

pISSN 1225-5025

eISSN 2383-7810

Journal of Korean Society of Environmental Engineers

대한환경공학회지

Vol. 42 No. 9

September, 2020

연구논문

- 415** Landsat 8 자료를 이용한 2018년 대청호에서의 총인 및 영양상태
평가 지표 추정 및 평가 백종진 · 박종민 · 최민하
- 424** 아연제련공정의 전력저감을 위한 불용성 MMO 전극 적용 특성에 관한
연구 박미정 · 이택순
- 431** Poly(1-vinylpyrrolidone-co-vinyl acetate)를 이용한 나노영가철의
소수성 유기용매 친화성 향상 홍정민 · 양하연 · 차태연 · 서영교 · 황유훈

학회소식

- 2020년도 학술위원회 회의
- 2020년도 제2차 이사회
- 2020년도 제2차 물환경정책포럼

Research Paper

- 415** Estimation and Assessment of Total Phosphorus and Trophic State Index Estimated from Landsat 8 Dataset on 2018 at Daecheong Reservoir
Jongjin Baik · Jongmin Park · Minha Choi
- 424** A Study on the Application Characteristics of the Insoluble MMO (Mixed Metal Oxide) Electrode for Energy Reduction of Zinc Electrowinning Process
Mijung Park · Taeksoo Lee
- 431** Improved Affinity of Nanoscale Zero Valent Iron toward Hydrophobic Organic Solvent using Poly (1-vinylpyrrolidone-co-vinyl acetate)
Jeongmin Hong · Hayeon Yang · Taeyeon Cha · Younggyo Seo · Yuhoon Hwang

Research Paper

Improved Affinity of Nanoscale Zero Valent Iron toward Hydrophobic Organic Solvent using Poly(1-vinylpyrrolidone-co-vinyl acetate)

Jeongmin Hong^{ID} · Hayeon Yang^{ID} · Taeyeon Cha^{ID} · Younggyo Seo^{ID} · Yuhoon Hwang^{† ID}

Department of Environmental Engineering, Seoul National University of Science and Technology

(Received August 13, 2020; Revised September 20, 2020; Accepted September 21, 2020)

Objectives : Levels of organic contaminants in excess of the standard minimum have been detected in many commercial and residential sites, and the severity of soil and groundwater pollution is increasing. In particular, non-aqueous phase liquids (NAPLs) are hydrophobic organic pollutants that do not mix with water and are difficult to remove with existing soil remediation technology. These pollutants slowly dissolve into the groundwater over long periods of time, thus contaminating the groundwater. With the increasing need to remove NAPLs for soil and groundwater remediation, widespread interest has focused on the use of nanoscale zero valent iron (nZVI). However, nZVI has the disadvantage of reduced subsurface mobility. Hence, in the present study, the nZVI surface is modified with poly(1-vinylpyrrolidone-co-vinyl acetate) (PVP/VA), which has both hydrophilic and hydrophobic groups, to improve the mobility and selectivity of nZVI for the removal of NAPL.

Methods : The PVP/VA modified nZVI is synthesized through the reaction of $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and NaBH_4 in the presence of PVP/VA. To confirm the dispersibility of the prepared material, a precipitation experiment is performed using a visible light spectrometer, and the mobility through a sand-filled column is evaluated. In addition, the variation in particle size and characteristics according to the presence of PVP/VA is examined via transmission electron microscopy. The nitrate reduction ability of nZVI with PVP/VA is also evaluated to reveal changes in reactivity depending upon the degree of dispersion. To confirm the selective mobility towards NAPL, trichloroethylene and dodecane are used to evaluate the mobility with and without PVP/VA. Finally, the ratio of nZVI passing through the sponge layer absorbing dodecane is evaluated to determine the selective mobility towards NAPL in the porous medium.

Results and Discussion : Although the dispersibility of the PVP/VA-nZVI is not significantly changed, the particle size is significantly decreased. Both the mobility in porous media and the nitrate reduction rate are improved via PVP/VA modification. The affinity for hydrophobic contaminants and the selective migration of PVP/VA-nZVI towards the NAPL layer are also improved. The high affinity for the NAPL was also shown by the column with NAPL layer.

Conclusions : Surface-modification with PVP/VA, which has both hydrophilic and hydrophobic ends, enabled the synthesis of nZVI with a smaller and more uniform particle size, thus providing high mobility in porous media and high reactivity towards contaminants. The combined hydrophilicity and hydrophobicity of PVP/VA is shown to increase the affinity of nZVI towards NAPL and, thus, promote its migration to the NAPL layer. Thus, it is anticipated that the efficiency of soil remediation can be improved by promoting the movement of nZVI towards the target NAPL layer.

Keywords : Poly(1-vinylpyrrolidone-co-vinyl acetate), Nanoscale Zero Valent Iron, NAPL, Mobility, Targeting

The Korean text of this paper can be translated into multiple languages on the website of <http://jksee.or.kr> through Google Translator.

[†] Corresponding author E-mail: yhhwang@seoultech.ac.kr Tel: 02-970-6626 Fax: 02-971-5776

연구논문

Poly(1-vinylpyrrolidone-co-vinyl acetate)를 이용한 나노영가철의 소수성 유기용매 친화성 향상

홍정민[✉] · 양하연[✉] · 차태연[✉] · 서영교[✉] · 황유훈[✉]

서울과학기술대학교 환경공학과

목적: 상업부지, 주택부지 등에서 기준치를 뛰어넘은 유기 오염물질이 검출되어 토양 및 지하수 오염의 심각성이 커지고 있다. 특히 지중 소수성 유기오염물질인 NAPL (Non-aqueous phase liquids)은 물에 섞이지 않아 기존 토양 복원기술로 제거가 어렵다. 또한 장기간에 걸쳐 서서히 지하수층으로 용해되어 지하수를 오염시킨다. 토양·지하수 복원을 위해 NAPL 제거 필요성이 커지게 되면서 지중 내 다양한 오염물질 처리에 널리 사용되는 나노 소재인 나노영가철(nanoscale zero valent iron; nZVI)에 대한 관심이 커지고 있다. 그러나 nZVI는 낮은 분산성으로 지중에서 이동성이 저하되는 문제를 가지고 있다. 본 연구에서는 nZVI의 이동성을 향상시키는 동시에, NAPL에 선택적으로 이동하게 하도록 친수성 및 소수성 말단을 동시에 가지고 있는 poly(1-vinylpyrrolidone-co-vinyl acetate) (PVP/VA)로 표면 개질하였다.

방법: PVP/VA 존재하에서 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 와 NaBH_4 의 반응을 통하여 PVP/VA로 표면 개질된 nZVI를 합성하였다. 합성 소재의 분산성을 확인하기 위하여 가시광선 분광기를 이용하여 침전실험을 실시하였으며, 모래 충전 컬럼에서의 이동성을 평가하였다. 또한 투과전자현미경을 사용하여 PVP/VA 존재 유무에 따른 입자의 크기 및 특성의 변화를 관찰하였다. 다른 PVP/VA 비율을 가지는 nZVI를 이용한 질산성 질소 환원능 평가를 통하여 분산도 향상에 따른 반응성의 변화를 관찰하였다. NAPL에 대한 선택적 이동성을 확인하기 위하여 트리클로로에틸렌 및 도데케인을 이용하여 PVP/VA 유무에 따른 이동을 평가하였다. 최종적으로 다공성 매질에서의 NAPL에 대한 선택적 이동성을 파악하기 위하여 도데케인이 흡수된 스펀지 층을 통과하는 nZVI의 비율을 평가하였다.

결과 및 토의: PVP/VA-nZVI 합성 소재의 분산성은 합성 전과 후가 큰 차이 없었으나, 투과전자현미경을 통하여 얻어진 입자의 크기는 감소하는 것으로 평가되었다. 다공성 매질에서의 이동성은 PVP/VA 개질에 따라 크게 향상되는 것으로 나타났다. 또한 PVP/VA로 개질하였을 시에 질산성 질소의 환원 속도가 향상되는 것으로 보아, 작은 입경을 가지도록 유도하는 PVP/VA의 효과를 확인할 수 있었다. 트리클로로에틸렌 및 도데케인을 이용한 NAPL에 대한 선택적 이동성 평가 결과, PVP/VA에 의하여 소수성 오염물질에 대한 친화도가 향상되어, nZVI가 NAPL 층으로 선택적으로 이동하는 것을 확인할 수 있었다. 컬럼을 통해 수행한 PVP/VA-nZVI 합성 소재의 이동성 확인 실험 결과, NAPL인 도데케인이 존재한 컬럼의 Fe 제거율은 98.55%고 dodecane이 없는 컬럼은 88.16%로 PVP/VA-nZVI가 컬럼 내에서 이동하다가 도데케인에 선택적으로 부착되는 것을 확인할 수 있었다.

결론: 친수성과 소수성 말단을 동시에 보유하고 있는 PVP/VA를 이용하여 nZVI의 표면을 개질함으로써 더 작고 고른 입도를 가지는 nZVI를 합성할 수 있었으며, 이를 통하여 다공성 매질에서의 높은 이동성 및 오염물질과의 높은 반응성을 확보할 수 있었다. 또한, PVP/VA의 친수성 및 소수성 성질에 따라 소수성 유기용매인 NAPL에 대한 친화도를 높여 nZVI가 NAPL 층으로 이동할 수 있도록 유도하였다. 이를 통하여 토양으로 nZVI를 주입할 때, 표적이 되는 NAPL 층으로의 이동을 촉진하여 토양 정화 효율을 향상시킬 수 있을 것으로 기대할 수 있다.

주제어: Poly(1-vinylpyrrolidone-co-vinyl acetate), 나노 영가철, 소수성 유기용매, 이동성, 표적화

1. 서론

지중 소수성 유기오염물질인 NAPL (Non-aqueous phase liquids)은 오일, 가솔린 및 석유제품과 같이 물에 용해되거나

쉽게 혼합되지 않는 오염물질이다. 석유 산업이 시작된 이후 지하저장 탱크나 노후 송유관에서의 누수 등으로 인하여 주유소나 상업부지, 주택부지, 군사시설에서 기준치를 뛰어넘은 석유계총탄화수소(Total Petroleum Hydrocarbon; TPH)

값이 나오며 유류 문제의 심각성이 커지고 있다. 2007년 태안 유조선사고에 이어 최근 서울 용산 미군기지에서 발생한 기름유출 사고는 지하수 기준의 약 5,000배에 달하는 TPH가 검출된 바 있다.¹⁾ NAPL은 화학적 구조가 안정적이며 환경시스템에서 매우 느리게 분해된다.^{2,3)} 또한 물보다 밀도가 높은 DNAPL (Dense NAPL)은 수면 위로 떠다니지 않고 가라앉는 특성이 있어 기존 토양복원기술로 제거가 어렵다.⁴⁾ 장기간에 걸쳐 서서히 지하수층으로 용해되며, 이는 지하수 오염의 지속적인 원인이 되어 인간과 생태계에 심각한 위험을 초래할 수 있다.⁵⁾

NAPL을 제거하기 위해 다양한 원위치 정화기술 및 양수처리기술이 제안된 바 있다. 양수처리기술은 고가의 운전비용 및 원인 물질을 제거하기 어렵다는 문제를 가지고 있어, 최근에는 광정 등을 통해 오염물질을 분해할 수 있는 물질을 직접 주입하는 원위치 정화기술에 관한 관심이 높다.⁶⁾ 이 중 나노영가철(nanoscale zero valent iron; nZVI)은 생물학적 공정과 비교하여 저용량, 높고 안정적인 반응성을 가지고 있어 현재 다양한 독성오염 물질에 대한 토양의 현장 정화에 널리 사용되고 있다.^{7,8)} 나노영가철의 산화과정에서 발생하는 전자를 이용하여 염소계 유기화합물, 중금속을 독성이 적은 물질로 환원시킬 수 있는 장점을 가진다. 그러나 토양으로 주입할 시에 낮은 분산성과 안정성으로 인해 현장 적용이 어려운 단점이 있다.⁹⁻¹¹⁾ 따라서 nZVI의 단점인 이동성을 향상하기 위하여 폴리에테리미드(polyetherimide; PEI), 카복시메틸셀룰로오스(carboxymethyl cellulose; CMC), 에틸렌글라이콜(ethylene glycol), 유기점토(aminoclay) 등과 같은 고분자 및 무기물질로 표면을 개질하는 연구가 다양하게 진행되었다.¹²⁻¹⁵⁾

상기 언급된 다양한 표면 개질을 통한 nZVI의 이동성 향상을 관찰하기 위해서 대체로 침강 실험, 다공성 매질이 충전된 컬럼에서의 이동성 평가, 전자현미경 등을 이용한 입도 관찰, 광산란법을 이용한 입도 측정 등의 방법이 사용되었다.^{13,15)} 표면 개질에 의한 입체적 반발 효과, 표면 전위 변화에 따른 정전기적 반발 및 다공성 매질 표면과의 인력 감소 등이 nZVI의 이동성 향상의 원인으로 제시된 바 있다.¹⁶⁾ 그러나 실제로 토양오염물질의 제거 효율을 향상하기 위해서는 nZVI의 이동성이 단순히 증가하는 것뿐 아니라, 이동 중인 nZVI가 NAPL 등의 오염물질과 접촉하였을 시에 더는 이동하지 않고 포획되어 반응할 수 있는 선택적 이동성이 중요하다.

Poly(1-vinylpyrrolidone-co-vinyl acetate) (PVP/VA)는 널리 사용되는 비이온성 양친성 블록 공중합체로써, 친수성과 소수성 용액에서 모두 용해성을 가지고 있고, 화학적으로 안정한 물질이다. 이러한 성질을 활용하여 금이나 백금 나노 입자의 안정화를 위해 사용된 바 있다.^{17,18)} 또한 사전 연구에서는 PVP/VA를 사용하여 nZVI의 콜로이드적 안정성을 성공적

으로 향상시킨 바 있다.¹⁹⁾ 그러나 해당 연구에서는 PVP/VA를 단순히 표면 안정화제로 사용하였을 뿐, 양친성 성질을 이용한 전달 효율 향상에 대한 연구는 수행되지 않았다. 본 연구에서는 PVP/VA의 양친성 성질을 활용하여 PVP/VA로 개질된 nZVI가 물속에서 안정성을 가지다가, NAPL과 같은 소수성 용액에 친화력을 가지게 되어 소수성 용매에 선택적으로 부착될 수 있을 것으로 기대하였으며, 이를 통해 지층에서의 이동성을 향상시키는 동시에 NAPL과의 선택적인 반응을 유도할 수 있을 것으로 판단하였다. 이와 같은 가설을 확인하기 위하여, PVP/VA로 표면 개질한 nZVI (PVP/VA-nZVI)의 이동성 및 선택성을 표면 개질을 하지 않은 nZVI와 비교 평가하였다. 분산성을 확인하기 위하여 가시광선 분광기를 이용하여 침전실험을 시행하였으며, 모래 충전 컬럼에서의 이동성을 평가하였다. 또한, 투과전자현미경을 사용하여 PVP/VA 존재 여부에 따른 입자의 크기 및 특성의 변화를 관찰하였다. 다른 PVP/VA 비율을 가지는 nZVI를 이용한 질산성 질소 환원능 평가를 통하여 분산도 향상에 따른 반응성의 변화를 관찰하였다. NAPL에 대한 선택적 이동성을 확인하기 위하여 트리클로로에틸렌(trichloroethylene, TCE) 및 도데케인(dodecane)을 이용하여 PVP/VA 유무에 따른 이동을 평가하였다. 최종적으로 다공성 매질에서의 NAPL에 대한 선택적 이동성을 파악하기 위하여 도데케인이 흡수된 스펀지 층을 통과하는 nZVI의 비율을 평가하였다.

2. 실험방법

2.1. 실험재료

PVP/VA-nZVI의 합성을 위하여 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (> 98%, Samchun), NaBH_4 (> 98%, Samchun), PVP/VA (Sigma-Aldrich)를 사용하였다. 질산성질소 환원 실험을 위하여 NaNO_3 (> 99%)를 이용하였으며, 이온크로마토그래프의 이동상을 위하여 NaHCO_3 (> 99.5%, SHOWA), Na_2CO_3 (> 99.5% Sigma-Aldrich)를 사용하였다. NAPL로는 TCE (> 99.5%, Sigma-Aldrich) 및 도데케인(> 99%, Sigma-Aldrich)을 사용하였으며, 도데케인의 염색을 위하여 SudanIV (80%, Sigma-Aldrich)를 이용하였다. 다공성 매질이 충전된 컬럼에서의 이동 평가를 위하여 모래(10~20 mesh, Daejung)를 이용하였다. 모든 실험 과정에서 nZVI의 산화를 방지하기 위해 1시간 이상 질소 퍼징하여 탈기한 초순수(DDIW)를 사용하였다.

2.2. PVP/VA-nZVI 합성

nZVI의 합성을 위하여 수소화붕소나트륨(NaBH_4)에 의한 화학적 환원법을 사용하였고, 합성에 사용된 장비의 모식도는 Fig. 1과 같다. 황산제일철 용액이 들어있는 3구 둥근 바닥 플라스크에 NaBH_4 용액을 정량펌프를 이용하여 5 mL/min의 유속으로 주입하였으며, Eq. (1)과 같은 반응을

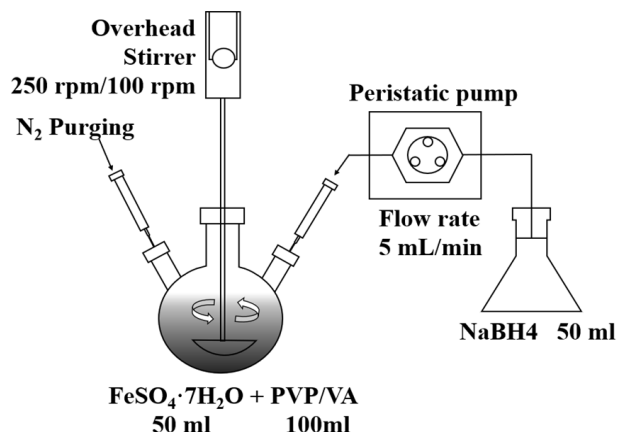
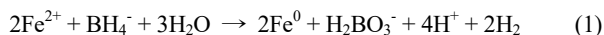


Fig. 1. Schematic diagram of equipments for nZVI synthesis.

통하여 철 이온은 영가철로 환원된다.¹⁵⁾ 사용한 황산제일철 용액과 NaBH₄ 용액의 농도는 각각 35.8, 89.6 mM이었다. 반응 도중의 산화를 막기 위하여 플라스크에 질소가스를 지속해서 주입하였다. 주입이 완료된 이후 30분 동안 계속 교반하여 반응이 완전히 일어날 수 있도록 하였다. 반응이 완료된 후 생성된 nZVI는 원심분리기를 이용하여 수집한 후 DDIW 및 에탄올(99.9%)로 세척한 후 진공 오븐을 이용하여 60℃에서 4시간 동안 건조하였다. 준비된 시료는 혐기성 챔버에 보관하여 추가적인 산화를 방지하였다.



PVP/VA-nZVI를 합성하는 과정은 상기 nZVI를 합성하는 과정과 유사하나, 황산제일철 용액을 제조할 때 물 대신 PVP/VA 용액을 사용하는 것에 차이가 있다. PVP/VA의 주입 비율은 주입된 철 이온의 무게 대비 5배를 주입하였다.

2.3. PVP/VA-nZVI 분산성 및 이동성 향상 평가

2.3.1. 입자 형태 및 표면 작용기 분석

nZVI 단독 소재와 PVP/VA-nZVI의 입자 크기와 분포를 투과전자현미경(TEM, JEM-2010, JEOL)을 이용하여 관찰하였다. TEM 샘플은 카본 코팅된 Cu grid 위에 합성하여 만든 nZVI혼탁액과 PVP/VA-nZVI 혼탁액을 한 방울 떨어트리 혐기성 챔버 내에서 12시간 건조해 준비하였다. 합성된 소재의 표면 작용기를 관찰하기 위하여 푸리에 변환 적외선 분광기(FTIR, Nicolet 6700, Thermo Scientific)를 이용하였다.

2.3.2. 침전 실험을 통한 분산성 평가

PVP/VA와의 합성을 통해 안정성을 높여 입자 간 분산이 잘 이루어지도록 하는 것이 중요하며, PVP/VA 유무에 따른 분산성 변화를 알아보기 위해 가시광선 분광기(Cary 50, Agilent)를 사용해 침전실험을 진행하였다. nZVI 혼탁액을

플라스틱 큐벳에 담은 후 캡을 씌워 측정 도중 산화가 되는 것을 방지하였고, 30초 간격으로 90분간 508 nm에서 흡광도를 측정하였다. 입자의 침전은 Phenrat에 의해 제안된 다음의 식을 이용해 해석하였다.²⁰⁾

$$I_t = I_0 e^{-t/\tau} \quad (2)$$

이 식에서 I_t 는 t 시간에서의 용액의 흡광도, I_0 는 용액의 초기 흡광도, τ 는 다음 식으로부터 계산되는 스토크스 법칙에 의한 입자의 유체역학적 직경에 따른 특성 시간이다.

$$\tau = \frac{9\eta(\beta - P_f)}{2g^2(\rho_s - \rho_L)^2 R_H^2} \quad (3)$$

이 식에서 η 는 용매의 점도, β 는 프랙탈 응집체의 투수성, P_f 는 유체의 압력, g 는 중력 가속도, ρ_s 와 ρ_L 은 고체와 액체의 압력, R_H 는 유체역학적 직경을 의미한다.

2.3.3. 다공성 매질 컬럼에서의 이동성 평가

길이 20 cm, 직경 1.5 cm 컬럼을 10~20 mesh 모래를 이용해 충전하였다. 이후 2 g/L의 nZVI 및 PVP/VA-nZVI를 각각 상향류로 5 mL/min의 유속으로 주입하였고, 시간에 따라 사진을 찍어 이동 정도를 평가하였다.

2.3.4. 제타 전위 측정

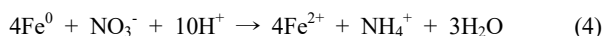
nZVI와 PVP/VA-nZVI의 제타 전위를 측정하기 위하여 레이저 도플러 마이크로 전기영동법(Malvern Zetasizer NanoZS, Malvern Instruments)를 이용하였다. nZVI 혼탁액을 전극이 내장된 folded capillary 셀에 주입하여 측정하였다.

2.4. PVP/VA-nZVI의 환원 반응성 평가

합성된 PVP/VA-nZVI의 환원 반응성을 측정하기 위하여 질산성 질소의 암모니아로의 전환 반응을 사용하였다. 본 연구에서는 실제 처리 대상 물질인 TCE 등을 대신하여 질산성 질소를 이용하여 환원 반응성을 평가하였는데, 이는 질산성 질소 및 클로로페놀 등의 물질에 대한 nZVI의 반응성이 TCE 등 염소계 유기화합물과의 반응성과 유의미한 양의 상관관계를 갖는다는 사전 연구 결과를 바탕으로 하였다.^{21,22)} 이러한 사전 연구 결과를 바탕으로 본 연구에서는 질산성 질소는 처리 대상 물질이 아닌, 반응성을 확인하는 물질로 사용하였다.

반응성 실험은 50 mL 유리 바이알을 이용하여 진행되었다. 바이알에 2 g/L nZVI 혼탁액 20 mL와 DDIW 16 mL를 주입하고 PTFE 셉타와 알루미늄 실을 이용하여 밀봉하였다. 이후 4 mL의 1,000 mg/L NO₃-N 용액을 주사기를 이용해 주입하여 반응을 시작하게 하였으며, 주기적으로 2 mL

의 시료를 채취하여 0.45 μm 필터로 여과 후 여액을 샘플로서 보관하였다. 본 시험에서의 질산성 질소의 농도는 100 mg/L $\text{NO}_3\text{-N}$ 이었으며, nZVI의 농도는 1 g/L였다.



질산성 질소는 위 Eq. (4)¹⁵⁾과 같이 nZVI에 의하여 환원되어 암모니아로 전환되며, 질산성 질소의 농도는 이온크로마토그래프(Aquion, Thermo)를 이용하여 측정하였다. 질산성 질소 환원 동역학은 유사 1차 반응(Eq. (5))을 이용하여 평가하였다.

$$C_t = C_0 e^{-kt} \quad (5)$$

여기서 C_t 는 특정 시간의 질산성 질소 농도(mg-N/L), C_0 는 질산성 질소 초기 농도(mg-N/L), t 는 시간(min), k 는 반응 상수(min^{-1})이다.

2.5. PVP/VA-nZVI의 NAPL 표적화 성능 평가

2.5.1. NAPL 표적화 평가

PVP/VA 표면 개질에 따른 NAPL 표적화 성능 변화를 평가하기 위하여 유리 바이알에서의 nZVI의 분배를 평가하였다. 대상으로 사용한 NAPL은 TCE 및 도데케인이며, 도데케인의 경우에는 Sudan IV (0.01% by wt)를 넣어 염색하여 사용하였다. 여기서 TCE는 DNAPL의 대표 물질로, 그리고 도데케인은 LNAPL의 대표 물질로 선정하여 사용하였다. PVP/VA-nZVI를 0.5 g/L, 1 g/L, 2 g/L 각 농도별로 20 mL를 취하여 바이알에 넣고, 여기에 NAPL 20 mL를 넣은 후 시간별로 사진을 찍어 관찰하였다. 바이알은 회전식 교반기를 통해 지속해서 교반이 될 수 있도록 하였다.

2.5.2. 다공성 매질 컬럼에서의 NAPL 표적화 평가

다공성 매질 컬럼에서의 NAPL 표적화 평가를 위한 실험 장치의 모식도를 Fig. 2에 나타내었다. 길이 20 cm, 직경 1.5 cm 컬럼 내부에 도데케인에 20분간 담가 흡수시킨 폴리프

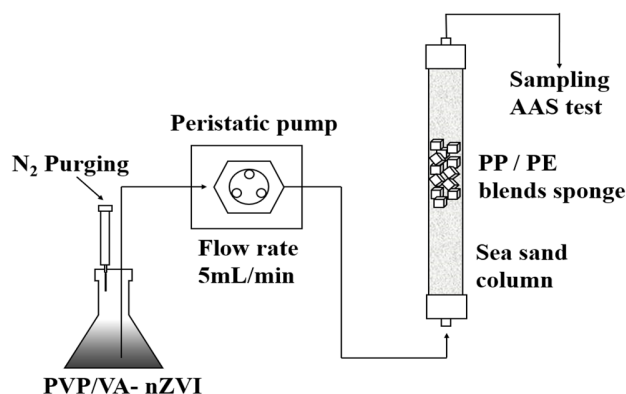


Fig. 2. Schematic diagram of column experiment for investigating nZVI's affinity toward NAPL.

로필렌/폴리에틸렌 부직포 스펀지(PP/PE 스펀지; 5 mm $\times$ 5 mm $\times$ 5 mm)를 넣고, 상단과 하단을 모래로 충전하였다. 대조군으로써는 도데케인을 흡수시키지 않은 스펀지를 넣은 컬럼을 사용하였다. 이후 2 g/L의 PVP/VA-nZVI 45 mL을 두 컬럼에 각각 상향류로 5 mL/min의 속도로 흘려보낸 후, 유출수 내 존재하는 Fe의 농도를 원자흡광분광광도계(AAS 240FS, Agilent)로 측정하여 nZVI의 제거율을 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. PVP/VA-nZVI 분산성 및 이동성 향상 평가

3.1.1. PVP/VA-nZVI 입도 및 분산성 평가

Fig. 3(a)에 PVP/VA를 이용한 표면 개질 여부에 따른 nZVI의 침강 곡선을 나타내었다. 가시광선 분광계로 측정된 흡광도를 초기 흡광도를 이용하여 정규화한 후 시간에 따른 곡선으로 나타내었으며, 초기 흡광도에 대비하여 흡광도가 감소하는 경향은 입자의 침강이 일어남을 나타낸다. PVP/VA-nZVI의 유무와 관계없이 매우 빠른 침강되는 것으로 나타났으며, 약 10분 이내에 대부분의 입자가 침강하는 것으로 나타났다.

침강 특성 시간, τ ,을 Eq. (3)을 이용하여 도출하였으며, 이를 Fig. 3(b)에 나타내었다. PVP/VA를 이용하지 않고 합성한

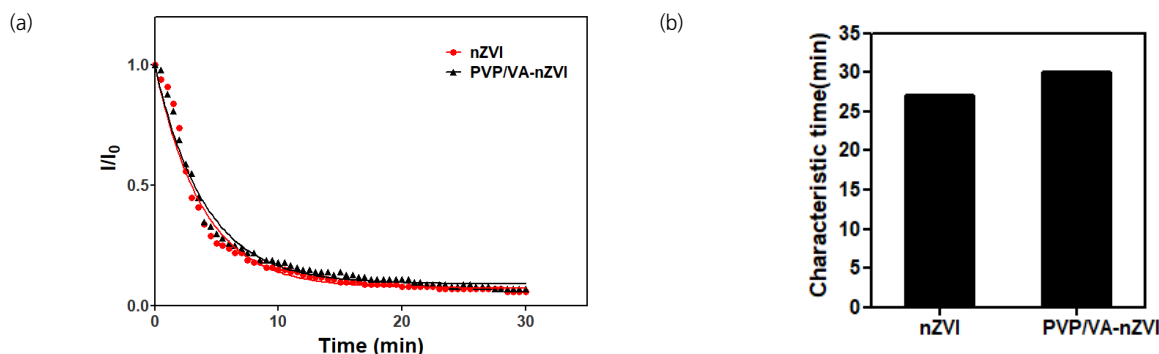


Fig. 3. Sedimentation profiles of bare nZVI and PVP/VA-nZVI. (a) sedimentation curves, (b) calculated characteristic time.

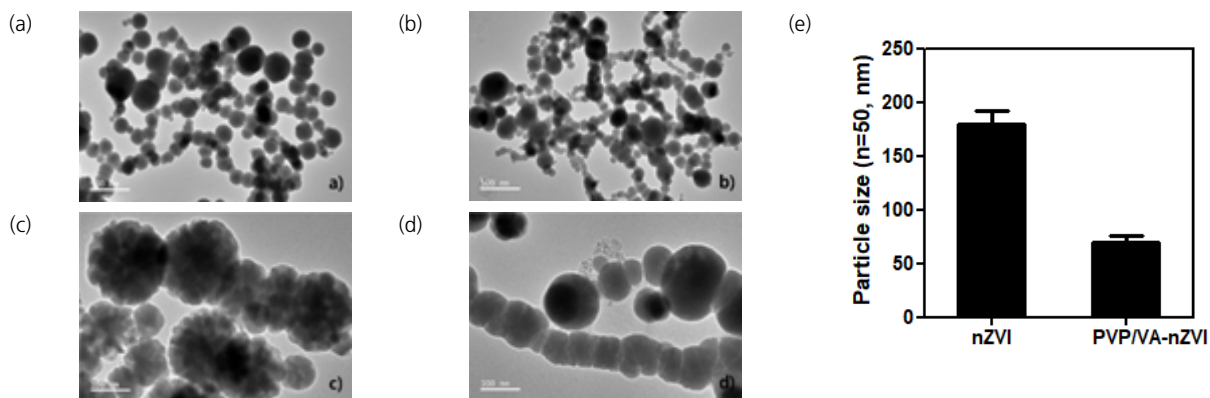


Fig. 4. Transmission electron microscope images of (a, c) bare nZVI, (b, d) PVP/VA-nZVI and (e) average particle sizes ($n=50$).

nZVI의 경우에는 27.2분으로 계산되었으며, PVP/VA-nZVI의 경우에는 30.1분으로 약간 큰 값을 나타내었다. 높은 침강 특성 시간은 침강에 걸리는 시간이 증가하는 것을 나타내며, 입자가 더 천천히 침강하는 것을 의미한다. PVP/VA를 이용하여 표면 개질하였을 때, 약 10% 내외의 침강 특성 시간이 향상되는 결과를 보여주기는 하였지만, 그 효과가 예상보다 크지 않았고, 그 이유를 확인하기 위하여 투과 전자 현미경을 이용하여 개별 입자의 형상을 관찰하였다.

투과전자현미경(TEM)으로 PVP/VA 표면 개질 여부에 따른 nZVI의 형상을 관찰한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 합성된 nZVI는 모두 구형의 입자가 서로 사슬처럼 연결된 형태를 나타냈으며, 이는 기존 문헌에서 보고된 형태와 유사하였다.¹⁵⁾ Fig. 4(a)와 (b)에서 개별 입자 50개의 입도를 각각 측정하여 그 평균값을 Fig. 4(e)에 나타내었다. PVP/VA로 표면 개질을 수행한 nZVI의 경우가 그렇지 않은 일반 nZVI에 비하여 상대적으로 입자의 크기가 작은 것을 확인할 수 있었다. 반면, Fig. 4의 (a)와 (b)를 비교했을 때, 입자끼리 뭉쳐서 이루는 단위 입자의 크기는 비슷한 것으로 확인되었다. 유사한 사례로써 Mg-aminoclay를 이용하여 nZVI의 안정성을 증가시키려 하였던 사전 연구 결과에 따르면, nZVI 개별 입자의 크기는 30-150 nm이지만 광산란법으로 측정된 입도는 186-5,132 nm로 측정되어 개별 입자에 비하여 매우 큰 입도 분포를 나타냄을 보고한 바 있다.¹⁵⁾ 이처럼 개별적인 입자는 PVP/VA의 표면 개질 효과로써 더 작게 형성되나, 입자들이 서로 응집되어 이루는 응집체의 크기는 유사하기 때문에 침강 속도 측정에서는 그 효과가 크지 않은 것으로 판단되었다. 본 연구에서는 침전 실험에서 큰 차이가 나지 않았던 두 경우를 TEM 결과를 통해 분석함으로써, 개별 입자 크기에는 변화가 있으나 응집 현상으로 인하여 응집체의 크기는 유사함을 확인할 수 있었다.

PVP/VA의 부착으로 인한 표면 작용기의 변화를 관찰하기 위하여 FTIR 분석을 실시하였고 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 3,330 cm^{-1} 에서 나타난 넓은 피크는 알코올에서 주로 나타나는 O-H 결합을 의미하며, PVP/VA-nZVI 및

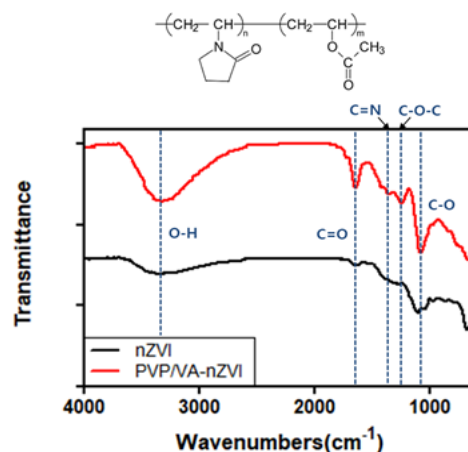


Fig. 5. Surface functional group analysis of nZVI (black line) and PVP/VA-nZVI (red line) by using Fourier transform infrared spectroscopy.

nZVI 모두에서 관찰된 것은 합성 과정에서 에탄올을 이용한 세척을 진행하였기 때문이다. PVP/VA-nZVI는 nZVI에 비하여 1,000-2,000 cm^{-1} 영역에서 추가적인 피크들을 형성하였는데, 1,650 cm^{-1} 의 피크는 카보닐 그룹에서의 C=O 결합을 의미하며, 1,330 cm^{-1} 의 피크는 C-N 결합을 의미한다. 또한 1,247 cm^{-1} 에서 C(=O)-O-C 작용기를 보였으며, 1,087 cm^{-1} 부근에서 C-O 결합을 확인하였다. 이와 같은 추가적인 작용기의 형성을 통하여 PVP/VA가 잘 부착된 것을 확인하였다.

3.1.2. 다공성 매질에서의 PVP/VA-nZVI 이동성 평가

다공성 매질에서의 nZVI와 PVP/VA-nZVI의 이동성 차이를 비교하기 위해서 모래가 충전된 컬럼에 상향류로 혼합액을 주입하였으며, 주입 이후의 양상을 사진으로 찍어 Fig. 6에 제시하였다. nZVI를 주입 시 30분 이후 nZVI가 더는 상단으로 이동하지 않았으며, 컬럼 내에서 nZVI의 산화가 나타났다. 또한, nZVI가 균일하게 이동하기보다는 일부분에서 더 빠르게 이동하는 모습을 관찰할 수 있었다. 이는 nZVI 입자들이 모래 공극 내에 포획되어 공극을 막는 현상

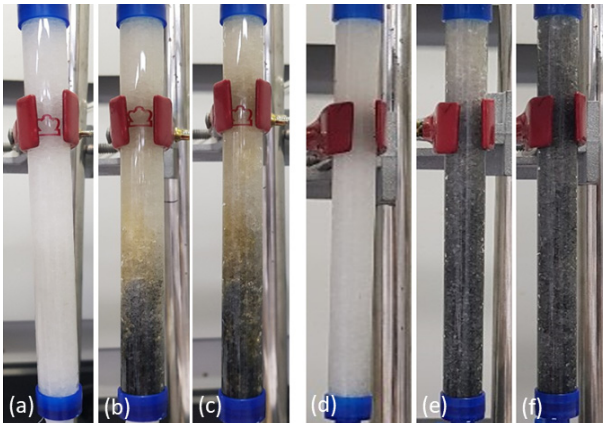


Fig. 6. Change in mobility of bare-nZVI (a-c) and PVP/VA-nZVI (d-f) in sand column. (a, d) initial, (b, e) 30 minutes, (c, f) 1 hour.

이 일어났기 때문에 판단할 수 있다. 반면, PVP/VA-nZVI 경우 30분 만에 빠르게 컬럼 끝까지 거의 도달했으며 1시간 이후부터 PVP/VA-nZVI가 컬럼을 통과하여 유출되는 것을 확인하여, 다공성 매질에서의 이동성이 일반 nZVI에 비하여 크게 향상됨을 확인할 수 있었다. 응집된 단위 입자의 크기는 유사하나 다공성 매질에서의 이동성은 상대적으로 높은 것은, 단순히 크기의 문제이기보다는 표면 전위 등의 표면 성질에 따른 것으로 판단된다. 일반적으로 모래는 음전하를 띄고 있는 것으로 알려져 있으며, 따라서 양전하를 띄는 입자와는 정전기적 인력이 작용하여 이동을 방해하는 것이 일반적이다.²³⁾ 제타 전위 측정 결과, 일반 nZVI와 PVP/VA-nZVI는 각각 34.9 mV와 23.0 mV의 값을 보여, 모두 양전하를 띄고 있는 것을 확인하였다. 특히, 일반 nZVI의 경우에 더 높은 양전하를 띄고 있어 음전하를 띄는 모래 입자와의 상호작용이 더욱 강할 것으로 판단되었다. 이는 음전하를 띄고 있는 입자가 토양층에서의 이동성이 향상된다고 보고한 Sun 등(2007)의 연구 결과²⁴⁾와 일치한다.

3.1.3. PVP/VA-nZVI의 질산성 질소 환원 반응성 평가

PVP/VA를 이용한 표면 개질이 nZVI의 환원 반응성에 미치는 영향을 파악하기 위하여 질산성 질소를 이용한 환원 실험을 실시하였고, 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 90분간의 반응 후 환원되어 전환된 질산성 질소의 비율은 nZVI의 경우에는 24.6%이었고, PVP/VA-nZVI는 68.3%로 약 2.8배 높은 전환 효율을 나타내었다. 환원 반응의 동역학 상수를 도출하기 위하여 유사 1차 반응(Eq. (5))를 이용하였다. 도출된 동역학 상수는 nZVI와 PVP/VA-nZVI 각각 0.0038 (min^{-1}), 0.0110(min^{-1})로써, PVP/VA-nZVI가 약 2.9배 높은 반응 속도 상수 값을 나타내었다. nZVI 합성 조건에 따른 성장 변화를 관찰하였던 연구에 따르면, 합성조건의 변화에 따라 nZVI입자의 크기가 87.4 nm에서 9.5 nm로 감소할 때

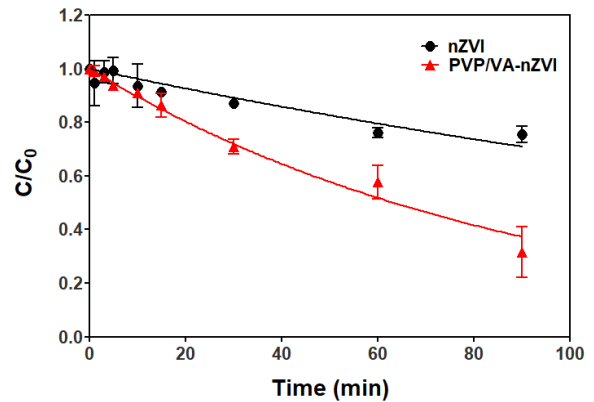


Fig. 7. Nitrate reduction profiles with and without PVP/VA. The curves were obtained by fitting the data to the pseudo-first-order kinetic described by Eq. (5).

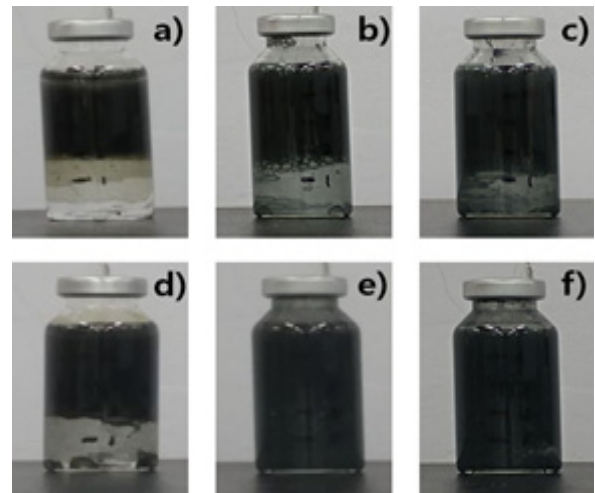


Fig. 8. Partitioning of bare nZVI (a-c) and PVP/VA-nZVI (d-f) in water and TCE layer. (a, d) initial, (b, e) 2 hours, (c, f) 6 hours.

비표면적은 $8.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 에서 $47.4 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로 증가하였고, 반응 속도 상수도 0.95 h^{-1} 에서 2.24 h^{-1} 로 증가하였음을 보고한 바 있다.²⁵⁾ 이러한 사전 연구 결과를 토대로 유추할 때, PVP/VA의 존재로 인하여 개별 입자의 크기가 감소하며, 이에 따라 비표면적의 증가 및 반응속도의 상승을 가져온다고 판단된다.

3.2. PVP/VA-nZVI의 NAPL 표적화 성능 평가

3.2.1. TCE에 대한 표적화 성능 평가

Fig. 8에 일반 nZVI와 PVP/VA-nZVI가 TCE와 어떻게 상호작용하는지 사진으로 나타내었다. 주입 직후에는 DNAPL인 TCE와 nZVI 혼합액이 계면을 이루고 분리된 것을 확인할 수 있다. 지속적인 교반을 시키는 도중에 2시간, 6시간에 교반기에서 분리하여 사진으로 관찰하였을 때, 일반 nZVI의 경우에는 시간이 지나도 TCE와는 계면을 이루며 분리된 것을 확인할 수 있다. 반면, PVP/VA-nZVI의 경우에는 반응

2시간 후 이후에는 TCE와의 계면을 관찰할 수 없을 정도로 혼합된 것을 확인할 수 있었다. 이 결과는 PVP/VA는 친수 성기와 소수성기를 모두 가지고 있는 블록 공중합체이기 때문에 PVP/VA에 존재하는 소수성기의 작용으로 소수성 물질인 TCE에 비교적 친화도가 높기 때문이라고 설명할 수 있다.^{17,18)}

3.2.2. Dodecane에 대한 표적화 성능 평가

PVP/VA를 이용한 표면 개질의 효과를 확인하기 위하여 LNAPL인 도데케인에 대한 친화도 평가를 실시하였다. LNAPL의 대표물질로는 도데케인을 선택하여 사용하였는데, 이는 도데케인은 nZVI에 의하여 환원되지 않는 물질이기 때문에 장기간 관찰시에도 nZVI의 분배에 영향을 미치지 않기 때문이다. 이렇게 nZVI와 반응하지 않는 소수성 NAPL을 이용한 표적화 실험은 이미 Phenrat 등(2011)²⁰⁾의 연구에서 사용된 바 있다.

Fig. 9에는 일반 nZVI를 도데케인과 혼합한 후 시간에 따른 변화를 관찰한 것이다. 주입 직후 도데케인과 nZVI 혼합액과는 명확한 층 분리가 일어난 것을 확인할 수 있으며, 지속적인 교반 중 변화를 관찰하였을 때에도 LNAPL인 도데케인이 nZVI 혼합액의 상단에 분리되어 존재함을 확인할 수 있었다. 또한, 1시간 이후부터 유리병 안쪽 표면이 갈색으로 변화하며 nZVI가 산화됨을 알 수 있다. 이러한 nZVI의 산화는 바이알 내부에 존재하는 산소에 의한 것으로, 실험 준비과정에서 바이알 내의 산소가 완전히 배제되지 못한 것으로 판단된다.

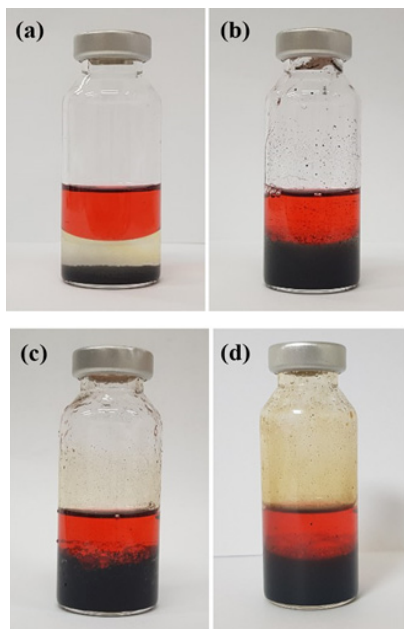


Fig. 9. Partitioning of bare nZVI (1 g/L) in water and dodecane layer. (a) initial, (b) after hand shaking, (c) 1 hour, (d) 2 hours.

PVP/VA-nZVI를 이용한 경우에는 일반 nZVI와는 매우 다른 결과를 나타내었다. Fig. 10에 0.5 g/L, 1 g/L, 2 g/L의

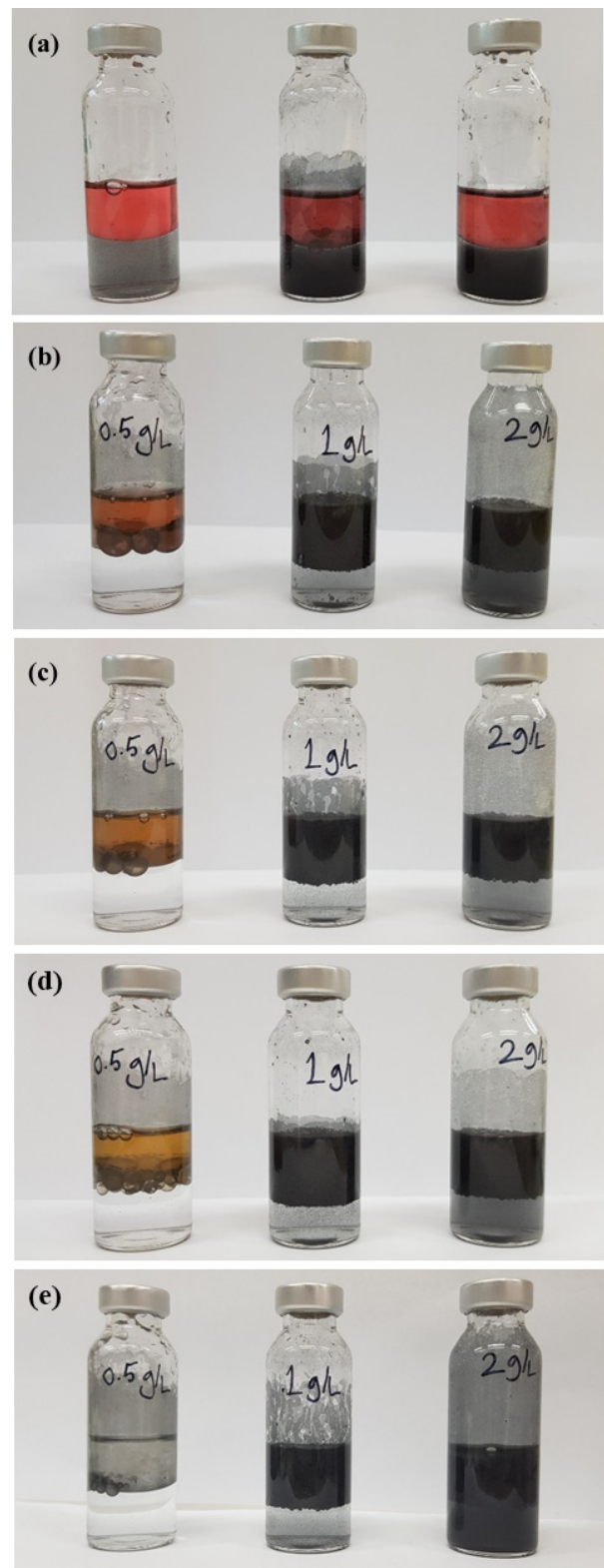


Fig. 10. Partitioning of PVP/VA-nZVI (0.5, 1, 2 g/L) in water and dodecane layer. (a) after hank shaking, (b) 1 hour, (c) 2 hours, (d) 3 hours, (e) 7 days.

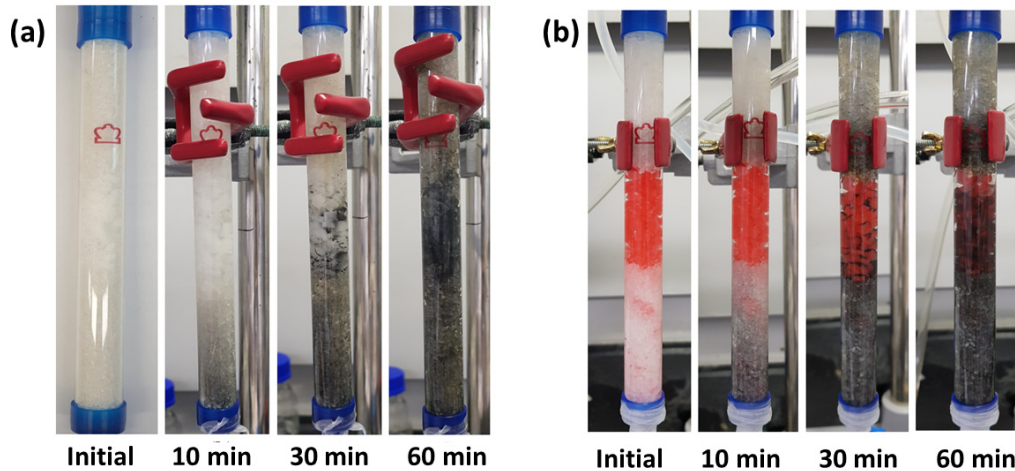


Fig. 11. Mobility of PVP/VA-nZVI in column with sponge. (a) without dodecane layer, (b) with dodecane layer.

PVP/VA-nZVI 혼합액을 도데케인에 주입한 후 7일간에 걸쳐 관찰한 결과를 제시하였다. 주입 직후에는 일반 nZVI와 유사하게 도데케인과의 층이 형성된 것을 확인할 수 있었으며, PVP/VA-nZVI의 농도에 따라 혼합액의 색에 차이가 있는 것을 확인할 수 있었다. 1시간의 교반 이후에는 하단에 존재하던 PVP/VA-nZVI가 상단에 있는 도데케인층으로 상당부분 이동한 것을 관찰할 수 있었으며, 이후 2시간, 3시간 및 7일간의 교반에도 도데케인층으로의 이동을 확인할 수 있었다. 특히, 시간이 경과할수록 도데케인 층의 색이 옅어지는 것을 통하여 도데케인층에 혼합한 염료가 제거되는 모습을 관찰하였다. 본 연구에서 사용한 염료는 Sudan VI로써 azo dye의 일종이다. nZVI는 azo dye의 azo 결합을 분해함으로써 염료의 발색을 약화시킬 수 있는 것으로 알려져 있다.²⁶⁾ 이를 통하여 도데케인 층으로 이동한 PVP/VA-nZVI가 반응성을 가지고 있음을 확인할 수 있었다.

TCE를 사용하였던 결과와 유사하게 블록 공중합체인 PVP/VA가 친수성과 소수성기를 가지고 있어, PVP/VA-nZVI가 소수성인 도데케인 층과 잘 혼합되며, 미셀을 형성하기 때문으로 보인다. 농도가 높을수록 미셀의 크기가 작고 많아지는 것을 관찰할 수 있다. 또한, 일반 nZVI와는 다르게 7일 후에도 nZVI가 산화된 흔적을 발견할 수 없어 산화를 방지하는 효과도 있음을 확인하였다. 이는 에틸렌 글리콜 단량체를 이용하여 nZVI 표면 개질하였을 시에 산화 방지 효과가 있음을 밝혔던 사전 연구와 유사한 결과이다.¹⁴⁾

3.2.3. 다공성 매질에서의 NAPL 표적화 성능 평가

NAPL 친화도 평가와 다공성 매질에서의 이동성 비교 실험을 통해서 PVP/VA-nZVI는 NAPL에 대한 높은 친화도를 가지고 있으면서도, 다공성 매질에서의 이동성이 향상되었다는 것을 알 수 있었다. 이와 같은 결과를 통해 지중에 주입하였을 때 흐름에 따라 효과적으로 이동하다가 오염물질에 선택적으로 부착되어 반응할 수 있을 것이라 기대하였

고, 이를 확인하기 위하여 NAPL이 존재하는 컬럼에서의 이동을 관찰하였다. **Fig. 11**과 같이 모래를 충전한 컬럼 중간에 PP/PE 스폰지 층을 형성하였고, 이 중 하나에는 도데케인을 흡수시켜 사용하였다. 이후 PVP/VA-nZVI를 이동시켜, NAPL 층에 잔류하는 PVP/VA-nZVI의 비율을 평가하였다. 3.1.2에서 제시한 바와 같이, nZVI는 컬럼 내에서의 이동성이 충분하지 않기 때문에 nZVI를 이용한 비교 평가를 실시하지 않았다.

Fig. 11과 같이 PVP/VA-nZVI는 10분부터 서서히 하단부터 보이기 시작하였고, 30분부터 컬럼 중앙부에 있는 스폰지까지 도달하였다. 1시간 이후에는 일부 PVP/VA-nZVI는 스폰지 층에 포획되고 일부는 컬럼에서 유출되는 것을 확인할 수 있었다. NAPL이 존재하는 컬럼에서도 이동속도는 비슷했으며 30분 정도에 스폰지를 통과하고 1시간부터 스폰지 내부에서 포획되는 것을 관찰할 수 있다. 컬럼 내 NAPL 여부에 따른 nZVI- PVP/VA 포획 정도를 육안으로 구분하기는 어려워, 이후 DDIW를 지속적으로 유입하여 컬럼 내부의 nZVI를 유출시켰고, 유출수의 철 농도를 측정하여 물질 수지를 도출하였다. 물질 수지를 통해 계산된 컬럼 내 포획된 PVP/VA-nZVI의 비율을 **Fig. 12**에 나타내었다. NAPL이 존재하는 컬럼에서의 PVP/VA-nZVI 포획률은 98.55%고, 그렇지 않은 컬럼에서는 88.16%로 나타나, 컬럼 내에서 PVP/VA-nZVI가 이동하면서 스폰지에 흡수된 NAPL인 도데케인에 더 많이 포획되었음을 확인할 수 있었다.

DNAPL인 TCE와 LNAPL인 도데케인과의 친화도 평가 및 도데케인이 충전되어 있는 컬럼에서의 PVP/VA-nZVI의 포획 정도의 평가 결과를 통하여, 본 연구에서 합성한 PVP/VA-nZVI는 NAPL에 높은 친화도를 가지고 있는 동시에 다공성 매질에서의 이동성이 높다는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 PVP/VA-nZVI를 지중에 주입하였을 때 흐름에 따라 효과적으로 이동하다가 오염물질에 선택적으로 부착되어 반응할 수 있음을 성공적으로 보여준다.



Fig. 12. PVP/VA-nZVI trapped ratio with and without dodecane layer.

4. 결론

본 연구에서는 나노 영가철의 NAPL 친화도를 향상시키기 위하여 PVP/VA를 이용한 표면 개질을 실시하였다. PVP/VA를 이용하여 표면 개질을 실시하였을 경우 분산성은 일반 nZVI와 비교했을 때 큰 차이가 없었으나, 개별 입자크기는 일반 nZVI보다 작았다. 작은 개별 입자 크기로 인하여 오염물질과의 반응성은 향상되며, 다공성 매질에서의 이동성은 일반 nZVI에 비하여 크게 향상되는 것을 확인할 수 있었다.

친수성과 소수성을 동시에 가지고 있는 블록 공중합체인 PVP/VA를 이용한 표면 개질의 효과로써 NAPL에 대한 친화도가 크게 향상됨을 TCE 및 도데케인을 이용한 친화도 평가를 통해 확인하였다. 또한, NAPL이 충전된 컬럼에서의 PVP/VA-nZVI 이동성 평가를 통하여, PVP/VA-nZVI가 NAPL 층에 포획되는 현상을 확인하였으며, 이를 통하여 실제 지중에 주입 시 오염물질과 반응할 수 있는 nZVI의 비율을 향상할 수 있음을 확인하였다. 본 연구 결과는 nZVI를 이용한 지중 오염물질의 원위치 정화 공법을 사용할 때 처리 대상 오염물질에 효과적으로 정화제를 전달할 수 있는 기술로 사용될 수 있을 것으로 기대한다.

Acknowledgement

이 연구는 서울과학기술대학교 교내연구비의 지원으로 수행되었습니다.

References

1. Soil and groundwater technology, industry and manpower statistics trend analysis and DB construction, Korea Environmental Industry & Technology Institute(2019).
2. S. Tang, X.-M. Wang, Y.-Q. Mao, Y. Zhao, H.-W. Yang, Y. F. Xie, Effect of dissolved oxygen concentration on iron efficiency: removal of three chloroacetic acids, *Water Res.*, 73, 342-352(2015).
3. F. Fu, D. D. Dionysiou, H. Liu, The use of zero-valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment: a review, *J. Hazard. Mater.*, 267, 194-205(2014).
4. K. Soga, J. W. E. Page, T. H. Illangasekare, A review of NAPL source zone remediation efficiency and the mass flux approach, *J. Hazard. Mater.*, 110(1-3), 13-27(2004).
5. C. Power, J. I. Gerhard, M. Karaoulis, P. Tsourlos, A. Giannopoulos, Evaluating four-dimensional time-lapse electrical resistivity tomography for monitoring DNAPL source zone remediation, *J. Contam. Hydrol.*, 162-163, 27-46(2014).
6. H. I. Gomes, C. Dias-Ferreira, A. B. Ribeiro, Overview of in situ and ex situ remediation technologies for PCB-contaminated soils and sediments and obstacles for full-scale application, *Sci. Total Environ.*, 445-446, 237-260(2013).
7. C. Tsakiroglou, K. Terzi, A. Sikinioti-Lock, K. Hajdu, C. Aggelopoulos, Assessing the capacity of zero valent iron nanofluids to remediate NAPL-polluted porous media, *Sci. Total Environ.*, 563-564, 866-878(2016).
8. A. B. Cundy, L. Hopkinson, R. L. D. Whitby, Use of iron-based technologies in contaminated land and groundwater remediation: a review, *Sci. Total Environ.*, 400(1-3), 42-51(2008).
9. A. Tiraferri, K. L. Chen, R. Sethi, M. Elimelech, Reduced aggregation and sedimentation of zero-valent iron nanoparticles in the presence of guar gum, *J. Colloid Interface Sci.*, 324(1-2), 71-79(2008).
10. Y. H. Huang, T. C. Zhang, Effects of dissolved oxygen on formation of corrosion products and concomitant oxygen and nitrate reduction in zero-valent iron systems with or without aqueous Fe^{2+} , *Water Res.*, 39(9), 1751-1760(2005).
11. Y. Hwang, D. Kim, H. Shin, Mechanism study of nitrate reduction by nano zero valent iron, *J. Hazard. Mater.*, 185(2-3), 1513-1521(2011).
12. T. Tosco, M. P. Papini, C. C. Viggi, R. Sethi, Nanoscale zerovalent iron particles for groundwater remediation: a review, *J. Clean. Prod.*, 77, 10-21(2014).
13. Q. Wang, J. H. Lee, S. W. Jeong, A. Jang, S. Lee, H. Choi, Mobilization and deposition of iron nano and sub-micrometer particles in porous media: a glass micromodel study, *J. Hazard. Mater.*, 192(3), 1466-1475(2011).
14. C. A. Ruiz-Torres, R. F. Araujo-Martínez, G. A. Martínez-Castañón, J. E. Morales-Sánchez, J. M. Guajardo-Pacheco, J. González-Hernández, T.-J. Lee, H.-S. Shin, Y. Hwang, F. Ruiz, Preparation of air stable nanoscale zero valent iron functionalized by ethylene glycol without inert condition, *Chem. Eng. J.*, 336, 112-122(2018).
15. Y. Hwang, Y.-C. Lee, P. D. Mines, Y. S. Huh, H. R. Andersen, Nanoscale zero-valent iron (nZVI) synthesis in a Mg-aminoclay solution exhibits increased stability and reactivity for reductive decontamination, *Appl. Catal. B: Environ.*, 147, 748-755(2014).
16. F. He, M. Zhang, T. Qian, D. Zhao, Transport of carboxymethyl cellulose stabilized iron nanoparticles in

- porous media: column experiments and modeling, *J. Colloid Interface Sci.*, 334(1), 96-102(2009).
17. A. B. R. Mayer, J. E. Mark, Polymer-protected, colloidal platinum nanocatalysts, *Polym. Bull.*, 37, 683-690(1996).
 18. A. Mirescu, U. Prüße, Selective glucose oxidation on gold colloids, *Catal. Commun.*, 7(1), 11-17(2006).
 19. N. Lee, K. Choi, B. Uthuppu, M. H. Jakobsen, Y. Hwang, M. M. Broholm, W. Lee, Synthesis of iron nanoparticles with poly(1-vinylpyrrolidone-co-vinyl acetate) and its application to nitrate reduction, *Adv. Environ. Res.*, 3(2), 107-116(2014).
 20. T. Phenrat, F. Fagerlund, T. Illangasekare, G. V. Lowry, R. D. Tilton, Polymer-modified Fe^0 nanoparticles target entrapped NAPL in two dimensional porous media : effect of particle concentraion, NAPL saturation, and injection strategy, *Environ. Sci. Technol.*, 45(14), 6102-6109(2011).
 21. Y. Hwang, A. Salatas, P. D. Mines, M. H. Jakobsen, H. R. Andersen, Graduated characterization method using a multi-well microplate for reducing reactivity of nanoscale zero valent iron materials, *Appl. Catal. B: Environ.* 181, 314-320(2016).
 22. P. D. Mines, K. M. S. Kaarsholm, A. Droumpali, H. R. Andersen, Y. Hwang, Estimating dehalogenation reactivity of nanoscale zero-valent iron by simple colorimetric assay by way of 4-chlorophenol reduction, *Environ. Eng. Res.*, 25(2), 197-204(2020).
 23. Y. Yeckeskel, I. Dror, B. Berkowitz, Transport of engineered nanoparticles in partially saturated sand columns, *J. Hazard. Mater.*, 311, 254-262(2016).
 24. Y.-P. Sun, X.-Q. Li, W.-X. Zhang, H. P. Wang, A method for the preparation of stable dispersion of zero-valent iron nanoparticles, *Colloids Surf., A*, 308(1-3), 60-66(2007).
 25. Y.-H. Hwang, D.-G. Kim, H.-S. Shin, Effects of synthesis conditions on the characteristics and reactivity of nano scale zero valent iron, *Appl. Catal., B*, 105(1-2), 144-150(2011).

26. P. D. Mines, J. Byun, Y. Hwang, H. A. Patel, H. R. Andersen, C. T. Yavuz, Nanoporous networks as effective stabilisation matrices for nanoscale zero-valent iron and groundwater pollutant removal, *J. Mater. Chem. A*, 4, 632-639(2016).

Authors

Jeongmin Hong

Department of Environmental Engineering, Seoul National University of Science and Technology, Master Course Student, ORCID[®] 0000-0001-8767-7273

Hayeon Yang

Department of Environmental Engineering, Seoul National University of Science and Technology, Undergraduate Student, ORCID[®] 0000-0003-2675-1147

Taeyeon Cha

Department of Environmental Engineering, Seoul National University of Science and Technology, Undergraduate Student, ORCID[®] 0000-0003-0945-073X

Younggyo Seo

Department of Environmental Engineering, Seoul National University of Science and Technology, Ph.D. Student, ORCID[®] 0000-0002-6315-9006

Yuhoon Hwang

Department of Environmental Engineering, Seoul National University of Science and Technology, Professor, ORCID[®] 0000-0002-4013-3989