

망간산화물을 이용한 TNT 환원부산물들의 산화-공유결합 반응

강기훈 · 임동민* · 신현상*

대림산업(주) 기술연구소 · *서울산업대학교 환경공학과
(e-mail : khkang@daelim.co.kr)

<요약문>

Explosive chemicals have been major soil and groundwater contaminants especially in the nations with active military activities. Of these explosives, 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) is the most refractory one due to its structural characteristics. Although its efficient reduction by Fe(0) is well-known, the reduction products - mainly aminotoluenes - still possess toxicities to terrestrial biota, and are resistant to biological degradation. In this study, therefore, abiotic transformation of TNT reduction products via oxidative-coupling reaction was evaluated using Mn oxide which is ubiquitous in natural soils. The transformation efficiency is increased with the number of amino groups. Considering the very efficient reduction rate of TNT by Fe(0), Mn oxide can be successfully used for the removal of TNT reduction products.

Key word : Mn oxide, TNT reduction products, oxidative-coupling reaction

1. 서론

폭발성 물질은 지질탐사나 폭발압접, 노후한 건축물의 발파해체 등의 산업분야와 주요 재래 무기 및 핵무기 폭발물의 원료 등과 같은 군사시설 및 무기제조 분야에 널리 사용되고 있다. 따라서 폭발성 물질이 사용되는 현장이나 무기를 생산하는 공장지대, 포 사격지점 등에서 이들로 인한 토양오염이나 지하수 오염 문제는 심각한 수준에 이르러 있다. 미국이나 독일 등에서 과거에 폭발성 물질을 포함한 폐수나 폐기물을 매립한 지역 주변에서 TNT와 RDX, 그리고 이들의 다양한 분해 부산물들이 아직도 높은 농도로 검출되고 있어 환경 내에서 이들의 오염 지속성을 보여주고 있다.

이들 폭발성 물질은 자연환경 내에서 분해도가 낮은 매우 안정한 물질로 미생물에 대해 독성이 있고, 유전자 변이성, 또는 돌연변이를 유발할 뿐만 아니라 사람에게서는 피부자극과 호흡기 계통 장애를 유발하며, 간에 유해한 물질로 알려져 있다. 미국 EPA에서는 TNT를 Class C 발암 가능성 물질로 규정하고 있으며, 분해 생성물의 독성이 더 높은 경우가 있어 환경 내에서 이러한 물질들의 거동 및 처리는 보건의학적으로 매우 중요하다.

반면, 현재 폭발물질로 오염된 토양 및 지하수를 정화하는 기술은 이들 폭발성 물질이 가지는 화학적인 특성으로 인해 다른 난분해성 오염물질에 비해 비교적 제한적이다. 현재까지 미국이나 독일 등의 유

럽 등지에서 가장 널리 사용되어 오고 있는 방법은 오염토양의 굴착에 의한 소각 기법과 토양 슬러리 반응조나 퇴비화 등을 이용한 생물학적 기법이 주를 이루고 있다. 타 공법들에 비해 비교적 경제적으로 현장 적용이 가능한 생물학적 정화기법은 혐기성 및 호기성의 두 단계를 거쳐야 되는 등 처리과정의 복잡성뿐만 아니라 완전한 처리가 불가능하며, 처리에 상당한 장기간이 요구되는 등의 단점을 가지고 있다. 최근에는 다양한 고급산화기법을 적용하기 위한 시도가 이루어지고 있으나 이 방법은 오염토양의 세척이나 지하수의 양수 등이 선행되어야 하므로 현장적용이 어렵다는 한계를 가지고 있다.

영가 철에 의한 TNT의 환원 효율은 이미 잘 알려져 있어 이의 현장 적용에 대한 가능성이 제시되고 있으나(Agrawal and Tratnyek, 1996), 환원부산물의 대부분이 여전히 독성을 가지며 분해에 대해 안정한 아닐린 화합물이라는 단점을 가지고 있으며, 따라서 이의 완전한 처리를 위한 후속처리 기법의 필요성이 제시되어 왔다. 따라서 본 연구에서는 페놀 및 아닐린 화합물에 대해 뛰어난 반응성을 가지며, 이들을 산화시켜 공유결합반응(산화-공유결합반응, oxidative-coupling reaction)을 유도함으로써 휴믹물질과 같이 자연계 내에서 안정한 유기물로 변환시키는 것으로 알려진 망간산화물(Shindo and Huang, 1982)을 이용하여 TNT의 환원 부산물들을 비생물학적인 기법에 의해 짧은 시간 내에 처리할 수 있는 기법을 제시함으로써 Fe(0)와 같이 사용할 경우 보다 경제적이고 효율적으로 TNT 등의 폭발성 오염물질을 처리할 수 있는 기법을 제시하기 위한 연구를 수행하였다.

2. 실험 재료 및 방법

본 실험에서는 TNT의 환원부산물로서 AccuStandard사로부터 구입한 2-amino-4,6-dinitrotoluene (2DNT), 4-amino-2,6-dinitrotoluene(4DNT), 2,4-diamino-6-nitrotoluene (24-DAT), 2,6-diamino-4-nitrotoluene(26DAT) 등과 ChemService사로부터 구입한 2,4,6-trinitrotoluene(TNT)을 실험에 사용하였다. TNT 환원부산물들의 산화-공유결합반응을 위한 촉매로 사용된 망간산화물을 일반 토양중에 존재하는 망간산화물이 일종인 birnessite (manganous manganite, δ - MnO_2)를 McKenzie(1971)에 의해 제시된 방법에 준해서 제조하여 사용하였다.

각 TNT 환원부산물의 망간산화물에 의한 반응실험은 20 mL serum bottle에 10 mg/L의 각 표준용액 20 mL를 준비한 후 준비된 birnessite를 100~400 mg 첨가하여 밀봉한 후 회전식 교반기를 사용하여 20 rpm의 속도로 교반하였다. 망간산화물에 의한 TNT 환원부산물들의 변환 효율 및 반응속도 평가를 위해 주사기를 사용하여 0.5 mL를 취한 후 0.45- μ m 셀룰로스 멤브레인 여과지를 사용하여 여과하였으며, birnessite 표면에 흡착해 있는 것들을 제거하기 위해 여과된 필터를 다시 0.5 mL의 acetonitrile을 사용하여 여과(세척)한 후 이를 시료의 여과액과 합하여 HPLC(영린기기)를 이용하여 농도를 분석하였다. HPLC 분석은 50 : 50의 물과 acetonitrile을 이동상으로 하여 Supelcosil LC-18DB 컬럼(15 cm \times 4.6 mm, 5- μ m particle size with LC-18DB guard column, Supelco)을 사용하였으며, 230 nm 파장의 UV 검출기를 이용하여 분석하였다. 모든 실험은 3회 이상 반복 수행하였다.

3. 결과 및 토의

다음의 Fig. 1은 망간산화물의 양을 변화시켜가면서 2DNT 및 4DNT의 시간에 따른 변환 효율을 도시한 것이다. 2DNT의 경우 400 mg/20 mL의 birnessite를 사용하여 4시간에 약 99%의 제거 효율을 얻을 수 있었으며, birnessite의 양이 줄수록 반응 속도 및 제거 효율이 줄어들고 있음을 알 수 있다. 4DNT의 경우는 birnessite의 양이 증가할수록 초기 반응속도도 증가하는 전형적인 특성을 보여주고 있

으나, 8시간 후의 최종 제거 효율은 오히려 birnessite의 양이 가장 많은 400 mg/20 mL에서 약 82%로 200 mg/20 mL의 97%와 100 mg/20 mL의 84%에 비해 제일 낮았다. 이는 고상과 액상간의 반응이라는 반응 특성에 기인한 것이라고 할 수 있으며, 반응이 진행됨에 따라 birnessite 입자들간의 충돌에 의한 물리적 방해작용이나 반응의 중간 생성물과 과량의 birnessite 입자와의 상호작용 등의 다소 복잡한 원인에 기인한 것이라고 할 수 있을 것이다.

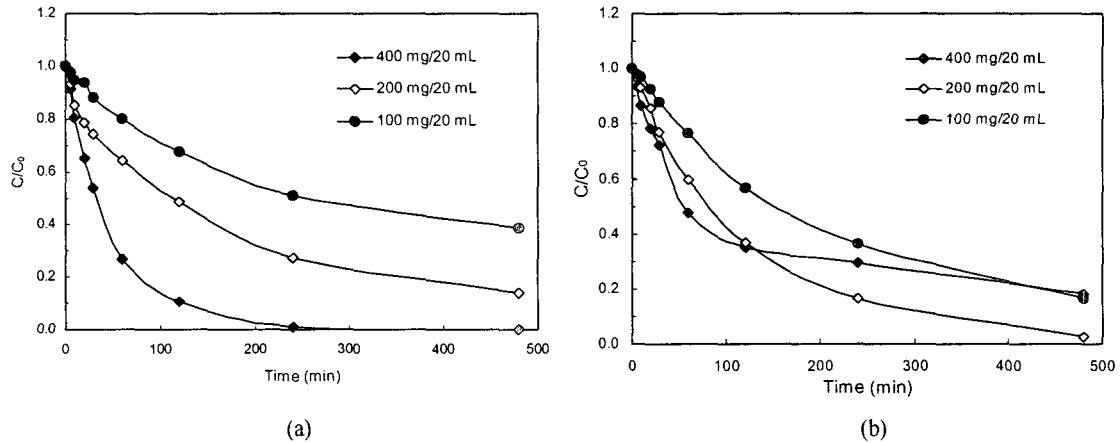


Fig. 1. Transformation of (a) 2-amino-4,6-dinitrotoluene and (b) 4-amino-2,6-dinitrotoluene by birnessite with respect to time

망간산화물이 TNT 환원부산물의 아미노기를 산화시킴으로써 산화-공유결합반응을 유발한다는 점을 감안할 때 아미노기의 수가 증가할수록 반응 속도도 빨라짐을 예상할 수 있다. 이는 24DAT 및 26DAT를 사용한 실험 결과로부터 확인할 수 있었다. 즉, 두 개의 아미노기를 가지고 있는 이들 TNT 환원부산물들은 하나의 아미노기를 가지고 있는 2DNT 및 4DNT에 비해 반응 속도가 월등히 빨랐다.

다음의 Fig. 2는 24DAT 및 26DAT를 birnessite로 반응시키기 전후의 chromatogram을 도시한 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 24DAT 및 26DAT는 완전히 변환에 의한 제거가 이루어졌으며, 약 1.5분 내외의 머무름시간에서 나타나는 peak는 용액중에 남아있는 반응산물에 의한 것임을 알 수 있다.

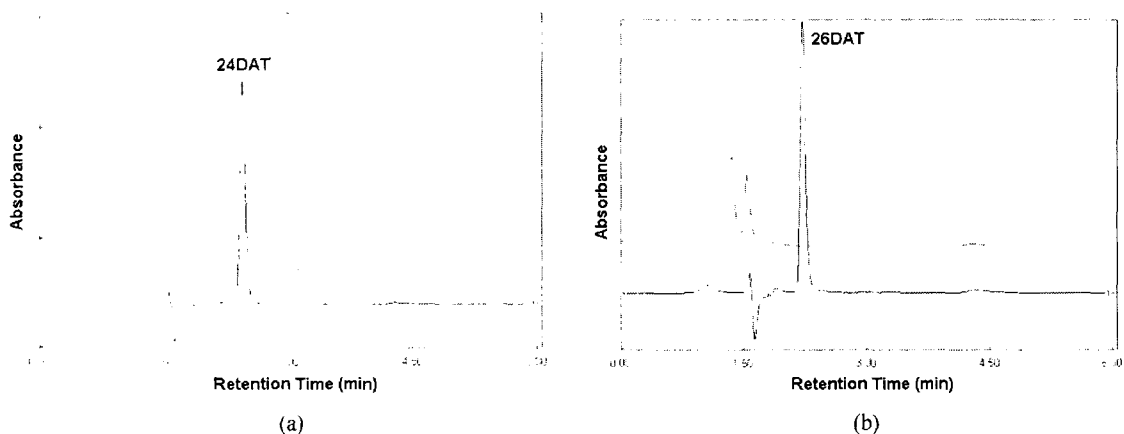


Fig. 2. Chromatograms of (a) 2,4-diamino-6-nitrotoluene and (b) 2,6-diamino-4-nitrotoluene before and after the reaction with birnessite

Fe(0)를 사용하여 TNT를 환원시킬 경우 반응 초기에 2DNT, 4DTT, 24DAT, 26DAT 등의 환원부산물들이 생성된다는 것은 반응 초기의 시료를 HPLC로 분석하여 확인할 수 있으나 비교적 짧은 시간에

모든 나이트로기가 아미노기로 환원되어 2,4,6-triaminotoluene이 되며, 따라서 아미노기가 세 개인 최종 환원부산물은 망간 산화물에 의한 변환 효율도 매우 우수할 것임을 알 수 있다. 따라서 망간산화물을 Fe(0)와 함께 적용할 경우 비용-효율면에서 매우 경제적이고 신뢰할 수 있는 비생물학적인 처리가 가능하게 된다.

참고문헌

- 1) Agrawal, A. and Tratnyek, P. G. (1996), "Reduction of Nitro Aromatic Compounds by Zero-Valent Iron Metal," *Environ. Sci. Technol.*, 30, 153-160.
- 2) Shindo, H., and Huang, P. M. (1982), "Role of Mn(IV) Oxide in Abiotic Formation of Humic Substances in the Environment," *Nature (London)*, 298, 363-365.
- 3) McKenzie, R. M. (1971), "The Synthesis of Birnessite, Cryptomelane, and Some Other Oxides and Hydroxides of Manganese," *Mineralogical Magazine*, 38, 493-502.

사 사

본 연구는 대림산업(주)의 연구비 지원에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.