit greater retention in freshwater sediment than in model porous media,” *Water Res.*, **46**, 2992~3004(2012).
  41. Bouchard, D., Zhang, W., Powell, T. and Rattanaudompol, U. S., “Aggregation kinetics and transport of single-walled carbon nanotubes at low surfactant concentrations,” *Environ. Sci. Technol.*, **46**, 4458~4465(2012).
  42. Feriatickova, L. and Xu, S., “Deposition and remobilization of graphene oxide within saturated sand packs,” *J. Hazard. Mater.*, **235-236**, 194~200(2012).
  43. Tian, Y., Gao, B. and Ziegler, K. J., “High mobility of SDBS-dispersed single-walled carbon nanotubes in saturated and unsaturated porous media,” *J. Hazard. Mater.*, **186**, 1766~1772(2011).
  44. Mattison, N. T., O’Carroll, D. M., Rowe, R. K. and Petersen, E. J., “Impact of porous media grain size on the transport of multi-walled carbon nanotubes,” *Environ. Sci. Technol.*, **45**, 9765~9775(2011).
  45. Zhang, L., Wang, L., Zhang, P., Kan, A. T., Chen, W. and Tomson, M. B., “Facilitated transport of 2,2’, 5,5’-polychlorinated biphenyl and phenanthrene by fullerene nanoparticles through sand soil columns,” *Environ. Sci. Technol.*, **45**, 1341~1348(2011).
  46. Wang, Y., Li, Y. and Kim, H., Walker, S. L., Abriola, L. M. and Pennell, K. D., “Transport and retention of fullerene nanoparticles in natural soils,” *J. Environ. Qual.*, **39**, 1925~1933(2010).
  47. Tian, Y., Gao, B., Silvera-Batista, C. and Ziegler, K. J., “Transport of engineered nanoparticles in saturated porous media,” *J. Nanopart. Res.*, **12**, 2371~2380(2010).
  48. Tong, M., Ding, J., Shen, Y. and Zhu, P., “Influence of biofilm on the transport of fullerene (C<sub>60</sub>) nanoparticles in porous media,” *Water Res.*, **44**, 1094~1103(2010).
  49. Chae, S., Badreddy, A. R., Budarz, J. F., Lin, S., Xiao, Y., Therezlen, M. and Wiesner, M. R., “Heterogeneities in fullerene nanoparticle aggregates affecting reactivity, bioactivity, and transport,” *ACS Nano*, **4**, 5011~5018(2010).
  50. Liu, X., O’Carroll, D. M., Petersen, E. J., Huang, Q. and Anderson, C. L., “Mobility of multiwalled carbon nanotubes in porous media,” *Environ. Sci. Technol.*, **43**, 8153~8158(2009).
  51. Jaisi, D. P. and Elimelech, M., “Single-walled carbon nanotubes exhibit limited transport in soil columns,” *Environ. Sci. Technol.*, **43**, 9161~9166(2009).
  52. Jaisi, D. P., Saleh, N. B., Blake, R. E. and Elimelech, M., “Transport of single-walled carbon nanotubes in porous media: filtration mechanisms and reversibility,” *Environ. Sci. Technol.*, **42**, 8317~8323(2008).
  53. Li, Y., Wang, Y., Pennell, K. D. and Abriola, L. M., “Investigation of the transport and deposition of fullerene (C<sub>60</sub>) nanoparticles in quartz sand under varying flow conditions,” *Environ. Sci. Technol.*, **42**, 7174~7180(2008).
  54. Wang, Y., Li, Y. and Pennell, K. D., “Influence of electro-

- lyte species and concentration on the aggregation and transport of fullerene nanoparticles in quartz sands," *Environ. Toxicol. Chem.*, **27**, 1860~1867(2008).
55. Wang, Y., Li, Y., Fortner, J. D., Abriola, L. M. and Pennell, K. D., "Transport and retention of nanoscale C<sub>60</sub> aggregates in water-saturated porous media," *Environ. Sci. Technol.*, **42**, 3588~3594(2008).
  56. Wang, P., Shi, Q., Liang, H., Steuerman, D. W., Stucky, G. D. and Keller, A. A., "Enhanced environmental mobility of carbon nanotubes in the presence of humic acid and their removal from aqueous solution," *Small*, **4**, 2166~2170(2008).
  57. Espinasse, B., Hotze, E. M. and Wiesner, M. R., "Transport and retention of colloidal aggregates of C<sub>60</sub> in porous media: effects of organic macromolecules, ionic composition, and preparation method," *Environ. Sci. Technol.*, **41**, 7396~7402 (2007).
  58. Cheng, X., Kan, A. T. and Tomson, M. B., "Study of C<sub>60</sub> transport in porous media and the effect of sorbed C<sub>60</sub> on naphthalene transport," *J. Mater. Res.*, **20**, 3244~3254(2005).
  59. Brant, J., Lecoanet, H. and Wiesner, M. R., "Aggregation and deposition characteristics of fullerene nanoparticles in aqueous systems," *J. Nanopart. Res.*, **7**, 545~553(2005).
  60. Lecoanet, H. F., Bottero, J. Y. and Wiesner, M. R., "Laboratory assessment of the mobility of nanomaterials in porous media," *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 5164~5169(2004).
  61. Lecoanet, H. F. and Wiesner, M. R., "Velocity effects on fullerene and oxide nanoparticle deposition in porous media," *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 4377~4382(2004).
  62. Tufenkji, N. and Elimelech, M., "Correlation equation for predicting single-collector efficiency in physicochemical filtration in saturated porous media," *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 529~536(2004).