

ORIGINAL ARTICLE

## 영가금속을 이용한 불포화대에서 유기물질의 환원적 분해

김종건 · 권희원 · 김정진<sup>1)</sup> · 황인성<sup>2)</sup> · 김영훈\*

국립안동대학교 환경공학과, <sup>1)</sup>국립안동대학교 지구환경과학과, <sup>2)</sup>부산대학교 환경공학과

### Reduction of Organics in an Unsaturated Zone Using Zero-Valent Metals

Jong-Gun Kim, Hee-won Kwon, Jeong-Jin Kim<sup>1)</sup>, In-Seong Hwang<sup>2)</sup>, Young-Hun Kim\*

Department of Environmental Engineering, Andong National University, Andong 36729, Korea

<sup>1)</sup>Department of Environmental Earth and Science, Andong National University, Andong 36729, Korea

<sup>2)</sup>Department of Environmental Engineering, Pusan National University, Pusan 46241, Korea

#### Abstract

Environmental contamination by organic compounds are not only restricted to water, but extends to soil and groundwater as well. However, highly oxidized compounds, such as halogenated organics and nitro-compounds, can be detoxified employing reducing methods. Permeable reactive barrier is one of the representative technologies where zero-valent metals (ZVMs) are employed for groundwater remediation. However, organics contaminates often contaminate the unsaturated zone above the groundwater. Despite the availability of technologies like soil vapor extraction and bioremediation, removing organic compounds from this zone represents several challenges. In this study, the reduction of nitrobenzene to aniline was achieved using zero-valent iron (ZVI) under unsaturated conditions. Results indicated that the water content was an important variable in this reaction. Under dry conditions (water content = 0.2%), the reduction reaction was inhibited; however, when the water content was between 10% and 25% (saturated condition), ZVI can reduce nitrobenzene. Palladized iron (Pd/Fe) can be used to reduce nitrobenzene when the water content is between 2.5% and 10%. The reaction was evaluated over a wide range of temperatures (10 - 40 °C), and the results indicated that increasing the temperature resulted in increased reaction rates under unsaturated conditions.

**Key words** : Unsaturated zone, Reduction, Zero-valent irons, Nitrobenzene, Water contents

#### 1. 서론

다양한 유기물질 중 염소계 물질과 나이트로계 물질은 독성이 강하며 난분해성인 물질로 인위적 기원에 의해 자연환경에 유출된다. 유기염소계 물질은 용

제, 농약, 다른 물질의 불순물 등으로 만들어져 자연환경에 유입된다(Doherty, 2000; Choi et. al., 2007). 삼염화에틸렌(trichloroethylene, TCE)과 사염화에틸렌(perchloroethylene, PCE)의 먹는물 수질기준은 각각 0.03mg/L, 0.01mg/L 미만으로 다른 유기물질에 비해

Received 27 December, 2021; Revised 18 January, 2022;

Accepted 21 January, 2022

\*Corresponding author: Young-Hun Kim, Department of Environmental Engineering, Andong National University, Andong 36729, Korea

Phone : +82-54-820-5818

E-mail : youngkim@anu.ac.kr

© The Korean Environmental Sciences Society. All rights reserved.

© This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

매우 낮다. 이와 같은 염소계 유기용제는 우리나라뿐만 아니라 미국과 유럽 등의 선진국에서도 가장 흔히 발견되는 토양 및 지하수 오염물질이다(Ramamoorthy and Ramamoorthy, 1997). 우리나라에서도 공업지대의 지하수에서 TCE가 검출되고 있으며 지하수의 위해성에 가장 크게 기여하는 물질이다. 나이트로계 유기물질도 독성이 높으며 나이트로계 유기물의 일종인 니트로벤젠(nitrobenzene, NB)은 우레탄, 농약, 염료 등의 원료로 사용되며 화약 등 폭발물질의 합성에도 사용된다(Contreras et al., 2001; Mu et al., 2003; Yin et al., 2012).

유기염소계 용제와 나이트로계물질의 가장 주목해야 할 물리적 특징은 비중이다. 이들 물질은 다른 대부분의 유기물질과 달리 비중이 1보다 크며, 이로 인해 이들 물질이 수계에 유입될 경우 물 위에 뜨지 않고 물밑으로 가라앉게 되며, 이러한 현상은 이들 물질의 제거 및 복원에 기술적으로 어려움을 초래한다. 특히 토양 지하수환경에 유입될 경우 대수층 바닥에 가라앉는 비율이 높으며 일부는 불포화대에 존재한다. 지하수환경에서는 지하수로 용해되어 서서히 장기간에 걸쳐 용출되며 매우 오랜 기간 동안 생태계와 인간에 악영향을 미친다. 이러한 특성으로 인해 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 자일렌(BTEX) 등의 Light Non-Aqueous Phase Liquid(LNAPL)에 적용되는 토양증기추출법, 양수 및 처리, 생물학적 처리 등의 방법은 효율성과 경제성이 낮다. 상대적으로 경제성이 높은 방법은 영가금속을 이용한 환원적 처리법으로, 대표적인 기술로 투수성반응벽체가 있다. 이 기술은 지하수 흐름을 가로질러 물이 통과할 수 있는 반응벽체를 설치하여 오염된 지하수가 반응벽체를 통과하는 과정에서 반응성 물질과 반응하거나 흡착하여 제거되게 하는 것이 주된 원리이며, 반응벽체의 반응물질로 영가금속이 주로 사용된다(Mcmahon et al., 1988; Phillips et al., 2010). 1990년대 후반에 개발되어 전 세계적으로 확대되어 적용되었으며 대상오염물질도 나이트로계 유기물질, 염소계 유기물질뿐만 아니라 Cr(VI), 질산성질소 등 환원반응에 의해 독성이 저감될 수 있는 물질로 확대되었다(Scherer et al., 2000; Dong et al., 2009). 이 방법은 벽체의 설치에 비교적 큰 비용이 소요되지만, 운전 및 관리비가 적게 드는 장점이 있는 비교적 선호되는 지하수 복원방법이다. 반응벽체 물질로 가장 선호되는 물질

은 영가철(zero-valent iron, ZVI)로, 마이크로크기 또는 나노크기의 ZVI와 모래 등을 혼합하여 벽체를 구성한다. ZVI을 이용한 환원적 제거연구는 최근 20여 년 동안 수천 편의 논문이 발표되는 등 환경공학분야에서 매우 큰 주제이다. 그러나 반응벽체는 지하수가 함양되어있는 포화대에 대한 공법이며 일부 오염물질이 존재하는 불포화대에 대한 적용연구는 거의 없거나 극소수의 논문만 발표되고 있다. 본 연구진의 조사에 의하면 불포화대의 오염제거를 위해 영가금속을 이용한 연구는 총 2편에 불과하며(Zingaretti et al., 2019, 2020) 수천편의 지하수 및 수환경에서의 연구결과에 비해 매우 적다. Zingaretti 등은 다양한 형태의 입상 ZVI에 의한 증기 상태의 TCE 분해연구를 수행하였으며 약 6주간의 토양조건에서 실험결과 35 ~ 99%의 처리효율을 발표하였다. 1년 후 Zingaretti 등은 기존의 수직적 반응벽체와 달리 불포화대에서 염소계 유기용제의 증기 확산을 방지하기 위해 ZVI로 구성된 수평적 반응벽체(horizontal permeable reactive barriers)에 대한 연구결과를 발표하였으며 수평적 반응벽체가 TCE증기의 확산을 방지할 수 있음을 입증하였다.

본 연구에서는 기존의 포화대에서 ZVI을 이용한 환원분해반응과 달리, 밀폐된 형태의 불포화 상태에서의 환원분해를 진행하였다. 환원분해연구에 사용된 모델물질은 NB과, 헥사클로로에탄(Hexachloroethane, HCA)이며 두 물질은 영가금속에 의해 환원분해가 가능하지만, 산화분해에는 난분해성이다(Neta et al., 1977; Teel et al., 2011). 이들물질은 환원분해로 인해 환원부산물을 생성하며, 환원부산물의 정량적 분석은 휘발에 의한 손실과 환원분해에 의한 제거를 구분할 수 있게 한다. NB과 HCA으로 오염된 토양에 대하여 토양의 수분함량 및 반응온도 등을 고려하여 기초연구를 진행하였다.

## 2. 재료 및 실험

### 2.1. 시약 및 재료

환원반응의 모델오염물질로 NB( $\geq 99.0\%$ , Sigma-Aldrich, USA)와 HCA( $\geq 99.0\%$ , Sigma-Aldrich, USA)을 사용하였으며, 두 모델물질의 환원부산물인 AN( $\geq 99.5\%$ , Sigma-Aldrich, USA)과 PCE( $\geq 99.0\%$ , Sigma-Aldrich, USA)을 구입하여 표준물질로 사용

**Table 1.** Physicochemical characteristics of soil used in this work

Form	clay (%)	slit (%)	sand (%)	pH	CEC (cmol <sub>c</sub> /kg)	organic matter (%)	void volume (V/V, mL)
Sandy clay loam	20.08	19.34	60.58	8.5	21.74	1.6	10.0/13.6
Na (mg/Kg)	K (mg/Kg)	Ca (mg/Kg)	Mg (mg/Kg)	Cl <sup>-</sup> (mg/Kg)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/Kg)	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (mg/Kg)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/Kg)
65.40	3,024	1,159	7,118	52.20	49.40	0.1	36.8

하였다. 대상물질의 분석을 위한 추출용매로 헥산(≥ 99%, J.T.Baker, USA)을 사용하였다. 실험에 사용된 환원제는 마이크로 크기의 ZVI(≥95, wako, JAPAN)와 ZVI 표면에 촉매금속을 코팅된 Pd/Fe(0.025 wt. %)를 사용하였다. Pd/Fe를 선형연구에 발표된 방법으로 합성하였다(Kim and Carraway, 2000). 지하수조건은 Jia(2018)을 참고하였으며, NaHCO<sub>3</sub>(99~100.5%, Daejung), MgSO<sub>4</sub>(≥99%, Daejung), CaCl<sub>2</sub>(≥98%, Daejung), KCl(≥99%, Daejung) 시약을 사용하였다. 실험에 사용된 토양은 부산지역의 토양으로, 상온에서 10일 동안 건조하였으며 10 mesh 체거름 한 후 사용하였다. 토양에 대한 자세한 특성은 아래 Table 1과 같다.

**2.2. 수용액에서의 환원분해**

실험은 회분식으로 진행하였으며, 실험에 사용된 반응용기는 250 mL 부피의 갈색병을 사용하였다. NB와 HCA의 초기농도는 4 mM, 50 μM 이었으며, 사용된 환원제는 mZVI, Pd/Fe이다. 용액 100 mL 당 1.0 g의 환원제를 주입하여 반응을 유도하였다. NB와 HCA 및 부산물(AN, PCE)의 휘발에 의한 오차를 최소화하기 위하여 반응용기의 headspace를 최소화하였으며, 시료 채취는 mininert valve와 glass syringe를 사용하여 수행하였다. 채취된 시료는 헥산을 용매로 하여 액/액 추출법으로 1:1 추출한 후, 추출된 용매를 분석용 시료로 하였다. 참고한 문헌의 지하수 구성성분은 NaHCO<sub>3</sub> 5 mM, CaCl<sub>2</sub> 2 mM, MgSO<sub>4</sub> 0.3 mM, KCl 0.2 mM이다.

**2.3. 불포화토양에서의 환원분해**

실험은 40 mL 부피의 유리바이알을 반응용기로 사용하였으며, 건조토양 36.0 - 40.0 g을 실험조건에 맞게 수분함량을 조절하여, 환원제(ZVI, Pd/Fe) 0.4 g과 함께

균일하게 섞은 후, 세척 후 건조되어 멸균된 유리바이알에 넣었다. 이때 수분 0%는 105℃에서 건조상태를 기준으로 하였다. 환원대상물질을 마이크로주사기를 이용하여 유리바이알 속 토양 밑부분에 주입하였으며, 그 후 신속히 마개를 닫고 반응을 시작하였다. 환원대상물질의 초기농도는 2 mmol/kg(NB), 0.1 mmol/kg(HCA)이며 반응과정 및 추출과정 중 공기층에 존재하는 반응물질의 휘발에 의한 손실을 최소화하기 위해서 mininert valve를 사용하였다. 시료가 주입된 후 반응용기를 뒤집어, 온도조절이 가능한 시료보관함 및 오븐에 보관하였다. 실험에 사용된 토양의 공극은 약 10 mL로, 약 25%의 수분함량이 존재할 시 포화대 환경이 되었다. 정해진 시간에 따라 반응용기에 헥산을 20 mL 주입한 후 진탕기를 이용하여 2시간 이상 혼합하여 반응용기에 포함된 대상오염물질과 환원부산물을 손실 없이 추출하고자 하였으며, 주입된 용매를 채취하여 분석시료로 하였다. NB과 환원 부산물인 AN은 불꽃이온화검출기가 장착된 가스크로마토그래피(7890A, Agilent)를 이용하여 정량분석하였다. 컬럼은 HP-VOC(30 m × 0.32 mm × 0.25 μm, J&W)를 사용하였으며, GC injector와 detector의 온도는 270℃, 280℃로 하였다. split ratio는 5:1로 하였으며, 오븐온도는 120℃에서 1분 유지한 후, 250℃까지 분당 20℃씩 승온시킨 후, 250℃에서 5분 동안 온도를 유지하였다. HCA과 환원부산물인 PCE은 전자포획검출기가 장착된 가스크로마토그래피(7890A, Agilent)를 이용하여 정량 분석하였다. 컬럼은 HP-5를 이용하였으며, Injector와 detector의 온도는 220℃, 250℃ 이다. split ratio는 50:1로 하였으며, 오븐온도는 40℃에서 120℃까지 분당 10℃로 승온시킨 후, 분당 20℃로 240℃까지 승온하였다.

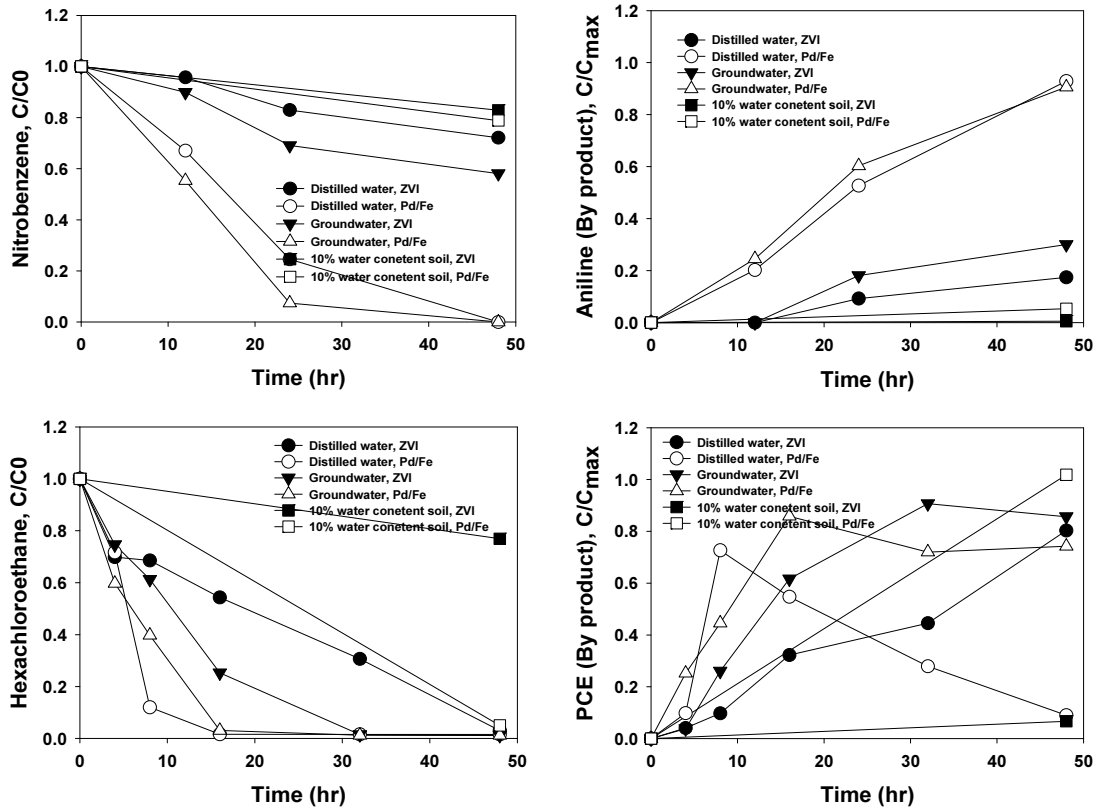


Fig. 1. Reductive degradation of NB and HCA in aqueous solutions and unsaturated soil (10% water contents).

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 수용액과 10% 수분함량의 불포화대 토양에서 NB, HCA 환원분해

ZVI와 Pd/Fe에 의한 NB와 HCA의 환원분해 비교실험을 증류수, 지하수조건의 수용액과 약 10%의 수분함량을 가지는 불포화대 토양에서 2일간 진행하였다. NB의 경우 증류수조건과 지하수 조건에서 각각 약 18 hr와 13 hr의 반감기를 가지며 분해되었다(Fig. 1). 증류수조건보다 다양한 이온이 포함된 지하수조건에서 반응속도가 빠르며, 이는 이온의 존재로 인한 철의 산화 즉 부식반응이 촉진된 것이 원인으로 판단된다. 10% 수분의 토양 조건에서도 반응속도가 수용액 상에 비해 느리지만, 약 48시간의 반응에서 ZVI의 경우 18%, Pd/Fe의 경우 약 22%의 NB 제거가 관찰되었다. 반응이 진행됨에 따라 반응생성물인 AN의 생성이 관찰되었으며, 물질수지를

NB와 AN 농도의 합으로 계산할 경우 수용액상 반응에서 약 90% 이상의 물질수지가 달성된 것으로 나타났다. 10% 수분함량 토양의 경우 약 80% 정도의 물질수지를 보여 휘발에 의한 손실이 크지 않으며 환원분해에 의한 제거로 증명되었다. HCA는 에탄구조에 염소가 6개 치환된 대표적 염소계 유기물질로 환원적 탈염소반응의 대상이 된다. HCA도 NB와 동일한 조건에서 환원분해되었으며, 분해경향은 유사하였으나, 반응속도는 다소 NB에 비해 빠르다. HCA도 수용액상에서 반응속도가 빠르며 10% 수분함량의 토양에서도 환원분해가 가능함을 보여준다. ZVI에 의한 반응에 비해 Pd/Fe에 의한 반응속도가 월등히 빠르며 이는 팔라듐의 촉매작용에 의한 것이라 판단된다. 환원반응생성물로 PCE가 검출되며, NB의 경우 환원부산물인 AN이 추가적 환원분해가 불가능하여 축적되었으나 PCE의 경우 영가금속에 의해 환원분해가 가능하기에 반응이 진행됨에 따라 생성된 PCE

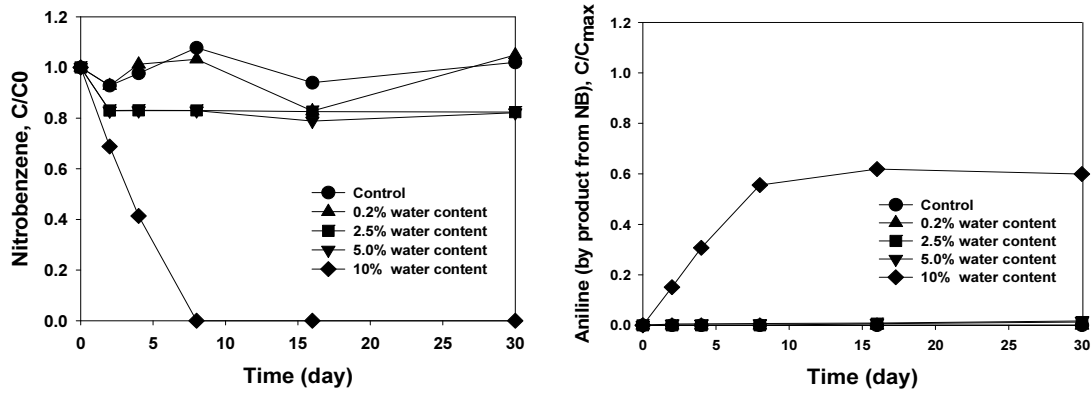


Fig. 2. Reduction of NB by ZVI in variable water contents of soil. (temperature: 20°C)

또한 환원분해가 이루어졌다. 이는 대부분의 기존 연구가 지하수조건 및 수용액상에서 환원반응이며 불포화대에서 연구는 수분이 없으므로 불가능하다고 판단하여 진행되지 않았으나 일부 수분이 존재할 경우 환원반응이 가능함을 보여준다.

3.2. ZVI에 의한 NB의 함수율별 환원분해 (0.2 ~ 10 %)

수용액상에서의 환원분해반응은 영가금속 표면에서 전자를 전달받으며, 동시에 수소이온과 치환반응을 통한 반응으로 전환된다. NB의 경우 AN으로 전환되며, HCA의 경우 탈염소반응이 제거반응으로 일어나며 β-elimination에 의해 2중결합이 생성되며 PCE를 생성한다(Kim and Carraway, 2003). 이러한 반응은 수분의 존재가 필요하기에 포화토양에서 보다 용이하게 반응이 진행된다. 그러나 앞선 실험과 Zingaretti 등 선행연구결과에 의하면 불포화대에서도 환원반응이 가능함을 보여주었다. 본 연구에서는 NB를 대상물질로 건조토양 조건에 가까운 0.2% 함수율과 2.5%, 5.0%, 포화수분량의 약 40%인 10% 함수율의 토양에서 반응경향을 살펴보았다. 아래 그림(Fig. 2)에 보는 바와 같이 0.2%의 함수율에서는 반응이 거의 일어나지 않았으며 2.5 ~ 5.0%의 경우 초기반응이 일어났으나 지속성이 부족하였다. 영가철과 접촉한 NB는 반응이 일어나지만, 수분함량이 적어 지속적인 반응이 일어나지 않은 것으로 판단된다. 10%의 함수율의 경우 반응속도가 증가하며 8일 이내에 반응이 완료되었다. 8일간의 반응시간은 반응조를 이용한 처리에서는 비교적 긴 시간으로 여겨질 수 있으나 토양 및 지하

수 환경에서는 지하수의 흐름이 매우 느린 것을 감안하면 충분히 허용 가능한 반응시간이라 할 수 있다. 반응생성물로 AN이 생성되었다. 측정된 AN의 농도는 주입된 NB의 약 60% 정도이며 최소 60% 이상의 NB는 환원분해에 의해 제거된 것으로 판단할 수 있다. 실험결과로 보아 함수율이 낮은 경우 반응속도는 매우 느리며 포화조건이 되지 않아도 일정수준의 수분이 존재할 경우 환원반응이 가능함을 보여준다. 즉 많은 연구가 진행되어 적용되고 있는 투수성반응벽체는 포화대인 지하수층뿐만 아니라 불포화대에서도 일부 수분이 존재할 경우 효과가 있으며, 이는 염소계 유기물질과 나이트로계 유기물질 등 높은 독성물질에 대한 환원분해적 처리에 적용할 수 있다.

3.3. Pd/Fe에 의한 토양 수분함량에 따른 NB의 환원 분해

Pd/Fe는 ZVI 표면에 소량(약 0.1% 이하)의 촉매금속인 Pd를 코팅하여 환원분해반응이 촉매반응에 의해 촉진되도록 한 것으로 다수의 선행연구가 발표되었다. 본 연구에서는 ZVI와의 비교를 위해 토양의 수분함량에 따른 Pd/Fe에 의한 NB의 환원분해 반응성을 연구하였다(Fig. 3). 0.2% 함수율에서 Pd/Fe을 사용하여도 ZVI의 경우와 유사하게 반응성이 매우 낮아 NB의 제거가 일어나지 않았다. 2.5%의 함수율의 경우 ZVI에 비해 Pd/Fe는 매우 높은 반응성을 보이며 30일에 걸쳐 완벽히 분해되었다. 5%의 함수율의 경우 4일에 99%의 NB가 제거되었으며 동일한 함수율에서 ZVI가 매우 낮은 반응성을

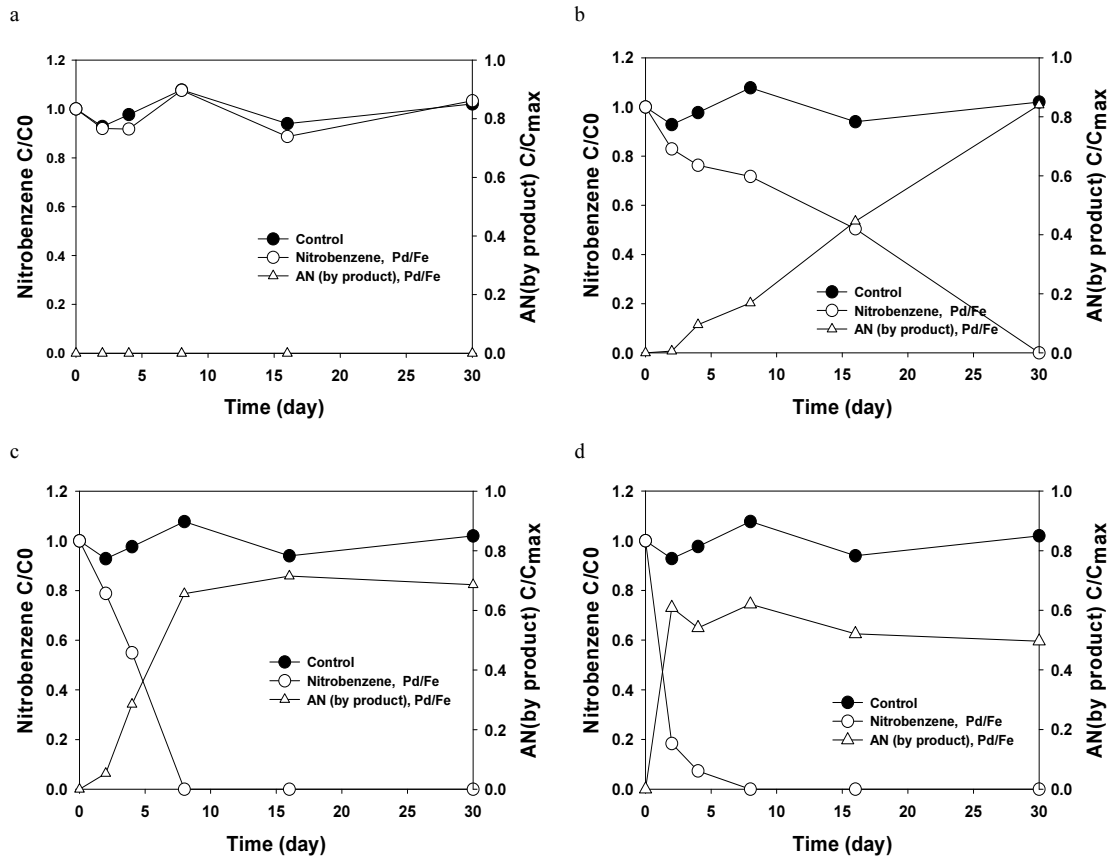


Fig. 3. Reduction of NB by Pd/Fe in a variable water contents. (a: 0.2 % water content, b: 2.5 % water content, c: 5.0 % water content, d: 10 % water content)

보여준 것과 대비된다. 10% 함수율에서는 ZVI와 Pd/Fe 모두 비교적 높은 반응성을 보여 불포화대에 존재하는 NB의 성공적인 분해가 가능하였으나 Pd/Fe의 반응성이 다소 높게 나타났다. Pd/Fe는 ZVI에 비해 수용액 상에서 반응성이 높은 것으로 알려졌으며 불포화대에서도 높은 반응성을 보여주어 ZVI에 의한 반응이 거의 보이지 않는 낮은 함수함량에서도 Pd/Fe는 환원분해가 가능하다. 이는 낮은 함수함량의 불포화대에서 높은 반응성이 요구되는 경우 Pd/Fe가 좋은 대안이 될 수 있음을 보여 준다.

#### 3.4. ZVI에 의한 NB의 반응온도별 환원분해 (10°C ~ 40°C)

불포화대 토양에서 환원반응에 영향을 미칠 수 있는

영향인자로 함수율과 함께 반응온도가 고려될 수 있다. 반응온도가 증가하면 일반적으로 활성화에너지를 극복하여 환원반응이 일어날 수 있는 확률이 높아진다. 또한, 온도가 증가함에 따라 휘발되어 기체상에 존재하는 비율이 높아질 수 있으며 이는 ZVI표면과의 접촉 가능성을 증가시킴으로 반응속도가 증가할 수 있다. 함수율을 0.2%, 2.5%, 5.0%, 10%로 변화시키며 함수율별 반응용기를 10°C, 20°C, 40°C의 환경에 두어 온도변화에 따른 불포화대에서의 환원반응 속도를 측정하였다(Fig. 4). 0.2% 함수율의 경우 온도변화가 반응속도에 큰 영향을 미치지 못하고 있으며, 2.5%의 함수율조건에서는 온도가 증가함에 따라 반응속도도 증가하고 있으며 분해산물도 비례하여 증가하고 있다. 이는 NB의 제거가 온도증가에 의한 손실이 아니라 환원반응이 일어나고 있음을

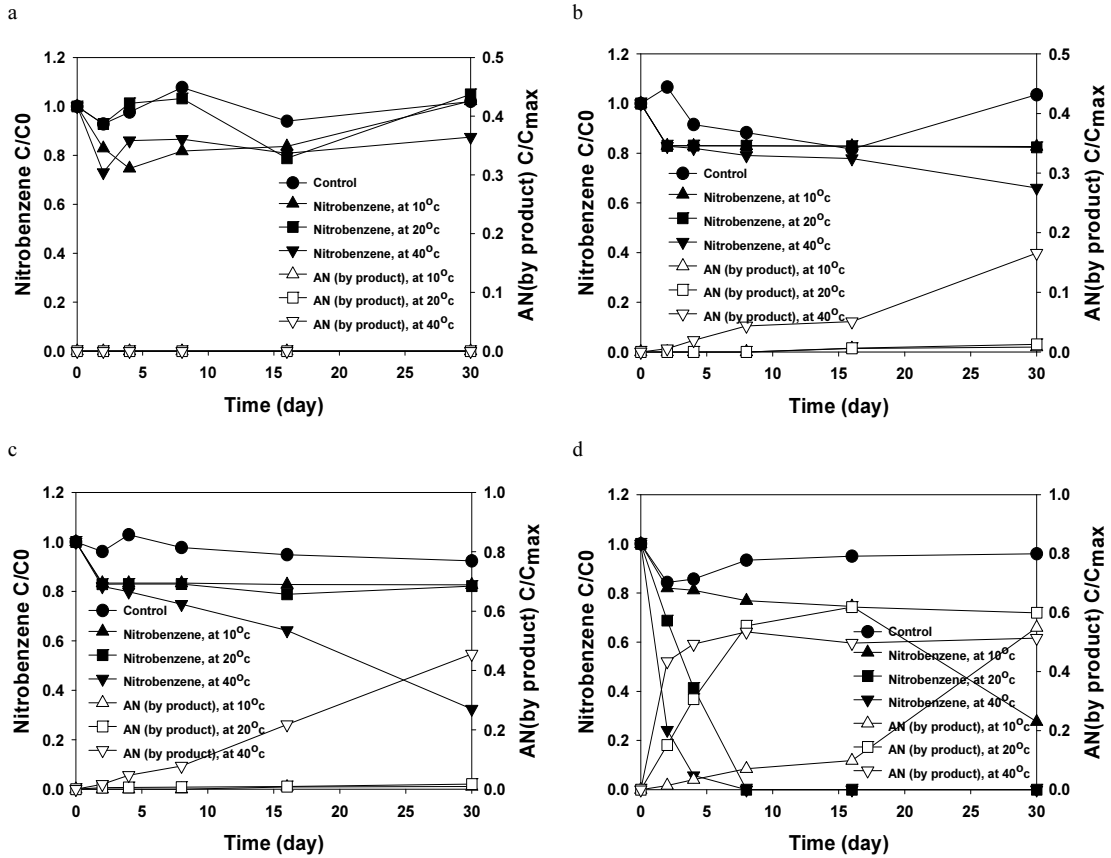


Fig. 4. Reduction of NB by ZVI at variable reaction temperature and variable water contents. (a: 0.2 % water content, b: 2.5 % water content, c: 5.0 % water content, d: 10 % water content)

보여준다. 5% 함수율의 경우 20°C까지는 반응속도의 급격한 증가가 없으나, 40°C에서는 약 65%의 분해율을 보이며 AN의 농도도 제거속도에 비례하여 증가하였다. 10% 함수율의 경우 온도증가에 따른 반응속도의 증가가 비례하여 나타나며 20°C와 40°C의 경우 8일 이내에 NB가 완전히 제거되었으며 10°C에 비해 두드러진 차이를 관찰할 수 있다. 휘발성물질인 경우 반응온도가 높을 때 오염물질의 이동이 가능하여 반응이 상대적으로 촉진된 것으로 판단된다.

4. 결론

10% 함수율의 토양에서 ZVI와 Pd/Fe에 의한 NB와 HCA의 환원분해를 통해 불포화대 토양에서도 환원분해

가 이루어지는 것을 확인하였으며, 수분함량이 0 ~ 10% 정도의 불포화 조건에서 NB의 환원분해연구를 추가로 진행하여 반응성을 비교하였다. 건조토양에 가까운 수분함량인 0.2%의 함수율에서는 ZVI와 Pd/Fe 모두 대상오염물질의 환원분해를 일으키지 못하여 영기금속을 이용한 환원분해는 수분이 있어야 하는 것을 보여주었다. ZVI의 경우 2.5 ~ 5.0%의 함수율에서도 반응성이 매우 낮아 유의미한 반응이 나타나지 않았으나, 포화수분량의 약 40%인 10% 정도의 함수율에서는 반응이 비교적 빠른 속도로 진행되었다. 이는 포화대가 아닌 불포화대에서도 일부 수분이 존재할 경우, 환원반응이 가능한 것을 보여주었다. Pd/Fe의 경우, ZVI에 비해 전반적으로 반응성이 높았으며, ZVI에 의한 환원분해가 이루어지지

않은 함수율 조건에서도 분해가 나타났다. 반응온도를 10 ~ 40℃의 범위에서 변화시켜 환원반응 속도를 측정 한 결과 전체적으로 반응온도가 증가함에 따라 반응속도 도 증가하였다. 하지만 0.2% 함수율 토양에서는 온도의 증가가 환원반응에 도움을 주지 못하였다.

ZVI 및 Pd/Fe는 포화대 뿐만 아니라, 일정 수분이 존재하는 불포화대에서도 오염물질을 환원분해할 수 있음을 증명하였으며, 이는 토양 및 지하수조건에서 휘발성 물질의 유출을 막으며, 지중에서 환원분해가 가능함을 의미한다.

### 감사의 글

본 연구는 환경산업기술원의 연구비 지원(KEITI 2019002480004)으로 수행되었습니다.

### REFERENCES

- Agrawal, A., Tratnyek, P. G., 1996, Reduction of nitro aromatic compounds by zero-valent iron metal, *Environ. Sci. Technol.*, 30, 153-160.
- Choi, J. H., Kim, Y. H., Choi, S. J., 2007, Reductive dechlorination and biodegradation of 2,4,6-trichlorophenol using sequential permeable reactive barriers: Laboratory studies, *Chemosphere*, 67, 1551-1557.
- Contreras, S., Rodriguez, M., Chamarro, E., Esplugas, S., 2001, UV- and UV/Fe(III)-enhanced ozonation of nitrobenzene in aqueous solution, *Journal of Photochemistry and Photobiology*, 142, 79-83.
- Criddle, C. S., Mccarty, P. L., Elliott, M. C., Barker, J. F., 1986, Reduction of hexachloroethane to tetrachloroethylene in groundwater, *Journal of Contaminant Hydrology*, 1, 133-142.
- Doherty, R. E., 2000, A History of the production and use of carbon tetrachloride, tetrachloroethylene, trichloroethylene and 1,1,1-trichloroethane in the united states: Part 1-historical background; Carbon tetrachloride and tetrachloroethylene, *Journal of Environmental Forensics*, 1, 69-81.
- Dong, J., Zhao, Y., Zhao, R., Zhou, R., 2010, Effects of pH and particle size on kinetics of nitrobenzene reduction by zero-valent iron, *Journal of Environmental Sciences*, 22(11), 1741-1747.
- Jia, D., Sun, S. P., Wu, Z., Wang, N., Jin, Y., Dong, W., Chen, X. D., Ke, Q., 2018, TCE degradation in groundwater by chelators-assisted Fenton-like reaction of magnetite: Sand columns demonstration, *Journal of Hazardous Materials*, 346, 124-132.
- Kim, Y. H., Carraway, E. R., 2000, Dechlorination of pentachlorophenol by zero valent iron and modified zero valent irons, *Environ. Sci. Technol.*, 34, 2014-2017.
- Kim, Y. H., Carraway, E. R., 2003, Dechlorination of chlorinated ethenes and acetylenes by palladized iron, *Environ. Technol.*, 24, 809-819.
- McMahon, P. B., Dennehy, K. F., Sandstrom, M. W., 1999, Hrdraulic and geochemical performance of a permeable reactive barrier containing zero-valent iron, denver federal center, *Ground water*, 37, 396.
- Mu, Y., Yu, H. Q., Zheng, J. C., Zhang, S. J., Sheng, G. P., 2004, Reductive degradation of nitrobenzene in aqueous solution by zero-valent iron, *Chemosphere*, 54, 789-794.
- Neta, P., Madhavan, V., Zemel, H., Fessenden, R. W., 1977, Rate constants and mechanism of reaction of sulfate radical anion with aromatic compounds, *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 163-164.
- Phillips, D. H., Nooten, T. V., Bastiaens, L., Russell, M. I., Dickson, K., Plant, S., Ahad, J. M. E., Newton, T., Elliot, T., Kalin, R. M., 2010, Ten year performance evaluation of a field-scale zero-valent iron permeable reactive barrier installed to remediate trichloroethene contaminated groundwater, *Environ. Sci. Technol.*, 44, 3861-3869.
- Ramamoorthy, S., Ramamoorthy, S., 1997, Chlorinated organic compounds in the environment, Lewis Publishers, New York.
- Teel, A. L., Ahmad, M., Watts, R. J., 2011, Persulfate activation by naturally occurring trace minerals, *Journal of Hazardous Materials*, 196, 153-159.
- Scherer, M. M., Richter, S., Valentine, R. L., Alvarez, P. J. J., 2000, Chemistry and microbiology of permeable reactive barriers for in situ groundwater clean up, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 30, 363-411.
- Yin, W., Wu, J., Li, P., Wang, X., Zhu, N., Wu, P., Yang, B., 2012, Experimental study of zero-valent iron induced nitrobenzene reduction in groundwater: The effects of pH, iron dosage, oxygen and common dissolved anions, *Chemical Engineering Journal*, 184, 198-204.
- Zingaretti, D., Verginelli, I., Baciocchi, R., 2019, Dehalogenation of trichloroethylene vapors by partially



saturated zero-valent iron, *Science of the Total Environment*, 647, 682-689.

Zingaretti, D., Verginelli, I., Luisetto, I., Baciocchi, R., 2020, Horizontal permeable reactive barriers with zero-valent iron for preventing upward diffusion of chlorinated solvent vapors in the unsaturated zone, *Journal of Contaminant Hydrology*, 234, 103687.

- 
- Graduate student. Jong-Geon Kim  
Department of Environmental engineering, Andong National University  
whdrjs463@naver.com

- 
- Doctor's course. Hee-Won Kwon  
Department of Environmental engineering, Andong National University  
heewon0424@gmail.com
  - Professor. Jeong-Jin Kim  
Department of Environmental Earth and Science, Andong National University  
jjkim@andong.ac.kr
  - Professor. In-Seong Hwang  
Department of Environmental engineering, Pusan National University  
ihwang@pusan.ac.kr
  - Professor. Young-Hun Kim  
Department of Environmental engineering, Andong National University  
youngkim@anu.ac.kr