

## 수계 내 ZnO 나노입자의 제거 및 생태독성 저감

김현상<sup>1,\*</sup>, 김영훈<sup>2</sup>, 김영희<sup>3</sup>, 이상구<sup>1</sup>

<sup>1</sup>유니엔스(주)

08381 서울특별시 구로구 디지털로 273, 401호(구로동, 에이스트윈타워)

<sup>2</sup>광운대학교 화학공학과

01897 서울특별시 노원구 광운로 20

<sup>3</sup>호서대학교 벤처대학원

06711 서울특별시 서초구 반포대로 9

(2015년 10월 7일 접수; 2016년 4월 12일 수정본 접수; 2016년 4월 12일 채택)

## Removal of ZnO Nanoparticles in Aqueous Phase and Its Ecotoxicity Reduction

Hyunsang Kim<sup>1,\*</sup>, Younghun Kim<sup>2</sup>, Younghee Kim<sup>3</sup>, and Sangku Lee<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Uniens. Co. Ltd.

273 Digital-ro, Guro-gu, Seoul 08381, Korea

<sup>2</sup>Department of Chemical Engineering in Kwangwoon University

20 Kwangwoon-ro, Nowon-gu, Seoul 01897, Korea

<sup>3</sup>Graduate School of Venture in Hoseo University

9 Bnapo Street, Seocho-gu, Seoul 06711, Korea

(Received for review October 7, 2015; Revision received April 12, 2016; Accepted April 12, 2016)

### 요 약

화장품이나 타이어에 주로 사용되는 ZnO 나노입자에 대한 나노위해성 문제가 대두되고 있다. 이에 본 연구에서는 수계상에 존재하는 ZnO 나노입자에 대한 제거 및 생물학적 독성평가를 실시하였다. 송사리(*O. Latipes*) 수정란을 이용한 단기 노출평가에서는 5 mg L<sup>-1</sup>에서는 일부 개체에서 기형이 관찰되었고, 10 mg L<sup>-1</sup>에서 성장지연에 의한 부화율저감이 관찰되었다. 이러한 결과를 바탕으로 ZnO 나노입자가 수생생물종에게 독성을 보인다는 것을 확인하고, 이를 제거하기 위한 방법인 침전법을 제안하였다. Na<sub>2</sub>S와 Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>를 이용하여 ZnO를 ZnS와 Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>로 전환시켜 침전시켰으며, 이들의 침전에 의한 제거율은 거의 100%에 이르렀다. 또한 해당 침전물 대한 물벼룩(*D. magna*) 급성독성 평가에서 어떠한 독성 영향도 찾지 못하였다. 이는 ZnO의 황 및 인치리를 통한 변환이 독성 감소에 효과적이었음을 나타낸다.

**주제어** : 산화아연 나노입자, 황화아연, 인산아연, 생물독성평가, 화학침전

**Abstract** : The nanotoxicity of ZnO nanoparticles used in cosmetics and tire industry is one of emerged issues. Herein, the removal of ZnO nanoparticles dispersed in aqueous phase and its ecotoxicity were investigated. In the short-term exposure for fertilized eggs (*O. latipes*), the deformity was observed at 5 mg L<sup>-1</sup> of ZnO nanoparticles in some individuals and delayed hatching of eggs by retarded growth was observed at 10 mg L<sup>-1</sup> of ZnO nanoparticles. This result show that ZnO nanoparticles have cytotoxic effect to the organisms lived in water phase. Therefore, herein, the removal of ZnO nanoparticles in aqueous phase by chemical precipitation was investigated. After addition of Na<sub>2</sub>S and Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, the precipitated ZnO was transformed to ZnS and Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> particles, respectively. The removal efficiency of ZnO was reached to almost 100% for two cases. In addition, the toxicity tests about ZnS and Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> particles showed no acute toxicity for *D. magna*. This implies that transformation of ZnO to ZnS and Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> particles with very low ionization constant might decrease effectively the toxicity of ZnO.

**Keywords** : ZnO nanoparticles, ZnS, Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Ecotoxicity evaluation, Chemical precipitation

\* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: flyguy99@empal.com ; Tel: +82-2-859-2527; Fax: +82-2-859-9183

doi: 10.7464/kset.2016.22.2.089 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

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 the original work is properly cited.

### 1. 서론

최근 나노물질의 독특한 기능성이 부각되면서 전세계적으로 나노물질의 사용량은 매우 급증하고 있다. Woodrow Wilson Center PEN CPI의 2011년 보고에 따르면 2005년~2010년까지 나노물질 사용량의 연평균 증가율은 468%에 달할 정도이다 [1]. 그러나 이러한 나노물질이 어떠한 유해성을 갖는지에 대한 연구는 이제 시작단계이다. 나노 물질의 유해성에 대한 연구는 그동안 주로 Ag에 대해 많이 수행되어져 왔고, 광촉매, 자외선차단제 등으로 TiO<sub>2</sub>의 사용량이 급증하면서 TiO<sub>2</sub> 나노입자에 대한 유해성 조사가 수행되었으며, 최근에 ZnO 나노입자에 대한 유해성 조사가 수행되고 있다(Table 1). ZnO 나노입자는 자외선차단효과가 있어 썬크림과 같은 화장품의 원료로 많이 사용되고 있고, 다양한 공업적 용도로 사용되고 있는데 특히 타이어의 내마모제로 타이어 제조시 카본과 혼합하여 사용되고 있다. 화장품에 사용된 ZnO 나노입자는 소비자가 사용 후 세안시에 바로 하수처리장으로 유출되며, 타이어에 사용된 ZnO 나노입자도 타이어 마모시에 카본과 함께

대기중으로 배출되고 지면에 내려앉게 된다. 이후 비가 오면 빗물과 함께 하천으로 유입된다[2,3]. 비의도적 나노물질의 환경배출은 궁극적으로 생태계에 영향을 미칠 수 있는 인자로 작용하며 수생생물에 노출될 경우 다양한 생물에서 독성을 유발시킬 가능성이 높다(Table 1). 따라서 수계상에서 이러한 ZnO 나노입자의 유해성평가와 함께 이를 무해화하는 기술개발이 필요하다.

수계내 존재하는 나노입자를 제거하기 위하여 전기응집법이 적용된 사례가 있다. TiO<sub>2</sub> 나노입자를 수산화철과 함께 전기응고시켜 높은 제거효율을 보인 경우도 보고되었다[4]. ZnO 나노입자 제거에도 사용할 수 있으나, 추가되는 철염이나 철전극을 사용시 용액내 산화철의 형성으로 탁도가 증가하는 문제가 발생한다. 또한 생성된 철염에 의한 추가적인 생물학적 독성이 발생될 수 있다. 이에 염처리법을 통해 ZnO 나노입자를 용해도가 낮은 입자로 변환시키고자 하는 노력들이 진행되고 있다[5]. ZnO 나노입자의 독성은 주로 Zn<sup>2+</sup> 이온에 의한 것으로 해당 이온발생을 억제하면, 수계내 Zn 나노입자가 노출되어도 독성효과를 최소화 시킬 수 있다. 즉 황처리를 통해 용해도 상수값(pKa)이 극히 낮은 ZnS로 변환시켜 독성을 감소시키고자 하였다.

또한, 본 연구에서는 물고기를 이용하여 수계상의 ZnO 나노입자의 유해성 평가 실험을 수행하였고, 유해성을 저감하기 위해 수계상에서의 ZnO 나노입자의 특성을 조사한 후, 이를 이용하여 수계상의 ZnO 나노입자를 화학침전을 통해 제거하는 실험을 수행하였다. 또한, 침전된 물질에 대한 물벼룩 급성독성평가를 수행하여 독성저감을 확인하였다.

**Table 1.** Summary of ecotoxicity (EC<sub>50</sub>s) of ZnO, TiO<sub>2</sub>

Studies	ZnO	TiO <sub>2</sub>	Test organisms
Yu et al(2011)[6]	3.97 mg L <sup>-1</sup>		Zebrafish
Bondarenko O., et al.(2013)[7]	2.3 mg L <sup>-1</sup>		Crusteans
	0.08 mg L <sup>-1</sup>		Algae
	3.0 mg L <sup>-1</sup>		Fish
	500 mg L <sup>-1</sup>		Bacterial
	43 mg L <sup>-1</sup>		Mammalian cell
NIER(2012)[8]	20 ug L <sup>-1</sup>		<i>P.subcapitata</i>
	1.28 mg L <sup>-1</sup>		<i>D. Magna</i> (ISO)
	1.39 mg L <sup>-1</sup>		<i>D. Magna</i> (EPA)
	3.25 mg L <sup>-1</sup>		<i>D. Magna</i> (M4)
	0.97 mg L <sup>-1</sup>		<i>D. Magna</i> (ISO, dark)
	0.88 mg L <sup>-1</sup>		<i>D. Magna</i> (EPA, dark)
	1.91 mg L <sup>-1</sup>		<i>D. Magna</i> (M4, dark)
	0.06 mg L <sup>-1</sup>		<i>D. Magna</i> (chronic NOEC)
Zhu et al(2008)[9]	1.793 mg L <sup>-1</sup>		Zebrafish
Hamide et al (2013)[10]	0.01 mg L <sup>-1</sup>		<i>C.vulgaris</i>
	0.09 mg L <sup>-1</sup>		<i>S.dimorphus</i>
Ma et al.(2012) [11]		29.8 ug L <sup>-1</sup>	<i>D. magna</i>
		2.2 mg L <sup>-1</sup>	<i>J. madeka</i>
Amiano et al (2012)[12]		1.2~3.4 mg L <sup>-1</sup>	<i>D. Magna</i>
Hall et al(2009) [13]		7.6 mg L <sup>-1</sup>	<i>Ceriodaphnia dubia</i>
		9.2 mg L <sup>-1</sup>	<i>Daphnia pulex</i>
Lovern and Kapler (2006)[14]		5.5 mg L <sup>-1</sup>	<i>D. magna</i>
Zhu et al. (2010)[15]		2.62 mg L <sup>-1</sup>	<i>D. magna</i>
Xiong et al. (2011)[16]		124.5 mg L <sup>-1</sup>	<i>D. rerio</i>

### 2. 실험

#### 2.1. ZnO 나노입자의 생태독성평가

수계상에서의 ZnO 나노입자의 유해성을 평가하기 위해 표준시험종인 물벼룩 급성독성시험과 물고기를 이용한 생태독성 실험을 수행하였다. 물벼룩급성독성시험은 부화후 24시간 이내의 개체를 이용하였으며 M4 배지를 이용하였다. 노출조건은 21 ± 1 °C, 명: 암 = 16: 8이었으며 노출 24시간 후 치사를 관찰하였다. 독성값은 반수영향농도(EC<sub>50</sub>)를 사용하였다. 물고기독성시험은 OECD 표준독성 시험종인 *Oryzias Latipes*의 수정란을 이용하였으며 최고농도는 10 mg L<sup>-1</sup>이었고 10일 동안 부화하는 개체수와 기형을 관찰하였다. ZnO 나노입자는 SIGMA Aldrich에서 판매하는 ZnO 5,000 mg L<sup>-1</sup>의 콜로이드 용액을 희석하여 사용하였다.

물고기부화실험은 대조군과 ZnO 나노입자의 농도를 2.5, 5, 10 mg L<sup>-1</sup>로 조절한 실험군을 각각 4set를 준비한 후 각 set마다 수정란을 5개씩 투입한 후에 챔버에서 25 °C를 유지하면서 부화율, 기형성 등을 확인하였다.

#### 2.2. 수계상에서의 ZnO 나노입자의 특성 조사

나노물질은 그 물질이 노출된 매질 및 온습도 등에 따라 다양한 물질 변화를 보이게 된다. 수계 노출된 상태에서도 수계

내 존재하는 다양한 염에 의해 대상 나노입자의 표면전하값이 변하게 되어 입자의 응집성이 달라진다. 따라서 수계내 존재하는 ZnO 나노입자를 효율적으로 제거하기 위해서는 우선 대상 나노입자의 수계 노출시 특성 변화를 평가해야 한다. 가장 기본적인 입자의 표면전하와 입도분포, 수동력학적 크기, 전자현미경학적 해석 등이 필요하다. 이를 위하여, 본 연구에서는 수계상에서의 ZnO 나노입자의 특성을 조사하기 위해 electrophoretic light scattering (ELS) 분석기(ELS-Z. PHOTAL)를 이용하여 hydro dynamic diameter (HDD) 및 제타전위를 조사하였고, mutifull light scattering (MLS) (Turbiscan Lab, Formulation)를 이용하여 침전속도를 조사하였다.

2.3. ZnO 나노입자 제거실험

ZnO 나노입자의 농도가 100 mg L<sup>-1</sup>인 조건에서 Na<sub>2</sub>S와 Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 0.05~0.25 M을 투입하여 혼합한 후 침전을 관찰하였고, 침전체를 투입한 직후에 용액내 입자침전에 의한 색상변화를 UV-vis 분광기(UV-18000, Shimadzu)를 이용하여 분석하였다. 또한 ICP (ICP-AES, Shimadzu ICPQ1000)를 통해 수계상에서의 Zn의 농도변화를 관찰하였고, 이를 기초로 제거율을 계산하였다. 투과전자현미경(TEM, JEOL JSM-6700F) 분석과 EDX (7200-H, Horiba) 분석을 수행하여 침전물의 형태와 침전물의 구성을 확인하였다.

2.4. ZnO 나노입자, ZnS, Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>의 급성독성평가

ZnO의 유해성을 저감시키기 위해 Zn을 ZnS, Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>로 합성하여 침전시켰다. 그러나 이 합성물질이 또 다른 유해성을 갖는다면 이 침전법은 아무 의미가 없기 때문에, ZnO 나노입자와 ZnS, Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 화합물에 대한 각각의 독성테스트를 수행하여 비교하였다. 실험군으로 사용한 물벼룩은 *D. Magna*를 이용하였고, 각각 5, 10 mg L<sup>-1</sup>의 농도에서 24시간과 48시간 독성테스트를 수행하였다.

3. 결과

3.1. ZnO 나노입자의 생태독성평가

산화아연은 산화티타늄과는 달리 수계에서 쉽게 이온화하기 때문에 생물독성이 비교적 크게 나타난다. 수계상에서의 ZnO 나노입자의 생태독성 평가를 수행하였고, 그 결과를 Figure 1에 나타내었다. 시험생물종은 송사리(*Oryzias latipes*)의란을 이용하였으며 관찰점은 부화율과 기형이었다. 노출 9일째

관찰에서 대조군과 비교하여 5 mg L<sup>-1</sup>의 노출농도에서는 대조군과 같이 9일째에 모두 부화하였으나 Figure 1의 (b)와 같이 부레(bladder)기형이 관찰되었으며 유영의 형태가 활발하지 못하였다. 반면 10 mg L<sup>-1</sup>의 노출농도에서는 Figure 1의 (c)와 같이 9일째 부화율은 0%였고, 10일째에 모두 부화하여 성장지연 영향을 보였으나 기형은 관찰되지 않았다. 산화아연은 zebra fish에서도 부화지연과 기형을 유발하였으며 아연이온보다 나노산화아연의 독성영향이 큰 것이 Zhao의 보고에서도 관찰되었다[17]. 이는 이온성 아연보다는 입자의 크기가 작고 입자성 성질을 가지는 나노산화아연이 수정란벽을 통과하기 쉽기 때문일 것으로 사료된다. 산화아연이 호흡기로 노출되었을 때는 심혈관계영향을 보이기도 하며 물고기에서는 심박동수에 영향을 미치기도 한다[18]. 또한 산화아연에 대한 독성은 Table 1에서와 같이 다양한 생물군에서 관찰되고 있으며 일부 생물군에서는 환경중 농도에 비해 매우 낮은 수준(0.08 mg L<sup>-1</sup>)에서도 독성이 관찰되기 때문에 생태계보호를 위한 나노물질의 저감이 중요한 의미를 갖는다.

3.2. 수계상에서의 ZnO 나노입자의 특성 조사

3.2.1. 분산 안정성

ZnO 나노입자가 수계에 노출되었을 때의 분산안정성을 조사하기 위해 10 mg L<sup>-1</sup>의 ZnO 나노입자를 OECD TG 303에 의해 제조한 합성하수(Table 2)에 혼합시킨 후 생물시료 교반기로

Table 2. Composition of synthesized sewage

No.	Compound	Concentration (mg L <sup>-1</sup> )	Company
1	glucose	200	Sigma-Aldrich
2	yeast extract	10	
3	bactopeptone	10	
4	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	100	
5	K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	30	
6	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	30	
7	MgSO <sub>4</sub>	1.8	
8	FeCl <sub>3</sub>	0.04	
9	NaCl	1.4	
10	CaCl <sub>2</sub>	0.04	
11	CoCl <sub>2</sub>	0.48	
12	NaHCO <sub>3</sub>	60	

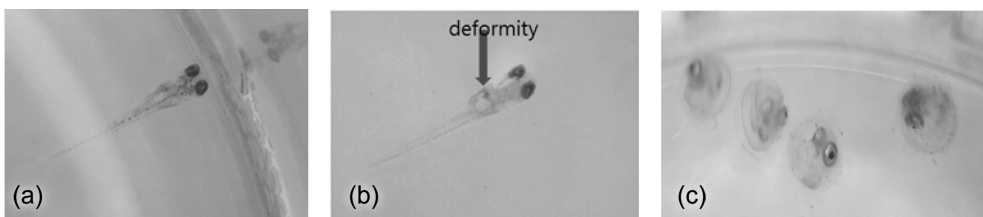


Figure 1. Result of ecotoxicity evaluation using oryzias latipes with different concentration of ZnO nanoparticles on ninth day after exposure ((a) comparison group, (b) occurrence of deformity in 5 mg L<sup>-1</sup> ZnO nanoparticles, (c) growthretardation in 10 mg L<sup>-1</sup> ZnO nanoparticles).

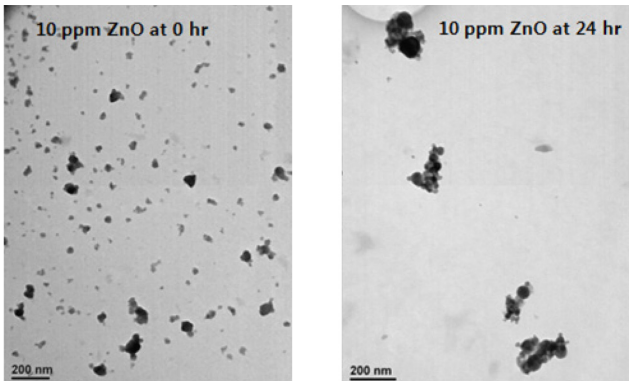


Figure 2. Result of TEM analysis of ZnO nanoparticles in synthesized sewage after 24 hr.

초당 0.5회 정도로 최대 24시간 동안 교반을 유지한 후 TEM 분석을 수행하였다. 합성하수에서의 ZnO 나노입자는 고분산된 형태이며 초기에는 개별적으로 존재하는 입자형태를 보이지만 24시간이 지나면 입자들간의 응집이 발생하여 뭉친 형태를 보였다(Figure 2).

3.2.2. ZnO 나노입자의 HDD, 제타전위 및 침전속도

합성하수 및 증류수(distilled water)에 10 mg L<sup>-1</sup>의 ZnO 나노입자를 분산시킨 후 ELS를 이용하여 시간에 따른 HDD, 제타전위 및 침전속도를 조사하였다. Figure 3은 시간에 따른 HDD의 변화를 나타낸 것이다. 액상 콜로이드 시료라서 증류수에 노출시킨 경우 입자의 분산성이 24시간 이상 유지되어 50~70 nm 크기를 유지했지만, 합성하수에서는 150 nm의 큰 크기를 보여 합성하수에서 입자간의 응집이 더 잘 이루어지는 것을 알 수 있었다.

Figure 4는 시간에 따른 응집속도를 계산하기 위하여 입자의 크기변화를 실시간으로 측정하여 나타낸 것이다. 개별입자 크기가 100 nm 미만인 ZnO 나노입자를 증류수에 분산시 최소 HDD는 60 nm를 보이며, 합성하수에서는 그보다 큰 250 nm를 보였다. 응집속도는 분산 용액의 종류에 의존했으며,

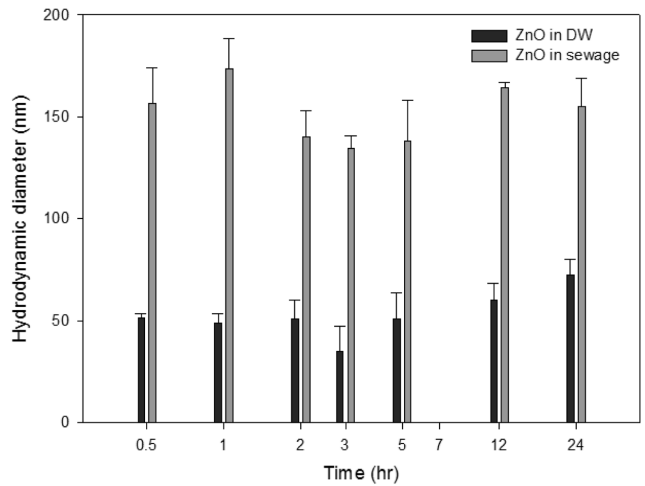


Figure 3. Change of HDD of 10 mg L<sup>-1</sup> ZnO nanoparticles with time in DW (distilled water) and synthesized sewage.

초기 응집속도는 대체로 10<sup>-17</sup>~10<sup>-28</sup>을 나타내어 초기에는 고분산성을 유지하였다. 합성하수보다는 증류수에 있을 때 초기 응집속도가 더 작았으며, 합성하수에 존재하는 다양한 유기물에 의해 약간의 응집성이 발생하고 있으나 비교적 안정적인 상태를 유지하고 있었다.

Figure 5는 제타전위 분석 결과를 나타낸 것이다. 제타전위는 분산된 입자의 표면전하를 측정하는데, 액상에 분산된 입자수가 측정한계(10<sup>5</sup>~10<sup>12</sup>개 mL<sup>-1</sup>) 보다 작게 되면 장치의 한계로 인해 측정되지 않는다. 합성하수에서는 제타전위가 -15 ~ -20 mV를 보였으나 증류수에서는 제대로 측정되지 않았다. 제타전위가 크면 클수록 입자는 불안정하기 때문에 외부와 반응하여 안정한 상태로 가고자 하는 성질을 갖는다[19]. 합성하수에 분산된 ZnO 나노입자는 -15 ~ -20 mV의 제타전위를 나타내고 있어서 비교적 안정적인 분산 안정성을 보이고 있다. 분산성이 높게 되면, 해당 하수내 ZnO 나노입자가 장기간 체류하면서 수생 생물종에게 영향을 미칠 확률을 증대시킬 수 있다.

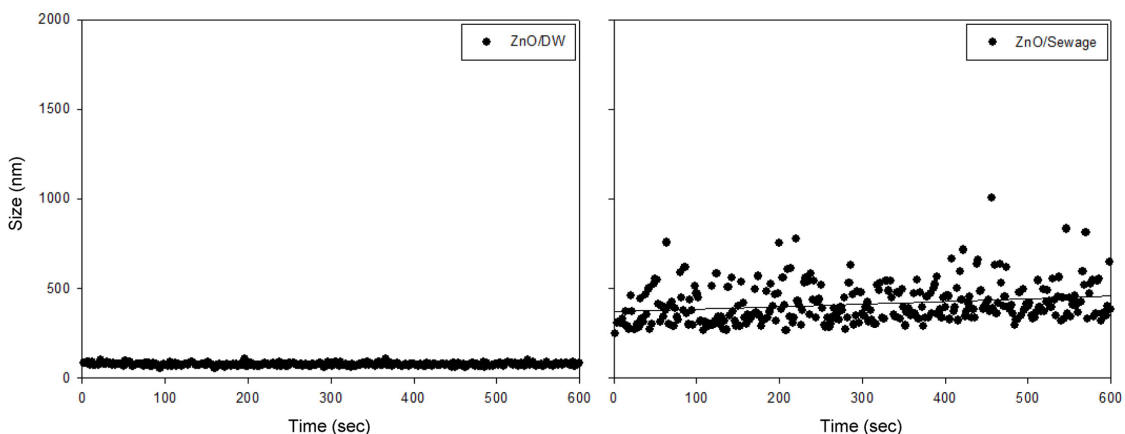


Figure 4. Particle size change of ZnO nanoparticles with time in DW (distilled water) and synthesized sewage.

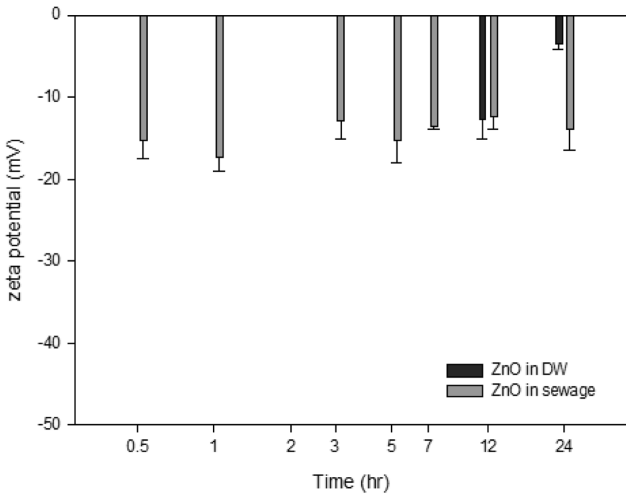


Figure 5. Zeta potential of ZnO nanoparticles with time in DW (distilled water) and synthesized sewage.

Figure 6은 침전속도를 분석한 결과를 나타낸 것이다. 10 mg L<sup>-1</sup>의 ZnO 나노입자를 합성하수와 증류수에 분산시킨 후에 바로 MLS 분석을 통해 침강속도를 측정하였다. MLS에서는 분당 침전량을 % min<sup>-1</sup>으로 계산하고 해당값이 클수록 입자의 안정성이 감소하는 것으로 평가하게 된다. 입자가 안정적으로 분산될 경우에는 침강이 발생하지 않아서 시간에 따른 후방산란 그래프가 일정한 값을 보이며, 그렇지 않고 침강이 발생할 경우에는 후방산란 그래프가 시간에 따라 점점 가라앉는 형태로 나타난다. 1시간 동안 침강속도를 측정한 결과, 합성하수에서의 침강속도가 증류수에서의 침강속도보다 큰 것으로 나타나 상기한(Figure 4) 초기응집속도와 동일한 경향을 나타냈다. 즉, 초기응집이 빠를수록 입자가 커지므로 침강속도가 증가하는 것으로 판단된다. 침강속도는 합성하수에서는 102 μm min<sup>-1</sup>으로 나타났고, 증류수에서는 43 μm min<sup>-1</sup>로 침강속도가 감소하여 증류수에서 ZnO 나노입자의 분산성이 더 큰 것으로 나타났다. 분산한 ZnO 나노입자가 모두 침

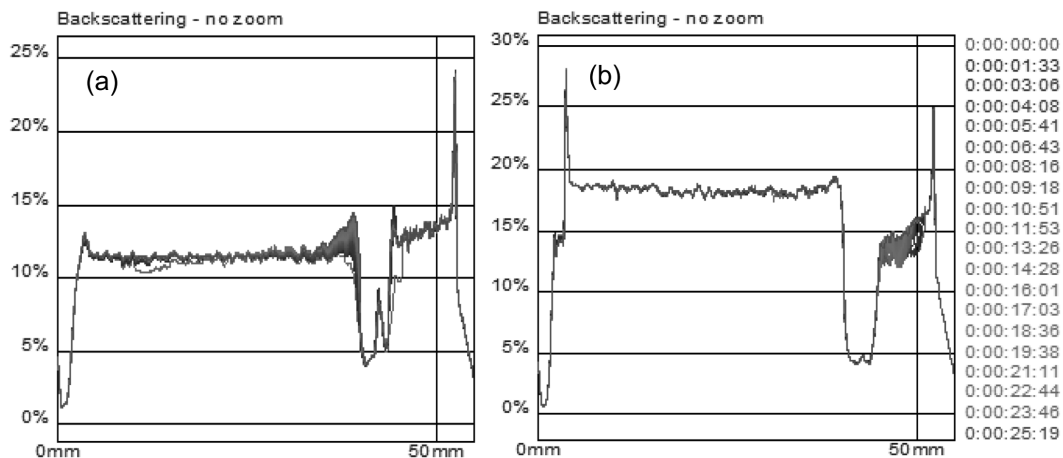


Figure 6. Settlement velocity of ZnO nanoparticles with time in (a) DW (distilled water) and (b) synthesized sewage.

강하기 위해선 합성하수에서는 6시간반, 증류수에서는 15시간이 소요되었다.

### 3.3. ZnO 나노입자 제거실험

제타 전위의 측정에서 수계상에서 ZnO 나노입자가 약한 안정성(-20 ~ -15 mV)을 보이는 것에 착안하여 화학침전법을 통해 ZnO를 제거하는 실험을 수행하였다. ZnO 나노입자 100 mg L<sup>-1</sup>의 용액에 황과 인의 공급원으로 0.05~0.25 M Na<sub>2</sub>S와 Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>를 투입하였다. 100 mg L<sup>-1</sup>의 ZnO 나노입자가 분산된 용액에 Na<sub>2</sub>S를 혼합하면 불투명한 상태를 보이며, 염의 농도가 진할수록 침전물의 색이 흰색에서 노랑색으로 변하였다. 동일한 조건에서 Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>를 혼합하면, 저농도에서는 뿌연 용액상태를 보이지만 고농도에서는 인산염을 넣자마자 침전되어 용액이 투명하게 변하였다.

침전제를 투입하고 혼합한 후에 즉시 UV 분석을 한 결과를 Figure 7에 나타내었다. ZnS는 계속 물속에 부유하면서 탁

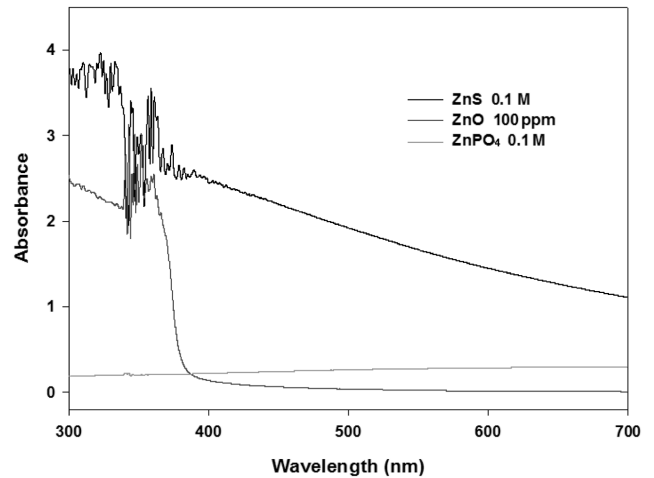


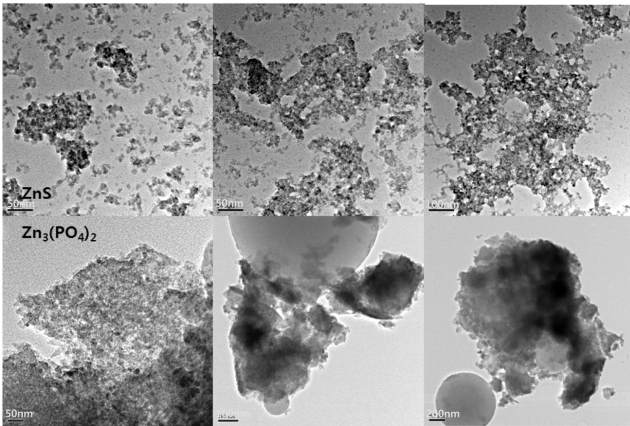
Figure 7. UV analysis of 100 mg L<sup>-1</sup> ZnO nanoparticles and of ZnS and Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> after mixing 0.1 M Na<sub>2</sub>S and Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> with 100 mg L<sup>-1</sup> ZnO nanoparticles respectively.

도가 증가하여 UV에 검출되었고, ZnO는 370 nm에서 불규칙한 피크가 나타난 반면,  $Zn_3(PO_4)_2$ 는 모두 침전되어 UV에서는 피크가 나타나지 않았다. 침전제 투입전의 시료와 투입후 상등액을 채취하여 ICP 분석을 수행하여 해당 농도의 편차를 통해 제거율을 계산하였으며, Zn의 제거율은 두 방법 모두 99% 이상이었다(Table 3).

Figure 8은 침전물의 형태를 관찰하기 위해 TEM 분석을 수

**Table 3.** Change of concentration, HDD And removal efficiency before and after precipitating ZnO nanoparticles

Sample	ZnO 100 mg L <sup>-1</sup>	ZnO + Na <sub>2</sub> Ssalt	ZnO + Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>
Concentration of Zn (mg L <sup>-1</sup> )	100	0.033	0.147
HDD (nm)	65-70	sediments	sediments
Removal efficiency (%)	-	99.97	99.85



**Figure 8.** TEM analysis of precipitated ZnS and  $Zn_3(PO_4)_2$ .

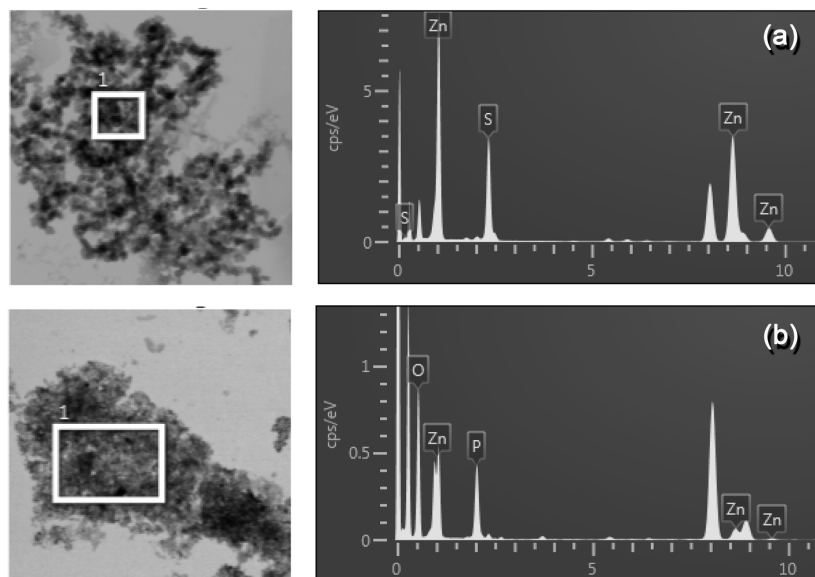
행한 결과이다. ZnS는 작은 입자들간의 응집을 보이는 polymeric gel network를 보이지만,  $Zn_3(PO_4)_2$ 는 거대입자가 성장한 aggregated sol 형태를 나타내고 있었다. 이 침전물들의 분자구성을 조사하기 위해 EDX 분석을 수행한 결과를 Figure 9에 나타내었다. ZnS는 비율이 Zn : S = 1 : 1.3으로 거의 1 : 1 결합을 이룬 것을 알 수 있었으며, 이는 Ma Rui의 연구보고와 일치하였다 [5].  $Zn_3(PO_4)_2$ 는 Zn : PO<sub>4</sub> = 1 : 10 정도의 비율로 나타나서 아마도 PO<sub>4</sub>가 Zn의 표면을 코팅하는 amorphous 형태를 이루거나  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ 의 hopeite를 이루는 것으로 판단된다[20]. 의도적으로 pH를 약염기 이상으로 제어하게 되면 ZnO의 표면만 인산으로 대체되는 형태를 보이게 되며, 본 실험에서와 같이 pH 조절없이 침전법을 사용했을 경우는 입자의 전체적인 크기 증가와 함께 입자의 자발적인 침전을 유도하게 된다. 이에 침전에 의한 제거 효율이 증대된다고 할 수 있다.

**3.4. ZnO 나노입자, ZnS,  $Zn_3(PO_4)_2$ 의 급성독성평가**

수계상에서 ZnO 나노입자를 제거하기 위해 ZnO를 침전시키면서 발생하는 ZnS와  $Zn_3(PO_4)_2$  물질에 대한 급성독성 평가를 수행하였고 그 결과를 Table 4에 나타내었다. 물벼룩을 이용하여 급성독성 실험을 수행한 결과, ZnO 나노입자는 11.23 mg L<sup>-1</sup>에서 24시간만에, 5 mg L<sup>-1</sup> (Zn 기준농도)에서는 48시간 만에 물벼룩의 50%에서 운동성 소실 등의 독성영향이 관찰된 반면 ZnS와  $Zn_3(PO_4)_2$ 는 10 mg L<sup>-1</sup> (Zn 기준농도)에서 어떠한 영향도 관찰되지 않아 유해성이 저감된 것을 확인할 수 있었다.

**Table 4.** Acute toxicity evaluation of ZnO,  $Zn_3(PO_4)_2$  and ZnS

Classification	ZnO	$Zn_3(PO_4)_2$	ZnS
24 hr EC <sub>50</sub> , mg L <sup>-1</sup>	11.23(8.68-13.79)	> 10	> 10
48 hr EC <sub>50</sub> , mg L <sup>-1</sup>	5.02(4.09-5.94)	> 10	> 10



**Figure 9.** EDX analysis of precipitated (a) ZnS and (b)  $Zn_3(PO_4)_2$ .

#### 4. 결론

ZnO 나노입자가 수계상에서 어떠한 유해성을 갖는지를 알아보기 위해 송사리 알을 이용한 생태독성실험 결과, ZnO 5 mg L<sup>-1</sup>에서 기형이 발생하였고, 10 mg L<sup>-1</sup>에서는 성장지연 영향을 보였다. 이를 제거하기 위해 Na<sub>2</sub>S, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>를 이용하여 ZnO 나노입자를 침전시킨 결과, 두 방법 모두 제거율은 99% 이상으로 거의 모든 Zn이 수계상에서 침전되어 제거되었다. 침전물은 ZnS 혹은 Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>였고, ZnS는 Zn과 S가 거의 1:1로 반응하여 침전한 것과 달리 Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>는 Zn보다 과량의 PO<sub>4</sub>가 반응하여 Zn의 표면을 코팅하거나, Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O의 HOPEITE로 존재하는 것으로 판단된다. ZnS와 Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>의 물벼룩 급성독성실험에서는 독성이 발견되지 않아 ZnO 나노입자에 비해 독성이 저감된 것을 확인할 수 있었다.

#### Acknowledgement

본 연구는 환경부의 환경산업선진화기술개발사업(201400-0140002)에 의해 수행되었으며, 지원에 감사드립니다.

#### References

- Woodrow Wilson Center PEN CPI, September (2011).
- Li, M., Zhu, L., and Lin, D., "Toxicity of ZnO Nanoparticles to *E. coli*: Mechanism and the Influence of Medium Components," *Environ. Sci. Technol.*, **45**, 1977-1983 (2011).
- Ma, R., Levard, C., Judy, J. D., Unrine, J. M., Durenkamp, M., Martin, B., Jefferson, B., and Lowry, G. V., "Fate of Zinc Oxide and Silver Nanoparticles in a Pilot Wastewater Treatment Plant and in Processed Biosolids," *Environ. Sci. Technol.*, **48**(2), 104-112 (2014).
- Den, W., and Huang, C., "Electrocoagulation for Removal of Silica Nano-particles from Chemical-mechanical-planarization Wastewater," *Colloid. Surf. A*, **254**, 81 (2005).
- Ma, R., Levard, C., Michel, F. M., Brown, Jr., G. E., and Lowry, G. V., "Sulfidation Mechanism for Zinc Oxide Nanoparticles and the Effect of Sulfidation on Their Solubility," *Environ. Sci. Technol.*, **47**(6), 2527-2534 (2013).
- Yu, L. P., Fang, T., Xiong, D. W., Zhu, W. T., and Sima, X. F., "Comparative Toxicity of Nano-ZnO and Bulk ZnO Suspensions to Zebrafish and the Effects of Sedimentation, OH Production and Particle Dissolution in Distilled Water," *J. Environ. Monit.*, **13**(7), 1975-82 (2011).
- Bondarenko O., Juganson, K., Ivask, A., Kasemets, K., Mortimer, M., and Kahru, A., "Toxicity of Ag, CuO and ZnO Nanoparticles to Selected Environmentally Relevant Test Organisms and Mammalian Cells in vitro: A Critical Review," *Arch. Toxicol.*, **87**(7), 1181-200 (2013).
- National Institute of Environmental Research, "Assessment of Environmental Exposure of Nanomaterials in Aqueous Phase," (2014).
- Zhu, X., Zhu, L., Duan, Z., Qi, R., Li, Y., and Lang, Y., "Comparative Toxicity of Several Metal Oxide Nanoparticle Aqueous Suspensions to Zebrafish (*Danio Rerio*) Early Developmental Stage," *J. Environ. Sci. Health A Tox. Hazard. Subst. Environ. Eng.*, **43**(3), 278-84 (2008).
- Pendashte, H., Shariati, F., Keshavarz, A., and Ramzanpour, Z., "Toxicity of Zinc Oxide Nanoparticles to *Chlorella Vulgaris* and *Scenedesmus Dimorphus* Algae Species," *World J. Fish Mar. Sci.*, **5**(5), 563-570 (2013).
- Ma, H., Brennan, A., and Diamond, S. A., "Phototoxicity of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles Under Solar Radiation to Two Aquatic Species: *Daphnia magna* and *Japanese medaka*," *Environ. Toxicol. Chem.*, **31**(7), 1621-9 (2012).
- Amiano, I., Olabarrieta, J., Vitorica, J., and Zorita, S., "Acute Toxicity of Nanosized TiO<sub>2</sub> to *Daphnia magna* under UVA Irradiation," *Environ. Toxicol. Chem.*, **31**(11), 2564-66 (2012).
- Halla, S., Bradley, T., Moore, J. T., Kuykindall, T., and Minella, L., "Acute and Chronic Toxicity of Nano-scale TiO<sub>2</sub> Particles to Freshwater Fish, Cladocerans, and Green Algae, and Effects of Organic and Inorganic Substrate on TiO<sub>2</sub> Toxicity," *Nanotoxicol.*, **3**(2), 91-97(2009).
- Lovern, S. B., and Klaper, R., "*Daphnia magna* Mortality when Exposed to Titanium Dioxide and Fullerene (C60) Nanoparticles," *Environ. Toxicol. Chem.*, **25**(4), 1132-1137 (2006).
- Zhu, X., Chang, Y., and Chen, Y., "Toxicity and Bioaccumulation of TiO<sub>2</sub> Nanoparticle Aggregates in *Daphnia magna*," *Chemosphere.*, **78**(3), 209-15 (2010).
- Xiong, D., Fang, T., Yu, L., Sima, X., and Zhu, W., "Effects of Nano-scale TiO<sub>2</sub>, ZnO and their Bulk Counterparts on Zebrafish: Acute Toxicity, Oxidative Stress and Oxidative Damage," *Sci. Total Environ.*, **409**(8), 1444-52 (2011).
- Zhao, X., Wang, S., Wu, Y., You, H., and Lv, L., "Acute ZnO Nanoparticles Exposure Induces Developmental Toxicity, Oxidative Stress and DNA Damage in Embryo-larval Zebrafish," *Aquat Toxicol.*, Jul 15, **136-137**, 49-59 (2013).
- Bessemer, R. A., Butler, K. M. A., Tunnah, L., Callaghan, N. I., Rundle, A., Currie, S., Dienic, C., A., and MacCormack, T. J., "Cardiorespiratory Toxicity of Environmentally Relevant Zinc Oxide Nanoparticles in the Freshwater Fish *Catostomus Commersonii*," *Nanotoxicol.*, **9**(7), 861-870 (2015).
- Park, S.-Y., Chung, J., Colman, B. P., Matson, C. W., Kim, Y., Lee, B.-C., Kim, P.-J., Choi, K., and Choi, J., "Ecotoxicity of Bare and Coated Silver Nanoparticles in the Presence of Sediment to the Aquatic Midge, *Chironomus riparius*," *Environ. Toxicol. Chem.*, **34**, 2023-2032 (2015).
- Robertson, L., Gaudon, M., Pechev, S., and Demourgues, A., "Structural Transformation and Thermochromic Behavior of Co<sup>2+</sup>-doped Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O Hopeites," *J. Mater. Chem.*, **22**, 3585-3590 (2012).