

영가 철로 구성된 Flow-Through Column내에서 미생물 처리에 의한 폭발성 물질의 제거 향상

오병택 · 윤제용

서울대학교 공과대학 응용화학부(e-mail: btoh@snu.ac.kr)

<요약문>

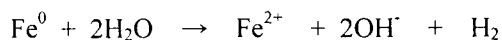
Rusted iron could retain activity to redox-sensitive pollutants in batch reactor. Flow-through columns packed with permeable reactive iron filings (Fe^0) between soil and sand layers were used to evaluate the applicability of bio-enhanced iron barriers to treat explosives-contaminated groundwater. One column was bioaugmented with municipal anaerobic sludge to evaluate the enhancement of biodegradation. Military contaminants (RDX, HMX, TNT, 2,4DNT, 2,6DNT), which coexist in soils at military sites, were completely removed in the bioaugmented Fe^0 layer after 8 months of operation. Overall, this research suggests that Fe^0 barriers can effectively clean up groundwater contaminated with military explosives, and that treatment efficiency can be enhanced by bioaugmentation.

Key word : explosive, zerovalent iron, permeable reactive barrier, bioaugmentation

1. 서론

많은 나라의 군사지역에서 병기생산 과정중 취급부주의로 인하여 토양과 지하수가 RDX (hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine)를 비롯한 다른 폭발성 물질로 오염되고 있다 (Higson, 1992). 미국 환경보호청 (U.S. EPA)에 따르면 RDX같은 경우는 맹독성이고 발암성 물질로 알려져 있다. RDX로 오염된 토양과 지하수를 처리하기 위해서 소각, 산화/가수분해, 그리고 수용액의 열분해와 같은 물리화학적 처리가 현장에서 시도되어왔지만, 이들의 처리 방법들은 많은 양의 오염된 지하수를 처리하는데는 경제적으로 적합하지 않다. 또한, 항상 RDX가 완전히 분해되지 않고 때로는 RDX보다 더 독성인 중간생성물질을 축적하는 경우도 있다 (McCormick et al., 1981)

많은 연구를 통하여 영가 철 (Fe^0)로 구성된 반응벽체 (permeable reactive barrier)가 redox-sensitive 오염물질들을 지하수에서 제거할 수 있는 것으로 밝혀졌다. 최근의 연구 결과에 따르면 영가 철을 이용하는 환원처리 방법은 RDX로 오염된 지하수를 복원하는 대안이 될 수 있으며, 또한, 영가 철이 수용액 상태에서 산화되는 과정에서 생성된 수소 기체를 영양분으로 사용하는 미생물에 의해 RDX의 mineralization이 상당히 향상될 수 있다고 보고하였다 (Oh and Alvarez, 2002).



그러나, 영가 철로 구성된 반응벽체에서의 RDX 제거가 폭발성 물질로 오염된 군사지역에서 RDX와

더불어 같이 검출되는 다른 여러 오염 물질들에 의해 영향을 받는지 아직 보고된 바가 없다. 또한, 다른 폭발성 오염 물질들이 미생물 처리된 flow-through column의 영가 철 층에서 제거가 되는지 알려지지 않았다.

본 연구에서는 Fe^0 로 구성된 flow-through column에서 RDX 및 TNT (2,4,6-trinitrotoluene), 2,6DNT (2,6-dinitrotoluene), 2,4DNT (2,4-dinitrotoluene), HMX (octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine)와 같은 여러 폭발성 오염물질이 동시에 존재하였을 경우, 미생물 처리를 통한 bioaugmentation에 의해 오염물질들의 제거가 향상되었는지를 조사하였다.

2. 실험 재료 및 방법

영가 철로 구성된 반응벽체에서 관심 대상이 산화철의 형성으로 인하여 반응물질의 활성 감소이다. 다양한 형태의 산화철들은 철의 표면을 passivating하고 영가 철의 활성에 장애를 일으킨다고 알려져 있다 (Phillips et al., 2000). 그래서, 산화철의 형성이 반응벽체를 이용하여 RDX를 제거하는데 중요한 제한요소가 되는지를 조사하였다. 회분식 반응기 (batch reactor)를 사용하여 RDX 및 다른 오염물질들의 제거에 대한 rusted iron의 활성을 조사하였다. Rusted iron은 증류수에 영가 철 filings (0.5 mm)를 가하여, 교반기 위에서 2주일 동안 산소로 flushing한 후, 필터과정과 건조과정을 거쳐 준비되었다. 회분식 실험에서 각각 10 mg/L의 RDX, trichloroethene (TCE), Cr(VI), NO_2^- , NO_3^- 은 반응기 내에서 rusted iron (1g, 4%, w/v)과 혼합시켜 교반기 (150 rpm)위에서 진탕되면서, 주기적으로 반응기의 상등 액을 취했다. 각각의 오염물질들의 제거는 RDX와 Cr(VI)은 HPLC로, TCE는 GC로, NO_2^- , NO_3^- 은 IC를 이용하여 분석된 후 결정되었다.

측면에 sampling ports가 있는 2개의 flow-through column (30 cm × 2.5 cm)은 토양 층 (5 cm), 영가 철 filings 층 (18 cm), 모래 층 (7 cm)으로 채워졌다. Column 하나는 토양 중에 함유된 토착미생물들이 영가 철 층을 colonizing하는 것을 확인하기 위해서 준비되었다. 다른 하나는 anaerobic sludge (10 mL, 6.6 g-volatile suspended solids/L)을 측면의 ports에 접종하여 bioaugmented column이 되게끔 한 후, 미생물 처리를 통하여 반응벽체 내에서 오염물질들의 제거가 향상되었는가를 확인하기 위해서 준비되었다. Bicarbonate를 이용하여 synthetic groundwater를 제조 한 후, HMX (5 mg/L), TNT, 2,4DNT, 2,6DNT, RDX (10 mg/L)를 녹인 용액은 peristaltic 펌프를 이용하여 2.1 mL/hr의 유속으로 columns에 주입되었다. 폭발성 물질을 녹인 용액은 $CO_2 : N_2$ (20:80, v/v)의 혼합 gas로 purging하여 anoxic 상태로 유지되었다. 용액은 2 M HCl를 사용하여 pH 7.3으로 맞추어 졌다. 영가 철로 구성된 flow-through column 내에서 RDX를 비롯하여 존재된 폭발성 물질의 제거는 column의 측면에 있는 ports에서 샘플을 취하여 HPLC로 분석함으로써 column의 길이에 따라 확인되었다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 batch 실험에서 rusted iron이 다른 오염물질인 TCE, Cr(VI), NO_2^- , NO_3^- 보다 더 빨리 RDX를 제거하는 결과를 나타내고 있다. 사용된 redox-sensitive 오염물질 중에서 rusted iron에 대해 RDX가 가장 빠른 활성을 나타냈고, Cr(VI)가 아주 근소하게 그 뒤를 따르며, TCE와 NO_3^- 은 상대적으로 느린 활성을 나타냈다: RDX는 2시간 이내에 완전히 제거된 반면, TCE는 5일 동안에 70%만 제거되었다. 이 결과에 비추어 볼 때, iron barriers는 RDX plume을 차단하고 오염된 지역을 정화하는데 효과적인 역할을 할 수 있을 것으로 기대된다.

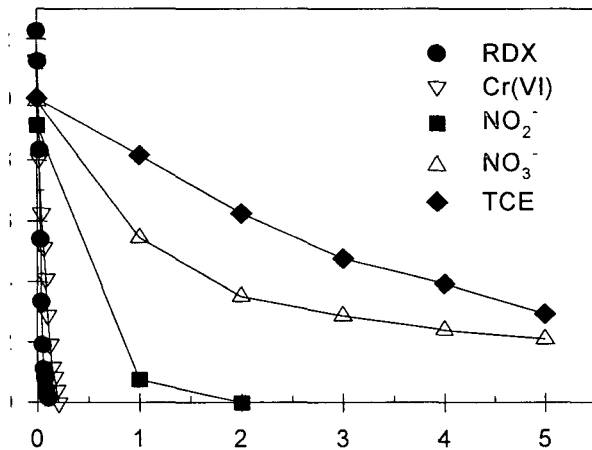


그림 1. Degradation of redox-sensitive pollutants in batch reactors containing rusted iron (4%, w/v).

Flow-through column은 여러 폭발성 물질에 의해 오염된 지하수를 처리하였을 경우, 생물학적 처리된 반응벽체의 효능을 조사하기 위하여 운영되었다. Column 운영을 시작한지 8개월 후, HMX, TNT, 2,4DNT, 2,6DNT, RDX의 제거는 column 측면의 ports를 통하여 sampling 하여 HPLC로 분석함으로써, column의 길이에 따라 확인되었다. 오염된 군사지역에서 RDX와 더불어 흔하게 검출되는 이들 폭발성 물질들은 column내의 영가 철 층에서 현저하게 제거되는 것으로 조사되었다 (그림 2). 이 결과는 이전에 선행된 연구들과 비슷한 결과를 나타낸다. Singh 등 (1998)에 따르면 batch 실험에서 영가 철이 RDX와 TNT에 대해서 아주 높은 활성을 나타낸다고 보고하였다. 본 연구에서는 anaerobic sludge를 접종한 bioaugmented column에서 TNT, 2,4DNT, 2,6DNT, RDX뿐만 아니라 매우 난분해성으로 알려진 HMX까지도 완전히 제거되는 결과를 나타내었다. 생물학적 활성으로 인하여 영가 철 층의 전에 위치한 bioaugmented soil 층에서도 상당한 농도의 TNT, 2,4DNT, 2,6DNT, RDX가 제거되었다. 두 column 모두에서 2,4DNT, 2,6DNT, TNT, RDX는 완전히 제거되었다.

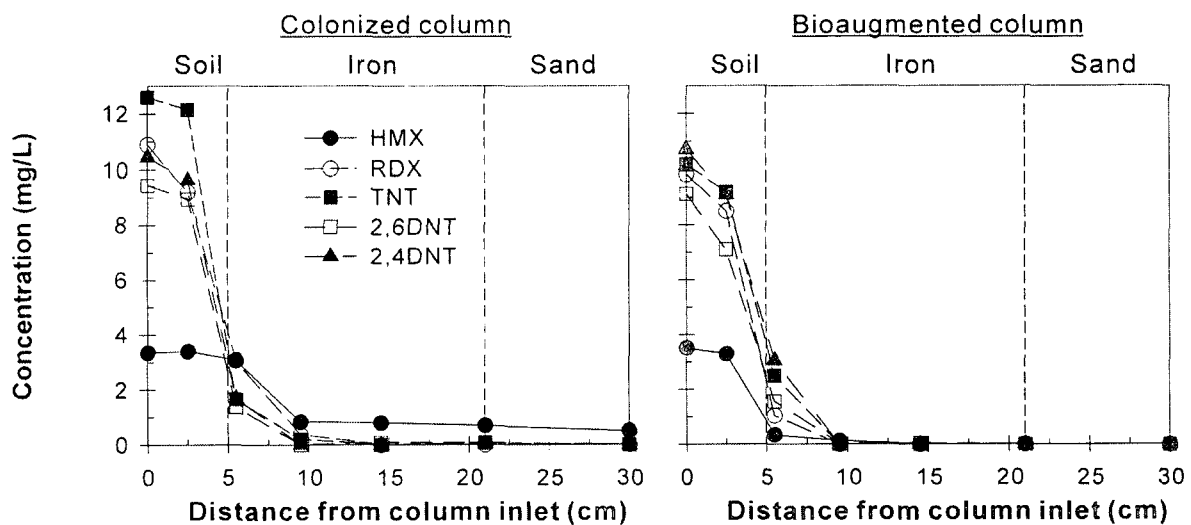


그림 2. Removal of RDX and co-contaminants in flow-through columns after 8 months of operation.

본 연구의 결과를 종합하여 정리하면, 영가 철로 구성된 반응벽체는 군사지역에서 다양한 폭발성 물질로 오염된 지하수를 정화하는데 효과적으로 사용될 수 있고, 오염물질 제거 효율은 미생물 처리를 통한 bioaugmentation에 의해서 향상될 수 있다고 본다.

참고문헌

- 1) Higson FK. Microbial degradation of nitroaromatic compounds. *Adv Appl Microbiol* 37:1-19 (1992)
- 2) McCormick NG, Cornell JH, Kaplan AM. Biodegradation of hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine. *Appl Environ Microbiol* 42:817-823 (1981)
- 3) Oh B-T, Alvarez PJ. Hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (RDX) degradation in biologically-active iron columns. *Wat Air Soil Pollut* 141:325-335 (2002)
- 4) Phillips DH, Gu B, Watson DB, Roh Y, Liang L, Lee SY. Performance evaluation of a zero-valent iron reactive barrier: mineralogical characteristics. *Environ Sci Technol* 34:4169-4176 (2000)
- 5) Singh J, Comfort SD, Shea PJ. Remediating RDX-contaminated water and soil using zero-valent iron. *J Environ Qual* 27:1240-1245 (1998)