



# 포화 컬럼실험에서 이온강도 변화 및 유기물질 출현에 의한 PVP로 코팅된 은나노 입자의 거동 연구

## Transport behavior of PVP (polyvinylpyrrolidone) - AgNPs in saturated packed column: Effect of ionic strength and HA

허지용·한종훈·허남국\*  
Jiyong Heo·Jonghun Han·Namguk Her\*

육군3사관학교  
Korea Army Academy at Yeongcheon

### ABSTRACT

Recent Engineered nanoparticles were increasingly exposed to environmental system with the wide application and production of nanomaterials, concerns are increasing about their environmental risk to soil and groundwater system. In order to assess the transport behavior of silver nanoparticles (AgNPs), a saturated packed column experiments were examined. Inductively coupled plasma-mass spectrometry and a DLS detector was used for concentration and size measurement of AgNPs. The column experiment results showed that solution chemistry had a considerable temporal deposition of AgNPs on the porous media of solid glass beads. In column experiment, comparable mobility improvement of AgNPs were observed by changing solution chemistry conditions from salts (in both NaCl and CaCl<sub>2</sub> solutions) to DI conditions, but in much lower ionic strength (IS) with CaCl<sub>2</sub>. Additionally, the fitted parameters with two-site kinetic attachment model from the experimental breakthrough curves (BTCs) were associated that the retention rates of the AgNPs aggregates were enhanced with increasing IS under both NaCl and CaCl<sub>2</sub> solutions.

**Key words:** Aggregation, Column experiment, Mobility, Silver nanoparticles (AgNPs), Two-site kinetic attachment model

**주제어:** 비가역 동역학모델, 은나노물질, 응집성, 이동성, 컬럼실험

## 1. 서 론

나노물질은 1~100 nm 크기의 물질로 반도체 산업, 의료, 생명공학, 제조업 등 광범위한 분야에서 가치 있는 재료로 활용되고 있으며, 특히 은 나노 물질은 살균 효과가 뛰어나 의류, 신발, 치약, 젖병 등 우리의 일상생활과 밀접하게 연관되어 있다. 은 나노 물질을 활용한 제품의 생산과 활용성이 증가됨에 따라 이러한 제조 은 나노물질의 최종 종착지인 토양지하수 환경에서의 노출이 증가하

고 있다. 또한, 토양 지하수를 통한 생태환경으로부터 은나노 물질이 인체 내에 흡수되면 나노물질의 작은 사이즈로 인해 기존 화학물질과는 다른 독성을 일으킨다고 알려지면서 나노물질에 대한 위해성 연구논의가 활발하게 전 세계적으로 진행되고 있다. 일례로, 최근 수생태계로 유출된 은 나노 물질의 위해성에 관한 연구가 진행되어 왔고 먹이사슬을 통해 인간에게 나노물질의 독성이 전달될 수 있는 가능성을 보여주었다. 이러한 나노물질은 노출 경로 및 자연생태계의 물리 화학적 조건에 따라 상이한 은 나노 물질의 거동성을 나타냄으로 본 연구에서는 polyvinylpyrrolidone(PVP)로 코팅된 은 나노물질에 초음파에너지를 이용하여 AgNPs의 안정성 있는 분산을

Received 21 April 2016, revised 19 May 2016, accepted 20 May 2016  
\*Corresponding author: Namguk Her (E-mail: namgukher@naver.com)

pp. 225-231  
pp. 233-240  
pp. 241-251  
pp. 253-261  
pp. 263-270  
pp. 271-278  
pp. 279-284  
pp. 285-291  
pp. 293-297  
pp. 299-312  
pp. 313-319  
pp. 321-325  
pp. 327-334  
pp. 335-341  
pp. 343-350

유도하였고,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  이온의 출현과 이온강도 변화에 따른 은 나노물질의 거동 특성 변화에 대해 연구하였다.

## 2. 실험 재료 및 방법

AgNPs는 polyvinylpyrrolidone(PVP)로 코팅된 silver nanoparticles(AgNPs) (< 100 nm particle size diameter)를 Sigma-Aldrich(St. Louis, MO, USA)로부터 구입하여 사용하였다. 컬럼 실험에는 초음파에너지(28 kHz Sonication 장치)를 통한 분산된 AgNPs를 이용하였고, Fig. 1와 같이 컬럼 실험을 구성하였다. 컬럼의 포화를 유도하기 위해 Gear 펌프를 이용하여 증류수를 컬럼에 최소 10분 이상 흘려보내어 컬럼의 유량이 2 ml/min 이 일정하게 유지 되도록 안정화한 이후에 실험을 진행했다. 샘플은 Fraction Collector를 이용하여 샘플 당 3분씩 총 6 ml가 되도록 하였다. 실험 직전에 초기 농도(Co)인 50 ppm 용액에서 DLS를 이용하여 AgNPs의 사이즈를 측정해보니 145~155 nm 임을 알 수 있었다. 컬럼 실험에 사용된 충전 물질은 나노물질의 거동을 분석하기 위해 1 mm 입경의 유리비드(Glastechnique, Germany)를 사용하였다. 이는 5%  $\text{HNO}_3$ 를 이용하여 1시간 세척 후 초음파 bath에 5 분간 분산을 통해 비드 표면에 묻은 이물질들이 5%  $\text{HNO}_3$ 에 충분히 녹아 나가도록 하였다. 이후 2차 증류수로 산을 중화시켜 pH  $6.5 \pm 0.2$ 가 되도록 여러 번 세척했다.

전체 실험은 아래의 Table 1과 같이 14번의 실험이 진행되었다.

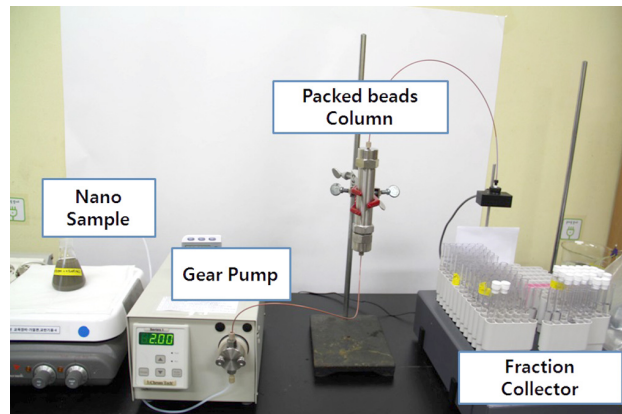


Fig. 1. Picture details of the column experiment for transport behavior of AgNPs.

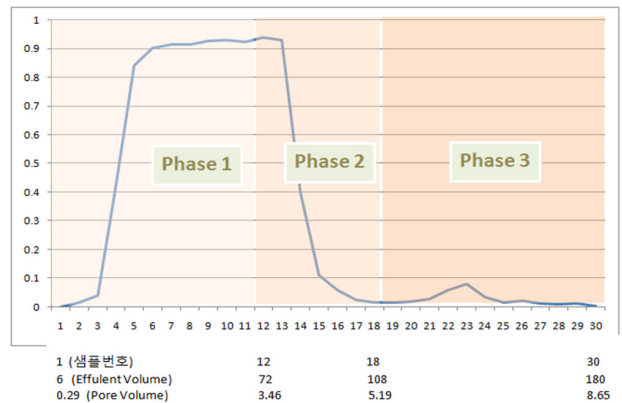


Fig. 2. Detailed breakthrough curves were performed in three phases (I, II, III) as a function of sample numbers, effluent volumes, and pore volumes (PVs).

Table 1. Experimental conditions of the packed columns at varying HA concentrations and IS conditions used in this study

Ex No.	AgNP (ppm)	NaCl (mM)	CaCl <sub>2</sub> (mM)	I.S (mM)	pH	Flow Rate (ml/min)	HA (ppm)
1	50	0	0	0			0
2	50	1	0	1			0
3	50	5	0	5			0
4	50	50	0	50			0
5	50	0	0.4	1			0
6	50	0	2	5			0
7	50	0	20	50	$6.5 \pm 0.3$	$2.0 \pm 0.2$	0
8	50	0	0	0			10
9	50	1	0	1			10
10	50	5	0	5			10
11	50	10	0	10			10
12	50	0	0.4	1			10
13	50	0	2	5			10
14	50	0	20	10			10



본 실험에서는 Fig. 2와 같이 Phase I, II, III 로 나눠서 진행했다. Phase I 에서는 원하는 조건의 AgNPs 현탁액을 주입하였다(Sample No. 1~11). Phase II 에서는 AgNPs이 존재하지 않는 상태에서 컬럼 내부의 AgNPs 거동을 평가하기 위해 phase I과 동일한 이온강도를 갖는 NaCl 용액만 흘려보냈다(Sample No. 12~17). Phase III 에서는 컬럼 내부에서 Glass bead(GB)에 침적되었던 AgNPs의 유출을 유도하기 위해 증류수만 흘려보내어 AgNPs의 거동을 살펴보고자 하였다(Sample No. 18~30).

자연유기물질을 모사하기 위해 Humic acid(HA)를 이용하였다. 빛의 투과를 방지하기 위해 호일로 감싸 시료 보관냉장고에 보관하였고 실험 직전에 꺼내어 사용하였다. Ex. No. 8-12에서는 HA가 나노물질 거동에 미치는 영향을 살펴보기 위한 것으로 일반적으로 수계에 존재하는 자연유기물질의 농도인 10 ppm을 주입하였다.

나노물질 거동 모델링 분석을 하기 위하여 AgNPs 컬럼모형 실험과정 중 총 3개의 Phase로 나눠서 진행을 하였으나 Phase I과 II에만 국한하여 사용하였다. 유리비드로 채워진 컬럼에서 AgNPs 이동을 모델링하기 위하여 컬럼실험을 통해 얻어진 상기의 파과곡선에서 최적화된 컬럼의 확산도(dispersivity, 0.248 cm)와 공극률 (porosity, 0.42)를 가지고 Levenberg-Marquardt algorithm을 기반으로 한 inverse parameter optimization method를 사용하여 계산하였다. AgNPs을 흘려보내는 pulse duration은 컬럼실험에서 34~38분을 사용하였다.

### 3. 결과 및 토의

#### 3.1 Na<sup>+</sup> 이온 강도 및 유기물질 출현에 따른 AgNPs의 이동성 평가

AgNPs의 거동은 포화 흐름(saturated flow)보다 불포화 흐름(unsaturated flow) 조건의 토양에서 침적이 증가하는데 이는 불포화 흐름에서 얇은 수막(water film)에 의해 AgNPs과 토양입자와의 거리가 가까워지므로 토양에 부착될 가능성이 증가하게 된다. 본 연구에서는 토양입자와 부착가능성보다 토양의 물리 화학적 조건에 통제된 변인을 통해 일관성 있는 결과를 위해 포화거동(상향흐름)에서 실험을 진행하였다.

Fig. 3에서 보는 바와 같이, 이온강도세기 실험에서 Na<sup>+</sup> 이온의 농도가 증가함에 따라 AgNPs의 이동성이 감소하는 것으로 나타났다. 수용액 전해질의 이온강도가

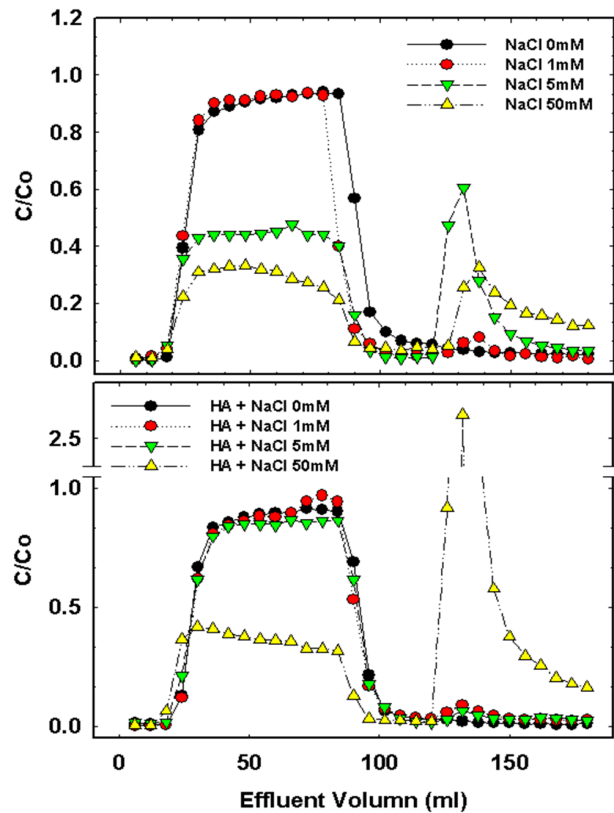


Fig. 3. Representative breakthrough curves of AgNPs as a function of PVs with varying concentrations of NaCl, CaCl<sub>2</sub> and HA.

높으면 높을수록, 음전하를 띠고 있는 토양입자 주변의 양이온들이 토양입자와 결합하여 토양주위의 전하가 중화되도록 하여 탄소나노물질과 토양입자 사이의 정전기적 반발력(electrostatic repulsion)을 감소시켜 나노입자들의 토양으로의 부착을 쉽게 일으키게 된다.

이온강도와 자연유기물(natural organic matter, NOM)의 영향 실험은 HA의 출현에 의한 AgNPs의 거동을 살펴보기 위한 것이다. 상대적으로 이온강도가 낮은 실험에 HA가 출현한 경우 AgNPs의 최대농도가 현탁액 초기농도의 95%까지 유출됨을 보아 이동성에는 크게 영향을 주지 못하는 것으로 판단된다. 하지만 상대적으로 이온강도가 높은 실험에서는 HA의 출현에 의해 유출되는 AgNPs의 최대농도가 40% 및 20% 씩 각각 크게 증가하였다. 높은 이온강도에서의 AgNPs은 제조된 수용액에서 쉽게 영집현상이 나타나게 되는데, NOM이 토양 매질체에 존재할 경우 용액 속에서 부유하고 있는 유기물들이 나노입자들의 영집현상(응집성, aggregation)을 저감시켜서 AgNPs의 이동성을 향상시키기 때문인 것으로 판단된다.

pp. 225-231  
pp. 233-240  
pp. 241-251  
pp. 253-261  
pp. 263-270  
pp. 271-278  
pp. 279-284  
pp. 285-291  
pp. 293-297  
pp. 299-312  
pp. 313-319  
pp. 321-325  
pp. 327-334  
pp. 335-341  
pp. 343-350

### 3.2 Ca<sup>2+</sup> 이온 강도 및 유기물질 출현에 따른 AgNPs의 이동성 평가

Fig. 4에 나타난 것처럼 Ca<sup>2+</sup>이온이 출현하였을 경우 컬럼 파과곡선에서 유출된 AgNPs는 낮은 이온강도에서는 HA의 출현여부가 HA의 영향이 크게 나타나는 않았다. 상대적으로 높은 이온강도인 경우에는 최대 유출농도가 HA이 출현하였을 경우가 HA이 존재하지 않는 경우 보다 다소 높게 나타났다. 이러한 결과는, Ca<sup>2+</sup> 이온의 경우에도 Na<sup>+</sup> 이온의 경우와 마찬가지로 토양 내 유기물함량이 AgNPs의 이동에 영향을 미치고 있음을 확인할 수 있었다. 토양 내 유기물함량이 증가함에 따른 AgNPs의 흡착표면적의 증가와 AgNPs의 상대적 분산 안정성의 증가로 AgNPs의 이동이 수월한 것으로 판단된다.

이온종류에 따른 침적의 영향은 다른 거동양상을 보여주었는데 이러한 사실은 phase III의 영역에서 HA의 존재여부에 따른 AgNPs의 유출되는 농도량을 살펴보면 더욱 명확해진다.

다양한 농도의 염화나트륨 및 염화칼슘을 대상으로 컬럼곡선의 phase I, II, III의 영역에서 AgNPs의 크기를 DLS를 이용하여 측정하였다. Zeta 값은 액체 속에 부유하는 콜로이드입자의 표면 전기적 특성인 전위로서 흡착, 탈착, 양이온 교환능력 등과 더불어 토양 내에서 AgNPs의 상호 계면특성 중의 하나이다. Table 2에 실험조건의 변화에 따른 AgNPs의 계면동전위의 측정결과를 나타내었다.

DLVO 이론에 따르면, 입자의 안정성은 두 입자 사이의 인력(van der Waals attractive force)과 정전기적인

반발력(electrostatic repulsive force)사이의 균형에 의해 결정된다. 낮은 이온농도에서는 입자 사이의 정전기적 반발력이 응집을 방해하는데 이온농도가 증가함에

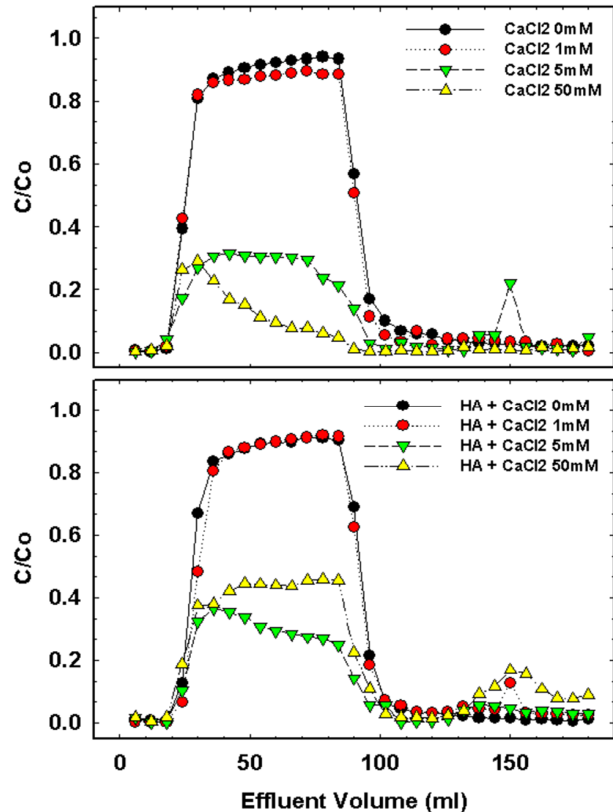


Fig. 4. Representative breakthrough curves of AgNPs as a function of PVs with varying concentrations of CaCl<sub>2</sub> and HA.

Table 2. Size and zeta potential values of AgNPs during breakthrough column experiments of AgNPs at varying phase I, II, and III

	IS (mM)	Particle Size (nm)			Zeta potentials (mV)			
		Phase 1	Phase 2	Phase 3	Phase 1	Phase 2	Phase 3	
NaCl	NaCl only	1	151	658.9	1612.7	-47.6	-47.4	-50.3
		5	203.7	579.8	189.2	-44.9	-37.8	-42.9
		50	1422.4	1121	664.5	-23.4	-12.1	-28.8
	W/AHA	1	133.4	195.6	695.8	-49.4	-51.6	-41.8
		5	136.2	219	552.2	-47.4	-49.2	-42.1
		50	398.8	425.2	288.2	-39.1	-25.2	-34.8
CaCl <sub>2</sub>	CaCl <sub>2</sub> only	1	140.7	183.3	677.6	-31.3	-33.4	-34.2
		5	744.7	567	471.6	-15.6	-13.8	-18.8
		50	1506	3253.1	1607.9	-9.2	-8.8	-19.5
	W/AHA	1	135.7	171.5	841	-15.7	-20.1	-24.2
		5	503.2	1259.2	598.1	-17.3	-18.7	-23.4
		50	1755.8	3066.5	644.9	-9.7	-9.1	-16.7



따라 응집 속도가 증가하게 되고 있데 응집속도가 일정하게 도달하게 되는 영역의 교차점을 임계응집농도(Critical Coagulation Concentration, CCC)이다.

HA이 존재하였을 경우 임계응집농도는 염화나트륨의 경우보다 칼슘이온이 존재하였을 때 낮은 값을 나타낼 것으로 판단되고 이는 칼슘이온이 HA과 결합력이 높아  $Na^+$  이온에 비해 침적이 증가한 것으로 보인다. 1가의 염의 경우 음이온의 종류에 크게 영향을 받지 않고 비슷한 임계응집농도를 가진다고 볼 수 있다. AgNPs이 출현하였을 때 염화칼슘의 임계농도가 염화나트륨의 임계농도보다 낮은 이유는 2가의 염화칼슘이 전하중화(charge neutralization)효과를 가지기 때문에 전하 스크리닝(charge screening) 효과를 가지는 1가의 염화나트륨에 비해 음전하를 띠는 나노물질 표면을 중화시키는 능력이 효과적이기 때문에 이온강도가 증가하였을 경우 염화칼슘의 경우에서 빠르게 침적현상이 일어나게 된다. 이러한 결과는 HA이 존재한 컬럼과과곡선의 Phase III의 영역에서많은 양의 AgNPs가 유출되는 실험결과와 일치되는 현상이다.

### 3.3 은나노 물질의 이온강도 영향성 모델링

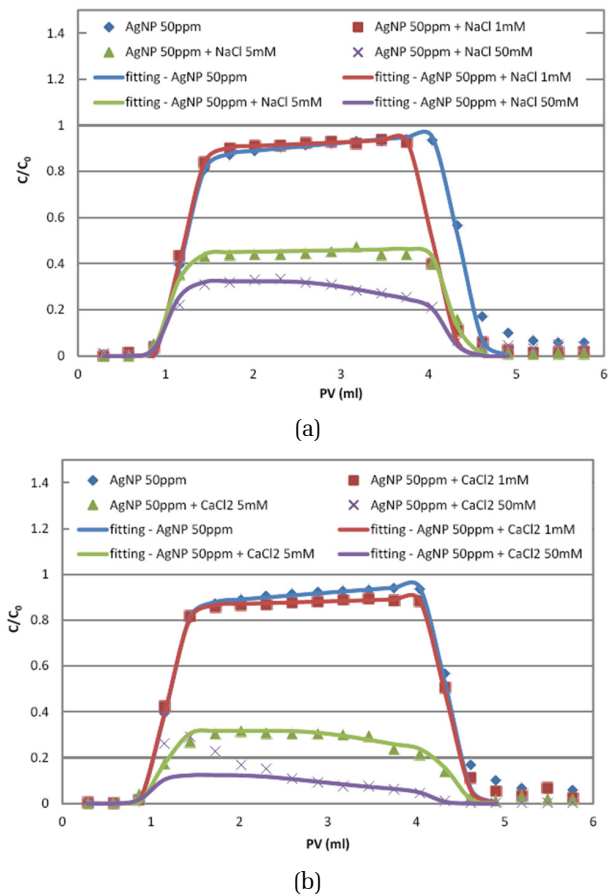
AgNPs의 거동 모델링 분석은 Phase I과 II에만 국한하여 사용하였다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 공극 부피(PV)에 따른 AgNPs의 유출농도비를 전해질의 종류별, 이온강도별로 나타내었다.

이온강도가 높아질수록 컬럼 밖으로 유출되는 AgNPs의 농도비는 점차 작아지는 것을 볼 수 있는데, NaCl의 농도가 0일 때와 1 mM일 때 유출농도비의 차이는 무시할 정도였다. 이러한 현상은 컬럼 내 유리비드에서 AgNPs 사이와 매질체 사이에서 동시 다발적으로 발생하는 AgNPs들의 응집, 나노입자들의 토양매질체로의 침적으로 인해 발생한다고 볼 수 있다.

Levenberg-Marquardt algorithm은 대류(advection)-확산(dispersion)을 기반으로 포화된 토양에서 다양한 나노물질들의 부착과 탈착을 포함하는 대류확산식(Liang et al. 2013, Qi et al. 2014a, Zhang et al. 2012b)을 풀 수 있는 수학적인 솔루션을 제공한다.

$$\frac{\partial(\theta C)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho S_{att})}{\partial t} + \frac{\partial(\rho S_{str})}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \theta d \frac{\partial c}{\partial x} \right) - \frac{\partial(qC)}{\partial x} \quad (1)$$

여기서,  $\theta$ 는 공극율(porosity),  $C$ 는 수용액상의 제조나노물질 농도( $Nc/L3$ ,  $Nc = \text{number of particles}$ ),  $S_{str}$ 는 Bradford et al., (2003) (Bradford et al., 2003)가 공헌한 매질체에서 거름작용에 의한 고체상 나노물질의 농도( $Nc/M$ ),  $S_{att}$ 는 부착에 의한 고체상 나노물질의 농도( $Nc/M$ ),  $t$ 는 시간(T),  $p$ 는 토양의 벌크밀도( $M/L3$ ),  $x$ 는 이동거리(L),  $M$ 은 질량의 단위,  $D$ 는 확산계수( $L^2/T$ ),  $q$ 는 Darcy 속도( $L/T$ )를 나타낸다. 식 (1)의 우변의 두 항들은 컬럼에서 대류확산 흐름을 표현하고 있으며 좌변의 마지막 두 항들은 제조나노물질의 토양입자들로의 부착 및 거름현상을 대표한다. 나노입자들의 부착 및 탈착은 다음과 같은 비기계적인 수학적 함수로 표현할 수 있다(Li et al., 2008, Wang et al., 2008b).



**Fig. 5.** Experimental data and calculated fit using the two-site kinetic attachment model for the column experiments of AgNPs: (a) NaCl 0-50 mM, (b) CaCl<sub>2</sub> 0-50 mM; AgNPs C<sub>0</sub> = 50 ppm, pH = 6.5 ± 0.3, porosity = 0.42, pore velocity = 0.64 cm/min.



$$\frac{\partial(\rho S_{att})}{\partial t} = \theta k_{att} \Psi_{att} C - k_{det} \rho S_{att} \quad (2)$$

$$\Psi_{att} = \frac{S_{max} - S_{att}}{S_{max}} \quad (3)$$

$$k_{att} = \frac{3(1 - \theta_w) \nu_p}{2d_c} \alpha \eta_0 \quad (4)$$

$\Psi_{att}$ 는 무차원의 나노입자의 부착함수,  $S_{max}$ 는 최대 고체상 나노물질의 농도(Nc/M)를 나타낸다. 나노입자의 부착함수  $\Psi_{att}$ 는 랭뮤어리안 접근방식에 의거한 침적구간의 시간중속 차단/채움현상을 설명하고 있다(Gargiulo et al., 2007, Deshpande and Shonnard 1999).  $\theta_w$ 는 체적 수분량,  $d_c$ 는 모래입자 혹은 다공질 매질의 평균 입경,  $\nu_p$ 는 공극수의 유속을 나타낸다. 나노입자의 거름은 다음과 같이 부유상 혹은 용액상의 농도와 일차관계로 표현할 수 있다(Liang et al., 2013a; Qi et al., 2014a)

$$\frac{\partial(\rho S_{str})}{\partial t} = \theta k_{str} \Psi_{str} C \quad (5)$$

$$\Psi_{str} = \left( \frac{d_c + x - x_0}{d_c} \right)^{-\beta} \quad (6)$$

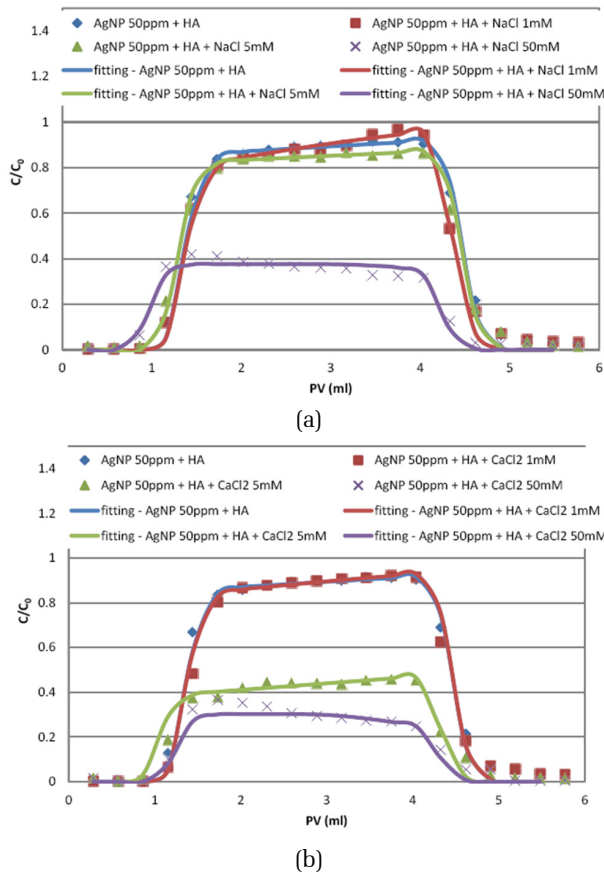
이 때  $k_{str}$ 는 일차 거름계수(T-1),  $\Psi_{str}$ 는 무차원의 깊이 종속 거름함수,  $x_0$ 는 거름현상이 시작되는 위치 (일반적으로 컬럼의 입구가 되는 지점),  $d_c$ 는 모래의 입경,  $\beta$ 는 함수의 모양과 곡률을 제어하는 경험적인 맞춤 매개변수를 나타낸다. 본 연구에서는 시간에 종속하는 비평형 모델링을 사용하였으며, 모델링 결과 fitting 된 모델변수들은 Table 3에서 보는 바와 같이 정리하였다. 전해질의 농도가 50 mM일 때는 AgNPs 이 pulse 되는 동안 시간에 따라 유출농도가 감소되는 경향을 보이는 데 이는 ripening 모델을 사용하여 시간에 따른 거름현상을 계산하기 위하여 사용하였다. CaCl<sub>2</sub>가 50 mM일 때를 제외하고 모델 fitting의 정확도를 나타내는 (R<sub>eff</sub>)<sup>2</sup>값이 98 % 이상의 정확도를 나타내었으며 향후 모델에서 fitting 된 변수를 가지고 동일한 조건에서 AgNPs의 거동현상을 예측할 수 있을 것으로 판단된다.

### 3.4 은나노 물질의 Humic acid 영향성 모델링

Fig. 6에서 보는 바와 같이 HA가 존재할 경우 NaCl의 농도가 0에서 5 mM까지 증가함에도 불구하고 AgNPs의 유출곡선에는 크게 변화가 없음을 알 수 있다. NaCl의 농도가 50 mM일 때는 대류-확산식에서

**Table 3.** Fitted model parameters from the break through curves for saturated packed columns at varying experimental conditions

$C_0$ [mg/L]	AHA [mg/L]	I.S. [mM]	R <sup>2</sup> <sub>eff</sub>	$\beta$	$k_1$ [1/min]	Standard error $k_1$	$S_{max}$ [μg/g]	Standard error $S_{max}$	SSQ
50	0	0 (NaCl)	0.9959	0.765	1.256	7.97E-03	3.20	9.03E-01	0.016
50	0	1 (NaCl)	0.9954	0.765	1.353	9.24E-03	8.41	5.65E+00	0.014
50	0	5 (NaCl)	0.9957	0.765	2.580	9.04E-03	21.73	1.53E+01	0.013
50	0	50 (NaCl)	0.9888	0.765	0.256	6.35E-01	-	-	0.021
50	0	0 (CaCl <sub>2</sub> )	0.9954	0.765	1.247	8.62E-03	3.73	1.10E+00	0.025
50	0	1 (CaCl <sub>2</sub> )	0.9979	0.171	0.200	1.03E-03	4.50	2.82E+00	0.022
50	0	5 (CaCl <sub>2</sub> )	0.9774	0.765	0.244	1.81E+01	-	-	0.253
50	0	50 (CaCl <sub>2</sub> )	0.6764	0.765	0.378	7.46E-01	-	-	0.516
50	10	0 (NaCl)	0.9960	0.765	0.836	1.06E-02	2.24	1.06E+00	0.027
50	10	1 (NaCl)	0.9940	0.765	0.951	2.22E-02	0.81	2.80E-01	0.072
50	10	5 (NaCl)	0.9939	0.765	0.902	1.34E-02	3.21	2.25E+00	0.043
50	10	50 (NaCl)	0.9672	0.765	0.161	2.19E+01	-	-	0.384
50	10	0 (CaCl <sub>2</sub> )	0.9540	0.765	0.836	1.06E-02	2.24	1.06E+00	0.027
50	10	1 (CaCl <sub>2</sub> )	0.9917	0.765	0.902	1.49E-02	1.55	6.58E-01	0.045
50	10	5 (CaCl <sub>2</sub> )	0.9713	1.200	8.161	1.17E-01	21.06	1.12E+01	0.295
50	10	50 (CaCl <sub>2</sub> )	0.9625	0.765	0.221	5.55E+00	-	-	0.071



**Fig. 6.** Experimental data and calculated fit using the two-site kinetic attachment model for the column experiments of AgNPs in the presence of HA: (a) NaCl 0-50 mM, (b) CaCl<sub>2</sub> 0-50 mM; AgNPs C<sub>0</sub> = 50 ppm, pH = 6.5 ± 0.3, porosity = 0.42, pore velocity = 0.64 cm/min.

ripening 모델을 기반으로 PV이 증가할수록 AgNPs의 유출농도가 감소함을 알 수 있다. 반면 CaCl<sub>2</sub>의 농도가 0에서 1 mM로 증가할 때는 AgNPs 유출농도에는 거의 변화가 없지만, CaCl<sub>2</sub>의 농도가 5 mM로 증가되었을 때는 AgNPs의 유리비드로의 부착 혹은 거름현상에 의하여 유출농도가 절반수준으로 감소함을 알 수 있다. CaCl<sub>2</sub>의 농도가 50 mM일 때는 NaCl의 경우와 마찬가지로 대류-확산식에서 ripening 모델을 기반으로 PV이 증가할수록 AgNPs의 유출농도가 감소함을 알 수 있다. HA의 존재에 따른 유리비드에서 AgNPs의 거동 영향성은 Table 3에서와 같이 정리되었으며, 계산의 정확도를 나타내는 ( $R_{eff}$ )<sup>2</sup> 값은 95 % 이상의 정확도를 나타내었다.  $\beta$ 값은 파과곡선 함수의 모양과 곡률을 제어하는 경험적인 맞춤 매개변수를 나타내는

데 본 모델링에서는 AgNPs 50 ppm + CaCl<sub>2</sub> 1 mM과 AgNPs 50 ppm + HA 10 ppm + CaCl<sub>2</sub> 5 mM의 경우를 제외하고는 대부분 0.765를 사용하였다. 이 값은 서로 다른 크기의 다중벽 탄소나노물질의 침적프로파일 모양에서 관찰된 깊이 종속성을 잘 묘사하기 위해  $\beta$ 값과 katt값을 세 가지의 다른 종류 모래 컬럼 실험에서 얻어진 파과곡선과 침적프로파일에 동시에 피팅하여 얻어진 평균값과 같은 값이다(Kasel et al., 2013).

## 4. 결 론

1) 포화 컬럼 실험에서 이온강도 변화에 따른 PVP-AgNPs의 거동은 DLVO (Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek) 이론에 의해, 높은 이온강도에서는 deposition과 aggregation 및 나노물질 표면의 음전하를 screen하는 경향이 증가하여 NaCl과 CaCl<sub>2</sub>의 경우 모두 50 mM의 이온강도에서 유출되는 AgNPs의 농도는 큰 비율로 감소하였다.

2) 이온강도조정을 위한 CaCl<sub>2</sub>의 경우 NaCl의 경우보다 크기가 더욱 증가하였고 HA이 존재하였을 경우 이온의 농도에 따른 AgNPs의 응집 효율이 증가한 것으로 판단된다. 칼슘이온은 HA과 결합력이 높아 Na<sup>+</sup>이온에 비해 침적이 증가한 것으로 판단된다.

3) HA이 존재하였을 경우 염계응집농도는 염화나트륨의 경우보다 칼슘이온이 존재하였을 경우 낮은 값을 나타낼 것으로 판단되고 이는 칼슘이온이 HA과 결합력이 높아 Na<sup>+</sup>이온에 비해 침적이 증가한 것으로 판단된다. 1가의 염에 비해 2가 염화칼슘의 염계농도가 염화나트륨의 염계농도보다 낮아 전하중화(charge neutralization)효과를 가지기 때문에 이온강도의 증가(1 ⇒ 50mM)로 증가하였을 경우 염화칼슘의 경우에서 빠르게 침적현상이 일어나게 된다. 이러한 결과는 컬럼 파과곡선의 phase III의 영역에서 DI water를 흘려보냈을 경우 HA이 존재한 경우, phase III에서 많은 양의 AgNPs이 유출되는 실험결과와 일치하는 경향을 나타내었다.

## 사 사

본 연구는 환경부 토양·지하수오염방지기술개발사업(GAIA project)의 일환으로 수행되었으며(과제번호 2015000540003), 이에 감사드립니다.

- pp. 225-231
- pp. 233-240
- pp. 241-251
- pp. 253-261
- pp. 263-270
- pp. 271-278
- pp. 279-284
- pp. 285-291
- pp. 293-297
- pp. 299-312
- pp. 313-319
- pp. 321-325
- pp. 327-334
- pp. 335-341
- pp. 343-350

## References

- Bradford, S.A., et al. (2003) Modeling colloid attachment, straining, and exclusion in saturated porous media. *Environmental Science & Technology* 37(10), 2242-2250.
- Deshpande, P.A. and Shonnard, D.R. (1999) Modeling the effects of systematic variation in ionic strength on the attachment kinetics of *Pseudomonas fluorescens* UPER in saturated sand columns. *Water resources research* 35(5), 1619-1627.
- Gargiulo, G., et al. (2007) Bacteria transport and deposition under unsaturated conditions: The role of the matrix grain size and the bacteria surface protein. *Journal of Contaminant Hydrology* 92(3), 255-273.
- Kasel, D., et al. (2013) Transport and retention of multi-walled carbon nanotubes in saturated porous media: Effects of input concentration and grain size. *Water Research* 47(2), 933-944.
- Li, Y., Wang, et al. (2008) Investigation of the transport and deposition of fullerene (C60) nanoparticles in quartz sands under varying flow conditions. *Environmental Science & Technology* 42(19), 7174-7180.
- Liang, Y., et al. (2013) Retention and remobilization of stabilized silver nanoparticles in an undisturbed loamy sand soil. *Environmental Science & Technology* 47(21), 12229-12237.
- Liang, Y., et al. (2013) Sensitivity of the transport and retention of stabilized silver nanoparticles to physicochemical factors. *Water Research* 47(7), 2572-2582.
- Qi., et al. (2014) Transport of graphene oxide nanoparticles in saturated sandy soil. *Environmental Science: Processes & Impacts* 16(10), 2268-2277.
- Zhang, X., et al. (2007) Enhanced bioaccumulation of cadmium in carp in the presence of titanium dioxide nanoparticles. *Chemosphere* 67(1), 160-166.
- Zhang, L., et al. (2012) Transport of fullerene nanoparticles (n C60) in saturated sand and sandysoil: controlling factors and modeling. *Environmental Science & Technology* 46(13), 7230-7238.