



포화컬럼실험에서 산화공정을 적용한 내분비계 장애물질의 제거 및 은나노물질의 거동 연구

Mobility of silver nanoparticles (AgNPs) and oxidative degradation of endocrine disrupting chemicals by saturated column experiments

김예진·허지용*
Yejin Kim·Jiyong Heo*

육군3사관학교 군환경연구센터, 영천시 고경면 호국로 495, 38900
Korea Army Academy at Yeongcheon, Gyeongsangbuk-do, Yeongcheon-si, Gogyong-myeon, Hoguk-ro 495, 38900

pp. 479-485

pp. 487-497

pp. 499-505

pp. 507-515

pp. 517-526

pp. 527-533

pp. 535-550

pp. 551-557

pp. 559-572

pp. 573-581

ABSTRACT

We applied column experiments to investigate the environmental fate and transport of silver nanoparticles(AgNPs) in fully saturated conditions of porous media. These column experiments were performed to emphasize oxidation method with H₂O₂ concentration and acidic conditions. The mobility of AgNPs was decreased with the increasing ionic strength that the surface charge of AgNPs(zeta potential) was neutralized with the presence of positive ions of Na⁺. Additionally, it was also affected due to that not only more increased aggregated size of AgNPs and surface charge of quartz sand. The decreased breakthrough curves(BTCs) of bisphenol-A(BPA) and 17 α -ethynylestradiol(EE2) were removed approximately 35.3 and 40%. This is due to that endocrine disrupting chemicals(EDCs) were removed with the release of OH \cdot radicals by the fenton-like mechanisms from acidic and fenton-like reagent presenting. This results considered that higher input AgNPs with acidic conditions is proved to realistic in-situ oxidation method. Overall, it should be emphasized that a set of column experiments employed with adjusting pH and H₂O₂ concentration in proved to be effective method having potential ability of in-situ degradation for removing organic contaminants such as BPA and EE2.

Key words: Silver nanoparticles(AgNPs), Column test, Fenton-like mechanism, Bisphenol-A(BPA), 17 α -ethynylestradiol(EE2)

주제어: 은나노물질, 컬럼실험, 유사펜톤공정, 비스페놀 A, 에티닐에스트라디올

1. 서론

일반적으로 나노 물질은 지름이 1~100 nm 크기의 물질로 급속한 산업화로 나노 크기 수준으로 제조, 제어가 가능해지면서 의료, 반도체, 제조업 등의 다양한 분야에서 활용되고 있다 (Anne, 2015; Bhunia, 2014). DLVO (Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek)이론에 의해 나노 입자 간 응집에 의한 침전이 발생했을 때, 해당 환경매질에 장기간 체류할 수 있으므로 환경에 노출 시 안 좋

은 영향을 미칠 수 있다 (Cheng et al., 2011). 또한 크기가 작을수록 그 표면적이 커져 생물학적 장기독성을 초래할 수 있으며(Kim et al., 2007) 환경에 노출 시 주변의 화학적 상태, 이온조성, 자연유기물질(natural organic matter, NOM) 등에 의해 나노물질의 거동이 달라지기 때문에 환경적 조건에 따른 나노물질의 거동에 대한 연구가 필요하다. 특히 은나노 물질은 젖병, 의약품, 섬유제품, 항공가전제품 등 다양하게 사용되면서 환경으로의 노출이 증가하고 있어 은나노물질의 거동에 대한 연구가 필요하다 (Lee et al., 2013). Jiang et al., (2012)은 포화토양컬럼 내에서 NOM의 유무에 따른 나노물질

Received 9 August 2018, revised 17 October 2018, accepted 25 October 2018.

*Corresponding author: Jiyong Heo (E-mail: jiyongheo@naver.com)

의 거동 및 응집에 대하여 연구하였고, Ben-Moshe et al., (2010)은 포화토양컬럼 내에서 나노입자의 거동 및 침적 프로파일 및 메커니즘 연구를 진행하였다 (Jiang et al., 2012; Ben-Moshe et al., 2010). 국내에서는 컬럼실험을 통해 ZnO의 거동 연구를 진행한 이력이 있다. 이를 바탕으로 본 연구에서는 포화컬럼실험을 통한 은나노물질의 거동에 대한 연구를 진행하였다.

한편 분석기술의 발달로 인해 현재 ng/L 수준까지 분석이 가능해지면서 미량오염물질들에 대한 관심이 증가하고 있다 (Kim et al, 2013). 그 중 bisphenol A(BPA)와 17 α -ethinyl estradiol(EE2)와 같은 내분비계장애물질(endocrine disrupting chemicals, EDCs)은 생물학적 분해 속도가 느려 사람의 몸속이나 동식물에 흡수되어 성장, 생식 등 정상적인 호르몬 작용을 교란시킨다고 알려져 새로운 유형의 환경문제로 많이 언급되고 있다 (Choi and Kim, 2004). 이러한 물질을 분해시키는데 사용하는 처리법인 펜톤 산화법은 과산화수소(H₂O₂)와 2가 철염(Fe²⁺)을 사용하여 형성된 hydroxyl radical(OH radical)의 촉매반응에 의해 오염물질을 처리하는 방법이다. 하지만 유기물이 잔존하고 부산물을 생성한다는 단점(Ok and Han, 2014)과 H₂O₂는 강력한 산화제로 2차적인 환경오염을 불러일으킬 수 있어 최근 유사 펜톤 공정 반응을 적용하여 유기물을 제거하는 연구가 많이 이루어지고 있다 (Choi, 2015). 이러한 연구는 in-situ 환경에서 유사 펜톤공정을 포함한 투수성 반응벽체를 지반굴착 후 설치하여 오염 지하수를 통과시킴으로써 오염물질을 제거하는데 응용이 가능하다.

따라서 본 연구에서는 in-situ 환경에서 은나노 물질과 미량오염물질이 함께 환경에 노출 되었을 때 유사 펜톤 반응을 적용한 영향성을 보기 위해 컬럼 실험을 진행하였다. 이를 통해 미량오염물질의 제거효율과 환경의 물리화학적 조건에 따른 은나노물질의 거동을 연구하였다.

2. 실험 재료 및 방법

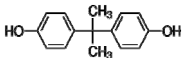
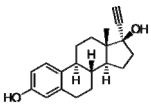
2.1 실험 재료

본 연구에서 사용한 나노물질은 PVP 코팅된 silver nanoparticles(AgNPs < 100 nm)로 초음파 에너지장치(28kHz Sonication)로 분산시켜 실험에 이용하였다. 미량오염물질로는 BPA와 EE2를 선정하였고 그 물리화학적 특성을 Table 1에 나타내었다. 토양 지하수 내에서의 영향을 보기 위한 연구로 BPA, EE2 특성상 메탄올에 잘 용해되어 1 mM의 stock solution을 만들었다. 본 실험에서는 실제 환경을 모사하였으므로 메탄올의 휘발성을 이용하여 5 uM에 해당하는 양을 1 L 비커에서 휘발시킨 후 초순수로 희석하여 사용하였다.

나노물질은 자연환경에 노출 시 그 거동은 나노입자의 분산, 응집 상태, 주변환경의 물리화학적 상태 및 이온조성, 자연유기물질(natural organic matter, NOM) 등에 의해 달라진다. 따라서 자연유기물질(NOM)과 이온조성을 변인으로 설정하여 나노물질에 대한 거동연구를 진행하였다. NOM으로 humic acid(HA)를 선정하였고, 이온의 존재 유무에 따른 영향을 보기 위해서 NaCl을 사용해 ionic strength(I.S) 0, 50 mM 조건으로 진행하였다.

유사펜톤공정을 적용하기 위해 사용한 과산화수소(H₂O₂)는 0.05 mM의 조건으로 설정하였다. 실험에 사용한 모든 물질은 Sigma-Aldrich Co. (St. Louis, MO, USA)로부터 구입하였다. 실험에 사용한 컬럼은 bore size 25 mm, length 150 mm인 omnifit glass column이며, 컬럼에 충전한 모래는 50-70 mesh 인 quartz sand로 컬럼 내 quartz sand로 포화시킨 후의 pore volume (PV)은 20.44 ml 이다. 자연적인 지하수 흐름을 유지한 채로 오염물질을 제거할 수 있는 투수성 반응벽체의 다양한 반응매체 중 산화매체로 활용이 가능하다.

Table 1. Chemical and Physical properties of compounds

Compound name	Category	Mol. Wt.	Log K _{OW}	pKa	Water solubility	Melting point	Chemical Structure
Bisphenol A	Industrial chemical	228.3 g/mol	3.32	9.6a	120 mg/L	158 °C	
17 α -ethinyl estradiol	Synthetic estrogen	296.41 g/mol	3.67	10.4b	11.3 mg/L	183 °C	



2.2 Column 실험 방법

본 실험 전에 gear pump(휴텍스 Co., Korea)를 사용하여 컬럼 내부를 DI water로 포화시켜 안정화 될 수 있도록 PV 2 이상 흘려주었다. AgNPs의 초기 농도는 200 ppm, H₂O₂의 농도는 1 μmol로 진행하였다. 실험 진행시 pump 1에는 각 실험 조건에 맞는 현탁액을, pump 2에는 산화공정을 모사하기 위해 H₂O₂를 연결시켜 flow rate를 각각 1 ml/min (±0.1 ml)로 조정하였다. 실험 set에 관해서는 Fig. 1에 나타내었다. 본 실험에서는 Phase 1, 2, 3로 나누어 진행하였는데, Phase 1(PV 3.23)에서는 각 조건에 따른 AgNPs의 거동을 살펴보기 위해 설정한 조건의 현탁액과 H₂O₂를 만들어 주입하였다. Phase 2(PV 4.99)에서는 AgNPs가 존재하지 않는 상태에서 컬럼 내부의 AgNPs의 거동을 살펴보기 위해 Phase 1과 동일한 이온 강도를 갖는 NaCl 용액과 H₂O₂만 주입하였다. Phase 3(PV 8.81)에서는 컬럼 내부에 침적되어 있던 나노물질의 거동을 살펴보기 위해 DI water만 주입하였다. Fraction collector를 사용하여 3분마다 6 ml씩 샘플링을 할 수 있도록 하였다.

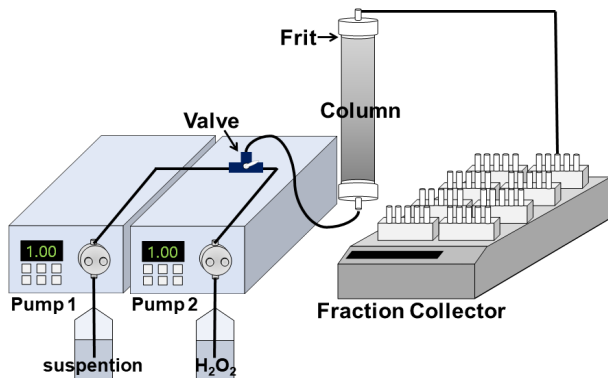


Fig. 1. A schematic diagram of Column experiment.

2.3 분석 방법

AgNPs의 농도는 UV-vis spectrophotometer를 사용하여 400 nm에서 분석하였다. 각 실험조건에 따라 나노물질의 거동이 보이는 구간의 AgNPs size를 측정하기 위하여 DLS(Marvern Co., Zetasizer NSP, UK)를 사용하였다. 이온강도 또는 자연유기물질 출현에 의한 AgNPs의 컬럼 내 침적상태를 알아보기 위하여 컬럼을 상, 중, 하로 나누어 quartz sand를 채취하였다. quartz sand는 70°C 상태에서 건조 후 0.5 g 씩 무게를 재어 5% HNO₃에 넣어 초단파분해장치(microwave digestion system, aurora,

transform 680, Canada)를 사용하여 AgNPs를 추출해냈다. 추출한 용액은 filter paper (Whatman No.2, England)를 사용하여 quartz sand를 거른 후 ICP-MS (Agilent 7700, USA)를 사용하여 AgNPs의 상대적 농도를 분석하였다. 컬럼 실험동안 샘플링한 샘플의 BPA와 EE2 농도를 분석하기 위해 농축 과정 없이 0.45 μm 실린지 필터(Whatman Co.)로 nanoparticle을 제거한 후 HPLC (Agilent 1260 Infinity, USA)를 사용하여 분석하였다. BPA와 EE2를 분석하기 위한 HPLC의 분석 조건은 Table 2에 나타내었다.

Table 2. Operating conditions of HPLC for analysis

Contents	HPLC conditions
Column	Eclipse XDS-C18
Column Temperature	30 °C
Mobile phase	Methanol : water = 7 : 3
Detector	DAD, UV lamp
Wavelength	280, 310 nm
Flow rate	1 mL/min
Run time	7 min
Injection volume	20 μl

3. 실험결과

3.1 이온 강도 변화 및 유기물질 출현에 따른 AgNPs 과 BPA의 거동 영향 분석

Fig. 2에서 보는 바와 같이, AgNPs와 H₂O₂, BPA가 동시 출현 시 이온 강도에 따른 컬럼 파과 곡선을 살펴보면 이온 강도를 설정하지 않은 실험(I.S = 0 mM)에서는 AgNPs의 거동이 Phase 1~2 구간에서 현탁액 초기농도의 평균 80.5%로 유출되는 경향을 볼 수 있다. 상대적으로 이온강도가 높은 실험(I.S = 50 mM)에서는 AgNPs의 이동성이 감소하였다가 Phase 3에서 유출수 내 현탁액 초기농도 대비 99.06%로 유출되는 경향을 보인다. 이러한 현상이 일어나는 이유는 DLVO(Derjaguin Landau-Verwey-Overbeek) 이론으로 설명할 수 있는데, 나노입자의 크기분포는 이온강도에 따라 영향을 받아 높은 이온강도(I.S = 50 mM)에서는 반 데르 발스 인력(Van der Waals)과 정전기적 반발력(electrostatic repulsion)의 에너지 값이 낮아지면서 AgNPs의 입자가 커지게 되어 aggregation 현상이 나타나기 때문이다 (Hotze, 2010). 따라서 이온강도의 변화에 따라 나노입자의 크기분포가

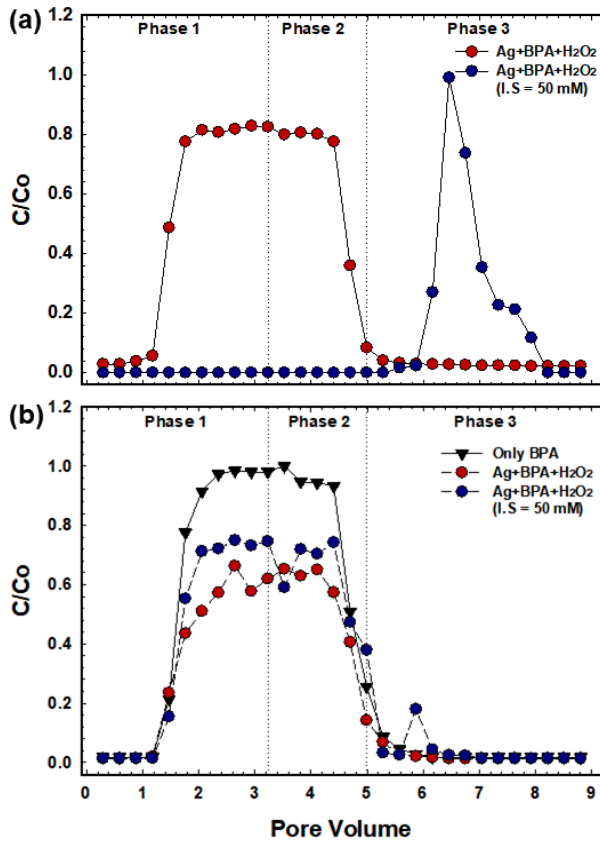


Fig. 2. (a) Breakthrough curves of AgNPs with H₂O₂ and I.S. (b) BPA concentration.

달라지는 원인으로 인해 AgNPs의 컬럼거동에서 변화된 집적 및 유출 거동을 나타내게 된다. 이를 통해 AgNPs는 이온의 영향을 받는다는 것을 알 수 있다.

AgNPs의 거동과 관련하여 미량오염물질 BPA의 농도도 함께 분석하였는데 only BPA 조건보다 AgNPs와 H₂O₂가 함께 출연할 경우 펜톤공정과 유사한 메커니즘에 의해서 Phase 1에서 33.66~56.5% 제거되었고, 이온강도가 존재하였을 경우에는 그렇지 않는 경우보다 10% 낮은 제거율을 보이지만 파과 형태에 따른 제거율은 비슷한 경향을 나타내고 있다. Fig. 3에서는 Fig. 2와 같은 조건에서 NOM이 존재하는 환경에서 컬럼실험의 파과 곡선(breakthrough curve)을 비교해보면 AgNPs의 거동 및 BPA 파과곡선의 경향을 볼 수 있다. 이온 강도를 설정하지 않은 실험(I.S = 0 mM)에서는 AgNPs의 거동이 Phase 1~2에서 유출되는 경향을 보이거나 상대적으로 높은 이온강도에서는 Phase 3에서 220% 정도로 현탁액 초기 농도보다 2.2배 높은 유출됨을 볼 수 있다. NOM이 출연하지 않았을 경우와 비교하면 AgNPs의 거동은

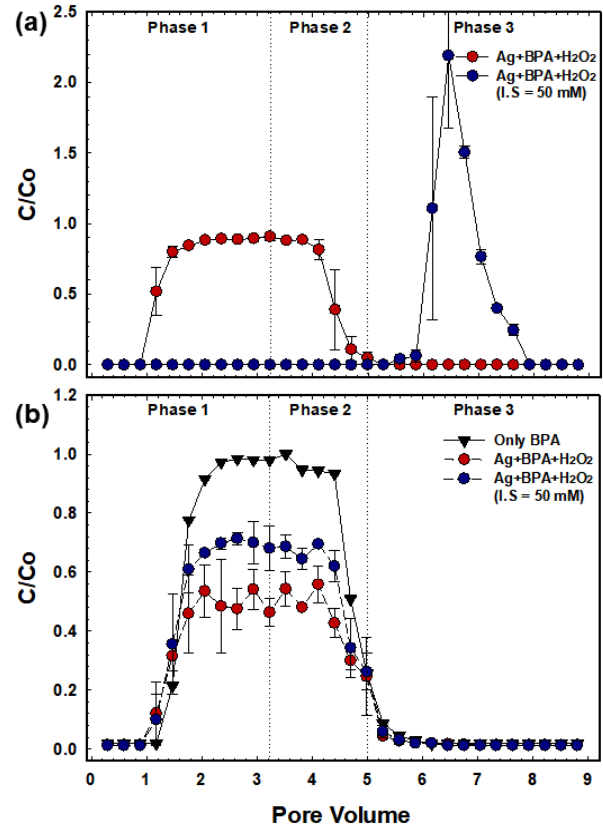


Fig. 3. (a) Breakthrough curves of AgNPs with H₂O₂, I.S. and NOM (b) BPA concentration.

Phase 1~2에서 크게 차이가 나지 않으나 Phase 3에서 큰 차이가 나는 것을 볼 수 있었다. 이는 높은 이온강도로 인한 AgNPs의 aggregation으로 quartz sand의 공극(pore space)에서 straining이 발생하여 AgNPs의 원활한 이동이 이뤄지지 않은 것으로 판단된다. BPA 거동의 경우 NOM이 존재하더라도 NOM이 존재하지 않는 경우와 매우 유사한 경향을 나타내고 있다. AgNPs와 H₂O₂가 존재하는 경우 펜톤공정과 유사한 메커니즘에 의해 NOM이 존재하지 않는 경우와 유사하게 Phase 1~2 사이에서 30~40% 정도 제거된 경향을 나타내었다.

3.2 이온 강도 변화 및 유기물질 출연에 따른 AgNPs 과 EE2의 거동 영향 분석

Fig. 5에서 보는 바와 같이 상대적으로 높은 이온강도임에도 불구하고 Phase 1~2에서 AgNPs의 거동이 보이며 이는 NOM이 용액 속 AgNPs의 응집성을 저감시켜 이동성 향상에 도와주는 것으로 판단된다. 하지만 이온



강도에 의해 van der Waals 인력이 강해지면서 입자의 응집이 일어나기 때문에 이온이 존재하지 않는 경우에 비하면 AgNPs의 거동이 상대적으로 낮은 것으로 판단된다. Phase 3에서 최대 유출농도가 현탁액 초기농도의 3.52배로 높게 나타났는데 응집된 AgNPs가 Phase 3에서 이온강도가 낮아지면서 유출된 것으로 판단된다.

Fig. 4와 5에서도 마찬가지로 조건에 따른 EE2의 제거율을 살펴보았는데, AgNPs와 H₂O₂가 함께 존재하였을 때가 존재하지 않을 경우보다 제거율이 높다. 그리고 이온강도를 높였을 경우 BPA와 같이 제거되는 경향을 보이는데 이는 다음과 같은 현상에 기인한 것으로 판단된다. 약한 산성조건(pH = 5~6)에서 H₂O₂와 AgNPs의 작용으로 인해 유사펜톤반응에 의한 BPA, EE2 제거 또는 degradation된 것으로 판단된다 (Park et al., 2016). 이는 Fenton reaction처럼 H₂O₂와 같이 강력한 산화제가 Ag가 함께 존재하였을 때 OH 라디칼이 방출되어 유기오염물이 제거되는 것으로 다음 식(1)에 의해 판단된다 (Park et al., 2016).

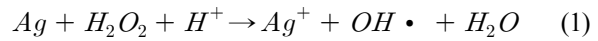


Fig. 4와 5에서 EE2의 제거율은 NOM의 출현여부에 상관없이 이온강도가 높아지면 제거율이 현저히 낮아지는 경향을 볼 수 있다. 이는 DLVO 이론에 의하여 이온강도가 높을 경우 AgNPs의 aggregation으로 quartz sand의 공극(pore space)표면에서 straining이 발생하여 EDCs와 AgNPs, H₂O₂의 유사펜톤반응이 상대적으로 원활하게 이루어지지 않아 낮은 제거율을 나타낸 것으로 판단된다. 전반적으로 EE2의 경우가 BPA에 비해 유사펜톤공정의 활성도가 현저히 감소하였는데, 이는 BPA에 비해 조금 더 소수성(hydrophobe)을 갖는 EE2의 경우가 straining에 의해 큰 영향을 받는 것으로 판단된다.

Fig. 2.~Fig. 5.에서 나타낸 컬럼거동실험 결과를 살펴보면 모든 조건에서 이온강도(ionic strength)의 변화에 따라 AgNPs의 거동이 현저히 줄어들게 된다. DLS를 이용해 AgNPs의 size를 분석한 결과 이온 강도가 없을 경우엔 120~170 nm의 크기분포를 보이지만 높은 이온

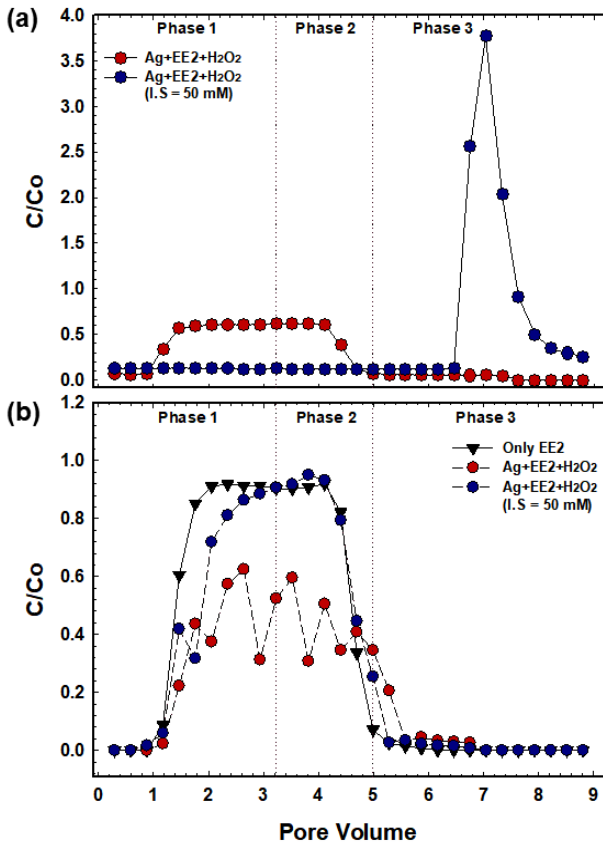


Fig. 4. (a) Breakthrough curves of AgNPs with H₂O₂ and I.S. (b) EE2 concentration.

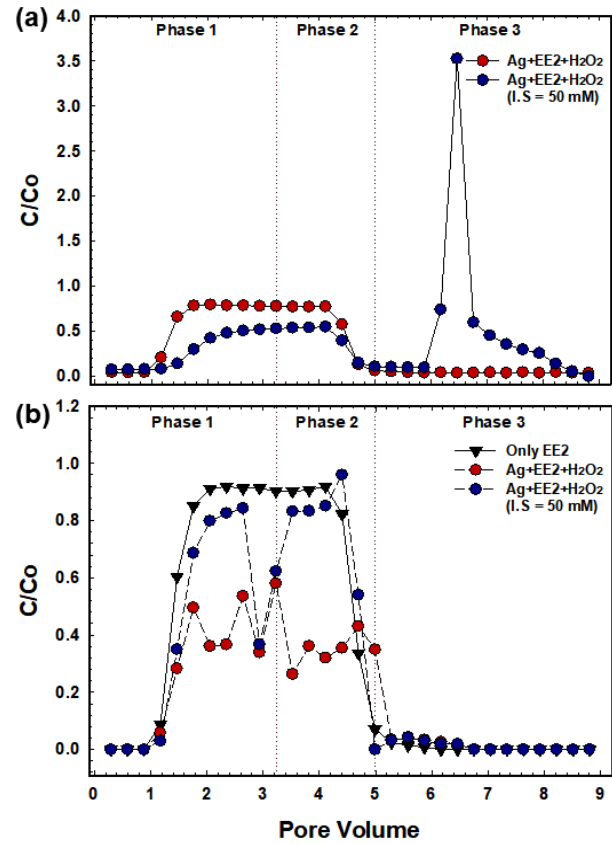


Fig. 5. (a) Breakthrough curves of AgNPs with H₂O₂, I.S. and NOM (b) EE2 concentration.

pp. 479-485
pp. 487-497
pp. 499-505
pp. 507-515
pp. 517-526
pp. 527-533
pp. 535-550
pp. 551-557
pp. 559-572
pp. 573-581

Table 3. AgNPs size(nm) analysis(DLS)

Experiment condition	Zeta potential (mV)	phase 1		phase 2		phase 3	
		avg.(nm)	Stedv.	avg.(nm)	Stedv.	avg.(nm)	Stedv.
Ag + BPA	-30.3 ± 0	120.23	15.77	119.90	3.49	-	-
Ag + BPA (I.S.=50 mM)	-41.3 ± 0.15	-	-	-	-	331.28	35.28
Ag + BPA + NOM	-38.6 ± 0.2	121.77	2.88	122.52	3.17		
Ag + BPA + NOM (I.S. = 50 mM)	-42.3 ± 2.53	-	-	-	-	358.68	29.99
Ag + EE2	-25.7 ± 0.68	174.43	5.90	162.63	10.46	-	-
Ag + EE2 (I.S.=50 mM)	-37.5 ± 3.32	-	-	-	-	303.05	3.85
Ag + EE2 + NOM	-40.2 ± 0.89	165.65	4.62	170.94	4.33	-	-
Ag + EE2 + NOM (I.S. = 50 mM)	-42 ± 1.58	-	-	-	-	312.02	7.85

강도에서는 300~360 nm의 크기분포로 약 2배 이상 크기가 증가된 것을 확인할 수 있다 (Table 3).

3.3 조건에 따른 컬럼 내 AgNPs 의 침적 경향

실험종료 후 충전한 quartz sand를 컬럼에서 비워내기 전 컬럼의 상, 중, 하부로 나누어 quartz sand를 sampling 하였다. 70°C 오븐에서 충분히 건조시킨 후 AgNPs의 상대적 농도를 알아보기 위하여 quartz sand 0.5 g 과 5% HNO₃ 4.5 ml을 섞어 microwave를 사용하여 AgNPs를 탈착시켰다. Filter paper(Whatman, No.2)를 사용하여 quartz sand를 걸러낸 후 ICP-MS로 Ag의 농도를 측정된 결과 Fig. 6에 나타난 것과 같이 전체적으로 컬럼의 상, 중부 보다 하부에 더 많이 침적되는 경향을 보였다. 이는 컬럼실험에서 중력에 의해 컬럼 하부에 다량의 AgNPs의 침적이 진행된 것으로 판단된다.

4. 결 론

유기오염물질과 나노물질이 존재하는 조건에서 컬럼 거동실험을 진행하였다. 포화된 컬럼거동실험을 통해 NOM이 존재할 경우 porous media에서 AgNPs 파과곡선과 EDCs의 제거율 분석을 통해 AgNPs와 EDCs의 거동을 살펴보았다. 높은 이온강도에서 aggregation 현상에 의해 나노입자의 크기 증가와 quartz sand와의 상호작용으로 인해 AgNPs의 이동성은 현저히 감소하였고, EDCs의 경우도 특성에 따른 상호작용에 의해 각각 다

른 거동을 나타내었다. 포화된 컬럼실험에서는 약산성 조건에서 AgNPs와 H₂O₂가 동시에 출현하였을 경우 유사펜톤반응에 의해서 유기오염물질 제거가 가능했다. 이는 컬럼실험을 통해서 확인한 바와 같이 in-situ 환경 조건에서 나노물질이 동시에 존재 할 경우 H₂O₂에 의한 유사펜톤반응에 의해 유기오염물질의 제거 가능성을 증명하였다.

사 사

본 연구는 환경부 “지중환경오염-위해관리기술개발사업; 2018002470005” 한국연구재단사업(과제번호 : NRF-2017R1D1A1B03031352)의 일환으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

References

- Anne, H., Said, A., Tao, H. and Ulla, L. (2015). Cerium oxide based catalysts for wet air oxidation of bisphenol A, *Top. Catal.*, 58, 1043-1052.
- Ben-Moshe, T., Dror, I. and Berkowitz, B. (2010). Transport of metal oxide nanoparticles in saturated porous media, *Chemosphere*, 81, 387-393.
- Bhunia, S.K. and Nikhil, R.J. (2014). Reduced graphene oxide-silver nanoparticle composite as visible light photocatalyst for degradation of colorless endocrine disruptors, *Appl. Mater. Interfaces*, 6(22), 20085-20092.
- Cheng, Y., Yin, L., Lin, S., Wiesner, M., Bernhardt, E. and



- Liu, J. (2011). Toxicity reduction of polymer-stabilized silver nanoparticles by sunlight, *J. Phys. Chem. C*, 115(11), 4425-4432.
- Choi, J.Y. and Kim, K.R. (2015). Reduction of PCBs in contaminated marine sediments by using fenton-like reaction with surfactants, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, 37(6), 340-348.
- Choi, K.J., Kim, S.G., Roh, J.S., Shin, P.S., Lee, D.Y. and Kim, C.W. (2004). Adsorption characteristics of endocrine disruptors, nonylphenol and bisphenol-A with activated carbons, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, 26(2), 191-199.
- Hotze, E.M., Phenrat, T. and Lowry, G.V. (2010). Nanoparticle aggregation: Challenges to understanding transport and reactivity in the environment, *J. Environ. Qual.*, 39, 1909-1924.
- Jiang, X., Tong, M. and Kim, H. (2012). Influence of natural organic matter on the transport and deposition of ZnO nanoparticles in saturated porous media, *J. Colloid Interf. Sci.*, 386, 34-43.
- Kim, H.J., Hong, Y.S., and Ahn, J.H. (2013). A study on the management of micropollutants in water system considering climate change and other potential effects, *Korean Chem. Eng. Res.*, 51(6), 645-654.
- Kim, M.S., Choi, K.H., Kim, Y.H. and Yi, J.H. (2007). Risk assessment for health and environmental hazards of nanomaterials, *Clean Technol.*, 13(3), 161-172.
- Lee, C.G. (2016). A study of ozonation of bisphenol A, *J. Korea Soc. Waste Manag.*, 33(1), 10-17.
- Lee, E.J., Park, J.H., Goo, H.J., Park, E.W., Gook, W.G., Beak, D.S., Sung, J.H., Choi, J.H., SHES Chemical Consulting, Risk assessment of nano-silver, NIER-SP2013-145, 1.
- Ok, C.S. and Han, N.R. (2014). Optimum treatment and costs of petrochemical wastewater by fenton oxidation, *J. Korean Soc. Urban Environ.*, 14(3), 233-239.
- Park, C.M., Heo, J.Y. and Yoon, Y.M. (2017). Oxidative degradation of bisphenol A and 17 α -ethinyl estradiol by Fenton-like activity of silver nanoparticles in aqueous solution, *Chemosphere*, 168, 617-622.

pp. 479-485

pp. 487-497

pp. 499-505

pp. 507-515

pp. 517-526

pp. 527-533

pp. 535-550

pp. 551-557

pp. 559-572

pp. 573-581