

2019 포항공과대학교 환경연수프로그램 연구결과보고서

1. 서울시 소각장 주변 거주민 혈중 다이옥신 모니터링 연구
2. 식품 중 deca-BDE 모니터링 연구
3. 식물에서 nanoscale zerovalent iron (nZVI)의 fate
4. microscale zerovalent iron (mZVI)을 통한 환경 정화

연구실 명 : 환경융합기술연구실

지도교수 : 장윤석

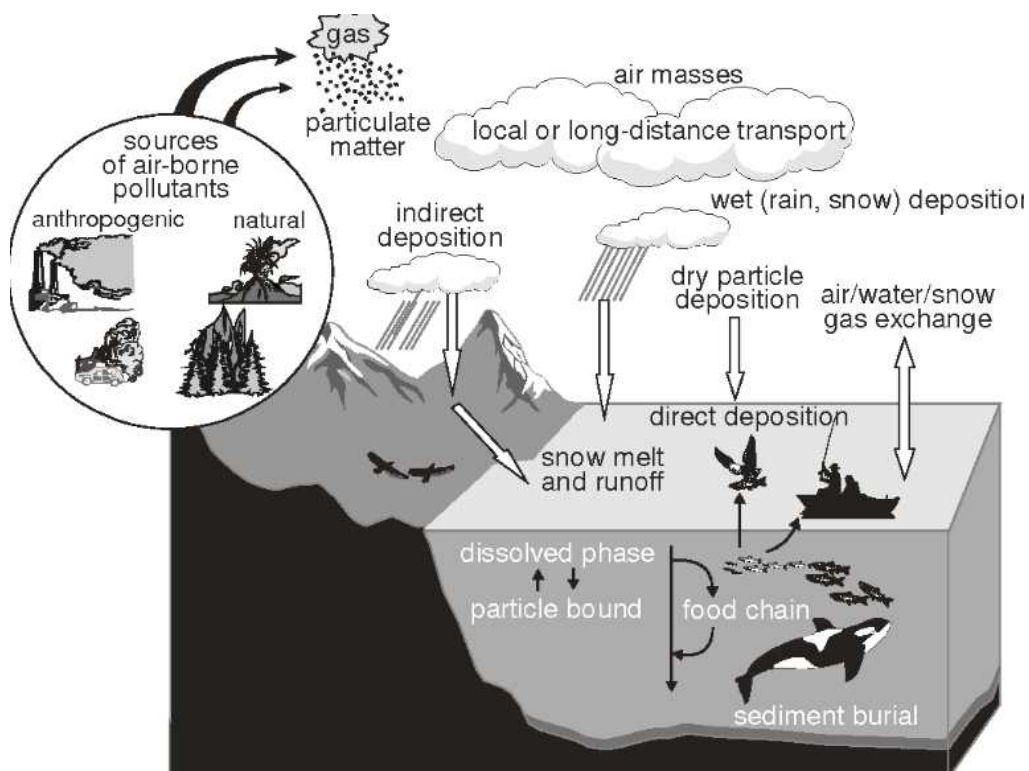
연수자 : 류지원

소속 기관 : 경희대학교 생물학과

1. 서울시 소각장 주변 거주민 혈중 다이옥신 모니터링 연구

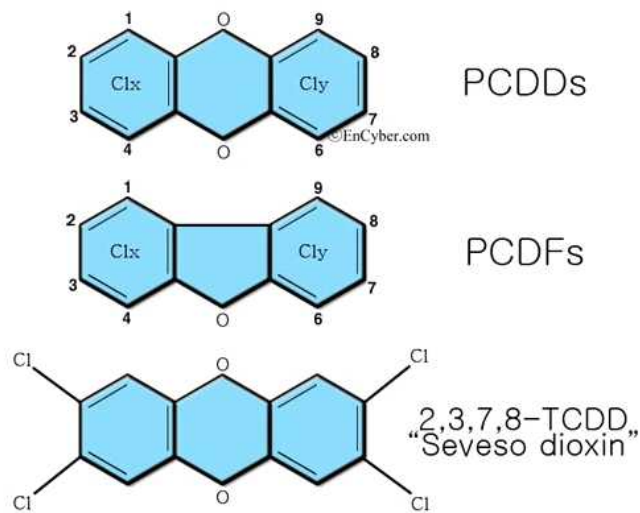
- 잔류성 유기오염물질(persistent organic pollutants, POPs)

:환경에 배출되면 자연적으로 거의 분해가 되지 않는 일종의 난분해성 물질로서 환경에 잔류하여 생물에 농축되는 특성으로 인해 인체 및 환경에 위해를 끼치는 유기성 오염물질. 면역체계 고란, 중추신경계손상 등의 문제를 일으킬 수 있다. POPs는 4가지 주요한 특징이 있다. 독성(toxicity), 잔류성(persistence), 생물축적성(bioaccumulation), 장거리 이동성(long-range transport). 2001년 5월 22일 스톡홀름에서 POPs 제조와 사용을 규제하기 위한 협약이 이루어져 규제 대상은 12개 잔류유기성오염물질은 폴리염화바이페닐, 다이옥신, 퓨란, 올드린, 딜드린, DDT, 엔드린, 클로르덴, 헥사클로르벤젠, 마이렉스, 톡사펜, 헵타클로르이고, 2004년 발효되었다.



- 다이옥신(Dioxin)

: 다이옥신은 벤젠 고리에 염소를 포함하고 있는 화합물로서 75종류의 이성체를 가진 다이옥신류(PCDD, polychlorinated dibenzo-p-dioxin)와 135종류의 이성체를 가진 퓨란류(PCDF, polychlorinated dibenzofuran)로 나눌 수 있다. 화학구조는 매우 안정하여 상온에서 색깔이 없는 결정으로 존재하며 극성이 없어 물에 잘 녹지 않는다. 대신 지방에 잘 녹기 때문에 몸 속에 들어가면 오줌으로 배설되지 않고 지방조직에 축적된다. 다이옥신 중에서도 가장 유독한 물질은 2,3,7,8-사염화다이옥신(TCDD, 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin)이다. 염소를 함유하고 있는 유기화합물이 탈 때 다이옥신이 생성될 수 있으며, 쓰레기를 불태울 때 주로 발생한다. 이 때문에 대부분의 국가에서 소각시설에서 배출되는 다이옥신 양을 줄이기 위해 여러 가지 노력을 기울이고 있다.



- 서울시 소각장 주변 거주민 혈중 다이옥신 모니터링 연구

1) 목표: 다이옥신의 주요 배출원인 소각장에서 대기로 배출되는 다이옥신과 소각장 인근 주민들의 혈액에서 검출되는 다이옥신을 모니터링하여 다이옥신 인체 노출정도와 관련 질병과의 상관관계에 대해 역학적 조사를 수행함으로써 소각장 인근 주민들의 불안감 해소 및 안전관리체계 구축

3) 실험 방법

분석 대상 : 혈액 (100명)

추출법 : 액액추출

정제 : 옥살산처리, 실리카 · 알루미나 컬럼

기기 : GC / HRMS (Jeol. 800D)

① 액액추출

: 휘발성 용매를 사용하여, 액체 속에 포함된 비 휘발성분을 추출해낸다. 일정량의 용매를 넣고 흔들어줌으로서 시료와 많이 접촉하도록 하여 높은 추출효율을 얻을 수 있다. 다이옥신 추출을 위해서 휘발성용매인 헥산을 주로 사용한다.

② 옥살산처리

: 과량의 지방, 불포화탄수화물, 농약류에 속하는 Aldrin, Dieldrin, Endrin, Endosulfan(I , II), Endosulfan sulfate과 같은 유기화학물질 및 착색물질을 제거한다. 처음부터 진동교반을 할 경우 에멀전이 발생할 수 있으므로, 초기의 1~2회는 손으로 가볍게 흔들어서 세척작업을 행한다.

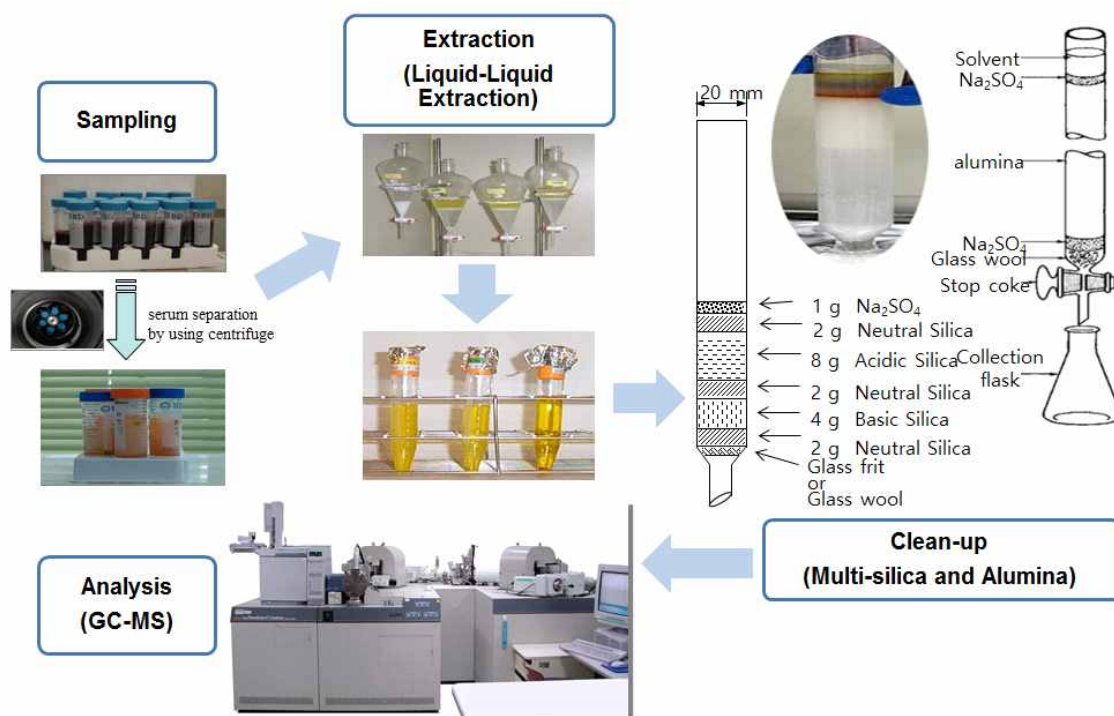
③ Coulm

- Silica gel column

: 추출액에 남아있는 잔류농약의 제거에 효과적이며, acidic silica gel은 착색물질, PAHs, 불포화탄화수소, Phthalate ester 등의 유기화합물질을, basic silica gel에서는 PCBs 이외의 다른 극성, 비극성 방해물질 및 유분을 제거한다.

- Alumina column

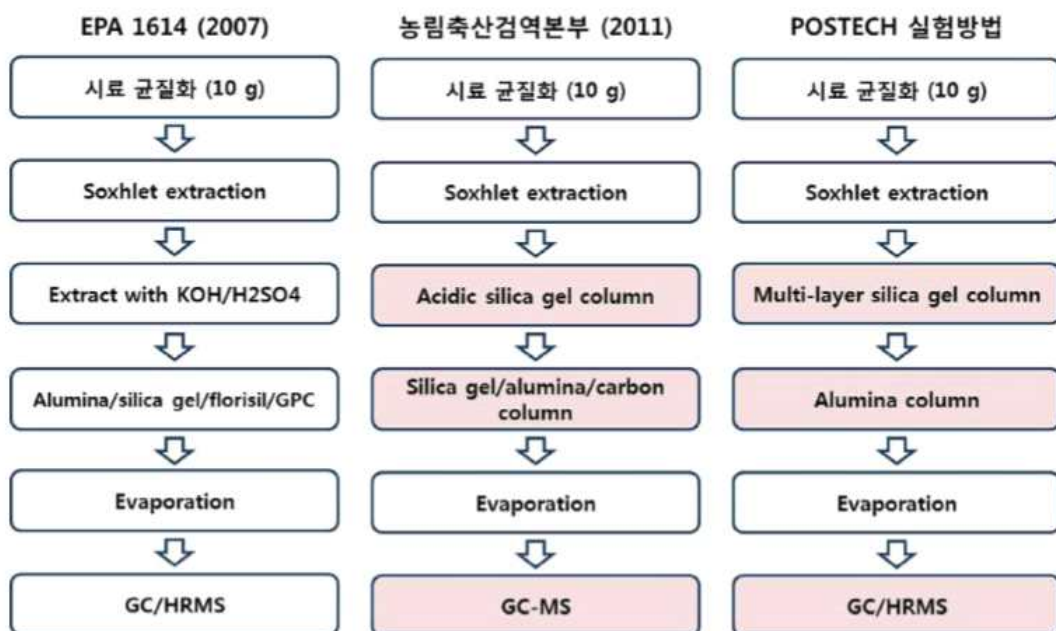
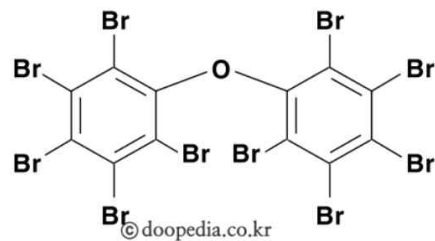
: 저극성물질, PCDDs, PCDFs 유기염소계 농약류 물질을 제거하는 과정이다. Alumina column은 99.9%이상의 oils를 제거하고, 80%이상의 PCBs를 남긴다. 2g의 알루미늄은 50mg의 lipid를 제거함. 실리카겔 및 플로리실 컬럼 정제를 하여도 방해물질이 존재하는 경우 사용하며, 시료 중에 존재하는 저극성물질, PCDD (Polychlorinated dibenzo-p-dioxin), PCDF (Polychlorinateddibenzofuran), PCN (Polychlorinated napthalene), 유기염소계 농약 등을 제거하는데 효과적이다.



2. 식품 중 deca-BDE 모니터링 연구

- Deca Bromo Diphenyl Ether

: 벤젠고리 2개 사이에 산소가 치환된 구조를 가지며, 나머지 치환기에 10개의 브롬원자가 치환된 유기물질임. 독성, 장거리 이동성, 생물농축(생물 농축계수 5,000 이상), 환경중 반감기는 대기 중에서 약 2일, 물에서는 2개월, 토양과 퇴적물에서는 6개월 이상인 것으로 알려져 있는 대표적인 잔류성 유기오염물질임. 1970년대 후반부터 플라스틱, 특히 내충격성 폴리스티렌의 난연제로 생산되기 시작했으며 텐트나 차량용 직물과 같은 직물 처리에 사용된다. 또한 다른 난연제와 달리 중합체와 반응하지 않고, 혼합이 가능하여 전자제품, 섬유, 플라스틱, 전선 및 전기케이블의 절연체 제조 등에 광범위하게 쓰인다. 다량 함유하고 있는 주요 제품은 TV, 라디오, 컴퓨터, 건축물의 재료 이다.



- 시약 및 기구

① 시약

: 무수황산나트륨
산성실리카겔
염기성실리카겔
실리카겔
알루미나
디클로로메탄
n-헥산
황산
노난

② 표준 물질

: 정제용 표준물질 (Labelled compound stock solution: LCS): 분석하고자 하는 물질과 화학적 조성, 추출, 크로마토그래피가 유사한 물질이다. 시료의 전처리부터 추출과 분석에 이르기까지 전반적인 과정을 조사할 수 있다. MBDE-MXG

: 실린지 첨가용 표준물질 (Internal standard spiking solution: ISS): 시료를 분석하기 직전에 바탕시료, 검정곡선용 표준물질, 시료에 첨가되는 농도를 알고 있는 표준물질이다. MBDE-ISS-G

- 전처리 방법

① 추출

냉동 보관한 시료를 실온에서 해동한 후 약 10 g을 무수황산나트륨 30 g과 함께 잘 섞어 주고 공시료 (Blank)와 대조시료 (QC)에도 동일한 양의 무수황산나트륨을 가하였다. 무수황산나트륨 으로 수분을 제거한 시료를 원통여지에 옮긴 후 MBDE-MXG 5 μ l 을 주입하였다. 원통여지를 Soxhlet 장치에 넣고 추출용매 n-헥산: 디클로로메탄 (1:1,v/v) 300 mL를 사용하여 24시간동안 Soxhlet 추출을 (4 cycle/hr) 하였다. 모든 추출조작은 후드 안에서 행하였다.

② 지방함량의 측정

추출이 끝난 시료는 회전감압농축기를 이용하여 30°C 수욕조상에서 농축하였다. 함량이 될 때 까지 농축 공정을 반복하고, 시험관에 시료추출액을 옮긴 후 질소농축을 추가로 시행하였다. 중량법에 따라 지방함량을 계산하였다.

③ 컬럼 정제(다층실리카겔 컬럼, 알루미나 컬럼)

다층실리카겔컬럼은 정제용 유리컬럼에 위에서부터 무수황산나트륨, 중성실리카겔, 44% 산성실리카겔, 중성실리카겔, 30% 염기성실리카겔, 중성실리카겔, 무수황산나트륨의 순서로 충전 하였다. 지방함량 측정을 마친 용액을 파스퇴르 피펫으로 컬럼에 부하한 다음, n-헥산 150 mL를 가해 초당 1방울의 속도(5 mL/min)로 용출시켰다. 용출액은 둥근바닥플라스크에

담아 회전감압농축기를 이용하여 30°C 수욕조상에서 농축하였다. 알루미나컬럼은 정제용 유리컬럼에 위에서부터 무수황산나트륨, 알루미나, 무수황산나트륨 의 순서로 충전하였다. 농축을 마친 용액을 파스퇴르 피펫으로 컬럼에 부하한 다음, n-헥산 40 mL를 가해 초당 1 방울의 속도(5 mL/min)로 용출시킨 후 폐기하였다. 그리고 다시 n-헥산 과 디클로로메탄의 1:1 혼합용액 150 mL를 가해 초당 1방울의 속도(5 mL/min)로 용출시켰다. 용출액은 둥근 바닥플라스크에 담아 회전감압농축기를 이용하여 30°C 수욕조상에서 농축하였다.

④ 최종 농축

정제가 끝난 용출액은 회전감압농축기를 이용하여 농축하였다. 농축이 끝난 시료는 MBDE-ISS-G 5 μ L을 주입한 후 GC분석용 바이알로 옮겨 40 μ L로 최종 농축하여 기기분석 하였다.

3. 식물에서 nanoscale zerovalent iron (nZVI)의 fate

- nZVI의 fate측정의 중요성

: nZVI는 environmental remediation을 위한 engineered nanoparticle(ENP)로 사용된다. halogenated hydrocarbon, dye, heavy metal, nitrate 등 오염물질을 제거할 수 있다. 다량으로 토양에 주입되면 지하수를 통해 퍼져나가기 때문에 많은 수생, 토양생물에 노출된다. ENPs의 bioaccumulation은 먹이 사슬을 통해 결국 인간에 영향을 줄 수 있다. 그러므로 생태계에서의 nZVI의 fate와 risk를 측정하는 것은 매우 중요하다.

식물은 생태계에서 중요한 1차 생산자이며, 먹이사슬에 따른 다양한 소비자에 영양분을 공급하고 그에 따라 생태적 균형을 이룬다. 따라서 nZVI를 흡수한 식물에 대한 노출과 섭취의 위험을 조사하기 위해서 뿌리 또는 싹을 통해 식물 내에서의 nZVI의 behavior와 fate를 조사한다.

- 실험 내용

: control 흙 100g 씩 16개, nZVI 섞은 흙 100g 씩 16개를 만든다. 물 묻힌 이쑤시개에 애기장대 씨앗 여러 개를 묻혀서 흙 가운데에 심어준다. 그리고 식물 생장에 있어서 가장 중요한 수분을 충분하게 공급한 후, 이산화탄소 컨트롤이 가능한 배양기에 넣어 2주 정도 키워준다. 본인은 시간의 부족으로 인하여 그 이상의 결과를 관찰하지는 못했으나 시간이 충분하였다면 뿌리를 통해 흡수된 nZVI가 식물에 생리학적으로 어떤 영향을 주는지 비교할 수 있었을 것이다.

4. nanoscale zerovalent iron (nZVI)을 통한 환경 정화

- 정화 측면에서의 nZVI

: nZVI는 reduction, oxidation, absorption, precipitation을 통해 오염물질을 제거할 수 있다. 표면적이 넓기 때문에 중금속과 흡착이 가능하고, 표면전하는 양전하를 띠기 때문에 대부분 응집된 상태로 존재한다. nZVI를 실제 환경에 적용하기 위해서는 이것의 반응성과 지속성을 높이고 독성과 이동성을 평가하는 것이 필요하다. 우선 반응성을 높이기 위해서 영가 철 표면을 구리, 팔라듐, 금, 은, 니켈 등으로 개질하는 방법이 있다. 그럼 전기전도성이 높아지기 때문에 오염물질로의 전자전달이 더 잘 이루어지기 때문이다. 한 예시로, CMC로 개질한 영가 철은 표면이 음전하를 띠기 때문에 응집이 덜 되어 분산력 즉 이동성을 증가시킬 수 있다. 황으로 개질한 영가 철은 오염물질로의 전자전달이 잘 이루어지는 특징이 있다. MnO₂로 개질한 영가 철은 표면이 꽃모양으로 이루어져있어 표면적이 넓어져서 높은 효율로 중금속 흡착이 가능하며, 또한 자성을 띠기 때문에 다시 회수가 가능하다는 특징이 있다.

- 0가철 합성 실험

: 1) 두 가지 용액을 만든다

- ① Fe 1.936g + 증류수(질소를 불어넣어주어 산소를 밀어내준 상태의 증류수) 14.32ml
- ② Sodium borohydride 0.813g + 증류수(위와 같은 처리) 26.86 ml

2) ①번 용액에 질소가스를 주입해주며 ②번 용액에 일정한 속도로 천천히 주입해주면 철이 환원되며 0가철이 합성된다.

3) 물로 2번, 에탄올로 1번 씻어주고 진공오븐에 넣어 반나절정도 굽는다.

- Remediation 실험

: 본인은 mZVI과 persulfate(산화제)를 같이 넣고 ball milling 하여 2가 철을 합성 한 후, 이것의 반응성의 효율을 test 하기 위해서 P가 있고, 없는 두 가지 다른 환경에 sampling 하였다. 그리고 0분, 1분, 3분, 5분, 30분, 60분 후 HPLC를 이용하여 시간대 별로 얼마나 오염물질(이 실험에서는 nitrobenzene 사용)이 분해가 되었는지 측정함으로써 반응의 효율을 test 할 수 있었다.

- nZVI 활용 및 적용을 위한 요구 조건들

: nZVI technology는 사용하기 쉽고, 지속 가능하며, target 오염 물질에 대해 매우 효과적이고 선택적이어야 한다. nZVI의 수명은 실제 지하수 정화에 적용 할 때 신중하게 고려해야 하며, 폐수나 음용수 처리에 있어서는 반응 속도가 중요하다. 아래와 같은 영역의 검토와 실험을 거친 후 조건을 만족해야 practical 하고 안전한 nZVI 이용이 가능해질 것이다.

- 1) 오염물이 환원에 의해 제거 될 때 오염 물질에 대한 ZVI의 선택성을 향상시키기 위해 물, O₂ 또는 기타 배경 matrix 에 의해 소비되는 nZVI의 비율을 줄인다.
- 2) 독성 부산물의 발생을 피하기 위해 nZVI에 의한 오염물 (예 : 질산염, 염소화 유기 오염물)의 반응 경로를 조정한다.

- 3) nZVI의 passivation속도를 감속시키고, 또한 passivation된 nZVI의 반응성을 회복시키는 실용적이고 효율적인 방법을 개발한다.
- 4) nZVI의 반응성과 선택성을 향상시키기 위한 산소를 이용하기 위해, nZVI에 의해 서로 다른 성질의 오염물질을 sequester 될 때의 산소의 영향에 대한 조사가 더 필요하다.
- 5) 실제 복잡한 상황을 simulation 하기 위해, nZVI에 의한 multiple contaminants 동시 제거 작업을 시행한다.
- 6) 개발 된 많은 nZVI 기반 기술은 아직 실험 단계 또는 시험 단계에 있으므로 안전하고 효과적이며 비용이 적게 드는 스케일 업 (scale-up)이 가능하다는 것을 보여주기 위해 대규모의 적용의 가능성을 입증해야 한다.
- 7) 다양한 적용 분야 및 적절한 조건에 대한 다양한 nZVI 기반 기술의 설계, 분류 및 비용 편익 분석 및 nZVI 기반 기술과 다른 기술의 결합 된 사용 가능성을 모색하여 적용 범위를 확대한다.
- 8) ZVI에 의한 오염물 분리 과정에서 생성 된 철 함유 슬러지의 안전한 폐기 또는 잠재적 이용방법 모색

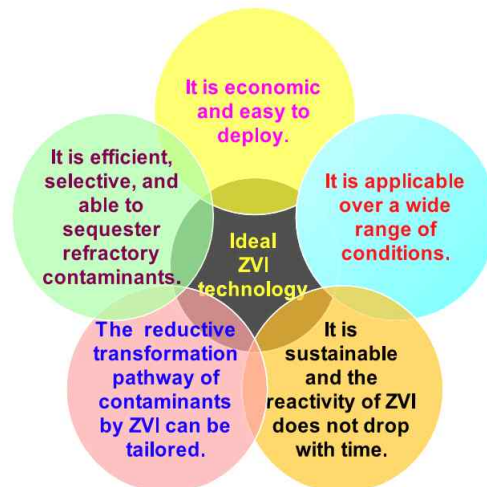


Fig. 6 – The characteristics of an ideal ZVI technology.

Reference

1. The limitations of applying zero-valent iron technology in contaminants sequestration and the corresponding countermeasures: The development in zero-valent iron technology in the last two decades (1994e2014). Water Research 75(2015) 224–248. Xiaohong Guan a, Yuankui Sun
2. Uptake, Distribution, and Transformation of Zerovalent Iron Nanoparticles in the Edible Plant Cucumis sativus Amarendra Dhar Dwivedi,†,‡, ||, ⊥ Hakwon Yoon. Environ. Sci. Technol. 2018, 52, 10057–10066
3. Nanoscale zero-valent iron: future prospects for an emerging water treatment treatment technology. R.A.Crane, T.B.Scott. Journal of Hazardous Materials 211–212(2012) 112–125