

ZVI/TiO₂를 이용한 폴리염화비페닐로 오염된 토양 정화

박재욱¹, 조윤진¹, 이동근^{1,2*}

¹경상국립대학교 대학원 환경보전학과
52828 경상남도 진주시 진주대로 501

²경상국립대학교 화학공학과/대학원 환경보전학과
52828 경상남도 진주시 진주대로 501

(2023년 3월 24일 접수; 2023년 5월 7일 수정본 접수; 2023년 5월 8일 채택)

Application of ZVI/TiO₂ towards Clean-up of the Contaminated Soil with Polychlorinated Biphenyls

Jae Wook Park¹, Yun Jin Jo¹, and Dong-Keun Lee^{1,2*}

¹Department of Environmental Protection/Graduate School

²Department of Chemical Engineering/Environmental Protection, Graduate School, Gyeongsang National University
501 Jinjudaero, Jinju-si, Gyeongsangnam-do 52828, Korea

(Received for review March 24, 2023; Revision received May 7, 2023; Accepted May 8, 2023)

요 약

부지가 폴리염화비페닐(polychlorinated biphenyls, PCBs)로 오염되면, 심각한 환경 및 건강 위험을 피할 수 없게 된다. 따라서 혁신적이지만 경제성을 지니는 제자리 복원 기술이 오염 부지에 즉시 적용되어야 한다. TCE, PCE 및 DDT와 같은 염소계 유기화합물의 탈염소화를 위하여 최근에는 나노 규모의 영가-철(zero-valent iron, ZVI)이 성공적으로 적용되었고, 지구 지각에서도 풍부하게 존재하는 철은 환경적으로 안전한 것으로 통상적으로 간주된다. 입상 ZVI에 비해 나노 규모 ZVI의 반응성은 훨씬 높지만, 높은 표면에너지와 자기적 물성 때문에 나노 규모 ZVI 입자들은 서로 응결된다. 서로 응결되어 큰 입자로 전환되는 것을 방지하기 위해 먼저 생성된 나노 ZVI 입자들을 가능한 고정화하기 위한 방안으로 TiO₂ 분말에 나노 ZVI를 담지하였다. FeSO₄와 TiO₂ 분말의 수용액상 슬러리에 NaBH₄를 천천히 첨가하여 10wt% ZVI/TiO₂를 제조하였다. 입자 크기의 불균일성에도 불구하고, 나노 ZVI 입자들이 TiO₂ 외부 표면에 성공적으로 분산되었다. 제조된 ZVI/TiO₂는 PCBs의 표준 물질 일종인 Aroclor 1242로 인위적으로 오염시킨 토양의 PCBs 분해 실험에 적용되었고, Aroclor 1242 분해 성능을 관찰하였다. 제조된 ZVI/TiO₂는 Aroclor 1242 분해에 꽤 높은 반응성을 보였지만, 분자량이 큰 탄화수소로 판단되는 화합물이 부산물로 생성되어 토양에 잔류하는 것은 피할 수 없었다.

주제어 : ZVI, 오염된 토양, PCBs, Aroclor 1242, TiO₂

Abstract : Once a site is contaminated with polychlorinated biphenyls (PCBs), serious environmental and human health risks are inevitable. Therefore, innovative but economical *in situ* remediation technologies must be immediately applied to the contaminated site. Recently, nanoscale zero-valent iron (nano-ZVI) particles have successfully been applied for the dechlorination of various chlorinated organic compounds like TCE, PCE and DDT, and they are considered to be environmentally safe due to the high abundance of iron in the earth's crust. Nano-ZVIs are much more reactive than granular ones, but tend to agglomerate due to their high surface energy and magnetic properties. In order to prevent them from being agglomerated toward larger particles, TiO₂ was used as a support to immobilize the nano-ZVI particles as much as possible. 10wt% ZVI/TiO₂ was prepared by adding NaBH₄ slowly into an FeSO₄/TiO₂ aqueous slurry. In spite of their non-uniformity in size, the nano-ZVI particles were quite successfully dispersed onto the exterior surface of a non-porous TiO₂ powder. The ZVI/TiO₂ was then employed to degrade Aroclor 1242, a kind of PCBs standard, in spiked soil, and its reactivity towards the degradation of Aroclor 1242

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: d-lee@gnu.ac.kr; Tel: +82-55-772-1782; Fax: +82-55-772-1789

doi: 10.7464/ksct.2023.29.2.118 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

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.

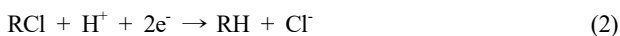
was investigated. The fabricated ZVI/TiO₂ degraded Aroclor 1242 in soil quite effectively, but the creation of remaining dechlorinated compounds, possibly high molecular weight hydrocarbons, in the soil was unavoidable.

Keywords : ZVI, Contaminated soil, PCBs, Aroclor 1242, TiO₂

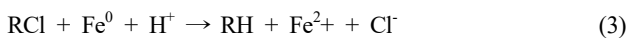
1. 서 론

실온 및 대기압 조건에서 모든 염소 화합물을 자연 공정보다 훨씬 빠르게 제거하는 능력 때문에 최근에는 염소계 유기화합물로 오염된 물 및 토양을 정화시킬 수 있는 영가 철(zero-valent iron, ZVI)을 이용한 방법이 매력적인 공정으로 관심을 받고 있다[1,2]. 뿐만 아니라, ZVI는 저렴하고 환경 친화적인 물질이다. 벌크 또는 매크로-스케일의 ZVI와 비교하여 나노-스케일 ZVI는 높은 표면 활성을 지니는 더 높은 표면적을 제공한다. 작은 크기와 높은 유동성을 지녀 토양과 같은 다공성 매체로 쉽게 주입될 뿐 아니라 매체 내에서도 쉽게 전달될 수 있어, ZVI 나노 입자는 염소계 유기화합물을 포함한 일반적 환경 오염 물질을 전환시키고 무해화 하는데 성공적으로 적용되었다[3-5]. 생물학적으로는 분해되기 어려운 것으로 알려진 DDT [1,1,1-trichloro-2,2-bis(p-chlorophenyl)ethane]와 DDT 대사산물 까지도 효율적으로 분해된다는 사실이 여러 연구에 의해 밝혀졌다. 이들 연구 중 한 개의 연구에서는 오염 토양의 DDT 잔류물 농도가 나노-ZVI 투입으로 28 시간 동안 약 40% 저감되었다[6]. 이와 유사하게 물과 함께 DDT로 오염된 토양이 분산된 형태로 존재하는 실험실 규모의 원통에 나노-ZVI를 투입한 결과, DDT 농도의 45%가 감소한 결과도 보고되었다[7]. 또한 나노-ZVI 대신 매크로-ZVI를 이용하면 DDT가 상대적으로 느리게 분해된다는 사실도 보고되었다[8]. 그동안 분해되기 어려운 것으로 알려져 왔던 난분해성 염소계 유기화합물도 나노-ZVI를 이용하면 토양에서 분해 가능할 수도 있음을 이들 연구 결과로부터 알 수 있게 되었다.

ZVI는 효과적인 환원제로 DDT와 같은 염소계 유기화합물을 환원적 탈염소화(reductive dechlorination)를 통해 환원시키는 능력을 지닌다[9]. 이 반응의 메커니즘에는 다음과 같은 환원적 탈염소화 반응 진행의 근거가 되는 금속 철(Fe⁰)로부터 염소계 유기화합물로의 전자 전달이 포함된다:



반응 (1)과 (2)가 결합되면, 다음 반응 (3)과 같이 열역학적으로 에너지 우호적인 반응(energetically favorable reaction)이 된다:



또한 Fe²⁺로부터 Fe³⁺로의 전환이 있을 경우에도 탈염소화가 가능하다.

액상에서 형성된 Fe⁰ 콜로이드는 서로 응결되는 경향이 있다 [10]. 따라서 전분, sodium carboxymethyl cellulose 또는 pectin 과 같은 다양한 형태의 수용성 유기 고분자 코팅제를 이용하여

ZVI의 응결을 방지하고 안정성을 개선하는 방법이 적용되어 왔다[11-14]. 이러한 고분자 계면활성제는 입자에 대해 긴 범위의 입체적 반발력을 지녀 결과적으로 ZVI 콜로이드 입자가 안정화된다.

나노-ZVI는 환경 매체에 유입 가능한 단일 종으로는 가장 다양한 형태의 인공 나노 물질로 간주된다[15]. 그러나, 일부 연구에서는 나노-ZVI가 *Escherichia coli* [16,17], *Pseudomonas fluorescens* 및 *Bacillus subtilis var. niger* [18]와 같은 단일 배양 세균에 독성을 가한 것으로 보고하였다. 이러한 생태 독성은 나노-ZVI의 제자리(on-site) 오염 토양 복원 적용에 걸림돌이 되었다. 한편 나노-ZVI를 이용한 토양 DDT 분해에 관한 또 다른 최근 보고[19]에서는 침전물에서 우점화되어 자라는 절지동물문 내구 강토독기아강에 속하는 *Collembola* 와 패충류인 *Ostracods*의 성장에 꽤 심각한 부정적인 영향을 미쳤으나, 배양 기간이 길어질수록 이들에 대한 독성은 감소하였다. *Collembola*와 *Ostracods*의 배양액에 DDT로 오염된 토양과 함께 나노-ZVI를 주입한 이후 Fe(II)와 Fe(III) 농도가 증가하였고, 나노-ZVI 보다 특히 Fe(II)가 *Ostracods*에 더 유독한 것으로 저자들은 보고하였다.

DDT 보다 독성이 강하면서도 분해되기 어려운 염소계 유기화합물의 하나로 폴리염화비페닐(polychlorinated biphenyls, PCBs)을 들 수 있고, 전기 절연체로서의 역할로 인해 1930~1980년대 사이에 전세계적으로 이용되었던 가장 지속성이 높은 유기 오염물질 중의 하나이다[20]. 환경으로 방출되면 PCBs는 유기 물질과의 높은 친화성 때문에 먹이 사슬 내에서 생물 농축되고, 육류, 물고기 및 유제품 섭취를 거쳐 인간의 생체 조직, 혈액 및 모유에서 검출되며[21], 결과적으로 면역 체계 훼손, 폐 기능 저하, 기관지염 및 암을 유발하는 내분비계 교란과 같은 인간의 만성 질환으로 이어지게 된다[22].

PCB 분자는 서로 연결된 2개의 벤젠고리 1~10 위치 모두 또는 일부에 염소 원자가 부착되어 있는 구조를 지니고, 209개의 동족체(congener)와 20개의 상동체(homolog)형성이 가능하다 [23,24]. 염소 원자가 더 많이 부착된 PCBs일수록 물에 대한 용해도와 증기압이 낮아지기 때문에 토양과 침전물에서 더 빈번하게 검출되어 심각한 토양 및 침전물 오염을 유발한다[25].

미국의 경우, PCBs로 오염된 토양 또는 침전물 복원에 가장 통상적으로 적용되는 기술은 소각 또는 매립이고[26], 생물학적, 화학적, 물리적 및 열처리와 같은 다른 방법들도 PCBs로 오염된 토양 복원에 널리 적용된다[27]. 이 외에도 정화제 역할을 하는 낮은 강도의 직류 전류를 직접 오염 토양에 가하여 유기 오염물을 제거하는 전기적 방법인 동전기적(electrokinetic) 기술도 PCBs로 오염된 토양 복원에 적용될 수 있다[28]. 외부 직류 공급 장치 및 양극과 음극으로 구성되고, 전류가 가해지면 이온 이동 및 전기 영동에 의해 토양 내의 유기 오염물은 전극으로 이동하게 된다.

DDT를 성공적으로 분해시킬 수 있었던 나노-ZVI 입자는 PCBs 분해에도 적용될 수 있을 것으로 기대된다. Fe^0 로부터 PCB 분자로 전자가 직접 전달되어, 염소 이온과 함께 Fe^{2+} 가 생성물이 될 것으로 예상된다. 실제 일부 연구에서는 미국 메사추세츠 주 New Bedford 항구와 Housatonic 강의 PCBs로 오염된 침전물에 3 wt%의 나노-ZVI 입자를 투입하여 초기 농도 50 ppm인 PCBs의 84%를 제거할 수 있었다[28].

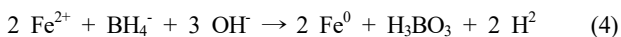
나노-ZVI 입자의 독성학적 영향은 이들의 나노 규모의 크기 때문이고 나노-ZVI의 독성은 30 nm 이하 크기일 경우에만 한정되어 나타나는 것으로 알려졌다[29]. 나노-ZVI 입자의 직경은 100 nm 미만이고, 일반적으로 core-shell 구조를 지닌다. 나노-ZVI의 외부 이온은 물 및 산소와 반응하여 수용액 환경에서 외부에 (수)산화물 층이 생성된다[30]. 결과적으로 이렇게 생성된 외부 (수)산화물은 Fe^0 로부터 (수)산화물 전도대를 거쳐 전자를 전달하는 역할을 할 것으로 예측된다. 뿐만 아니라, 외부 (수)산화물 층은 PCBs 흡착제 역할도 함께 수행할 것으로 기대된다.

본 연구에서는 환경에 독성을 가하지 않으면서 PCBs를 효율적으로 분해시키고, 나노 ZVI 입자가 서로 응결되는 것을 방지하기 위해, TiO_2 분말과 $FeSO_4$ 의 수용액상 슬러리에 $NaBH_4$ 를 천천히 주입하여 내부 세공이 거의 없는 TiO_2 분말의 외부 표면에 나노 크기의 ZVI가 담지된 ZVI/ TiO_2 를 제조하였다. PCBs 표준 물질의 일종인 Aroclor 1242를 이용하여 인위적으로 오염시킨 토양을 대상으로 ZVI/ TiO_2 의 PCBs 분해 능력을 관찰하였다.

2. 실험

2.1 10wt% ZVI/ TiO_2 제조

ZVI 입자들이 더 이상 서로 응결되지 않도록 TiO_2 에 담지시켰다. TiO_2 에 담지된 10 wt%의 ZVI를 지니는 ZVI/ TiO_2 를 제조하기 위해 ferric sulfate ($FeSO_4$)와 TiO_2 분말이 혼합된 수용액상 슬러리에 sodium borohydride ($NaBH_4$)를 천천히 첨가하여 다음의 Equation (4)에 의해 ZVI를 TiO_2 에 담지시켰고, ZVI의 중량 백분율이 10%가 되도록 하였다(10 wt% ZVI/ TiO_2).



2.2 분석

Aroclor 1242의 농도 변화 관찰을 위해 Gas Chromatography (HP-5890, ECD 부착)를 이용하였고, Aroclor 1242의 구성 성분 및 유기성 반응 부산물을 동정하기 위해 GC-MS (HP 5972)를 이용하였다. GC의 injection port 온도는 250 °C, 검출기 온도 310 °C, 오븐 온도는 150 °C에서 1 분 유지한 후 3 °C/분의 승온 속도로 220 °C까지 온도를 상승시키고, 2 °C/분으로 250 °C로 추가 상승시킨 후 250 °C에서 10 분간 유지하였다. 길이 30m의 HP-1 칼럼(내부 직경 0.20 mm; 필름 두께 0.32 μ m)를 이용하였고, 운반 기체인 질소는 0.9 mL/분의 유속으로 유지하였다.

ZVI에 의해 Aroclor 1242의 탈염소 시 발생하는 염소 이온을 분석하기 위해 pulsed electrochemical detector가 부착된 Ion

Chromatography (Dionex DX-500)를 이용하였다. 컬럼(25 cm 길이 x 0.40 cm 내경)은 DIONEX IONPEC AS14-AG14를 이용하였고, 운반 액체(3.5 mM Na_2CO_3 + 1.0 mM $NaHCO_3$)의 유속은 1.3 mL/분으로 유지하였다.

제조된 10 wt% ZVI/ TiO_2 의 상태를 분석하기 위해 투과전자현미경(JEOL JEM-2100)을 이용하였고, 질소 흡착 등온선을 BET 흡착 장치(Micrometrics ASAP2020)를 이용하여 분석하였다.

2.3 오염 토양 처리

실험실에서 PCBs 표준 물질의 일종인 Aroclor 1242를 첨가시킨 토양과 오염되지 않은 토양을 정밀하게 혼합하여 인위적으로 오염 토양을 제조하였다. 먼저 PCBs의 표준 물질인 Aroclor 1242를 아세톤에 완전히 용해시켰다. 어떠한 PCBs 성분도 검출되지 않은 2 g의 점토질 토양이 담긴 40 mL 용량의 borosilicate 용기에 Aroclor 1242가 용해된 아세톤 용액을 투입하고 마개를 닫은 후, 토양과 용액이 완전히 혼합될 수 있도록 용기를 shaker에서 교반하였다. 교반 후 용기를 후드로 옮기고 아세톤이 완전히 증발할 수 있도록 24 시간 동안 용기의 마개를 개방한 채로 유지하였고, 초기 농도 100 mg PCBs/kg토양의 오염 토양 시료를 얻을 수 있었다.

0.2 g의 10 wt% ZVI/ TiO_2 를 2 g의 건조된 오염 토양이 담긴 각 용기에 투입하고 2 mL의 2차 증류수를 추가하여 150 rpm으로 회전하는 shaker에서 용기들을 교반하였다. 처리 시간에 따른 PCBs의 농도 변화를 관찰하기 위해 각 시간에 해당하는 용기의 PCBs 농도를 GC-MS로 분석하였다. 상등수 분리 후 수분 유입 방지를 위해 무수 황산나트륨으로 혼합하였다. 이후 10 mL의 n-hexane을 즉시 추가하여 3 분 동안 방치한 후, 추출물을 0.2 μ m 필터 디스크로 여과하여 여과된 액체를 ECD 검출기가 부착된 GC와 MS 검출기가 부착된 GC-MS를 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 나노-ZVI의 특성

TiO_2 분말에 담지된 ZVI (ZVI/ TiO_2)의 대표적인 투과전자현미경(TEM) 사진이 Figure 1에 제시되어 있다. 균일하지는 않지만, 수 나노미터 크기의 ZVI 입자들이 TiO_2 외부 표면에 비교적 잘 분산되어 있음을 확인할 수 있다.

$C_{12}H_{10-x}Cl_x$ ($x=1\sim 10$)의 화학식을 지니는 PCBs는 다공성 담체로 쉽게 확산되지 못할 정도로 큰 구조의 염소계 유기화합물에 속한다. 따라서 ZVI 나노 입자들이 TiO_2 분말 내부에 분산되어 있을 경우, PCBs와 ZVI와의 접촉은 기대하기 어려워진다. 반면에 TiO_2 분말 외부 표면에 분산되어 있을 경우, 확산의 저항없이 보다 용이하게 PCBs가 ZVI와 접촉할 수 있을 것으로 기대된다. 이러한 기대와 화장품과 음식에도 사용될 정도로 독성을 지니지 않는 특성으로 인해 TiO_2 를 ZVI의 담체로 활용하게 되었다. 기대와 같이 ZVI가 TiO_2 분말의 외부 표면에 분

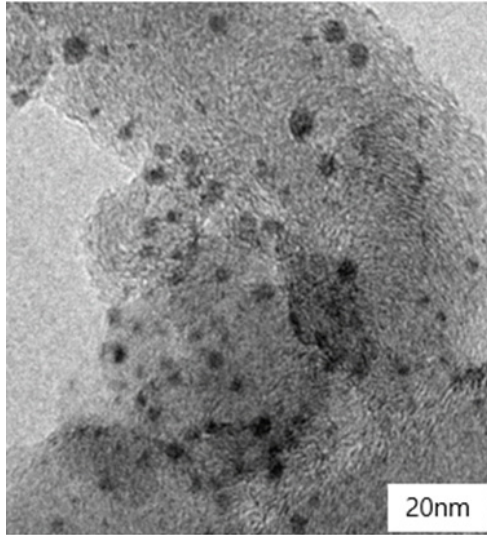


Figure 1. A representative TEM micrograph of 10 wt% ZVI/TiO₂.

산되어 있음을 입증하기 위해, 10 wt% ZVI/TiO₂를 대상으로 액체 질소 온도에서 질소 흡착 실험을 BET 장치에서 수행하였다(Figure 2). 흡착 및 탈착 등온선 패턴으로부터 TiO₂의 내부에는 미세 세공이 거의 없는 비 다공성을 지니고 있음을 알 수 있고, 흡착 등온선으로부터 구한 비표면적은 약 3.33 m²/g으로 매우 낮게 나타났다.

3.2 PCBs 분해 실험 결과

Aroclor 1242 PCB 표준 물질의 대표적인 GC-MS 크로마토그램을 Figure 3에 제시하였다. GC 칼럼(칼럼명, HP-1; 칼럼 길이, 30 m; 칼럼 내부 직경, 0.20 mm; 칼럼 필름 두께, 0.32 μm; 전달

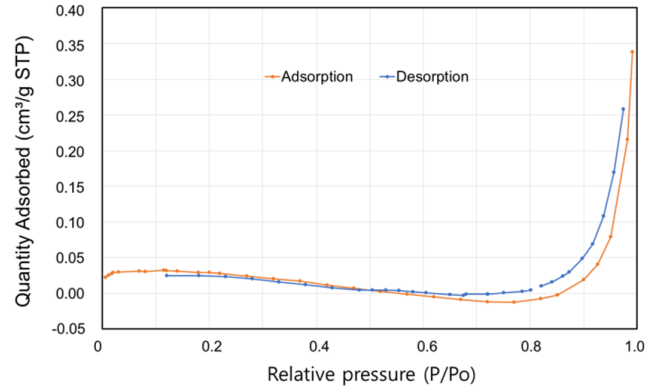


Figure 2. BET isotherm of N₂ adsorption on the 10 wt% ZVI/TiO₂.

기체, 헬륨 0.9 mL/min, 오븐 온도 150 °C에서 250 °C까지 프로그램에 의한 상승; injection port 온도 230 °C; detector 온도 280 °C)에서 분리된 수많은 피크들이 GC detector에서 검출되었고, 이들 성분들은 GC-MS 분석 결과 주로 2, 3, 4 및 5 개의 염소가 부착된 PCBs 동족체(congener) 임이 확인되었다(Table 1). 피크 면적으로 산출한 이들 동족체 각각의 중량 구성 비율은 약 3, 40, 41 및 16%로 예상되었다.

Figure 3에서 알 수 있듯이, 예상과는 달리 Aroclor 1242의 완전 분해까지는 약 7 일의 긴 시간이 필요하였다. 아마도 10 wt% ZVI/TiO₂와 Aroclor 1242사이의 물리적 접촉이 어려웠기 때문일 것으로 판단된다. Aroclor 1242의 분해 전 크로마토그램(Figure 3(a))과 분해 과정의 크로마토그램(Figure 3(b), Figure 3(c))을 서로 비교해 보면, 많은 새로운 피크들이 생성됨을 알 수 있다. 이로부터 ZVI에 의한 Aroclor 1242의 탈 염소화에 의해 단순하게 염소 원자가 탄소로부터 탈리되는 차원을 넘어

Table 1. The representative peaks of the GC-MS chromatogram in Figure 1 and their formula

Retention time (min)	Identification	Formula
12.68	4,4'-dichloro-1,1'-biphenyl	C ₁₂ H ₈ Cl ₂
15.36	2,3,4-trichloro-1,1'-biphenyl	C ₁₂ H ₇ Cl ₃
15.45	2,4',5-trichloro-1,1'-biphenyl	
17.07	2,2',6-trichloro-1,1'-biphenyl	
17.78	2,3,6-trichloro-1,1'-biphenyl	
17.92	2',3,4-trichloro-1,1'-biphenyl	
18.16	2,2',6,6'-tetrachloro-1,1'-biphenyl	C ₁₂ H ₆ Cl ₄
19.68	2,2',4,4'-tetrachloro-1,1'-biphenyl	
20.12	2,3',4',5-tetrachloro-1,1'-biphenyl	
21.74	2,3',5,5'-tetrachloro-1,1'-biphenyl	
23.09	2,2',4',6-tetrachloro-1,1'-biphenyl	
24.02	2,3,4',6-tetrachloro-1,1'-biphenyl	C ₁₂ H ₅ Cl ₅
25.53	2,2',4,4',5-pentachloro-1,1'-biphenyl	
25.91	2,2',3,5',6-pentachloro-1,1'-biphenyl	
26.23	2,3',4,4',5-pentachloro-1,1'-biphenyl	
28.01	2,2',3,4',5'-pentachloro-1,1'-biphenyl	
30.13	2,2',4,4',6-pentachloro-1,1'-biphenyl	
31.69	2,2',3,4',5'-pentachloro-1,1'-biphenyl	

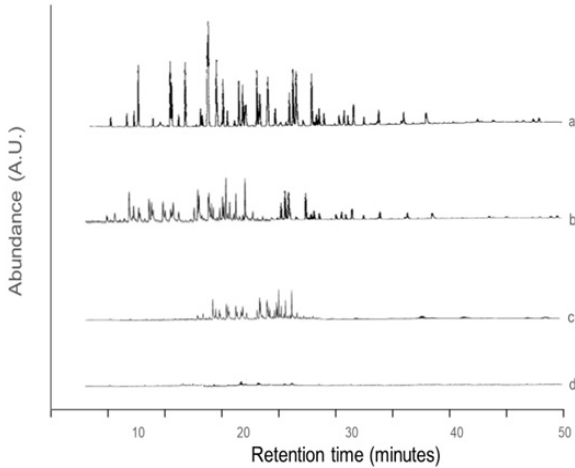


Figure 3. Changes in GC-MS chromatogram pattern with treatment times (a = 0; b = 2.5 days; c = 5 days; and d = 7 days with 0.1 g 10 wt% ZVI/TiO₂/g soil).

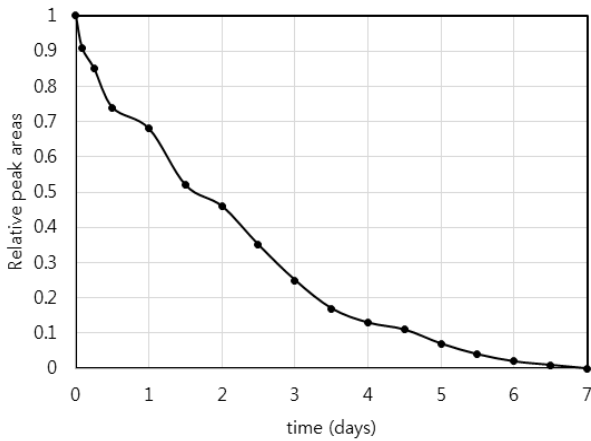


Figure 4. Changes in PCBs concentration with the treatment time over 10 wt% ZVI/TiO₂ (0.1g ZVI/TiO₂/g soil).

Aroclor 1242 동족체들(congeners)들의 화학구조가 변하고 있다는 사실을 알 수 있다.

시간에 따른 Aroclor 1242의 분해 정도를 크로마토그램의 상대적 면적 변화로 측정하여 Figure 4에 제시하였다. 상대 면적으로 Aroclor 1242의 분해 정도를 표현하게 된 이유는 단일 성분이 아닌 많은 동족체 및 동족체의 유도 물질들이 반응 도중에 발생하였고, 크로마토그램의 중복되는 체류 시간에 다양한 새로운 피크들이 나타나 어느 피크가 Aroclor 1242 고유의 피크에 해당되는 지 식별하기 어려웠기 때문이다. 따라서 ZVI에 의한 탈염소화 반응 메커니즘 및 전환 경로를 보다 상세하게 얻기 위해서는 PCBs 중 단일 동족체를 이용한 추가 실험이 필요할 것으로 판단된다.

오염 토양의 초기 Aroclor 1242의 농도는 100 mg/kg⁻¹ 토양이었고, 2 시간의 처리 기간 동안 Aroclor 1242 크로마토그램 피크 면적의 약 9%가 감소하였으며, 환경부 소관법령인 「토양환경보전법」 시행규칙[31] 제20조 토양오염 대책기준에는 PCBs의 경우 1지역 3 mg/kg⁻¹, 2지역 12 mg/kg⁻¹ 및 3지역 36 mg/kg⁻¹으로 용도 지역별로 구분하여 책정되어 있다. 또한 제1조5 토

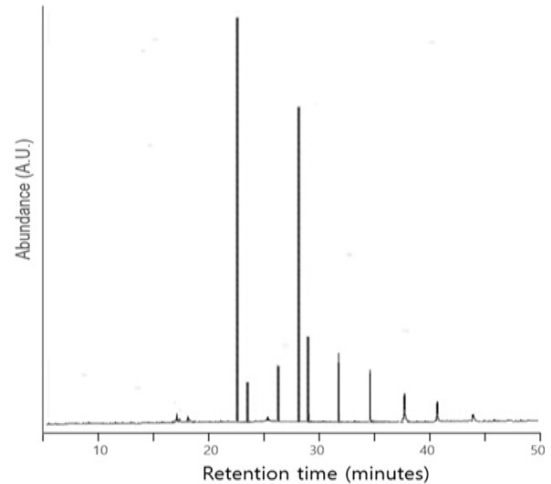


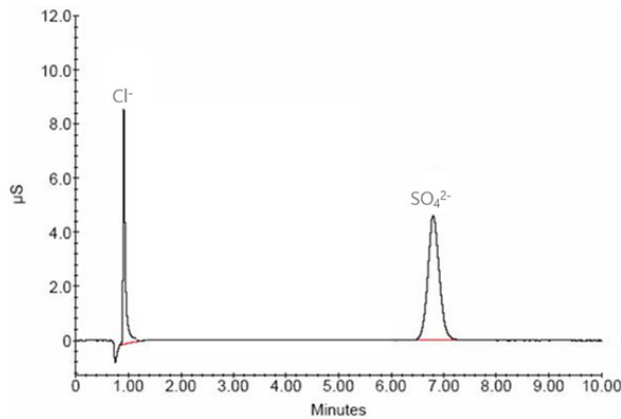
Figure 5. The GC (equipped with FID) chromatogram of the products from the sample treated for 7 days with 0.1 g 10 wt% ZVI/TiO₂/g soil.

양오염 우려기준에는 1 지역 1 mg/kg⁻¹, 2 지역 4 mg/kg⁻¹ 및 3 지역 12 mg/kg⁻¹으로 용도지역별로 구분하여 책정되어 있다. 토양오염 대책기준은 ‘오염의 정도가 사람의 건강과 동·식물의 생육에 지장을 초래할 우려가 있어 토지의 이용 중지, 시설의 설치 금지 등 규제 조치가 필요한 정도의 오염 기준’이고, 이 기준을 초과하면 토양보전대책지역으로 지정할 수 있다. 반면에 우려기준은 ‘더 이상 오염이 심화되는 것을 예방하기 위한 오염 수준(대책 기준의 약 40%)’에 해당되고, 이 기준을 초과하면 오염물질의 제거, 방지시설의 설치, 오염물질의 사용제한 등 시정 명령이 내려진다. 따라서 오염 토양으로서의 낙인(stigma)을 극복하고 부지의 재개발을 촉진하기 위해서는 1지역 우려 기준(1 mg/kg⁻¹) 미만으로 PCBs로 오염된 토양을 정화할 필요가 있고, 10 wt% ZVI/TiO₂를 이용하여 Aroclor 1242를 처리할 경우 1 지역 우려 기준 농도 미만의 정화에 약 7일의 기간이 소요될 수 있다.

GC-MS 및 ECD 검출기가 부착된 GC 측정 결과로는 Aroclor 1242를 구성하는 대부분의 동족체들이 7 일 후 제거된 것으로 판단되나, 탄화수소화합물 분석에는 탁월한 감도를 보이는 FID가 부착된 GC를 이용하여 분석한 결과, Figure 5와 같이 다양한 탄화수소 화합물이 생성되는 것으로 확인되었다. 만약 염소만이 탈리되면 비페닐만이 단일 피크로 GC에서 검출되는 것이 타당할 것으로 판단되지만, 다양한 부산물이 생성되는 사실로 미루어 보아 비페닐 외의 탄화수소 화합물 등이 생성되는 것으로 판단할 수 있다. 이를 확인하기 위해 이들 부산물을 GC-MS로 정밀 동정한 결과, 분석을 위해 시료 추출 용제로 사용된 n-hexane을 제외하면 Table 2와 같이 비페닐보다 분자량이 큰 탄화수소 및 유기산 화합물일 가능성이 높은 것으로 확인되었다(MS library와 85% 이상 일치). 또한 7 일 처리 후 토양에서 생성된 음이온 성분을 Ion Chromatography로 분석한 결과, 황산 이온과 함께 염소 이온이 검출되었으며(Figure 6), 황산 이온은 ZVI 전구체로 이용된 FeSO₄와 수분 유입 방지를 위해 첨가한 무수 황산 나트륨에 의해 발생한 것으로 판단되고,

Table 2. The identified peaks of the GC-MS chromatogram in Figure 3 and their formula

Retention time (min)	Identification	Formula
23.12	Normalhexane	C ₆ H ₁₄
24.04	2-methyl-heptadecane	C ₁₈ H ₃₈
26.70	octacosane	C ₂₈ H ₅₆
28.12	octadecanoic acid	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH
29.29	2-methyl-tricosane	C ₂₄ H ₅₀
32.13	tetracosane	C ₂₇ H ₅₀
35.08	triacontane	C ₃₀ H ₆₂
37.36	hexatriacontane	C ₃₆ H ₇₄
41.20	tetracontane	C ₄₀ H ₈₂
44.26	tetratetracontane	C ₄₄ H ₉₀

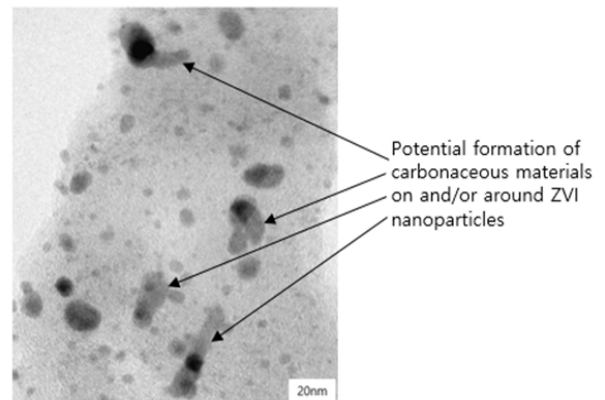
**Figure 6.** The anions measured through ion chromatography from the soil sample which underwent treatment with 10 wt% ZVI/TiO₂ for 7 days.

염소 이온은 Aroclor 1242의 탈염소 과정에서 발생한 것으로 추측된다.

이러한 결과는 탈염소화된 비페닐이 분자량이 더욱 큰 화합물로 변화될 수도 있다는 제안을 가능케 하고, Aroclor 1242로 오염된 토양을 7 일 동안 처리한 이후의 10 wt% ZVI/TiO₂ TEM 사진(Figure 7)에서 그 근거를 어느 정도 뒷받침할 수 있다. Figure 7로부터 TiO₂에 담지된 ZVI 나노 입자 표면 위 및/또는 주변으로 고분자 탄화수소 화합물로 추측되는 사슬 모양의 화합물이 생성되어 있음을 알 수 있다. 따라서 PCBs의 탈염소화가 ZVI에 의해 진행되더라도, 여전히 토양에서는 탄화수소 화합물이 존재할 수도 있을 것이다. 이들 유기화합물들이 토양에 잔류하게 되면, 토양 오염 기준 항목으로 책정되어 있는 석유계총탄화수소(total petroleum hydrocarbon, TPH) 대상물질에 해당될 수도 있다. 그러나 TPH의 1 지역 우려기준 농도가 500 mg/kg⁻¹임을 감안하면[31], PCBs 분해 과정에서 발생하는 TPH 농도는 미미할 것으로 판단된다.

4. 결 론

10 wt%의 ZVI 나노 입자들이 TiO₂ 분말의 외부 표면에 분산되어 담지된 ZVI/TiO₂를 제조하였고, 이를 이용하여 PCBs

**Figure 7.** The TEM micrograph of the 10 wt% ZVI/TiO₂ which underwent dechlorination of Aroclor 1242-contaminated soil for 7 days.

표준 물질의 일종인 Aroclor 1242로 인위적으로 오염시킨 토양의 정화에 적용하였다. TiO₂ 분말과 FeSO₄가 혼합된 수용액상 슬러리에 NaBH₄를 천천히 첨가하여, 10 wt% ZVI/TiO₂를 제조하였다. 균일한 크기이지는 않지만, 수 나노미터 크기의 ZVI 입자들이 TiO₂ 분말 외부 표면에 고르게 분산되어 있음을 투과전자현미경과 BET 질소 흡착 등온선으로 확인할 수 있었으며, 10 wt% ZVI/TiO₂를 이용하여 토양의 Aroclor 1242를 비교적 성공적으로 분해할 수 있었다. 그러나, 탈염소화에 의한 염소 이온 생성이 Ion Chromatography로 확인되었음에도 불구하고, 단순히 탈염소화만이 진행된 것이 아니라, Aroclor 1242 동족체의 이성화 반응도 함께 진행된 것으로 판단되었다. Aroclor 1242의 탈염소화 메커니즘과 경로를 확인하기 위해서는 PCBs의 단일 동족체(congener)를 이용한 추가 실험이 필요할 것으로 판단된다. 오염토양 1 g당 0.1 g의 10 wt% ZVI/TiO₂를 이용하여 100 mg/kg⁻¹ 농도로 오염된 토양을 처리하였을 때, 토양 내 Aroclor 1242의 완전 분해에는 7 일의 기간이 소요되었다. 7 일 동안의 처리 후에도 탈염소화된 탄화수소 화합물이 중합되어 토양에 잔류하게 되었고, 나노 ZVI 입자 위 및/또는 주변에 고분자 탄화수소의 생성을 투과전자현미경 사진으로 확인할 수 있었다.

References

- Aislabie, J. M., Richards, N. K., and Boul, H. L., "Microbial Degradation of DDT and Its Residues- a review," *N. Z. J. Agric. Res.*, **40**, 269-282 (1997).
- Sayles, G. D., You, G., Wang, M., and Kupferle, M. J., "DDT, DDD, and DDE Dechlorination by Zero-Valent Iron," *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 3448-3454 (1997).
- Wang, C.-B. and Zhang, W.-X., "Synthesizing Nanoscale Iron Particles for Rapid and Complete Dechlorination of TCE and PCBs," *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 2154-2156 (1997).
- Lien, H.-L. and Zhang, W.-X., "Nanoscale Iron Particles for Complete Reduction of Chlorinated Ethenes," *Colloids Surf. A*, **191**, 97-105 (2001).
- Zhang, W. X., "Nanoscale Iron Particles for Environmental Remediation: An overview," *J. Nanopart. Res.*, **5**, 323-333 (2003).
- Singh, S. P., Bose, P., Guha, S., Gurjar, S. K., and Bhalekar, S., "Impact of Additions of Amendments on the Degradation of DDT and Its Residues Partitioned on Soil," *Chemosphere*, **92**, 811-820 (2013).
- El-Temsah, Y. S., Oughton, D. H., and Joner, E. J., "Effects of Nanosized Zero-Valent Iron on DDT Degradation and Residual Toxicity in Soil: a Column Experiment," *Plant Soil*, **368**, 189-200 (2013).
- Yang, S.-C., Lei, M., Chen, T.-B., Li, X.-Y., Liang, Q., and Ma, C., "Application of Zerovalent Iron (Fe(0)) to Enhance Degradation of HCHs and DDX in Soil from a Former Organochlorine Pesticides Manufacturing Plant," *Chemosphere*, **79**, 727-732 (2010).
- Arnold, W. A. and Roberts, A. L., "Pathways and Kinetics of Chlorinated Ethylene and Chlorinated Acetylene Reaction with Fe(0) Particles," *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 1794-1805 (2000).
- Phenrat, T., Saleh, N., Sirk, K., Tilton, R. D., and Lowry, G. V., "Aggregation and Sedimentation of Aqueous Nanoscale Zero Valent Iron Dispersions," *Environ. Sci. Technol.*, **41**, 284-290 (2007).
- Pardoe, H., Chua-Anusorn, W., St. Pierre, T. G., and Dobson, J., "Structural and Magnetic Properties of Nanoscale Iron Oxide Particles Synthesized in the Presence of Dextran or Polyvinyl Alcohol," *J. Magn. Magn. Mater.*, **225**, 41-46 (2001).
- Roh, Y., Cho, K.-S., and Lee, S., "Electrochemical Reduction of Trichloroethene Contaminated Groundwater Using Palladized Iron Oxides," *J. Environ. Sci. Health, Part A: Toxic/Hazard. Subst. Environ. Eng.*, **36**, 923-933 (2001).
- He, F. and Zhao, D., "Manipulating the Size and Dispersibility of Zero Valent Iron Nanoparticles by Use of Carboxymethyl Cellulose Stabilizers," *Environ. Sci. Technol.*, **41**, 6216-6221 (2007).
- Saleh, N., Sirk, K., Liu, Y., Phenrat, T., Dufour, B., Matyjaszewski, K., Tilton, R. D., and Lowry, G. V., "Surface Modifications Enhance Nano Iron Transport and NAPL Targeting in Saturated Porous Media," *Environ. Eng. Sci.*, **24**, 45-57 (2007).
- Nowack, B. and Bucheli, T. D., "Occurrence, Behavior and Effects of Nanoparticles in the Environment," *Environ. Pollut.*, **150**, 5-22 (2002).
- Auffan, M., Achouak, W., Rose, J., Roncato, M.-A., Chaneac, C., Waite, D. T., Masion, A., Woicik, J. C., Wiesner, M. R., and Bottero, J.-Y., "Relation between the Redox State of Iron-based Nanoparticles and Their Cytotoxicity toward *Escherichia coli*," *Environ. Sci. Technol.*, **42**, 6730-6735 (2008).
- Lee, C., Kim, J. Y., Lee, W. I., Nelson, K. L., Yoon, J., and Sedlak, D. L., "Bactericidal Effect of Zero-valent Iron Nano-Scale Particles on *Escherichia coli*," *Environ. Sci. Technol.*, **42**, 4927-4933 (2008).
- Diao, M. and Yao, M., "Use of Zero-valent Iron Nanoparticles in Inactivating Microbes," *Water Resour.*, **43**, 5243-5251 (2009).
- Bhanja, K. K., Mohammad, F. A., Tanveer, A., Mohammed, S., Mithlesh K., and Indu A., "Synthesis and Characterization of Zero-valent Iron Nanoparticles, and the Study of Their Effect Against the Degradation of DDT in Soil and Assessment of Their Toxicity Against *Collembola* and *Ostracods*," *ACS Omega*, **4**, 18502-18509 (2019).
- Alcock, R. E., Halsall, C. J., Harris, C. A., Johnston, A., Lead, W. A., Sanders, G., et al., "Contamination of Environmental Samples Prepared for PCB Analysis," *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 1838-1842 (1994).
- Van den Berg, M., Birnbaum, L. S., Denison, M., De Vito, M., Farland, W., Feeley, M., et al., "The 2005 World Health Organization Reevaluation of Human and Mammalian Toxic Equivalency Factors for Dioxins and Dioxin-like Compounds," *Toxicol. Sci.*, **93**, 223-241 (2006). doi: 10.1093/toxsci/kfl055
- Schechter, A., Birnbaum, L., Ryan, J. J., and Constable, J. D., "Dioxins: An Overview," *Environ. Res.*, **101**, 419-428 (2006). doi: 10.1016/j.envres.2005.12.003
- McFarland, V. A. and Clarke, J. U., "Environmental Occurrence, Abundance, and Potential Toxicity of Polychlorinated Biphenyl Congeners: Considerations for a Congener-specific Analysis," *Environ. Health Perspect.*, **81**, 225-239 (1989).
- Alder, A. C., Haggblom, M. M., Oppenheimer, S. R., and Young, L., "Reductive Dechlorination of Polychlorinated Biphenyls in Anaerobic Sediments," *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 530-538 (1993).
- Tanabe, S., "PCB Problems in the Future: Foresight from Current Knowledge," *Environ. Pollut.*, **50**, 5-28 (1988).
- Gomes, H. I., Dias-Ferreira, C., and Ribeiro, A. B., "Overview of in situ and ex situ remediation technologies

- or PCB-contaminated soils and sediments and obstacles for full-scale application,” *Sci. Total Environ.*, **445**, 237-260 (2013). doi: 10.1016/j.scitotenv.2012.11.098
27. Agarwal, S., Al-Abed, S. R., and Dionysiou, D. D., “*In situ* Technologies for Reclamation of PCB-contaminated Sediments: Current Challenges and Research Thrust Areas,” *J. Environ. Eng.*, **133**, 1075-1078 (2007). doi: 10.1061/(ASCE)0733-9372(2007)133:12(1075)
28. Acar, Y. B. and Alshawabkeh, A. N., “Principles of Electrokinetic Remediation,” *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 2638-2647 (1993).
29. Gardner, K., Aulisio, D., and Spear, J. M., “*In-situ* Dechlorination of Polychlorinated Biphenyls in Sediments Using Zero-valent Iron,” in *PowerPoint Presentation at the RTDF Sediments Meeting*, 18-19 (2004).
30. Bardos, P., Bone, B., Daly, P., Elliott, D., Jones, S., Lowry, G., et al., “*A Risk/Benefit Appraisal for the Application of Nano-Scale Zero Valent Iron (nZVI) for the Remediation of Contaminated Sites*,” WP9 NanoRem. (2014).
31. Ministry of Environment of Korea, “Enforcement Rules of the Soil Environmental Conservation Act(2022.07.22)”.