

교질상 적철석의 거동 특성: 수환경 내 이온 조성 및 세기, 자연 유기물이 미치는 영향

이우춘 · 이상우 · 김순오*

경상대학교 자연과학대학 지질학과 및 기초과학연구소(RINS)

Study on the Behavior of Colloidal Hematite: Effects of Ionic Composition and Strength and Natural Organic Matter in Aqueous Environments

Woo-Chun Lee, Sang-Woo Lee, and Soon-Oh Kim*

Department of Geology and Research Institute of Natural Science (RINS), Gyeongsang National University

(Received: 12 June 2020 / Revised: 12 August 2020 / Accepted: 21 August 2020)

Iron (hydro)oxides in aqueous environments are primarily formed due to mining activities, and they are known to be typical colloidal particles disturbing surrounding environments. Among them, hematites are widespread in surface environments, and their behavior is controlled by diverse factors in aqueous environments. This study was conducted to elucidate the effect of environmental factors, such as ionic composition and strength, pH, and natural organic matter (NOM) on the behavior of colloidal hematite particles. In particular, two analytical methods, such as dynamic light scattering (DLS) and single-particle ICP-MS (spICP-MS), were compared to quantify and characterize the behavior of colloidal hematites. According to the variation of ionic composition and strength, the aggregation/dispersion characteristics of the hematite particles were affected as a result of the change in the thickness of the diffuse double layer as well as the total force of electrostatic repulsion and van der Waals attraction. Besides, the more dispersed the particles were, the farther away the aqueous pH was from their point of zero charge (PZC). The results indicate that the electrostatic and steric (structural) stabilization of the particles was enhanced by the functional groups of the natural organic matter, such as carboxyl and phenolic, as the NOM coated the surface of colloidal hematite particles in aqueous environments. Furthermore, such coating effects seemed to increase with decreasing molar mass of NOM. On the contrary, these stabilization (dispersion) effects of NOM were much more diminished by divalent cations such as Ca^{2+} than monovalent ones (Na^+), and it could be attributed to the fact that the former acted as bridges much more strongly between the NOM-coated hematite particles than the latter because of the relatively larger ionic potential of the former. Consequently, it was quantitatively confirmed that the behavior of colloidal hematites in aqueous environments was significantly affected by diverse factors, such as ionic composition and strength, pH, and NOM. Among them, the NOM seemed to be the primary and dominant one controlling the behavior of hematite colloids. Meanwhile, the results of the comparative study on DLS and spICP-MS suggest that the analyses combining both methods are likely to improve the effectiveness on the quantitative characterization of colloidal behavior in aqueous environments because they showed different strengths: the main advantage of the DLS method is the speed and ease of the operation, while the outstanding merit of the spICP-MS are to consider the shape of particles and the type of aggregation.

Key words : colloidal hematite, behavior, aqueous environment, ionic composition and strength, natural organic matter

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 original work is properly cited.

*Corresponding author: sokim@gnu.ac.kr

수환경 내 철 (수산)산화물은 주로 광산 활동에 의해 생성되며 주변 환경을 교란시키는 대표적인 교질물이다. 철 (수산)산화물들 중 지표에 많이 분포하고 있는 적철석은 수환경 내 다양한 환경인자들로 인해 거동 특성이 변한다. 본 연구는 배경용액의 이온 조성, pH, 자연 유기물 등의 환경적 인자가 교질상 적철석의 거동에 미치는 영향을 살펴보고자 수행되었다. 특히, 적철석 교질물 입자들의 거동특성을 보다 더 명확하게 해석하고자 동적광산란분석기(dynamic light scatterer, DLS)와 단일입자 유도결합플라즈마질량분석기(single particle ICP-MS, spICP-MS)를 비교하여 분석을 수행하였다. 배경용액의 이온 조성, pH가 변함에 따라 적철석 입자의 표면 확산이중층의 두께가 변화될 뿐만 아니라, 입자에 미치는 정전기적 힘과 van der Waals의 힘이 변하면서 입자의 응집/분산 특성이 달라지는 것으로 나타났다. 또한 수환경의 pH가 적철석 입자의 영전하점(point of zero charge, PZC)에서 멀어질수록 정전기적 반발력이 커져 입자들이 분산되는 것을 확인하였다. 수환경 내 자연 유기물이 적철석의 표면을 코팅함에 따라 자연 유기물 표면에 존재하는 카르복실기와 페놀기 등과 같은 작용기들로 인하여 적철석 입자의 정전기적 안정화와 구조적 안정화가 증가하는 것으로 조사되었다. 이러한 안정화 효과는 자연 유기물의 농도가 작을수록 증가하지만, 상대적으로 이온포텐셜이 큰 2가 양이온이 1가 양이온보다 자연 유기물로 코팅된 적철석 입자들 사이에서 더 큰 가교역할을 하기 때문에 자연 유기물로 코팅된 적철석 입자들의 안정화(분산)를 방해하는 것으로 확인되었다. 결론적으로, 수환경 내 교질상 적철석의 거동 특성은 이온의 조성, pH, 그리고 자연 유기물 등과 같은 환경적 인자들에 많은 영향을 받는 것을 정량적으로 확인할 수 있었는데, 그 중 자연 유기물은 수환경에서 교질물의 거동에 매우 지배적이고 주요한 제어인자임을 알 수 있었다. 한편, 적철석 입자의 거동 특성을 정량화할 수 있는 두 분석기법을 비교한 결과, DLS 분석기법은 신속성 및 편의성에서 강점을 지니는 반면 spICP-MS의 분석기법은 입자의 모양 및 응집 형태 등을 고려할 수 있는 장점이 있기 때문에 두 분석기법을 조합하여 활용하면 수환경 내 교질물의 거동 특성을 연구하는데 보다 더 효과적인 것으로 판단된다.

주요어 : 교질상 적철석, 거동, 수환경, 이온조성 및 세기, 자연 유기물

1. 서 론

철을 기반으로 하는 나노물질은 인위적으로 제조된 물질과 자연적으로 생성되는 물질로 구분된다. 제조된 철 나노물질은 자성(초상자성)을 이용하기 위해 개발 및 합성되며, 특히 생명 및 의학 분야에 많이 이용되고 있다(Jeong *et al.*, 2007; Patel *et al.*, 2008; Dinali *et al.*, 2017). 최근 정보통신기술(ICT)의 자기 데이터 저장 장치 등과 같은 다양한 공학 분야에서 이용되면서 철 나노물질에 대한 연구들이 활발히 진행되고 있다(Paunovic *et al.*, 2019). 자연적으로 생성되는 철 나노물질은 금속광상의 주변 환경에서 주로 생성되며, 철을 함유한 황화광물이 광산 활동을 통해 지표로 노출되어 대기 및 물과 반응하여 철 (수산)산화물이 형성된다(Chio *et al.*, 2004; Ko *et al.*, 2005; Machala *et al.*, 2007; Xu *et al.*, 2012; Cho *et al.*, 2013). 이러한 철 (수산)산화물은 수계에서 나노크기부터 마이크로크기까지 다양한 크기로 분포하며(Lee *et al.*, 2019), 교질상의 작은 입자는 오랜 시간 동안 부유하여 멀리까지 이동됨에 따라 심미적 오염을 발생시키고 더불어 수생태계를 파괴하는 하나의 원인으로 작용한다(Nel *et al.*, 2006; Cheng *et al.*, 2009; Kefeni *et al.*, 2018). 이러한 이유로 지금까지 교질상 철 (수산)산화물의 거동 특성에 대한 연구가 활발히 진행되어 왔

지만 체계적인 연구가 부족할 뿐만 아니라, 최근 나노 크기 물질에 대한 새로운 분석기술 및 방법이 개발되고 확립되었다(Lee *et al.*, 2016); 대부분의 연구들이 철 나노물질의 공학적인 관점에서 수행되고 있어 실제 수환경에 미치는 철 (수산)산화물의 영향을 파악하기 위한 기초적이고 체계적인 연구가 부족한 실정이다(Mozhayeva *et al.*, 2019).

일반적으로 나노물질에 대한 응집 특성을 평가하는 방법으로는 DLVO 이론, 임계응집농도(critical coagulation concentration, CCC) 그리고 안정화비(stability ratio, w) 등이 있으며(Lin *et al.*, 2018), 이러한 평가 방법을 이용하여 얻어진 결과를 제시하는 것은 제조나 노물질을 대상으로 한 응집 특성 연구에서는 매우 유용하고 중요하다(Parsai and Kumar, 2020). 적철석의 나노물질에 대한 응집특성의 기초연구로는 많이 이루어져 있으며(Dickson *et al.*, 2012; He *et al.*, 2008; Xu *et al.*, 2015), He *et al.* (2007)과 Xu *et al.* (2015)의 연구에서는 적철석의 입자크기, pH, 배경용액의 종류 및 농도에 대한 응집 특성을 규명하였다, 그리고 Dickson *et al.* (2012)의 연구에서는 Probe ultrasonication의 조건에 따라 시간별 용해도 및 분산도와 자연 유기물에 대한 영향도 연구하였다.

교질상 적철석에 대한 거동 특성 연구는 다른 철 (수산)산화물과 비교하여 상대적으로 많이 진행되어 있

며, 교질상 적철석은 pH가 영전하점(point of zero charge, PZC)에 근접할수록 응집되는 것을 확인하였다(He et al., 2008). 이러한 pH 조건에서는 적철석의 표면에 양전하와 음전하가 공존하고 있어 입자 간의 인력이 작용됨에 따라 응집이 일어난 것으로 보고하였다(Zhang et al., 2008). 그리고 이온세기가 증가할수록 확산 이중층의 두께가 감소함에 따라 입자 간의 거리가 감소하고, 이로 인해 입자 간의 van der Waals 힘이 증가되어 응집이 일어나는 것으로 조사되었다. 또한 Siebentritt et al., (2014)의 연구에서는 1가 양이온과 음이온의 종류 및 농도에 따른 교질상 적철석의 거동 연구를 수행하였는데, $Li > Na > K > Cs$ 순으로 양이온이 나노물질의 거동에 영향을 크게 끼치며 음이온은 큰 영향이 없는 것으로 보고된 바 있다. 하지만 기존의 연구들은 교질상 철 (수산)산화물의 거동 특성을 평가하는데 실제 환경을 고려하지 않고 기본적인 응집 특성에 대한 연구를 중심으로 진행되고 있다. 또한 제조나노물질에 대해서는 단일입자 유도결합플라즈마 질량분석기(single particle inductively coupled plasma mass spectrometry, spICP-MS) 등과 같은 최신 분석기술을 적용한 연구가 많이 이루어졌지만, 적철석을 비롯한 철 (산수)산화물에 대한 분석기술은 아직까지 동적광산란분석기(dynamic light scatterer, DLS)를 중심으로 연구들이 이루어지고 있다(Dickson et al., 2012; He et al., 2008; Xu et al., 2015).

수계 내 나노크기의 물질에 대한 거동 특성을 이해하는 데 있어서 대상 물질을 분리하고 그 특성을 정성적으로 분석하는 방법과 더불어 이를 정량화하는 방법 또한 중요하다. 수환경으로부터 나노물질을 분리하기 위하여 다양한 방법과 장비가 사용될 수 있는데, 최근 비대칭 흐름장-흐름 분획기(asymmetrical flow field-flow fractionation, AsFFFF, AF4)와 초미세여과 방법(ultra membrane filtration)이 가장 많이 이용되고 있다(Lee et al., 2016; Liu et al., 2011). 나노물질의 분석기법으로는 산란기술, 현미경기술, 유도결합플라즈마 기술 등이 널리 이용되어 왔는데, 본 연구에서는 DLS, 투과전자현미경(transmission electron microscopy, TEM), spICP-MS를 활용하였다(Hassellav et al., 2008; Kim et al., 2011; Kim et al., 2013). spICP-MS를 이용한 나노물질의 분석은 대부분 금, 은, TiO_2 등의 나노물질에 적용된 분석기법이며, Stephan and Hineman(2014)이 철 나노물질의 분석을 위한 방법으로 제안하였다.

광산 주변 수계의 심미적 오염을 비롯하여 교질상의

적철석으로 발생되고 있는 환경오염을 해결하기 위해서는 먼저 적철석의 거동 특성(응집 및 분산)에 대한 기초연구가 필요하다. 이러한 이유로 본 연구에서는 교질상 적철석의 거동을 좌우하는 다양한 환경 인자들 중 가장 대표적이면서도 중요한 수환경 내 이온 조성 및 세기와 자연 유기물을 중점으로 하여 적철석의 거동 특성에 미치는 영향을 살펴보았다. 이를 위해 배경 용액의 조성, 농도 그리고 pH의 영향을 고찰하였고, 배경 용액 실험결과를 바탕으로 실제 수환경을 모사하기 위하여 자연 유기물의 종류 및 농도에 따른 교질상 적철석의 거동 특성을 연구하였다. 또한, 교질상 적철석의 분석을 위하여 기존에 전통적인 나노물질 분석법으로 알려진 DLS와 최근 새롭게 각광받고 있는 spICP-MS를 이용하여 적철석 교질의 입자크기 및 표면 전하를 측정하여 환경 인자들이 거동에 미치는 영향을 비교 평가하였다. 서로 다른 원리를 가지고 있는 분석기기를 비교하는 것은 다른 분석기법으로 같은 물질을 대상으로 한 응집 특성 연구 사례를 보여줄 뿐만 아니라, 두 분석 결과를 비교함으로써 명확한 차이점을 제시하고자 한다.

2. 연구 재료 및 방법

2.1. 실험 재료

연구에 사용된 적철석은 ISO 9001에서 인증한 표준 나노물질을 취급하는 미국 Skyspring nanomaterials, Inc.에서 제조한 40~60 nm 크기를 구입하였으며, 실제 적철석의 형상 및 입자크기를 측정하기 위해 TEM (JEM2010, JEOL, Japan)을 이용하였다. 촬영된 이미지에서 각 입자들의 크기를 측정하기 위해서 Ruler사에서 제공하는 TEM size analysis의 프로그램을 이용하였으며, 측정된 입자크기를 통계 처리하기 위해 OriginPro-8 프로그램으로 Gaussian 그래프를 피팅하여 평균 크기 및 전치반폭(full width at half maximum, FWHM)을 도출하였다.

본 연구에 이용된 모든 화학 물질은 미국의 Sigma-Aldrich사에서 제조된 ACS의 분석등급(analytical grade)의 시약을 이용하여 제조하였으며, 배경용액에 이용된 시약은 NaCl, $NaNO_3$, $CaCl_2$, $Ca(NO_3)_2$ 와 pH 적정시약으로는 KOH 및 $HClO_4$ 를 이용하였다. 그리고 자연 유기물은 미국의 IHSS사에서 Suwannee River로부터 정제한 humic acid (HA), fulvic acid (FA), 표준 자연유기물(NOM)의 세 종류를 구입하였으며, NOM은 FA와 HA가 2:8로 혼합되어 있다.

2.2. 연구 방법

적철석의 응집 특성을 평가하는 데 있어 중요한 DLVO 이론, 임계응집농도, 안정화비는 사전에 연구가 진행되어야 하지만, 앞서 서론에서 언급하였듯이 이와 관련된 선행연구들을 참고하여 실험조건 및 분석 방법을 설정하였다. 또한 본 연구에서는 실제 수환경을 고려한 자연상에 존재하는 교질상 적철석의 응집 특성을 평가하는 연구로서 이를 중점으로 실험조건 및 방법을 수립하였다.

수환경 내 이온의 종류 및 농도에 따라 적철석의 거동 특성이 상이하여 이에 대한 영향을 연구하고자 주요 양음이온 중 반응성과 반응기작이 다른 원소를 선정하였다. 일반적인 교질상의 적철석은 광산배수에서 주로 발생되어 하천에 노출되었을 때의 농도는 Lee *et al.* (2013)의 연구에서 9.12 mg/L로 나타나 이를 기준으로 10 mg/L의 농도로 설정하였다. 양이온은 1가인 Na과 2가인 Ca을 음이온은 Cl과 NO₃을 선정하였으며, 선정된 배경 용액의 조성은 NaCl, NaNO₃, CaCl₂, Ca(NO₃)₂ 등 총 4종류로 실험을 수행하였다. 배경 용액의 농도는 자연수의 이온세기를 고려하여 1, 10, 100 mM과 pH 조건은 3, 5, 7, 9, 11으로 조건을 설정하였으며, 이와 같은 실험조건을 Table 1에 정리하였다. 실험 전 구매한 교질상 적철석을 수용액에서 분산시키기 위해 Probe ultrasonication(VC750, Sonis & Materials Inc., USA)으로 0.55 ml/W의 세기로 3분 동안 pulse type으로 분산시켰으며, 적철석과 같은 교질상 물질의 경우 반응성이 뛰어나 분산하여 실험을 수행하였다. 분산된 적철석은 10분간 반응시켜 후 DLS(Zetasizer Nano ZS, Malvern, UK)을 이용하여 수리역학적 입자크기 (hydrodynamic size) 및 표면 전하(zeta potential)를 측정하였고, pH 5 조건에서 배경 용액의 종류에 따른 적철석의 단일 입자크기를 측정하

기 위해 spICP-MS(ELAN DRC II, PerkinElmer, USA)를 이용하였다. 자세한 분석 원리 및 방법에 대한 내용은 2.3 절에서 소개하였다.

실제 수환경 내 많은 영향을 미치는 자연 유기물에 대한 적철석의 거동 특성을 살펴보고자 fulvic acid, humic acid, standard natural organic matter (NOM)를 이용하여 실험을 수행하였다. 그리고 배경 용액에 대한 거동 특성의 실험 방법과 연구 결과를 토대로 실험조건을 설정하였으며, 일반적인 수환경 내 자연 유기물의 농도는 10 ppm으로 분포하고 있어 이를 기준으로 자연 유기물의 농도를 설정하였다(Tipping and Higgins, 1982; Wilkinson *et al.*, 1997). 이 실험에 이용된 배경 용액의 조건은 1 mM의 NaNO₃와 CaCl₂을 pH 3, 5, 7, 9, 11로 적정하여 실험을 수행하였고, 모든 실험에 대한 입자크기와 표면 전하를 DLS 기기로 분석하였다. 적철석의 거동에 미치는 자연 유기물의 종류에 의한 영향을 보다 명확하게 이해하기 위해 spICP-MS로 분석하였으며, pH 5의 1 mM NaNO₃와 CaCl₂의 배경 용액 내 적철석의 입자크기를 분석하였다. 그리고 자연 유기물의 농도에 따른 적철석의 거동 특성을 살펴보기 위해 3 종류 중 fulvic acid와 humic acid가 혼합된 표준 자연 유기물(NOM)을 이용하였으며, pH 조건에 따른 1 mM의 NaNO₃와 CaCl₂의 배경 용액 내 적철석의 입자크기와 표면전하를 DLS 기기로 분석하였다.

2.3. 응집특성 평가

나노물질의 분석을 위해서 가장 일반적으로 사용되는 광산란법 및 전자현미경법은 단일입자의 크기 정보만을 제공하기 때문에 복잡한 매질 내 나노물질을 적용하는데 단편적인 정보만 제공된다. 또한 나노물질의 농도 또는 나노입자의 수에 대한 정량적인 정보를 확

Table 1. Summary of experimental conditions

	Effect of background solution		Effect of natural organic matter	
	10 mg/L			
Concentration of hematite	10 mg/L			
pH	3, 5, 7, 9, 11	5	3, 5, 7, 9, 11	5
Type of background solution	NaCl, NaNO ₃ CaCl ₂ , Ca(NO ₃) ₂	NaCl, NaNO ₃ CaCl ₂ , Ca(NO ₃) ₂	NaNO ₃ , CaCl ₂	NaNO ₃ , CaCl ₂
Concentration of background solution	1, 10, 100 mM	1 mM	1 mM	1 mM
Type of organic matter	-	-	NOM FA HA	NOM FA HA
Concentration of organic matter	-	-	1, 10, 50 mg/L	10 mg/L
Analytical equipment	DLS	spICP-MS	DLS	spICP-MS

Table 2. Analytical conditions of DLS

Parameter	Value
Material concentration (mg/L)	1-10
Dispersant Name	Water
Dispersant RI	1.330
Material RI	3.10
Viscosity(cP)	0.8872
Material Absorption	0.010
Cell(Size)	Semi-micro disposable cell
Cell(Zeta Potential)	Disposable folded capillary cell

특할 수 없어 환경 분야에서 주로 이용되는 크기분포, 입자 농도, 성분 등 복잡한 환경정보를 제공하지 못한다(Pace *et al.*, 2011; Reed *et al.*, 2012).

광산란법의 분석기법 중 일반적으로 널리 이용되는 DLS는 입자의 브라운 운동으로 인해 산란되는 입자의

도플러 현상을 빛으로 조사하여 이동되는 입자의 운동 속도를 측정함으로써 수리역학적 입자크기(hydrodynamic diameter) 및 표면 전하(zeta potential)를 측정하는 방법이다(Kretzschmar *et al.*, 1998). 이 방법의 장점은 빠른 측정 속도, 분석 정확도, 간편성 등이 있지만, 크기가 다른 입자들이 혼재될 때는 큰 입자로 인해 작은 입자의 빛의 산란을 측정하지 못해 왜곡된 분석 결과를 도출하는 단점이 있다. 본 연구에 이용된 DLS의 분석조건은 Table 2에 정리하였으며, 적철석의 Dispersant RI(Refractive index), Material RI, Viscosity(cP)의 값을 조사하여 분석하였다(He *et al.*, 2008)

각광받고 있는 spICP-MS를 이용한 나노입자 분석 방법은 입자의 크기와 입자의 수 농도를 산출할 수 있으며, 분석 효율을 증대시키기 위해 이송효율, 쪼갬 시간(dwel time), 입자 수 농도 및 검출한계 등에 대해 최적화하는 연구들이 진행되었다(Mitrano *et a.*,

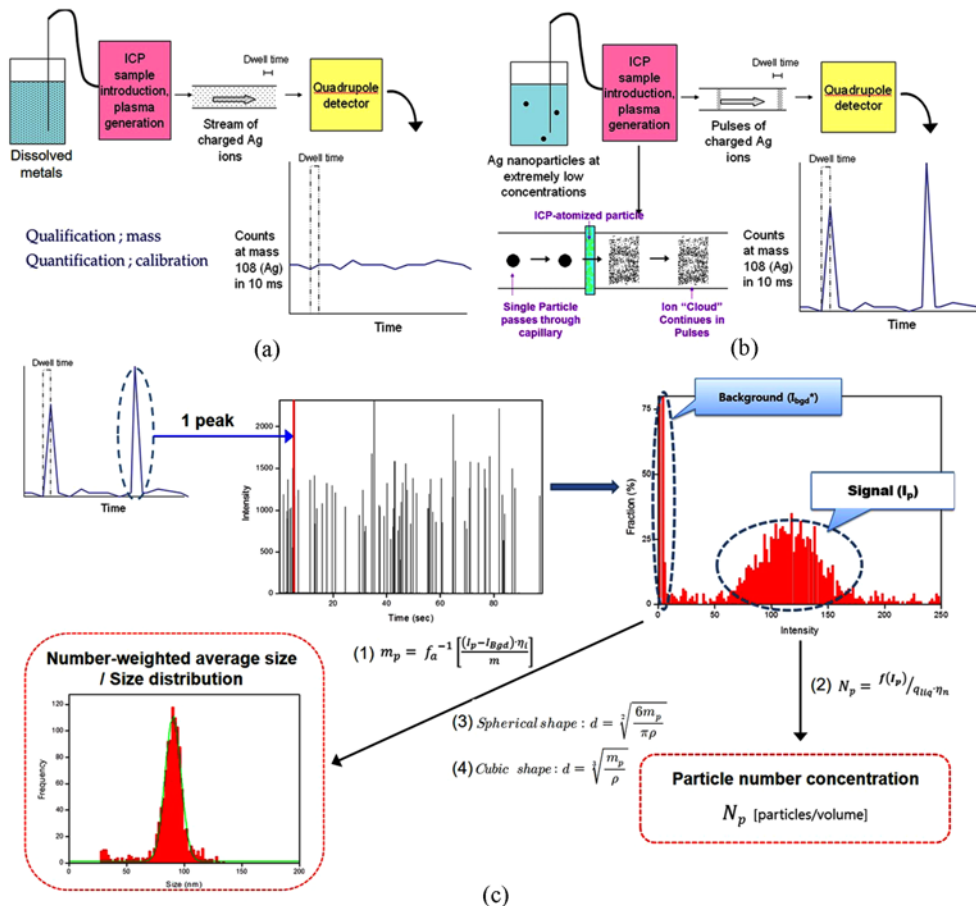


Fig. 1. Conceptual diagram showing the principles of (a) ICP-MS and (b) spICP-MS (Mitrano *et al.*, 2012). (c) Schematic diagram showing the data process for the interpretation for the analysis of particles using spICP-MS.

2014). 분석원리는 Fig. 1(a)에 제시된 바와 같이 일반적으로 용존상 물질을 측정하는 ICP-MS와는 달리 입자상 물질을 측정할 때는 분석 대상 물질이 단일입자 형태로 검출기에 도입될 수 있게 조깅시간(dwell time)을 매우 짧게 주어 실시간으로 감지하는 방법을 이용한다(Fig. 1(b)). 분석원리에 대해 상세하게 설명하자면, 입자의 이온화로 인해 발생하는 하나의 peak를 실시간으로 감지한 후 히스토그램으로 변환하여 배경 측정값과 입자 측정값으로 분리한다(Fig. 1(c)). 이 결과를 식 (1)을 이용해 입자의 질량을 계산하고, 식 (2)을 통해 입자 수를 파악하였다. 그리고 구형(spherical shape)의 지름으로 도출하는 식(3)과 정육면체(cubic shape)를 한 변의 길이를 구하는 식(4)을 표기하였다.

$$m_p = f_a \left[\frac{(I_p - I_{Bgd}) \times \eta_i}{m_{diss}} \right] \quad (1)$$

$$N_p = \frac{f(I_p)}{q_{lip} \times \eta_n} \quad (2)$$

$$\text{Spherical shape: } d = \sqrt[3]{\frac{6m_p}{\pi\rho}} \quad (3)$$

$$\text{Cubic shape: } d = \sqrt[3]{\frac{m_p}{\rho}} \quad (4)$$

여기서 m_p 는 입자의 질량(μg), f_a 는 입자 내 대상 원소의 질량 분율, I_p 는 유효 입자 신호, I_{Bgd} 는 평균 배경 신호, η_i 는 입자의 이온화률, m_{diss} 는 표준용액의 신호와 질량에 대한 기울기, d 는 입자의 직경(nm), ρ 는 입자의 밀도($\mu\text{g}/\text{nm}^3$), q_{lip} 는 시료의 유량, η_n 는 이송효율(transport efficiency), N_p 는 입자 수 농도(particle/mL), $f(I_p)$ 는 입자의 빈도수이다. 입자크기를 계산하기 위해서는 이송효율이 가장 중요하며, 미국 NIST사에서 구매한 60 nm의 표준 Au 나노입자와 Merk사의 ACS급 Au 표준용액을 이용하여 Pace *et al.* (2011)이 제안한 입자크기 방법으로 이송효율을 분석 및 계산하였다. 이송효율은 5.0%로 도출되었고, 기타 상세한 분석조건은 Table 3에 정리하였다. Probe ultrasonication으로 분산한 적철석을 실험조건에 맞는 배경용액으로 1,000배 ~ 10,000배 희석하여 0.1-10 ppb의 농도 수준으로 spICP-MS를 분석하였으며, 실시간으로 입자의 농도를 모니터링하였다. 적철석은 응집 반응이 빠르기 때문에 모든 실험에서 분산 후 분석까지 5분 이내로 이루어졌다.

기존의 금속 나노물질과는 달리 철 나노물질은 간섭 효과가 있어 일반 모드로 분석 시 200 nm의 검출한계를 가지지만, CCT (collision cell technology) 모드로

Table 3. Analytical conditions of spICP-MS

Parameters	Value
Material concentration ($\mu\text{g}/\text{L}$)	1-10
Nebulizer	Concentric Teflon
Sample uptake rate	678.8 $\mu\text{L}/\text{min}$
Spray chamber	Glass cyclonic
RF power	1400 W
Plasma gas (L/min)	18.00
Aux Gas (L/min)	1.30
Neb Gas (L/min)	0.88
Dwell time	10 ms
Total analysis time	400 sec
Reaction gas	NH_3 at 0.3 mL/min
RPq	0.45

FeOOH를 분석할 경우에는 검출한계가 88.852 nm까지 낮아지는 것이 확인되었다(Lee *et al.*, 2014). 이 선행 연구의 분석조건을 이용하여 분석한 결과를 Fig. 1(c)에 제시된 절차에 따라 적철석의 입자크기 및 입자 수 농도를 계산하였으며, reaction cell mode 모드로 반응 가스인 암모니아를 0.3 mL/min으로 공급하였다.

3. 연구 결과 및 토의

3.1. 적철석의 입자크기 및 형태

적철석의 실제 입자크기와 형태를 파악하기 위해 TEM 분석한 결과, 정육면체(cube)와 구형(sphere)이 6.5 : 3.5의 비율로 혼재되어 있었다(Fig. 2(a)). 혼재된 적철석의 평균 입자크기는 132.67 nm로 중위값, 최대 및 최소 입자크기를 Table 4에 정리하였으며, 제공된 입자크기보다 2~3배 큰 것으로 조사되었다(Fig. 2(b)). 본 연구에서는 spICP-MS 분석 방법에 의한 적철석의 입자크기 검출한계를 측정하였는데, 그 결과, 적철석에 대한 입자크기 검출한계는 159.688 nm였으며, Lee *et al.* (2014)이 제시한 결과와 유사하였다. 이를 통하여 적철석의 실제 입자크기보다 검출한계가 낮게 나타나 spICP-MS 분석 방법이 적철석의 입자크기를 측정하는데 유효하다는 것을 확인하였다.

3.2. 배경 용액의 조성에 따른 적철석 거동 영향

수환경에서의 적철석의 거동 특성은 응집(agggregation)과 분산(dispersion)으로 평가할 수 있는데, 일반적으로 교질 입자(콜로이드) 연구 분야에서 안정화(stabilization) 된다는 것은 입자들이 분산된 상태로 존재하는 것을 의미한다. 본 연구에서도 수환경에서 적철석이 분산되어 존재하는 상태를 안정된 상태로 구분하였다.

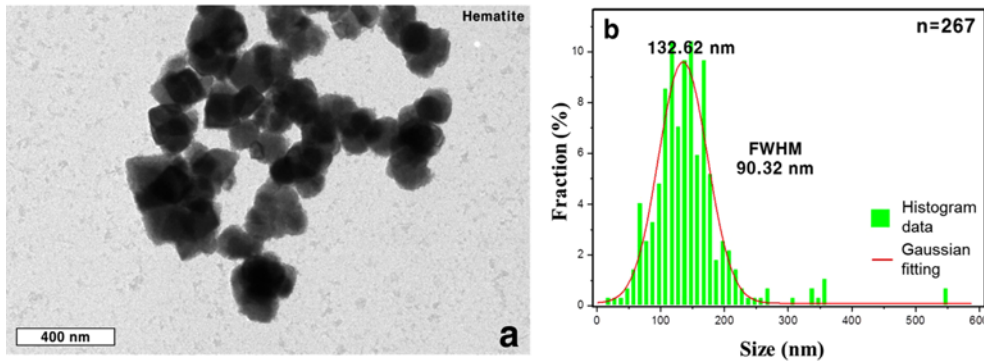


Fig. 2. (a) TEM images of hematite particles and (b) the distribution of signal histogram obtained from their analysis of spICP-MS.

Table 4. Statistical results of particle size on TEM analysis of hematite

	Ratio (%)	Number of particles	Average (nm)	Medium (nm)	Max (nm)	Min (nm)
Cube	64.8	173	106.3	101.1	590.1	19.4
Sphere	35.2	96	190.1	187.4	361.8	21.7
Total	100.0	267	139.6	135.7	590.1	19.4

배경 용액의 종류, 농도, pH 등은 서로 영향을 주고 받는 인자들이기 때문에 먼저배경 용액의 조성별 농도 변화에 따른 적철석의 거동 특성을 살펴보았다. 네 종류의 조성(NaNO_3 , NaCl , $\text{Ca}(\text{NaNO}_3)_2$, CaCl_2)에서 가장 낮은 1 mM의 농도에서 pH 영향이 뚜렷하게 나타났고, 배경 용액의 농도가 증가할수록 pH의 영향이 감소되는 것으로 확인되었다. 또한 농도가 증가할수록 적철석의 평균 입자크기도 증가하는 것으로 나타났는데, 이는 수환경 내 이온세기 증가로 인해 적철석의 입자가 응집된 것을 알 수 있다(Chekli *et al.*, 2013). 이온세기의 증가는 입자의 확산 이중층(diffusion double layer)의 두께를 감소시켜 정전기적인 힘(electrostatic force)보다 입자 간의 인력(van der Waals)이 우세하게 작용하기 때문에 입자 간의 응집이 일어난 것으로 판단된다(Zhang *et al.*, 2008; Petosa *et al.*, 2010; Dickson *et al.*, 2012).

배경 용액의 종류에 따른 적철석의 거동 양상을 살펴보면, 양이온에서는 Na보다 Ca를, 음이온에서는 NO_3 보다 Cl를 함유하는 배경 용액에서 적철석의 입자크기 큰 것으로 나타났다(Fig. 3(a), (c), (e)). 또한 높은 pH 환경에서는 적철석의 표면이 음전하로 하전되기 때문에 분산이 잘 되어야 하지만, 2가 양이온인 Ca 이 입자 간의 가교 역할을 함으로써 적철석의 응집을 발생시킨 것을 확인하였다(Baalousha *et al.*, 2013). 그리고 Cl를 함유하는 배경 용액 내 적철석의 입자크

기가 NO_3 를 함유하는 배경 용액보다 비교적 큰 이유는 Fe와 Cl 이온이 반응하여 작물을 형성함에 따라 응집이 잘 일어나는 것으로 판단된다(Lee *et al.*, 2015). 또한 Machala *et al.*, (2007)와 Ralph *et al.*, (2009)의 연구에서도 Fe-Cl 간 착화합물의 생성에 의해 응집이 증가되는 양상을 확인한 바 있다.

spICP-MS로 분석한 입자크기의 결과, 적철석은 구형과 정육면체가 혼재되어 있어 분석된 질량을 식 (1)~(4)를 이용하여 혼재된 비율을 반영하여 입자크기를 계산하였다. 계산된 입자 크기와 실제 입자크기와 유사한 것을 확인하였다.

배경 용액의 조성에 따라서 spICP-MS로 분석한 결과, $\text{CaCl}_2 > \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \approx \text{NaCl} > \text{NaNO}_3$ 의 순으로 입자크기와 전지반폭이 큰 것으로 나타났다(Fig. 4). 이러한 조성에 따른 증가 양상은 DLS의 결과와 유사하였지만, 측정된 입자크기는 DLS가 spICP-MS보다 2~3 배 큰 것으로 나타났다. 이러한 이유는 앞서 분석기기의 원리에서 언급하였듯이, DLS의 경우 단일입자나 응집체의 Brown motion에 의해 빛이 산란되는 신호 세기를 통해 수화 반경을 고려한 hydrodynamic diameter로 입자크기를 계산한다(Kretzschmar *et al.*, 1998). 이에 비해 spICP-MS는 쪼갬시간을 통해 단일입자의 총 질량을 분석하여 이 값을 입자크기로 계산하는 원리이다(Kim *et al.*, 2013). 이렇게 두 기기간 분석원리가 다르기 때문에 입자크기가 차이가 날뿐만 아니라 DLS

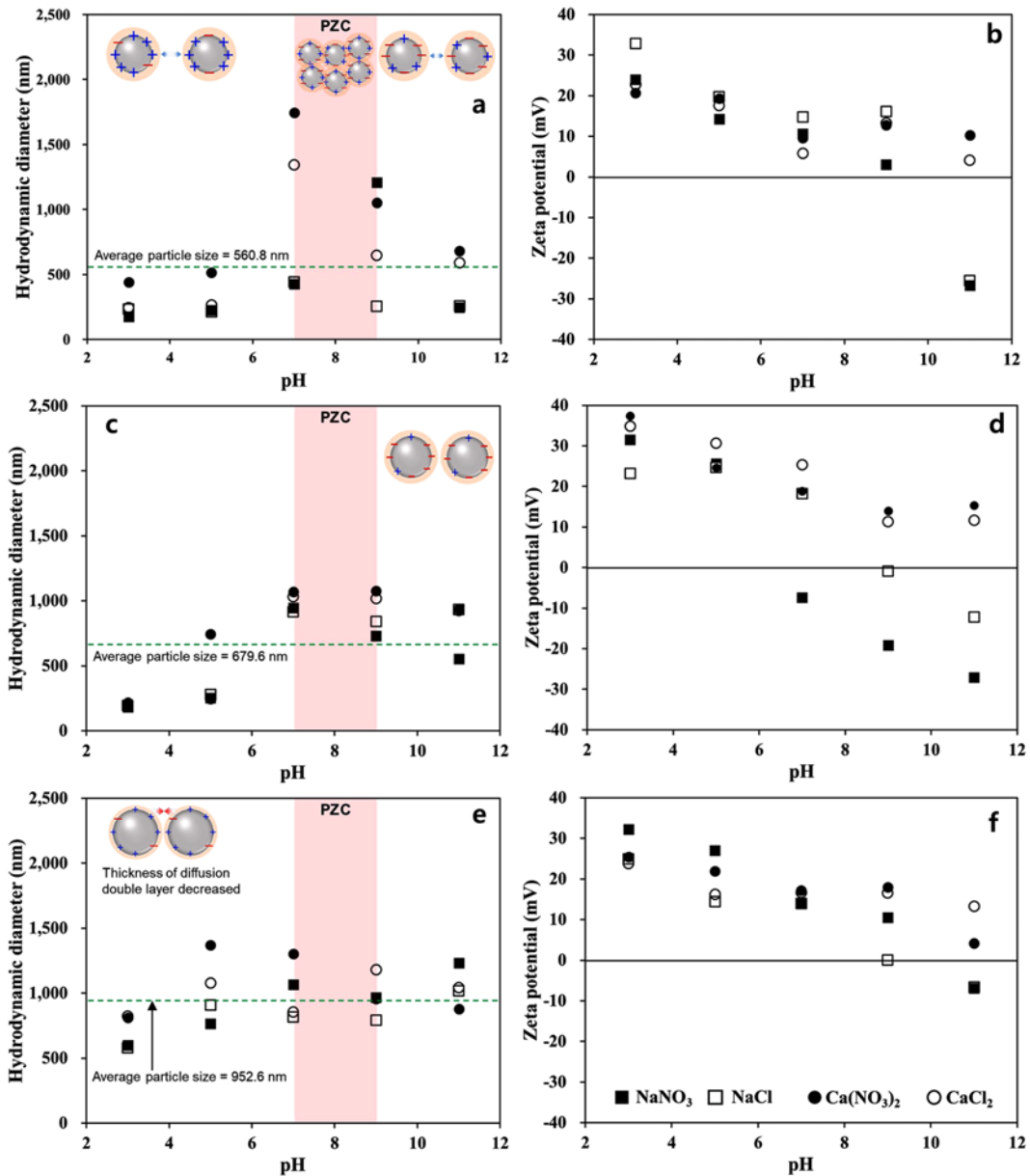


Fig. 3. The DLS results of the effect of background solution concentrations on the hydrodynamic diameter and zeta potential of hematite particles as a function of pH. Background solutions were composed of NaCl, NaNO₃, CaCl₂, and Ca(NO₃)₂ of 1 mM (a and b), 10 mM (c and d), and 100 mM (e and f).

는 산란광을 이용하여 입자의 diffusion coefficient를 산출하고 이를 이용하여 입자의 크기를 측정하는 원리이며, 입자 표면에 형성되는 코팅층 및 확산이층까지 고려하여 입자의 가장 긴 지름을 측정된 결과가 입자크기이다. 반면 spICP-MS는 입자의 질량과 모양을 고려하여 계산하기 때문에 보다 정확한 입자크기를 측

정할 수 있다. 또한 철로 이루어진 교질물은 다른 금속 교질물들에 비해 반응성이 크기 때문에 가지 모양으로 응집되어 복잡한 응집체를 형성하는 것으로 알려져 있다 (Donovan *et al.*, 2018). 이러한 형태를 DLS로 분석하게 되면 입자의 가장 끝점과 끝점간의 거리를 측정하기 때문에 실제 크기보다 과장되어 측정되며

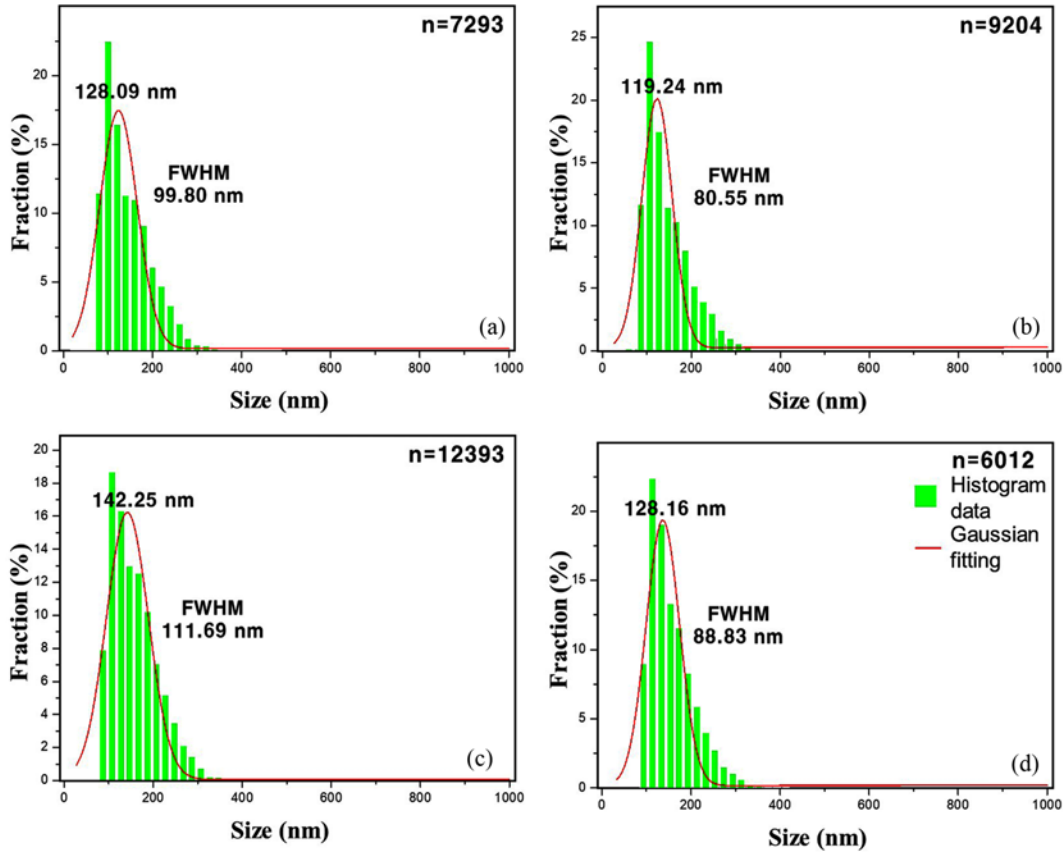


Fig. 4. The spICP-MS results of the size distribution of hematite particles according to the compositions of background solution at pH 5.0. (a) NaCl, (b) NaNO₃, (c) CaCl₂, and (d) Ca(NO₃)₂. All the concentrations of background solutions were fixed at 1 mM.

(Gregory J., 2009), 반면 spICP-MS의 분석은 단일 응집체의 질량을 입자크기로 나타내기 때문에 입자크기가 실제 크기에 가깝게 상대적으로 작게 측정된다.

수환경 내 pH 변화에 따른 적철석의 거동 특성을 살펴보면, 배경 용액에 대한 영향이 비교적 적은 1 mM의 농도에서 pH에 따른 적철석의 거동 특성을 명확하게 관찰할 수 있다(Fig. 3(a)와 (b)). 많은 연구에서 적철석의 PZC는 7~9로 조사되었으며(Bai *et al.*, 2004; Mamindy-Pajany *et al.*, 2009; Kim *et al.*, 2012), PZC 구간을 Fig. 3에 표기하였다. 실험결과를 살펴보면, PZC에 근접할수록 입자크기가 증가하고 PZC에서 멀어질수록 입자크기는 작아지는 경향으로 나타났다(Fig. 3(a)). 또한 적철석의 표면이 PZC에서 pH가 낮아질수록 양전하를 띠고 pH가 높아질수록 음전하를 띠는 것으로 확인되었다(Fig. 3(b), (d), (f)). 이는 PZC 근처의 pH 조건에서는 양전하와 음전하가

공존하여 입자간의 인력과 정전기적인 인력이 모두 작용하기 때문에 응집이 강하게 발생되기 때문이며(Pang *et al.*, 2007; Fabrega *et al.*, 2011), pH 조건이 PZC에서 멀어질수록 표면 전하가 한 종류의 전하특성을 띠기 때문에 전기적 반발력이 우세하게 작용되어 적철석이 분산되어 입자크기가 작게 측정된 것으로 판단된다.

3.3. 자연 유기물에 의한 적철석의 거동 영향

수환경 내 자연 유기물은 교질상 물질의 거동에 가장 큰 영향을 주는 환경인자로 알려져 있다. 자연 유기물을 투여하지 않은 조건에서는 이온의 조성 및 세기, pH 조건에 따라 거동양상이 제어되지만, 자연 유기물이 함유된 조건에서는 자연 유기물의 종류와 상관없이 모든 조건에서 분산이 잘되는 것으로 확인하였다(Fig. 5). 이는 적철석의 표면에 자연 유기물이 코팅되어 적철석의 정전기적인 인력 및 van der Waals의 인력을

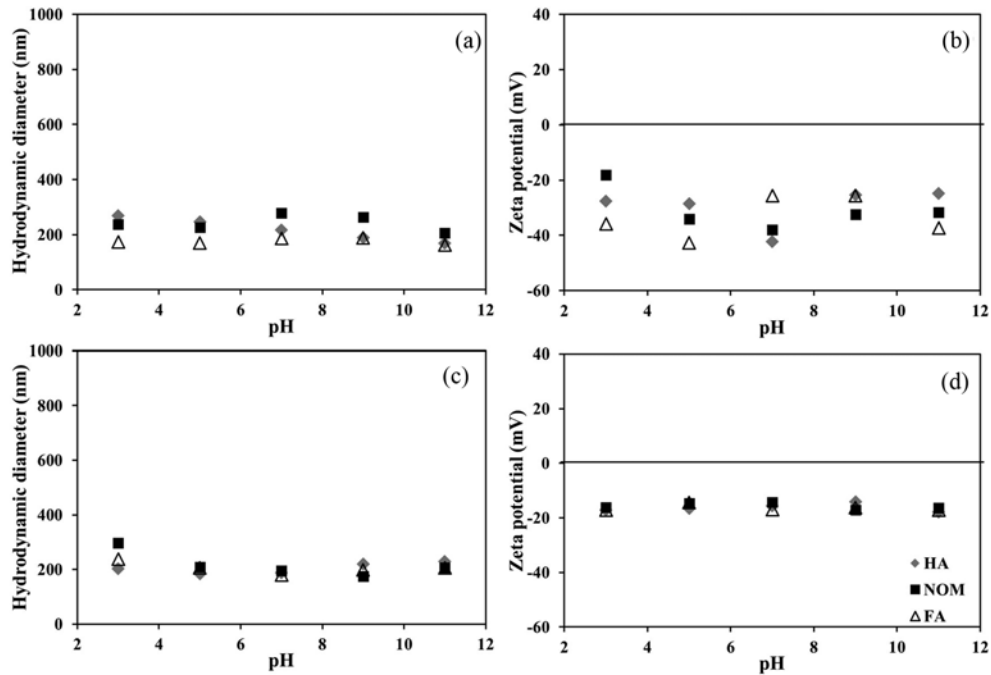


Fig. 5. The DLS results of the effect of natural organic matter (10 ppm) on the hydrodynamic diameter and zeta potential of hematite particles as a function of pH. Background solutions were composed of NaNO₃ (a and b) and CaCl₂ (c and d). All the concentrations of background solutions were fixed at 1 mM.

상쇄시키는 정전기적(electrostatic) 반발력과 구조적(steric) 안정화에 의한 것으로 판단된다(Baalousha *et al.*, 2009). 안정화(stabilization)는 정전기적인 안정화와 구조적인 안정화로 구분되는데, 정전기적인 안정화는 입자 간의 정전기적인 반발력으로 인해 분산이 잘되는 것을 말하며, 구조적인 안정화는 고분자 물질이 교질상 입자를 코팅함으로써 입자간의 인력을 상쇄시키는 것을 말한다(El Badawy *et al.*, 2012). 자연 유기물의 코팅 효과에 의하여 정전기적인 안정화와 구조적 안정화가 동시에 일어나기 때문에 교질상 입자는 매우 안정화될 수 있는 것으로 알려져 있다(Filius *et al.*, 2000; Chorover and Amistadi, 2001; Illes and Tombacz, 2004, Tan K.H., 2011). 그리고 자연 유기물의 표면은 카르복실기(carboxylic, -COOH 또는 -COO⁻)와 페놀기(phenolic, -OH) 등과 같은 작용기들(functional groups)로 구성되어 있다(Hu *et al.*, 2010). 이러한 특성으로 인해 자연 유기물로 코팅된 적철석의 표면은 음전하로 하전되어 입자 간 정전기적 반발력이 강하게 작용되는 것으로 판단된다(Fig. 5(b) and (d)).

자연 유기물의 종류에 따른 DLS의 분석 결과, 입자

크기 및 표면 전하의 변화 양상은 유사하거나 큰 변화가 없지만(Fig. 5), spICP-MS의 분석 결과에서는 배경 용액의 종류와 자연 유기물의 종류에 따라 다른 양상을 확인할 수 있다(Fig. 6). 자연 유기물의 종류에 따른 적철석의 입자크기를 먼저 살펴보면, HA > NOM ≥ FA 순으로 입자크기가 큰 것으로 조사되었다. 이러한 결과가 나타난 이유는 실제 입자크기가 크면 클수록 분자량이 큰 HA의 코팅 효과가 작아져 응집이 잘되며, 또한 분자량이 큰 HA는 분자량이 작은 FA보다 코팅하는 속도가 느리기 때문이다(Stevenson, 1982; Tipping and Higgins, 1982). 따라서 적철석이 응집된 후에 HA가 코팅하기 때문에 다른 자연 유기물에 비해 적철석 입자의 크기가 큰 것으로 판단된다(Wilkinson *et al.*, 1997). 또한 자연 유기물로 코팅된 적철석 간의 영킴 현상이 발생되어 'bridging effect'가 나타나 입자 간의 구조적 안정성이 감소될 수도 있다(Zhu *et al.*, 2014)

자연 유기물이 존재하는 수환경에서의 배경 용액의 종류에 따른 변화 양상을 살펴보면, CaCl₂의 배경 용액으로 실험한 결과에서의 전체 zeta potential의 평균 값이 -16.08 mV로 NaNO₃의 배경 용액으로 실험한 전

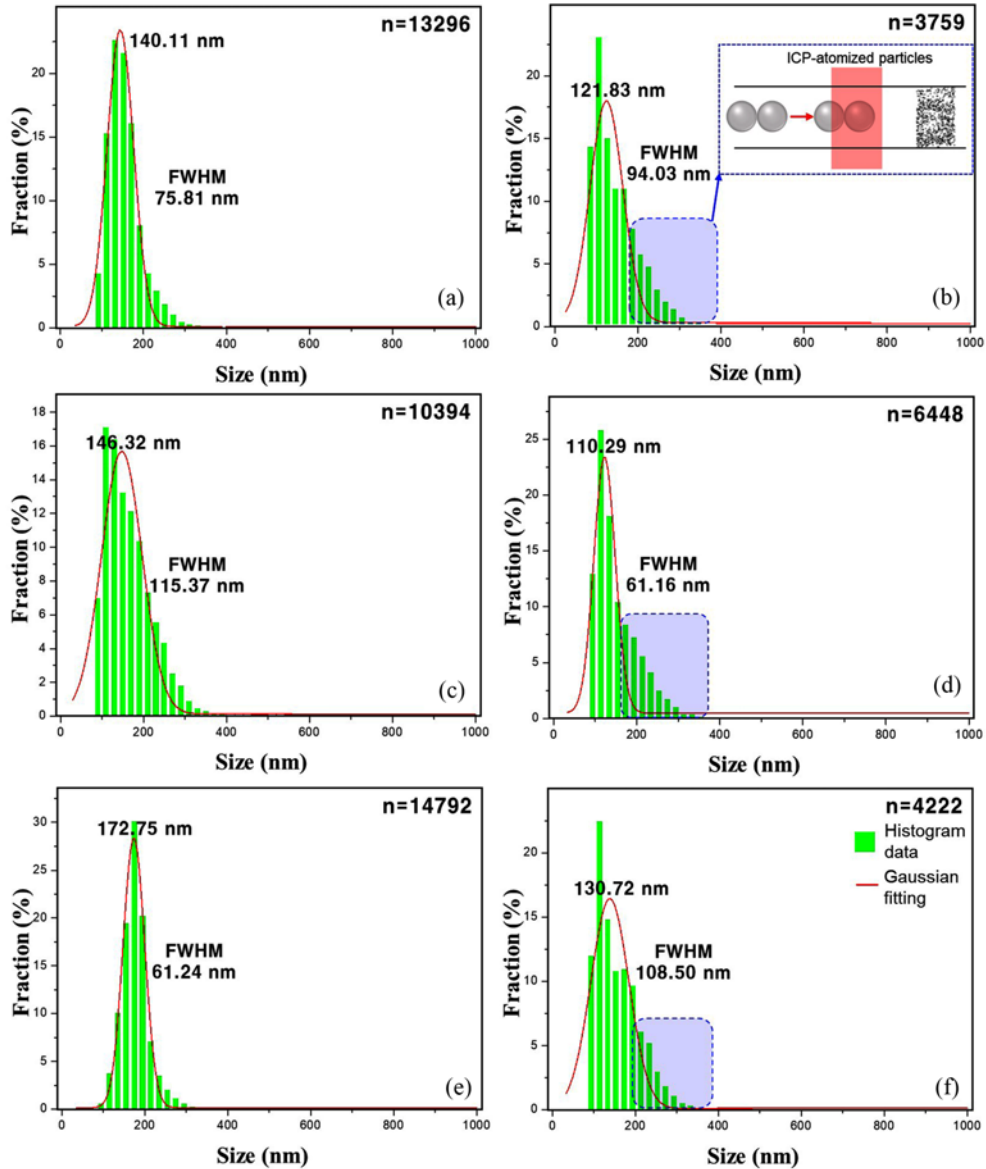


Fig. 6. The spICP-MS results of the effect of natural organic matter (10 ppm) on the size distribution of hematite particles according to the compositions of background solution at pH 5.0. (a) FA/NaNO₃, (b) FA/CaCl₂, (c) HA/NaNO₃, (d) HA/CaCl₂, (e) NOM/NaNO₃, and (f) NOM/CaCl₂. All the concentrations of background solutions were fixed at 1 mM.

체 zeta potential의 평균값인 -31.34 mV보다 비교적 높은 것으로 확인되었다(Fig. 5(b) and (d)). Bhattacharjee (2016)의 연구에 따르면 zeta potential의 값이 ±0~10 mV는 매우 불안정하며, ±10~20 mV에서는 상대적으로 안정적이며, ±20~30 mV는 적당히 안정하고, ±30 mV보다 커지면 매우 안정적이라고 분류하였다. 이 분류에 따르면, NaNO₃보다 CaCl₂의 배경용액 내

적철석이 불안정하다는 것을 알 수 있다. 이는 1가인 Na와 2가인 Ca의 양이온에 의해 차이가 나타나는데, 앞서 언급한 바와 같이 자연 유기물로 코팅된 적철석의 표면은 카르복실기 및 페놀기 등과 같은 작용기로 인해 음전하로 하전되어 있다. 이 반응기와 양이온이 반응하여 음전하를 상쇄시키는데 이온 포텐셜이 상대적으로 큰 Ca이온이 Na이온보다 적철석의 표면 전하

을 더 크게 상쇄시키기 때문이다(Chen *et al.*, 2006; Baalousha *et al.*, 2013). spICP-MS의 분석결과에서도 NaNO_3 와 CaCl_2 는 함유하는 배경용액에 따라 입자크기의 그래프 양상이 다르게 나타났다. CaCl_2 가 존재하는 배경용액 내 적철석의 입자크기 그래프에서는 빨간선의 Gaussian fitting 그래프를 벗어나는 입자크기의 빈도수가 증가하는 것을 확인하였다(Fig. 6(b), (d), (f)). 이러한 현상을 tailing 현상이라 하며 이와 같은 결과가 나타나는 이유는 Fig. 6(b)에서 나타냈듯이 단일입자가 쪼갬시간 동안 입자 하나씩 이온화가 되어야 하는데, 적철석의 응집으로 인해 1개 이상의 입자가 이온화되면서 질량이 높게 측정되기 때문인 것으로 판단된다(Lee *et al.*, 2016). Ca로 인한 응집 현상을 구체적으로 살펴보면, 2가인 Ca는 음전하로 코팅된 적철석의 입자 간의 가교 역할을 하여 diffusion-limited cluster aggregation (DLCA)의 응집구조를 띠는 것으로 생각된다(Fig. 7(b); Meakin, 1984). 이러한 구조는 빠른 응집현상이나 2가 양이온의 가교 역할로 의해 가지 모양을 가지는 것이며, 1가 양이온인 Na와 같은 이온은 응집에 큰 영향을 주지 않고 자연 유기물로 인해 형성되는 단일 구조 (dumbbell), 즉 안정화된 구조를 가지는 것이다(Fig. 7(a)). 그리고 reaction-limited cluster aggregation (RLCA)의 구조는 입자간의 인력이 강하게 작용하거나 장시간 반응하며 큰 응집체를 형성하는 구조이다(Fig. 7(c)). 이러한 구조는 앞서 0.1 M의 CaCl_2 배경용액 내 적철석이 이와 같은 구조를 띠는 것으로 판단된다.

NOM의 농도가 적철석의 거동에 미치는 영향을 살

펴보면, NOM의 농도가 증가할수록 입자크기는 감소되고 표면은 음전하를 띠는 것으로 확인되었다(Fig. 8). NOM의 농도가 10, 50 ppm인 경우에는 모든 pH 조건에서 음으로 하전된 표면전하를 보이지만, 1 ppm의 경우에는 낮은 pH 구간에서 표면전하 일부가 양으로 하전된 것으로 나타났다. 하지만, 이 경우에도 Fig. 3에 제시된 자연 유기물이 없는 적철석의 표면전하 특성과 매우 상이한 결과를 보였다. 즉, 1 ppm NOM이 추가되면서 적철석의 PZC가 매우 낮은 영역(4~5)으로 이동하는 것을 확인하였다(Fig. 8(b) and (d)). 이는 자연 유기물이 미량으로 존재하여도 적철석과 같은 교질상의 물질을 코팅하여 표면 전하에 영향을 주는 것을 알 수 있다. 또한 자연 유기물은 $\text{Fe}^{3+} > \text{Al}^{3+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ 순으로 금속이온들과 착물반응(complexation reaction)이 잘 일어나는 것으로 알려져 있다(Gu *et al.*, 1994). 따라서 적철석과 같은 교질상 철 (수산)산화물과 자연 유기물과의 반응이 매우 잘 일어나기 때문에 낮은 농도의 NOM이라 할지라도 적철석의 거동에 영향을 미치는 것으로 판단할 수 있다.

하지만, 미량으로 존재하기 때문에 적철석을 완전히 코팅하지 못해 일부 pH에서 입자크기가 큰 것으로 확인되었다(Fig. 8(a) and (c)). 이는 앞서 언급하였듯이 적철석의 농도에 비해 NOM의 농도가 상대적으로 낮기 때문이며, 일반적으로 자연 유기물이 10 ppm 이상일 때 안정화가 잘 이루어지는 것으로 알려져 있다(Fernando and Zhou, 2019). 1 ppm NOM과 1 mM CaCl_2 의 배경용액 내 적철석의 거동특성은 NaNO_3 의

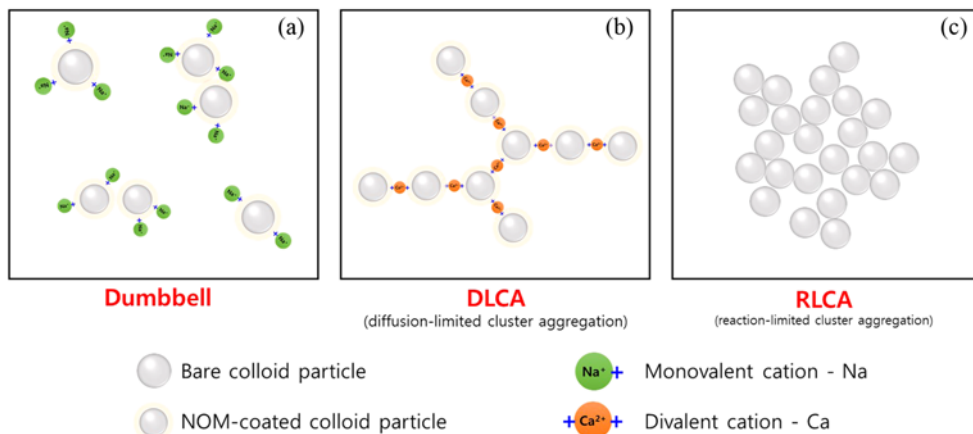


Fig. 7. Conceptual diagram showing the aggregation types of hematite in aqueous environments. (a) Dumbbell, (b) diffusion-limited cluster aggregation (DLCA), and (c) reaction-limited cluster aggregation (RLCA).

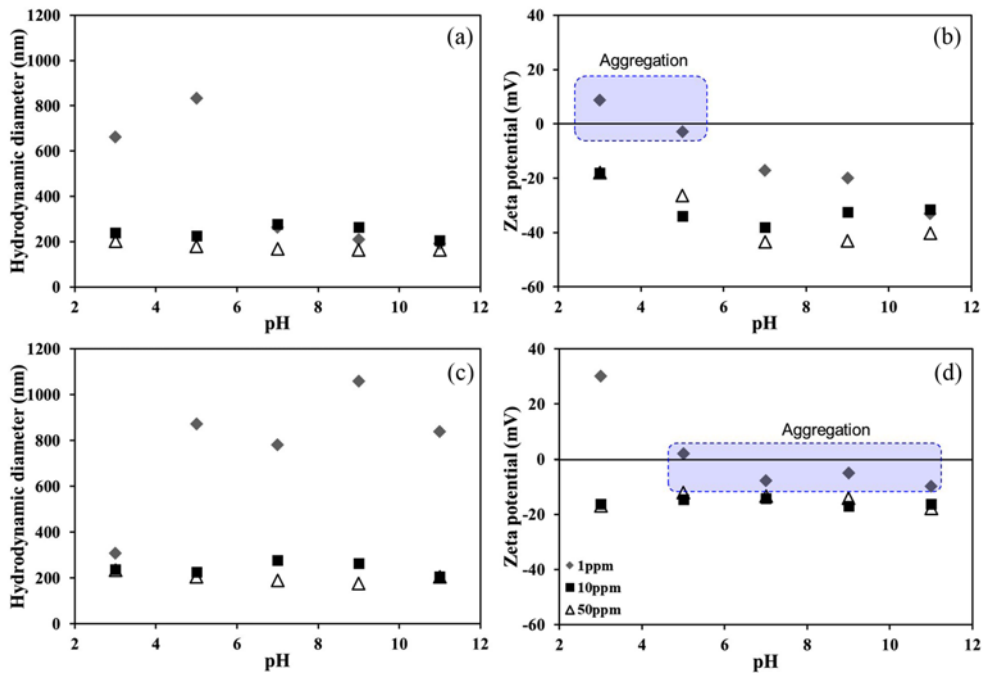


Fig. 8. The DLS results of the NOM concentrations (1, 10, 50 ppm) on the hydrodynamic diameter and the zeta potential of hematite particles as a function of pH. Background solutions were composed of NaNO₃ (a and b) and CaCl₂ (c and d). All the concentrations of background solutions were fixed at 1 mM.

배경용액을 이용한 실험 결과와 다르게 나타났는데, 이는 2가 양이온인 Ca는 적철석의 음전하 표면과 코팅된 작용기와 반응하여 음전하를 양전하로 변환시켜 입자 간의 응집을 유도하였다(Fig. 8(c) and (d)). 특히적으로 낮은 pH에서는 응집이 되지 않았는데, 이는 코팅된 NOM의 음전하를 양전하로 변환시킨 표면과 코팅되지 않은 적철석의 양전하 표면이 모두 양전하의 극성을 띠기 때문에 적철석의 입자간의 분산이 잘 된 것으로 판단된다(Chen *et al.*, 2006).

4. 결 론

본 연구에서는 수계 내 교질상 적철석에 대한 거동 특성을 살펴보기 위해 수환경 내 이온 조성 및 세기, pH, 자연 유기물 등과 같은 다양한 환경인자가 미치는 영향을 DLS와 spICP-MS 분석기법을 이용하여 고찰하였다. 이온의 농도(이온세기)가 증가할수록 적철석의 확산이 증충 두께의 감소로 인해 van der Waals의 인력이 증가하여 응집이 발생하는 것을 확인하였다. pH가 적철석의 PZC와 유사한 조건에서는 입자 간의 정전기적 인력과 van der Waals의 인력으로 인한 응집이

발생되고, pH 조건이 PZC에서 멀어질수록 전기적 반발력에 의해 분산이 잘 되는 것을 확인하였다. 이온 조성이 미치는 영향을 고찰했을 때 양이온에서는 Ca와 음이온에서는 Cl를 함유하는 경우에 다른 이온들보다 적철석의 응집이 더 잘 되는 것으로 조사되었다. 2가 양이온인 Ca는 큰 이온포텐셜에 의해 다양한 pH 조건에서 적철석에 거동에 영향을 미치는 것을 확인하였고, Cl은 철과의 착물반응으로 응집에 영향을 미치는 것을 알 수 있었다.

자연 유기물은 전체적으로 적철석을 분산시키는 역할을 하였으며, 자연 유기물 종류별 영향을 살펴봤을 때 몰 질량이 작은 fulvic acid의 적철석 표면 코팅 효과가 가장 큰 것으로 조사되었다. 또한 자연 유기물로 코팅된 적철석의 표면은 카르복실기와 페놀기 등과 같은 작용기들로 인해 표면 전하가 음전하를 띠어 정전기적 반발력과 구조적 안정화에 의해 분산되는 것으로 확인되었다. 특히 2가 양이온인 Ca은 자연 유기물로 코팅된 적철석 간의 가교역할을 함으로써 적철석의 거동 특성에 큰 영향을 끼치는 것으로 확인되었다.

DLS 분석기법은 신속성과 편리성 때문에 철 (수산)산화물의 거동 특성을 분석하는데 많이 활용되고 있

며, 교질상 물질의 수화 반경을 고려한 hydrodynamic diameter와 표면 전하를 분석할 수 있는 장점을 가지고 있다. 하지만 응집체의 형태(모양)를 고려하지 않기 때문에 정확한 입자크기를 분석할 수 없는 단점이 있다. spICP-MS의 분석기법은 분석조건이 다소 복잡하지만 단일 입자의 질량을 통해 입자크기를 계산하기 때문에 입자의 형태 등과 같은 특성을 반영하여 정확한 입자크기를 측정할 수 있는 장점을 가지고 있다. 따라서 두 분석기법을 적절하게 조합하여 활용한다면 서로의 장단점을 상호 보완할 수 있을 것으로 사료된다.

수환경에서 자연 유기물의 함량이 낮더라도 적철석과 같은 교질 물질의 입자크기와 표면 전하에 미치는 영향은 무시할 수 없으며, 이는 자연 유기물이 수환경에서 교질 물질의 거동에 매우 지배적이고 주요한 제어인자임을 알 수 있다. 또한 본 연구를 통하여 수환경에 존재하는 이온의 조성과 세기, pH 등과 같은 환경조건에 따라 교질상 적철석의 거동 특성이 확연히 달라지는 것을 확인하였다. 광산 배수 등과 같은 특정 수환경에 다량 함유된 교질상 철 (수산)산화물이 주변 수계에 유입됨으로써 수질 특성에 지대한 영향을 미치는 것을 감안할 때, 본 연구 결과는 이러한 교질상 물질의 거동을 예측하는데 활용될 수 있을 뿐만 아니라 궁극적으로는 수질 오염을 제어하는데 기여할 수 있을 것으로 기대된다.

Acknowledgments

This work was supported by the Gyeongsang National University Fund for Professors on Sabbatical Leave, 2019.

References

- Baalousha, M. (2009) Aggregation and disaggregation of iron oxide nanoparticles: Influence of particle concentration, pH and natural organic matter. *Sci. Tot. Environ.*, v. 407, p. 2093-2101.
- Baalousha, M., Nur, Y., Römer, I., Tejamaya, M. and Lead, J.R. (2013) Effect of monovalent and divalent cations, anions and fulvic acid on aggregation of citrate-coated silver nanoparticles. *Sci. Total Environ.*, v. 454-455, p. 119-131.
- Bai, B., Hankins, N.P., Hey, M.J. and Kingman, S.W. (2004) In situ mechanistic study of SDS adsorption on hematite for optimized froth flotation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 43, p. 5326-5338.
- Bhattacharjee, S. (2016) DLS and zeta potential – What they are and what they are not?, *J. Control. Release*, v. 235, p. 337-351.
- Chekli, L., Phuntsho, S., Roy, M., Lombi, E., Donner, E. and Shon, H.K. (2013) Assessing the aggregation behaviour of iron oxide nanoparticles under relevant environmental conditions using a multi-method approach. *Water Res.*, v. 47, p. 4585-4599.
- Chen, K.L., Mylon, and Elimelech, M. (2006) Aggregation kinetics of alginate-coated hematite nanoparticles in monovalent and divalent electrolytes. *Environ. Sci. Technol.* v. 40, p. 1516-1523.
- Cheng, H., Hu, Y., Luo, J., Xu, B. and Zhao, J. (2009) Geochemical processes controlling fate and transport of arsenic in acid mine drainage (AMD) and natural systems. *J. Hazard. mater.*, v. 165, p. 13-26.
- Cho, K., Kim, B., Kim, J., Choi, N. and Park, C. (2013) The Possibility of Gold Recovery from the Iron-Hydroxide in the Acid Mine Drainage by Lead-Fire Assay. *Econ. Environ. Geol.*, v. 46(6) p. 477-84.
- Choi, S., Pak, S.J., Lee, P. and Kim, C.S. (2004) An overview of geoenvironmental implications of mineral deposits in Korea. *Econ. environ. geol.*, v. 37, p. 1-19.
- Chorover, J. and Amistadi, M.K. (2001) Reaction of forest floor organic matter at goethite, birnessite and smectite surfaces. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, v. 65, p. 95-109.
- Dickson, D., Liu, G., Li, C., Tachiev, G. and Cai, Y. (2012) Dispersion and stability of bare hematite nanoparticles: effect of dispersion tools, nanoparticle concentration, humic acid and ionic strength. *Sci. Tot. Environ.*, v. 419, p. 170-177.
- Dinali, R., Ebrahiminezhad, A., Manley-Harris, M., Ghasemi, Y. and Berenjian, A. (2017) Iron oxide nanoparticles in modern microbiology and biotechnology. *Crit. Rev. Microbiol.*, v. 43, p. 493-507.
- Donovan, A.R., Adams, C.D., Ma, Y., Stephan, C., Eichholz, T. and Shi, H. (2018) Fate of nanoparticles during alum and ferric coagulation monitored using single particle ICP-MS. *Chemosphere*, v. 195, p. 531-541.
- El Badawy, A.M., Scheckel, K.G., Suidan, M. and Tolaymat, T. (2012) The impact of stabilization mechanism on the aggregation kinetics of silver nanoparticles. *Sci. Total Environ.* v. 429, p. 325-331.
- Fabrega, J., Luoma, S.N., Tyler, C.R., Galloway, T.S. and Lead, J.R. (2011) Silver nanoparticles behaviour and effects in the aquatic environment. *Environ. Int.*, v. 37, p. 517-531.
- Fernando, I. and Zhou, Y. (2019) Concentration dependent effect of humic acid on the transformations of silver nanoparticles. *J. Mole. Liquids*, V. 284, p. 291-299.
- Filius, J.D., Lumsdon, D.G., Meeussen, J.C. L., Hiemstra, T. and van Riemsdijk, W.H. (2000) Adsorption of fulvic acid on goethite. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, v. 64, p. 51-60.
- Gregory, J. (2009) Monitoring particle aggregation processes. *Adv. Colloid Interfac.*, v. 147-148, p. 109-123.
- Gu, B., Schmitt, J., Chen, Z., Liang L. and McCarthy, J.F. (1994) Adsorption and desorption of natural organic matter on iron oxide: mechanisms and models. *Environ. Sci. Technol.* v. 28, p. 38-46.

- Hassellav, M., Readman, J.W., Ranville, J.F. and Tiede, K. (2008) Nanoparticle analysis and characterization methodologies in environmental risk assessment of engineered nanoparticles. *Ecotoxicology*, v. 17, p. 344-361.
- He, Y. T., Wan, J. and Tokunaga, T. (2008) Kinetic stability of hematite nanoparticles: the effect of particle sizes. *J. Nanopart. Res.* v. 10, p. 321-332.
- Hu, J.D., Zevi, Y., Kou, X.M., Xiao, J., Wang, X.J. and Jin, Y. (2010) Effect of dissolved organic matter on the stability of magnetite nanoparticles under different pH and ionic strength conditions. *Sci. Tot. Environ.*, v. 408, p. 3477-3489.
- Illes, E. and Tombacz, E. (2004) The role of variable surface charge and surface complexation in the adsorption of humic acid on magnetite. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, v. 230, p. 99-109.
- Jeong, U., Teng, X., Wang, Y., Yang, H. and Xia, Y. (2007) Superparamagnetic colloids: controlled synthesis and niche applications. *Adv. Mater.*, v. 19, p. 33-60.
- Kefeni, K.K., Msagati, T.A.M., Nkambule, T.T.I. and Mamba, B.B. (2018) Synthesis and application of hematite nanoparticles for acid mine drainage treatment. *J. Environ. Chem. Eng.*, v. 6, p. 1865-1874.
- Kim, E.S., Katherine, M.T., Benita, J.D., Jeffrey, R.D. and Igor, L.M. (2011) Analyzing Nanomaterial Bioconjugates: A Review of Current and Emerging Purification and Characterization Techniques. *Anal. Chem.*, v. 83, p. 4453-4488.
- Kim, H., Na, S., Lee, B., Kim, K., Lee, W., Kim, S. and Lee, B. (2013) Metal-Nanoparticle Analysis using Realtime Single Particle Mode Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (RTspICP-MS). *J. Korean Soc. Environ. Anal.*, v. 16, p. 256-265.
- Kim, S.H., Lee, W.C., Cho, H.G. and Kim, S.O. (2012) Characterization of Arsenic Adsorption onto Hematite. *Korean J. Mineral.*, v. 25, p. 197-210.
- Ko, I., Kim, J., Kim, K., Ahn, J. S. and Davis, A. P. (2005) Effect of Soil Organic Matter on Arsenic Adsorption in the Hematite-Water Interface: Chemical Speciation Modeling and Adsorption Mechanism. *Econ. Environ. Geol.*, v. 38(1) p. 23-31.
- Kretzschmar, R., Holthoff, H. and Sticher, H. (1998) Influence of pH and Humic Acid on Coagulation Kinetics of Kaolinite: A Dynamic Light Scattering Study. *J. Colloid Interf. Sci.*, v. 202, p. 95-103.
- Lee, M., Kim, Y. H. and Kim, J.J. (2019) Characteristics of Removal and Precipitation of Heavy Metals with pH change of Artificial Acid Mine Drainage. *Econ. Environ. Geol.*, v. 52(6) p. 529-39.
- Lee, S., Bi, X., Reed, R. B., Ranville, J. F., Herckes, P. and Westerhoff, Paul. (2014) Nanoparticle Size Detection Limits by Single Particle ICP-MS for 40 Elements. *Environ. Sci. Technol.*, v. 48, p. 10291-10300.
- Lee, W., Kim, S. and Kim, Y. (2015) Characterization of Behavior of Colloidal Zero-Valent Iron and Magnetite in Aqueous Environment. *J. Miner. Soc. Korea*, v. 28, p. 95-108.
- Lee, W., Kim, S., Lee, B., Lee, S., Kim, K., Shim, Y., Park, H. and Kim, S. (2013) The Hydrogeochemical Study on the Passive Treatment System of the Dalseong Mine. *J. KSME*, v.50(1), p. 56-69.
- Lee, W., Lee, B., Lee, S., Hwang, Y.S., Jo, E., Eom, I., Lee, S. and Kim, S. (2016) Optimisation, evaluation and application of asymmetrical flow field-flow fractionation with single particle inductively coupled plasma mass spectrometry (SP-ICP-MS) to characterise silver nanoparticles in environmental media. *Microchem. J.*, v. 129, p. 219-230.
- Lin, D., Cai, P., Peacock, C. L., Wu, Y., Gao, C., Peng, W., Huang, Q. and Liang, W. (2018) Towards a better understanding of the aggregation mechanisms of iron (hydr)oxide nanoparticles interacting with extracellular polymeric substances: Role of pH and electrolyte solution. *Sci. Tot. Environ.*, v. 645(15), p. 372-379.
- Liu, J., Yu, S., Yin, Y. and Chao, J. (2011) Methods for separation, identification, characterization and quantification of silver nanoparticles. *TrAC Trends in Anal. Chem.*, v. 33, p. 95-106.
- Machala, J., Zboril, R. and Gedanken, A. (2007) Amorphous iron(III) oxides: a review. *J. Phys. Chem.*, v. 111, p. 4003-4018.
- Mamindy-Pajany, Y., Hurel, C., Marmier, N. and Roméo, M. (2009) Arsenic adsorption onto hematite and goethite. *C. R. Chimie.*, v. 12, p. 876-881.
- Meakin, P. (1984) Diffusion-limited aggregation in three dimensions: Results from a new cluster-cluster aggregation model. *Adv. Colloid Interfac.*, v. 102, p. 491-504.
- Mitrano, D.M., Leshner, E.K., Bednar, A., Monserud, J., Higgins, C.P. and Ranville, J.F. (2012) Detecting nanoparticulate silver using single-particle inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Environ. Toxicol. Chem.*, v. 31, p. 115-121.
- Mozhayeva, D. and Engelhard, C. (2019) A critical review of single particle inductively coupled plasma mass spectrometry – A step towards an ideal method for nanomaterial characterization. *J. Anal. At. Spectrom.*, (Critical Review) DOI: 10.1039/C9JA00206E.
- Nel, A., Xia, T., Medler, L. and Li, N. (2006) Toxic potential of materials at the nanolevel. *Sci.*, v. 311, p. 622-627.
- Pace, H.E., Rogers, N.J., Jarolimeck, C., Coleman, V.A., Higgins, C.P. and Ranville, J.F. (2012) Determining transport efficiency for the purpose of counting and sizing nanoparticles via single particle inductively coupled plasma mass spectrometry. *Anal. Chem.* v. 83, p. 9361-9369.
- Pang, S.C., Chin, S.F. and Anderson, M.A. (2007) Redox equilibria of iron oxides in aqueous-based magnetite dispersions: Effect of pH and redox potential. *J. Colloid Interf. Sci.*, v. 300, p. 94-101.
- Parsai, T. and Kumar, A. (2020) Stability and characterization of mixture of three particle system containing ZnO-CuO nanoparticles and clay. *Sci. Tot. Environ.*, v. 740(20), p. 140095.
- Patel, D., Moon, J.Y., Chang, Y., Kim, T.J. and Lee, G.H. (2008) Poly(D,L-lactide-co-glycolide) coated superparamagnetic iron oxide nanoparticles: Synthesis, characterization and in vivo study as MRI contrast agent. *Colloids and Surfaces A*, v. 313-314, p. 91-94.
- Paunovic, J., Vučević, D., Radosavljević, T., Mandić-Rajčević, S. and Pantić, I. (2019) Iron-based nanoparticles and their potential toxicity: Focus on

- oxidative stress and apoptosis. *Chemi-Biol. Interact.*, v. 316, p. 108935.
- Petosa, A.R., Jaisi, D.P., Quevedo, I.R., Elimelech, M. and Tufenkji, N. (2010) Aggregation and deposition of engineered nanomaterials in aquatic environments: Role of physicochemical interactions. *Environ. Sci. Tech.*, v. 44, p. 6532-6549.
- Ralph, D.L., David, J.A.S., David, W.B., Laura, E.S., Richard, T.W., David, G.J. and Christopher, J.W. (2009) Treatment of arsenic, heavy metals, and acidity using a mixed ZVI-Compost PRB. *Environ. Sci. Tech.*, v. 43, p. 1970-1976.
- Reed, R.B., Higgins, C.P., Westerhoff, P., Tadjikid, S. and Ranville, J.F. (2011) Overcoming challenges in analysis of polydisperse metal-containing nanoparticles by single particle inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, v. 27, p. 1093-1100.
- Siebentritt, M., Volovitch, P., Ogle, K. and Lefevre, G. (2014) Surface potential of hematite particles in high concentration electrolytes: Electroacoustic measurements and suspension stability. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, v. 443, p. 338-344
- Stephan, C. and Hineman, A. (2014) Iron Nanoparticles by splCP-MS: Overcoming Spectral Interferences Using Universal Cell Technology. PerkinElmer, Inc. Shelton, CT.
- Tan, H.T. (2011) Principle of soil chemistry. 4nd(ed.), CRC press, Taylor & Francis Group, New York, 305-309p.
- Tipping, E. and Higgins, D. C. (1982) The effect of adsorbed humic substances on the colloid stability of haematite particles. *Colloids Surf.*, v. 5, p. 85-92.
- Xu, C., Deng, K., Li, J. and Xu, R. (2015) Impact of environmental conditions on aggregation kinetics of hematite and goethite nanoparticles. *J. Nanopart. Res.*, v.17(394), p.1-13.
- Xu, P., Zeng, G.M., Huang, D.L., Feng, C.L., Hu, S., Zhao, M.H., Lai, C., Wei, Z., Chao, H., Xie, G.X. and Liu, Z.F. (2012) Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment: A review. *Sci. Tot. Environ.*, v. 424, p. 1-10.
- Wilkinson, K. J., Joz-Rolland, A. and Buffle, J. (1997) Different role of pedogenic fulvic acids and aquagenic biopolymers on colloid aggregation and stability in freshwaters. *Limnol. Oceanogr.* v. 42, p. 1714-1724.
- Zhang, Y., Chen, Y., Westerhoff, P., Hristovski, K. and Crittenden, J. C. (2008) Stability of commercial metal oxide nanoparticles in water. *Water Res.* v. 42, p. 2204-2212.
- Zhu, M., Wang, H., Keller, A. A., Wang, T. and Li, F. (2014) The effect of humic acid on the aggregation of titanium dioxide nanoparticles under different pH and ionic strengths. *Sci. Tot. Environ.*, v. 487, p. 375-380.