

생물환원 철광물촉매에 의한 지하수 내 RDX 환원: 군사격장 현장적용 실증결과

공효영¹ · 이광표¹ · 이종열¹ · 경대승² · 이우진² · 배범한^{3*}

¹아름다운환경건설(주)

²한국과학기술원 건설 및 환경공학과

³가천대학교 토목환경공학과

Reduction of RDX in Ground Water by Bio-Regenerated Iron Mineral: Results of Field Verification Test at a Military Shooting Range

Hyo-young Gong¹ · Kwang-pyo Lee¹ · Jong-yeol Lee¹

Daeseung Kyung² · Woojin Lee² · Bumhan Bae^{3*}

¹Beautiful Environmental Construction Co., Ltd.

²Department of Civil & Environmental Engineering, KAIST

³Department of Civil & Environmental Engineering, Gachon University

ABSTRACT

This study investigates the in-situ implementation of bio-regenerated iron mineral catalyst to remove explosive compounds in ground water at a military shooting range in operation. A bio-regenerated iron mineral catalyst was synthesized using lepidocrocite (iron-bearing soil mineral), iron-reducing bacteria *Shewanella putrefaciens* CN32, and electron mediator (riboflavin) in the culture medium. This catalyst was then injected periodically in the ground to build a redox active zone acting like permeable reactive barrier through injection wells constructed at a live fire military shooting range. Ground water and core soils were sampled periodically for analysis of explosive compounds, mainly RDX and its metabolites, along with toxicity analysis and REDOX potential measurement. Results suggested that a redox active zone was formed in the subsurface in which contaminated ground water flows through. Concentration of RDX as well as toxicity (% inhibition) of ground water decreased in the downstream compared to those in the upstream while concentration of RDX reduction products increased in the downstream.

Key words : Electron transfer mediator, Iron reducing bacteria, Lepidocrocite, RDX, TNX

1. 서 론

우리나라는 현재 분단국가로 국가안보를 위한 전력유지를 위해 지속적인 군사훈련이 이루어지고 있다. 군사훈련의 필수요소가 되는 포 사격 과정에서 사격장 피탄지 토양 및 지하수가 화약물질에 의해 불가피하게 오염되고 있다. 군사지역의 토양 및 지하수에서 흔히 발견되는 화약물질은 TNT(2,4,6-trinitrotoluene), RDX(hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine, Royal Demolition eXplosive) 및,

HMX(1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocane, High Melting eXplosive)이며, 이중에서 RDX는 매우 강력한 에너지를 가진 니트라민계 고폭화약물질로 토양에 의해 지체되지 않아 주된 지하수 오염물질이다(Haas et al., 2008; Spalding and Fulton, 1988). RDX의 발암성과 자연계 특히 지하수내에서의 잔류성이 높은 특성으로 RDX에 의한 지하수 오염은 인간과 자연생태계에 큰 피해를 줄 수 있다(Yinon et al, 1990). 인간이 RDX에 노출될 경우 주로 중추신경계와 위장 및 신장에 독성효과가 나타나기

*Corresponding author : bhbae@gachon.ac.kr

Received : 2015. 10. 2 Reviewed : 2015. 11. 6 Accepted : 2015. 11. 28

Discussion until : 2016. 1. 31

때문에 Etnier(1989)는 음용수원에 대하여 수질환경기준으로 105 ug/L을 제한하였고, 미국 환경청은 RDX를 CCL(Candidated Contaminant List)에 포함시키고 음용수 평생건강권고기준(Health Advisory)으로는 매우 낮은 농도인 0.2 ug/L로 설정하고 있다(USEPA, 2012).

RDX로 오염된 토양과 지하수를 처리하기 위해 생물적 혹은 무생물적 반응을 이용한 효과적인 복원 기술들이 적용되고 있다. 지하수 RDX 처리는 호기성 보다는 혐기성 미생물인 *Desulfovibrio spp.*, *Acetobacterium malicum*, *Shewanella halifaxensis* 에 의해 효과적으로 분해되는 것으로 알려져 있다. 황산염 환원 박테리아로 알려져 있는 *Desulfovibrio spp.*는 RDX를 질소원으로 사용하고(Boopathy et al, 1998), *Acetobacterium malicum* 역시 RDX 분해산물로 아세트산을 생성하며 성장하였다(Adrian and Arnett, 2004). *Shewanella halifaxensis* 는 혐기성 조건 하에서 RDX를 분해하였으나, 호기성 조건에서는 분해 반응이 관측되지 않았다(Zhao et al, 2008). RDX의 무생물적 분해는 영가 철과 철 함유 토양 광물을 이용한 연구가 광범위하게 진행되어 왔다. ZVI(Zero-Valent Iron)는 RDX를 MNX(Mononitroso-RDX), DNX(Dinitroso-RDX), TNX(Trinitroso-RDX), nitrate, nitrite, nitrous oxide로 분해한다고 알려져 있으며(Wanaratna et al, 2006), 카르복시 메틸-셀룰로오스, 폴리아크릴산과 같은 계면활성제로 처리된 영가철의 경우 유동성이 향상되면서 RDX 분해 또한 향상되는 결과를 나타내었다(Naja et al, 2008). 다양한 종류의 음이온(Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-})을 포함한 Fe(II)-Fe(III) 수산화물인 Green Rust는 RDX를 formaldehyde, nitrous oxide, ammonium으로 분해하였다(Larese-Casanova and Scherer, 2008). 이외에도 산화철 광물인 Magnetite (Fe_2O_3) 현탁액 속에 Fe(II) 수용액을 첨가하면 RDX의 분해가 증가하였고, 분해 산물로 MNX, DNX, TNX가 관찰되었다(Gregory et al, 2004). 무생물적-생물적 반응과 그들의 상호작용에 의한 RDX의 분해는 미생물의 농도, 환원제(i.e., 철 함유 토양 광물), 토양 유기물, 전자 전달 매개체 등의 환경적 요인에 의해 크게 영향을 받는다(Borch and Inskeep, 2005; Cho et al, 2012; Kwon and Finneran, 2006; 2008a; 2008b; Bhushan et al, 2006). 특히, 철산화물과 철 환원 박테리아가 존재하는 조건 하에서, 천연유기물(natural organic matter, NOM)과 전자전달매개체(i.e., anthraquinone-2,6- disulfonate(AQDS))는 박테리아에서 RDX로의 전자 전달을 가속화시킴으로써 RDX의 분해를 향상시킨다(Kwon and Finneran, 2009). 다른 전자전달매개체로는 vitamin B12과 riboflavin 등이

있는데, riboflavin은 다양한 산화환원효소의 조효소로서, 수중 및 육상 환경에서 사는 *Shewanella oneidensis* MR-1로부터 분리되는 전자 전달 매개체로 알려져 있다(Cui et al, 2001). 광환원에 의해 환원된 riboflavin은 또 다른 니트라민계 폭발물질인 TNT(2,4,6-trinitrotoluene)를 효과적으로 분해할 수 있다고 보고되고 있다(Ahmad, et al., 2004). 이는 riboflavin의 RDX 분해에 대한 높은 가능성을 의미하며, 현재까지 철 함유 토양광물과 철 환원 미생물 간의 상호작용에서의 riboflavin이 수행하는 역할에 대한 기본적인 정보는 매우 한정적이었다. 최근 *Shewanella putrefaciens* CN32(이후 CN32)에 의한 철광물 환원에 riboflavin을 전자전달매개체로 사용하면 RDX 분해가 증진되며, riboflavin이 RDX 완전분해에 연관되었다는 새로운 연구가 보고되었다. 이때 riboflavin은 미생물에 의해 생성되거나 외부에서 주입되거나 상관없이 동일한 RDX 분해증진효과를 보였다(Bae et al., 2014). 군사격장에는 탄두에 사용된 철이 파편이 되어 쌓이고 지속적인 사격으로 토양과 혼합되므로 일반 토양보다 지표 및 지중에서의 철 함량이 높다. 따라서 철환원박테리아가 토양 내에서 철광물을 환원시키고 전자전달매개체를 이용하여 효과적으로 화약물질을 환원시키는 기작을 현장에서 구현한다면, 지중에서 화약물질을 분해하여 지하수 오염을 방지할 수 있을 것이다.

본 연구에서는 운영 중인 군사격장에서 강우에 의해 피탄지 토양 내부로 유입되는 화약물질오염 유거수를 처리하기 위해 운영 중인 사격장의 지중에 현장실증규모의 반응벽체를 설치하였다. 반응벽체는 전자전달매개체로는 riboflavin을, 철광물으로는 lepidocrocite을 사용하고, 산화된 철광물을 철환원 박테리아 CN32로 재생하는 redox active zone을 형성하도록 실험실에서 제조한 축매를 주기적으로 주입하면서, 지하수 상류부 및 하류부 화약물질을 지속적으로 관측하였다. 그 결과, riboflavin을 전자전달매개체로 하는 생물환원 광물축매는 지중에서 장기간 유지되면서 RDX를 환원 분해함을 확인하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 생물환원광물 축매 제조 및 실험실 실험

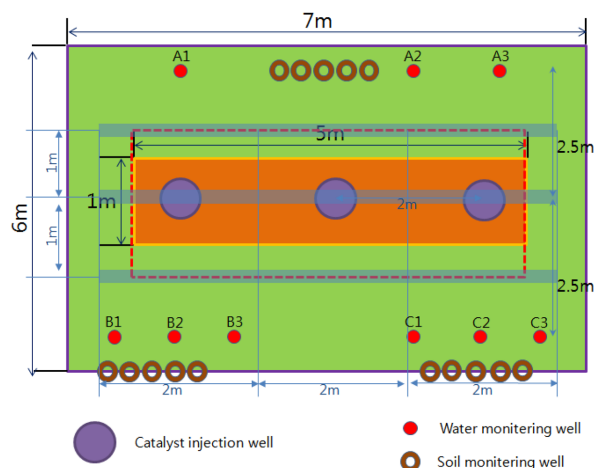
축매의 기본이 되는 modified medium(MDM)을 Table 1과 같은 조성으로 시약을 DIW(deionized water)에 정량 주입하여 20 L를 제조하였다. 이후 60 g의 lepidocrocite를 넣어 3 g/L 농도로 제조하고, 100 uM riboflavin 0.753 g과 30 mM lactate 85.5 mL를 MDM에 투입하였다.

Table 1. Reagents composition for 20 L MDM production

Component	g/L
Na lactate ($\text{NaC}_3\text{H}_5\text{O}_3$)	2.97
NH_4Cl	1.34
KCl	0.09
CaCl_2	0.07
Nitritotriacetic acid	0.14
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.27
NaCl	0.09
$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.05
ZnCl_2	0.01
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.01
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.01
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.01
$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.0022
$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.0022
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.0022
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0.001
$\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	0.001
H_3BO_3	0.001
NaHCO_3	2.521
NaH_2PO_4	0.47
PIPES buffer	9.07

KAIST 장호남 교수로부터 제공받은 냉동된(이하 CN32)을 해동하여 Tryptic soy broth(0.3 g/100 mL)에 1 mL를 주입하여 배양하고, 16시간 뒤에 3회 세척한 다음 MDM에 주입하였다. 생물환원 광물촉매 20 L 제조에 총 1 L의 배양된 CN32가 필요하였다. 상기 물질이 모두 포함된 MDM에 4~6 시간 질소가스를 산기하여 공기를 제거하고, 지속적인 교반을 통해 촉매를 완성하였다. 위와 같은 방법으로 총 60 L의 생물환원 광물촉매를 3개 용기에 준비하였다.

실험실 회분식 반응은 다음과 같이 수행하였다. 혐기 조건 아래 Tryptic soy broth(TSB, 30 g/L)에서 배양한 CN32를 26°C에서 150 rpm으로 계속적으로 교반시켜 준비하였고, 생장 말기 단계에서 추출하여 2회 세척한 뒤 12,000 rpm에서 5분간 원심 분리시켜 남아있는 TSB를 제거하였다. MDM은 NaHCO_3 없이 30 mm PIPES buffer를 이용해서 준비되었으며(Bae and Lee, 2013), 1 M의 NaOH를 더함으로써 pH 7.0으로 적정하였다. 준비된 MDM은 멸균하여 상온($25 \pm 0.5^\circ\text{C}$)에서 냉장시켰다. Batch test를 위하여 무산소 조건에서 생물학적으로 환원된 lepidocrocite는 250 mL serum bottle에 넣고 알루미늄 캡과 부틸 고무 마개로 밀봉하였다. MDM(180 mL)은 0.3 g의 Lepidocrocite과 함께 5 mL의 sodium lactate

**Fig. 1.** Plan view of bio-regenerated iron mineral catalyst injection and monitoring well installed on the site.

30 mM와 Riboflavin 100 μM 을 살균된 0.2 μm 의 PTFE membrane filter의 주사기를 이용해 첨가하였고 세척된 cell(3.5×10^8 cells/mL)과 RDX(0.11 mM)을 넣어준과 동시에 실험을 시작하였다. 그 외에 별도의 언급이 없다면, 모든 실험에서는 N_2 가스로 4시간동안 처리한 DIW (18 $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$)를 사용하였으며, anaerobic chamber (Coy Laboratory Products) 안에서 실험이 진행되었다. 이후, 주사기로 공기를 주입하여 산소농도를 조절하였다.

2.2. 생물환원 광물촉매 주입공 및 모니터링관정 설치

생물환원광물 촉매 현장 실증실험은 운영 중인 군사격장 내 피탄지 하단부에 화약물질이 유입되는 지점으로 선정하고, 지하수 조사 후 확정하였다. 2012년 11월에 실증 실험 조성 중에 안전을 위해 자력탐지기(GA-72Cd Magnetic Locator)를 사용하여 가로 7m × 세로 6m × 깊이 2m 지역에 대한 불발탄 조사를 선행하고, 촉매주입장치, 토양채취관정 및 지하수채취관정을 수직으로 설치하고 되메움하였다. 촉매주입장치는 지상으로 주입공이 돌출되어 있으며, 주입공에 볼밸브를 연결하여 주입 시에만 밸브를 열어주어 촉매가 지중 50 cm로 유입되도록 설치하였다. 수질 및 토양채취관정은 촉매주입관정과 2.5 m 거리를 두고 상류부와 하류부에 각각 설치하였다(Fig. 1).

토양모니터링 관정은 슬릿이 설치된 2인치 PVC관에 사격장부지토양을 채운다음 상하류부에 위치시켜 되메움하였다. 이와 함께 지하수 시료를 채취하기 위해 Fig. 2와 같이 상부에 3곳 하부에 6곳 지하수채취관정을 설치하였다. 내경이 2.54 cm인 PVC 관에 심도 1.5~2 m(A1, B1, C1), 2.5~3 m(A2, B2, C2), 3.5~4 m(A3, B3, C3)에 부

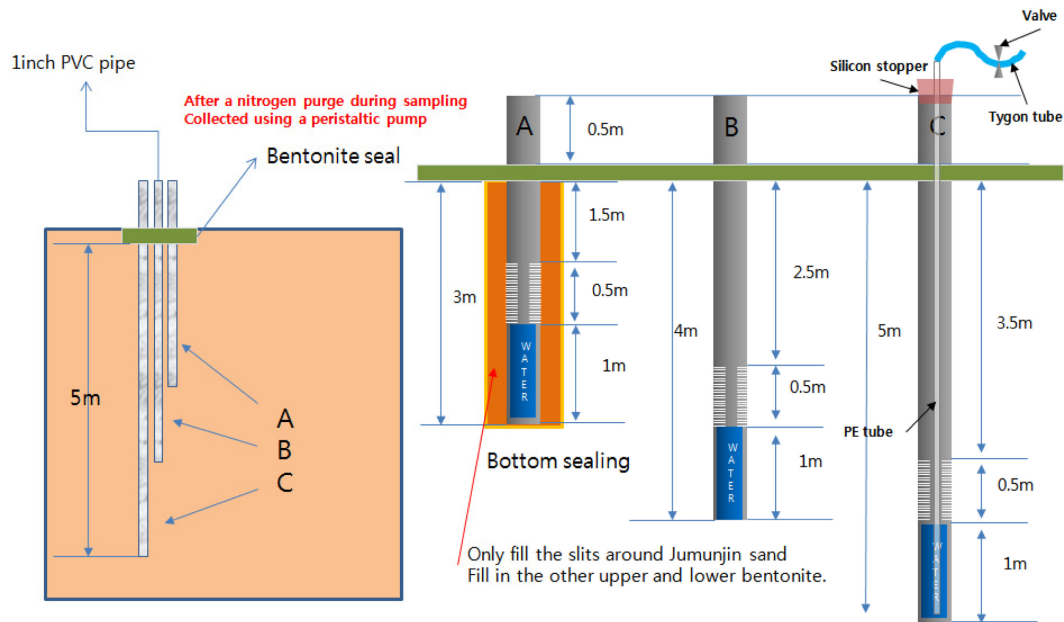


Fig. 2. Schematics of ground water monitoring wells installed in the field test site.

분에 슬릿을 만들어 지하수가 관정내부로 들어오도록 하고, 그 아래로 지하수 저장공간(지름 2.54 cm, 높이 100 cm, 부피 490 cm³)을 가진 지하수 관정을 제작하였다. 이 때, 관정을 통해 지하로 산소가 유입되지 않도록 관정 상단을 실리콘 마개로 막고, 유리관으로 상하부를 연결한 다음, 관 내부에는 Tygon 튜브를 연결하여 관정 하단까지 튜브가 내려오도록 만들고, 실리콘 마개 위로 나온 유리관에 타이곤 튜브와 2-way 밸브를 연결하여 지하수 채취 시 밸브를 열어 정량펌프로 시료를 채취하도록 계획하였다.

2013년 6월에 관정이 설치될 지점으로 토양시추장비를 이동시킨 뒤 수평계로 수평을 맞추고 3, 4, 5 m 깊이로, 지름 3인치로 9공을 시추하였다. 시추한 바닥부터 1 m 높이까지 벤토나이트로 채우고 1 m부터 1.5 m까지 규사로 채운 다음 다시 1.5 m부터 지표면까지는 벤토나이트로 채웠다. 최종적으로 4인치 관정케이스를 설치하고 관정을 고정시키기 위하여 시멘트로 마무리하였다. 심도 3, 4, 5 m 관정이 한 조를 이루며 각각의 관정 사이 간격은 1 m로 하였다.

지하수 흐름은 화학물질 거동이해에 필수적인 요소이며, 지하수 내 화학물질 분석결과를 해석하는 데 유용한 자료이다. 이에 2013년 10월 5일 지하수모니터링관정을 이용하여 추적자실험을 진행하였다. 추적자는 NaCl을 사용하여 수질측정기로 EC와 Salinity의 측정한 다음 Cl⁻ 농도 변화로 지하수흐름을 추정하고자 하였다. 추적자 농도는

Table 2. Injection date and volume of bio-regenerated iron mineral catalyst in the field verification test

No.	Date	Volume
1	2014. 06. 14	60 L
2	2014. 07. 26	60 L
3	2014. 08. 12	60 L
4	2014. 10. 04	60 L

NaCl 25 kg을 주변지역 하천수 1 m³에 녹여 사용하였다. NaCl 용해 후 주입탱크에서 측정한 원수 EC는 44.39 mS/cm, 염도는 28.65%이었다. 추적자 주입 전 지하수위를 측정하고 A1(상부, 좌측, 1.5~2 m 심도 관정)관정과 주입탱크를 20 m 길이의 1인치 링 호스로 연결하였다. 이후 펌프를 사용하지 않고 위치수두를 이용하여 추적자를 유량 100 L/hr으로 주입하였다.

2.3. 생물환원 광물축매 주입 시기 및 방법

생물환원 광물축매는 군사격장 부지에 2014년에는 6월부터 1~2달 간격으로 총 4번 주입되었다(Table 2). 겨울철(11월~2월)은 접근도로가 얼고, 눈에 의해 불발탄이 가려지는 등의 안전문제가 발생하기 때문에 현장을 차단하고 축매를 주입하지 않았다. 축매는 용량 20 L의 Nalgene 용기(총 3개)에 개폐가 가능한 밸브를 장착하여 밸브와 축매주입정을 연결한 다음, 밸브를 개방하여 실험실에서 제조한 축매를 redox active zone으로 직접 주입하였고, 매 회마다 관정 1개당 20 L 씩 총 60 L를 주입



Fig. 3. Photographs of field activity. (a) Bio-regenerated iron mineral catalyst injection, (b) Ground water sampling and measurement.

하였다(Fig. 3). 현장작업부지는 계속해서 사격이 실시되는 운영 중 사격장으로 화약물질(RDX)이 지속적으로 유입되고, 심도가 깊지 않아 강수로 인한 지하수위 변동이 심하다. 이에 생물환원 광물축매에 의한 생성된 redox active zone에 의한 화약물질 분해효율은 지역 내 존재하는 화약물질 전환산물 농도의 상대적 변화를 지표로 평가하였다.

2.4. 생물환원광물 축매 모니터링 및 분석방법

수질모니터링관정에서 시료를 채취하여 지하수 화약물질 농도분석을 통한 모니터링을 실시하였다. 먼저 모니터링관정에 연결되어 있는 밸브를 질소주입통과 연결하여 질소 산기를 하여 공기를 제거하였다. 질소 산기 후 밸브를 닫고 산소유입을 막은 상태에서 정량펌프를 연결하고, 다시 모니터링 밸브를 열어 용기에 수질시료를 채취하였다. 채취한 수질시료를 Fig. 3에서와 같이 수질측정기로 pH, DO, ORP를 측정하였고 40 mL 바이알에 환원보존제 NaHSO_3 8 mg을 첨가한 후 채취한 수질시료에 대한 화약물질을 분석하였다. 또 다른 바이알에는 시약을 넣지 않고 시료를 채취한 다음, 발광미생물을 이용한 급성독성을 측정하였다. 수질시료채취는 3주 1회 주기로 하였으며, 채취시기 및 회수는 2014년 5월부터 11월까지 총 8회 실시하였다.

채취시료는 4°C로 유지되는 아이스박스에 넣어 실험실로 운반하였는데, 수질시료는 곧바로 0.2 μm PTFE로 여

Table 3. Limit of quantitation (LOQ) of each explosive compound analyzed by UPLC

Explosive compounds	MDL (mg/L)		UPLC LOQ (mg/L)
	HPLC	UPLC	
HMX	0.022	0.004	0.009
TNX	—	0.003	0.008
DNX	—	0.004	0.010
MNX	—	0.007	0.018
RDX	0.022	0.004	0.009
TNB	0.026	0.003	0.008
TNT	0.024	0.005	0.013
2ADNT	0.025	0.007	0.016
4ADNT	0.022	0.006	0.015

과하여 UPLC(Ultra-Performance Liquid Chromatography)로 분석하였다. 토양시료는 처리 전까지 -24°C에서 보관하였다. 토양시료 전처리 방법은 US EPA에서 개발한 SW-846 method 8330A에 준하였다(USEPA, 2007). 화약물질 분석은 Waters UPLC H-Class로 분석하였는데, 분석조건은 Acquity UPLC BEH C18칼럼(2.1 \times 100 mm, 1.7 μm)을 사용하여 탈이온수: 메탄올=65%:35%, 온도 40°C에서 유량 0.2 mL/min로 15분간 용리하고, 파장 230 nm에서 측정하였다. 이상과 같은 분석조건에서의 검출한계값(Method Detection Limit)과 검량한계값(Limit of Quantitation)은 Table 3에 요약하였다.

Table 4. Results of tracer test for identification of ground water flow (Test conducted from 2013.10.5 to 2013.10.19)

Well		A1	A2	A3	B1	B2	B3	C1	C2	C3
Time										
EC (uS/cm)	Initial	381	254	170	346	303	396	378	200	640
	30 min	—	202	238	179	295	500	724	302	819
	60 min	—	241	188	165	296	484	—	244	779
	120 min	—	205	190	174	291	472	—	204	807
	180 min	44,000	210	178	167	283	432	—	215	864
	1week	29,420	312	180	337	3097	430	—	338	795
	2 week	6,515	309	217	332	2620	407	—	403	850
Salinity (%)	Initial	0.18	0.12	0.08	0.16	0.14	0.19	0.18	0.09	0.31
	30 min	—	0.13	0.11	0.08	0.14	0.24	0.36	0.14	0.4
	60 min	—	0.11	0.09	0.08	0.14	0.23	—	0.11	0.38
	120 min	—	0.1	0.09	0.08	0.17	0.23	—	0.1	0.4
	180 min	28.34	0.1	0.08	0.08	0.13	0.2	—	0.1	0.42
	1week	18.25	0.15	0.09	0.16	1.64	0.21	—	0.16	0.39
	2 week	3.60	0.15	0.1	0.16	1.36	0.20	—	0.19	0.42

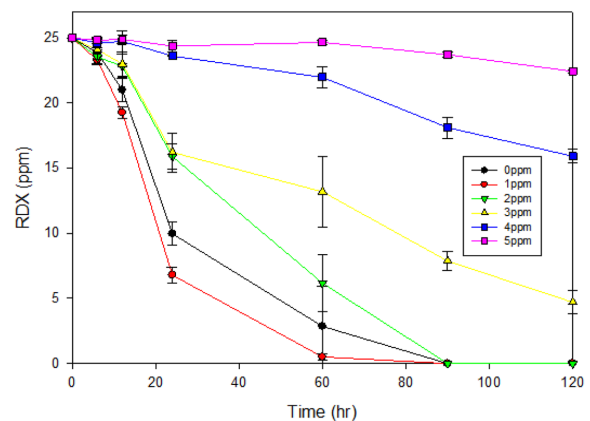
급성 독성은 LumixTox를 사용하여 측정하였는데, *Vibrio fischeri*를 재활성화하여 NaCl 2% 용액으로 보정한 시료에 넣고, Lumis mini로 대조군과 시료첨가군에서 발생하는 광자량의 차이를 측정하여 발광저해도를 계산하였다. 이 때 pheno를 표준액으로 사용하여 비교하였다.

RDX 정량에 사용한 표준물질은 AccuStandard(New Haven, CT, USA)에서 구매하였다. RDX 3종 부산물 MNX, DNX 및 TNX는 한화종합연구원 주영혁 박사가 합성하였고, 그 순도는 각각 99, 52 및 99%이었다. 실험에 사용된 추출용매, 분석용매로 사용된 초순수의 저항은 $18.3 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 이고 유기용매는 모두 HPLC급이었으며, 다른 화학물질은 ACS급이었다.

3. 결과 및 분석

3.1. 추적자 실험결과

지하수의 흐름에 대한 추적자실험은 시간 경과에 따른 변화를 관측해야 하므로 추적자 주입 첫날에는 30, 60, 120, 180분까지 측정하였고 현장부지 여건상 1주일, 2주일 경과의 EC와 salinity 분석결과로 지하수의 흐름을 관찰하였다. 2013년 10월 5일~10월 19일간 추적자실험결과는 Table 4와 같다. 추적자 주입 60분 후에 수위를 측정하였는데, B1 및 B3 관정에서는 시료채취가 가능한 반면, 저장용량이 가장 적은 C1 관정에서 시료채취가 불가하여 측정을 할 수 없었다. A1 관정은 3시간 동안 추적자를 주입하는 용도로 사용되어 30, 60 및 120분에는 EC 및 salinity를 측정하지 못하였다.

**Fig. 4.** RDX removal efficiency according to dissolved oxygen concentrations in the liquid medium.

각 관정에서 지속적으로 시료를 채취하여 EC 및 salinity를 분석한 결과 A1 주입정에서 180분 이후 시간이 경과함에 따라 EC와 salinity가 감소하였다. A2 및 B2 관정에서 EC와 salinity가 약간씩 증가하였고, 가장 현격한 증가는 B2 관정에서 관측되었다. 이상과 같은 추적자 실험으로 지하수 흐름 방향이 관정 설치방향에 직각인 A1에서 B2 방향임을 확인할 수 있었다.

3.2. 생물환원광물 축매 한계성 테스트

현장 환경에 대한 축매의 한계성을 평가하기 위해 (1) 토양 및 지하수 내 용존 산소의 농도 변화, (2) 토양 및 지하수 pH 변화에 따른 RDX 분해 효율을 측정하였다. 실험실에서 회분식 반응조를 이용한 실험 결과, 액상용존 산소 농도가 한계 농도 5 ppm 이상으로 높을 경우 RDX

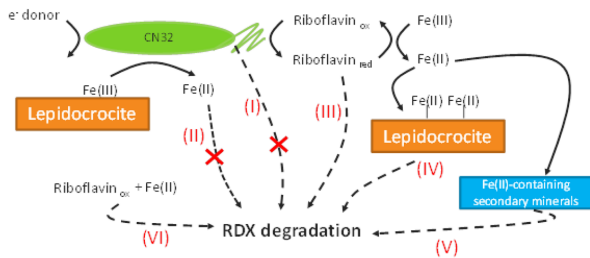


Fig. 5. Mechanisms RDX degradation by bio-regenerated iron mineral catalyst.

가 거의 분해되지 않는 것을 확인할 수 있었다(Fig. 4). 한계농도보다 조금 낮은 조건 4 ppm 이하에서는 RDX가 제거되기는 하지만 분해 효율이 현저히 저하되는 것을 확인할 수 있었다. 이는 Fig. 5와 같이 anaerobic 환경에서 활성도가 높은 미생물(*Shewanella putrefaciens* CN32)과 미생물에 의해 환원된 전자전달매개물질(Riboflavin)이 산화되어 생물유래 2가철의 생성이 저해되고 RDX 환원에 필요한 전자전달능 상실에 따른 영향으로 판단된다.

용존 산소의 농도가 3 ppm 정도로 떨어지면 분해 효율이 조금씩 향상되는 것을 관찰할 수 있었으며, RDX 분해가 초기 20분까지는 빠르게 진행되지만 이 후에는 속도가 점진적으로 감소하였다. 이는 초기 분해과정에서 MNX, DNX, TNX와 같은 nitroso 부산물이 생성된 뒤 축적되어 전자 환원에 중요한 역할을 하는 미생물과 철환원박테리아에 영향을 준 것으로 판단된다. 용존 산소의 농도가 2 ppm 이하가 되면 100시간 이내에 25 ppm의 RDX가 완전히 분해되는 것을 확인하였다. 특히 주목할 만한 사항은, 혐기성 조건보다 약 1 ppm의 산소가 존재하는 환경에서 RDX 분해 속도가 향상되었다는 점이다. 이로 미루어 볼 때 미량의 산소는 RDX 분해를 위한 $CN32 \rightarrow Riboflavin \rightarrow RDX$ 경로에 중요한 역할을 하는 것으로 판단된다(Bae et al., 2014).

대부분의 토양은 혐기성 환경으로 유지되기 때문에(토양의 상층부보다는 하층부) 용존 산소가 높은 특정 부지를 제외하고는 생물환원광물 촉매가 효과적으로 RDX를 제거할 수 있음을 의미한다. 용존산소가 높은 지역의 경우 토양 내 관정을 설치하여 질소와 수소를 불어 넣어 적정 산소 조건으로 변화시키면 촉매의 효율을 향상시킬 수 있을 것으로 기대된다. Fig 6과 같이 현장조건에서 수질모니터링관정내 수질시료의 DO 측정값과 RDX 및 전환산물 및 분해율의 관계를 확인한 결과, DO값이 감소함에 따라 전환산물이 증가하는 비슷한 경향을 보였다.

반응 pH가 RDX 환원에 미치는 영향을 실험한 결과는 Fig. 7과 같다. 약산성, 중성, 약염기성 조건(pH 6.75~

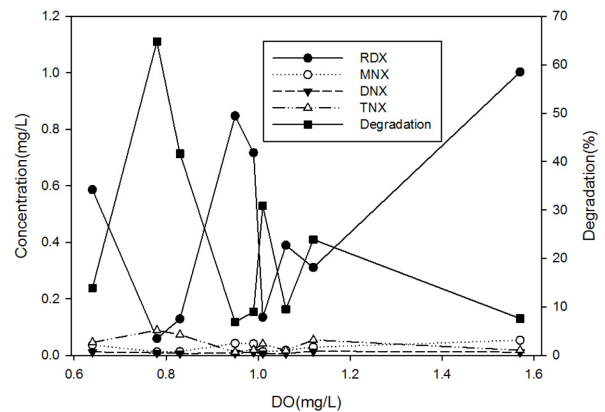


Fig. 6. Correlation between dissolved oxygen concentrations in ground water and RDX reduction and subsequent formation of metabolites (Data based on samples collected on July 28, 2014).

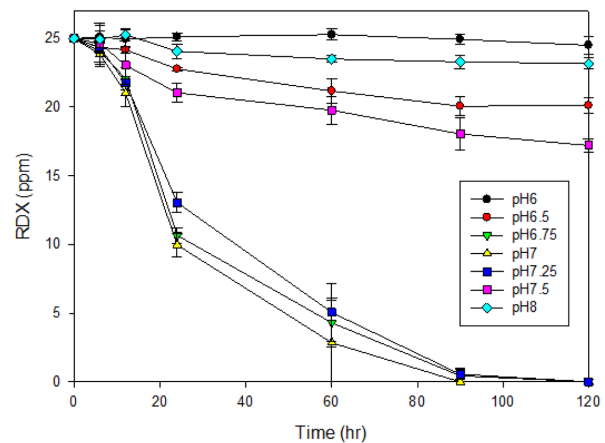


Fig. 7. Effects of solution pH on RDX removal by bio-regenerated iron mineral catalyst.

7.25) 조건에서는 반응 100~120시간 이내에 비슷한 양상으로 25 ppm의 RDX가 완전 분해되었으며, pH가 조금 더 낮거나 높은 조건에서는 반응 효율이 급격히 저하되는 것을 관찰하였다. 중성 환경(pH 7)에서 일정한 간격으로 pH 조건을 변화시켰을 때 ① pH 6.5&7.5, ② pH 6&8 염기성 조건이 산성조건보다는 비교적 반응 효율이 좋은 것을 관찰할 수 있었다. 특히 pH 6 조건에서는 거의 반응이 일어나지 않았으며, 이에 따라 생물환원 광물 촉매의 경우 산성 조건에 큰 한계성을 지니는 것으로 판단된다. 이는 산성조건에서 $CN32 + lepidocrocite$ 조합에 의한 생물환원 2가철의 생성과 전자전달 매개물질 역할을 하는 riboflavin의 활성도가 저해되어 스마트 촉매의 환원력이 크게 감소하기 때문으로 여겨진다. 따라서 생물환원 광물촉매의 효율적인 현장 적용을 위해서는 RDX 오염 토양 및 지하수의 pH를 사전 조사하여, 촉매 반응 적정

Table 5. RDX concentration profile in the up stream, bio-regenerated iron mineral catalyst injection region, and down stream region (Data based on samples collected on Jun. 14, 2014)

Sampling position		RDX concentration (mg/kg)		
		Section	Soil depth	Average
Up stream region	Left 0~50 cm	2.37	2.17	1.90
	Center 0~50 cm	1.59		
	Right 0~50 cm	2.54		
	Left 50~100 cm	2.46	1.98	
	Center 50~100 cm	2.19		
	Right 50~100 cm	1.28		
	Left 100~150 cm	1.34	1.56	
	Center 100~150 cm	1.54		
	Right 100~150 cm	1.81		
Injection well region	Left 0~50 cm	4.37	4.34	5.09
	Center 0~50 cm	4.41		
	Right 0~50 cm	4.24		
	Left 50~100 cm	3.00	3.25	
	Center 50~100 cm	2.44		
	Right 50~100 cm	4.31		
	Left 100~150 cm	3.66	7.67	
	Center 100~150 cm	17.25		
	Right 100~150 cm	2.09		
Down stream region	Left 0~50 cm	63.20	30.10	11.60
	Center 0~50 cm	24.54		
	Right 0~50 cm	2.57		
	Left 50~100 cm	1.94	2.32	
	Center 50~100 cm	2.74		
	Right 50~100 cm	2.28		
	Left 100~150 cm	1.56	2.37	
	Center 100~150 cm	4.28		
	Right 100~150 cm	1.28		

조건으로 완화시킬 수 있는 전처리가 필요할 것으로 예상된다. 산성 토양의 경우 소석회, 탄산석회, 고토 석회 등을 이용할 수 있으며, 염기성 토양의 경우 유황을 이용하여 반응효율이 가장 높은 중성조건으로 변모시키는 것이 필요하다.

3.3. 생물환원광물 축매 모니터링

Table 5는 초기 축매주입(2014. 06.14.) 이후에 분석한 토양 심도별 RDX 농도 분포를 요약한 것이다. 상부, 주입공, 하부의 단면의 토양 중 RDX 평균농도는 상부에서 하부로 내려오면서 증가하는 경향을 보였다. 축매가 주입된 심도가 지중 50 cm이므로 0~50 cm를 제외한 깊이별 평균 농도를 산정하여 해석하는 것이 전반적 흐름을 이해하는 데 도움이 된다. 토양관정 주입정 상부 지역인 주입정 상류부

에서 심도 0~50 cm 지역의 RDX 농도는 2.17 mg/kg으로 심도 50~100 cm인 중간부에서의 1.98 mg-RDX/kg, 심도 100~150 cm인 하층부의 1.56 mg-RDX/kg보다 약간 높았다. 주입정 지역에서도 하층부 중앙지점의 값 17.25 mg-RDX/kg을 제외하면 상층부 4.34, 중간부 3.25 및 하층부 2.88 mg-RDX/kg으로 동일한 추이를 보이고 있다. 주입정 하부 지역에서도 상층부에서 30.10 mg-RDX/kg의 고농도 RDX가 검출되었고, 심도가 깊어지면서 RDX 농도는 감소하는 경향을 보이고 있다. 현장 실험지역 횡단면을 보면 주입정 상류부에서 주입정 하류부로 경사져 있기 때문에 강수시 피탄지역에서 오염물질이 지표유출되면서 주입정 하류부 쪽으로 몰렸기 때문에 오염도가 높은 것이라 판단된다. 그러나 모든 지역에서 주입정 하층부에서 심도가 깊어질수록 RDX 농도가 감소되는 경향을 확인할 수 있다.

3.4. 지하수 화약물질 농도 변화

2014년 6월 14일 지하수모니터링관정에서 채취한 지하수시료의 화약물질 농도를 비교한 결과는 Fig. 8과 같다. 6월 14일 시료채취 결과를 선택한 이유는 마른 장마로 인하여 강수량이 오랜 기간 동안 일정하게 내려 지하수위도 다른 시료채취시기보다 상대적으로 일정하게 유지되었고,

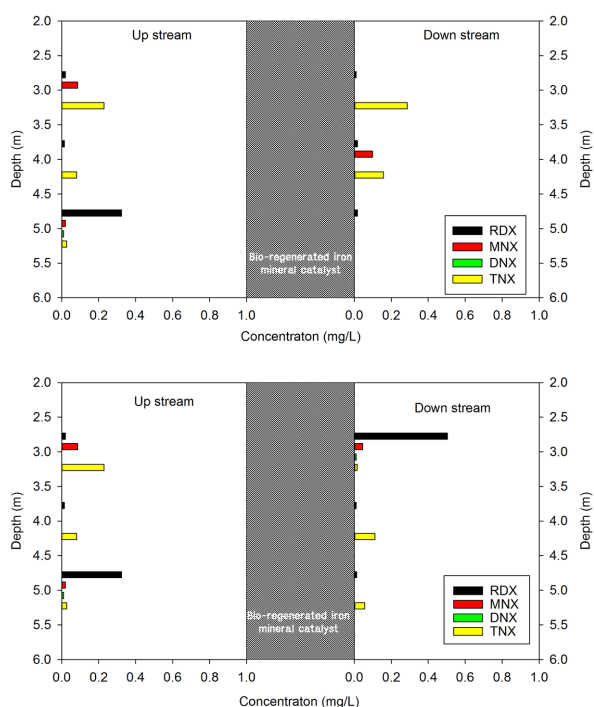


Fig. 8. Concentrations of RDX and its metabolites in the ground water up stream and down stream of the bio-regenerated iron mineral catalyst. (Upper figure represent ground water flow from A wells to B wells; Lower figure ground water flow from A wells to C wells (Generated from samples collected on Jun. 14, 2014).

화약물질 유입 및 유출이 일정하였기 때문이다. 상류부 (A1~A3)지역에서의 RDX 농도는 0.01~0.32 mg/L이었고, A1 관측공에서는 특히 TNX 농도가 0.23 mg/L로 높았다. 주된 지하수 흐름 방향인 B1, B2, B3에서는 RDX가 모두 0.02 mg/L 이하로 감소하면서 B1 및 B2 관측공 TNX 농도가 각각 0.29 및 0.16 mg/L로 증가하였다. Gregory et al.(2004)의 연구에서와 같이 RDX의 환원물질이 검출된 것으로 보아 대상 화약물질인 RDX가 주입 촉매를 통과하면서 환원분해되었음을 알 수 있다. 흐름 방향이 아닌 C1, C2, C3 관측공에서의 RDX 농도는 각각 0.50, 0.01 및 0.01 mg/L이었으며, TNX 농도는 각각 0.02, 0.11 및 0.06 mg/L로 유의성을 찾을 수 없었다. 또한 전반적으로 MNX와 DNX의 변화의 폭은 미미하였으나, TNX는 RDX가 감소함에 따라 증가되었다가 다시 감소하는 추이가 확인하였다. 이상의 결과는 주입한 생물환원 철광물촉매 작용으로 지중에 환원상태가 유지되었기 때문이다. Table 6는 관측정의 ORP 및 pH 모니터링 결과로, 연구기간 전체에 걸쳐 환원상태가 유지되고 있음을 보이고 있다.

RDX 환원분해와 동시에 독성도 감소하였다. Lumistox로 측정한 발광독성저해도를 페놀 농도로 환산한 결과는 Table 7과 같다. 수질시료 독성을 페놀로 환산한 값을 평균하면 A 관측정 14.9 mg/L, B 관측정 13.7 mg/L이며, C 관측정은 11.1 mg/L이다. 화약물질이 주입촉매에 의해 형성된 redox active zone을 통과하면서 RDX가 분해됨으로써 분해산물인 TNX가 증가하는 경향을 보이고 있으며, 동시에 상류부에 비해 하류부에서의 독성이 감소하였다. Zhang et al.(2006)은 지령이를 사용한 독성실험에서 RDX 분해산물인 TNX가 MNX보다 더 독성이 크다고 하였다. TNX와 RDX 독성을 직접비교연구한 결과는 없

Table 6. Oxidation-reduction potential and pH of ground water in the monitoring wells

Sample	Date							
	2014.08.15		2014.09.13		2014.10.3		2014.11.8	
	ORP (mv)	pH	ORP (mV)	pH	ORP (mV)	pH	ORP (mV)	pH
A1	15.4	6.90	-4.7	7.02	40.2	6.99	-61.9	6.86
A2	-9.2	6.84	-84.3	7.16	-66.4	7.06	-90.7	6.95
A3	-30.1	6.76	-17.1	7.06	-142.3	6.93	-64.0	7.07
B1	-15	7.36	-82.8	7.77	-91.2	7.20	-	-
B2	-51.3	7.54	-159.6	7.56	-83.3	7.26	-85.3	6.81
B3	-87.0	7.12	-149.4	7.02	-58.2	6.78	-156.4	6.49
C1	-60.4	7.57	-163.7	7.48	-121.7	7.45	-	-
C2	-134.6	7.44	-135.8	7.31	-31.5	7.20	-77.8	6.89
C3	-16.2	6.96	-36.6	7.26	-40.7	7.26	-62.2	7.00

Table 7. Results of acute toxicity analysis and equivalent phenol concentration (Ground water sample collected on Jun. 14, 2014)

Ground water sample	Toxicity (% inhibition)	Phenol equivalent (mg/L)
A1	32	15.69
A2	31	14.99
A3	29	13.68
B1	32	15.69
수질 시료 B2	31	14.99
B3	23	10.39
C1	23	10.39
C2	30	14.32
C3	19	8.65

기 때문에 단정하기는 어려우나, 본 연구 결과에 의하면 주입된 축매에 의해 형성된 redox active zone을 통과한 시료의 독성은 전반적으로 감소하는 추이를 보였다.

4. 결 론

본 연구에서 사격장에서 강수에 의해 오염된 표토에서 지중으로 유입되는 주된 화학물질은 RDX이며, 지중의 공극수를 따라 이동되는 것을 확인하였다. 이를 제어하기 위해 생물재생 철광물축매를 토양에 주입하여 redox active zone을 형성하고, 이 지역을 통과하는 지하수 내 RDX의 농도 및 독성 변화를 관측하였다. 실험실 분석결과에 의하면 용존산소가 낮을수록, pH가 높을수록 생물환원 광물축매에 의한 RDX 분해가 증가되었다. 이에 따라 현장에 형성된 redox active zone를 환원상태로 유지하기 위해 산소유입을 최대한 차단하면서 축매를 주입하였다.

주입공을 통한 지중으로 주입된 생물환원 광물축매는 ORP 측정값으로 판단하여 환원상태가 유지되는 redox active zone을 형성하였다. 그 결과 redox active zone을 통과한 하류부 지하수 RDX가 농도가 상류부에 비해 유의적으로 감소하였고, 분해산물인 TNX 농도가 증가되었다. 또한 하류부 지하수의 독성도 상류부에 비해 전반적으로 감소하였다. 이상의 결과로 보아 생물환원 광물축매는 강우시 피탄지에서 유거수가 이동하는 경로에 설치하여 지중으로 유입되는 화학물질을 저감하여 수계로의 부하량을 감소시킬 수 있을 것으로 판단된다. 특히 사격장 여건에 따라 장기간 사격훈련을 실시한 현장부지에서는 토양 내 철함유량이 높은 경향을 보이므로 생물환원 광물축매가 더욱 효과적일 수 있다고 사료된다.

사 사

본 연구는 환경부 환경산업기술원 GAIA Project “군사격장 복합오염물질 정화를 위한 원위치 지속가능 녹색기술 개발사업(173-111-036)”으로 지원을 받은 과제이며 이에 감사드립니다.

References

- Adrian, N.R. and Arnett, C.M., 2004, Anaerobic biodegradation of hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (RDX) by *Acetobacterium malicum* strain HAAP-1 isolated from a methanogenic mixed culture, *Curr. Microbiol.*, **48**, 332-340.
- Ahmad, I., Fasihullah, Q., Noor, A., Ansari, I.A., and Ali, Q.N.M., 2004, Photolysis of riboflavin in aqueous solution: a kinetic study, *Int. J. Pharm.*, **280**, 199-208.
- Bae, S. and Lee, W., 2012, Enhanced reductive degradation of carbon tetrachloride by biogenic vivianite and Fe(II), *Geochim. Cosmochim. Acta*, **85**, 170-186.
- Bae, S. and Lee, W., 2013, Biotransformation of lepidocrocite in the presence of quinones and flavins, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **114**, 144-155.
- Bae, S., Lee, Y., Kwon, M., and Lee, W., 2014, Riboflavin-mediated RDX transformation in the presence of *Shewanella putrefaciens* CN32 and lepidocrocite, *J. Hazard. Mater.*, **274**, 24-31.
- Bhushan, B., Halasz, A., and Hawari, J., 2006, Effect of iron(III), humic acids and anthraquinone-2,6-disulfonate on biodegradation of cyclic nitramines by *Clostridium* sp. EDB2, *J. Appl. Microbiol.*, **100**, 555-563.
- Boopathy, R., Gurgas, M., Ullian, J., and Manning, J.F., 1998, Metabolism of explosive compounds by sulfate-reducing bacteria, *Curr. Microbiol.*, **37**, 127-131.
- Borch, T., Inskeep, W.P., Harwood, J.A., and Gerlach, R., 2005, Impact of ferrihydrite and anthraquinone-2,6-disulfonate on the reductive transformation of 2,4,6-trinitrotoluene by a gram positive fermenting bacterium, *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 7126-7133.
- Cho, C., Bae, S., and Lee, W., 2012, Enhanced degradation of TNT and RDX by bio-reduced iron bearing soil minerals, *Adv. Environ. Res.*, **1**, 1-14.
- Cui, H., Hwang, H.M., Cook, S., and Zeng, K., 2001, Effect of photosensitizer riboflavin on the fate of 2,4,6-trinitrotoluene in a freshwater environment, *Chemosphere*, **44**, 621-625.
- Etnier, E.L., 1989, Water quality criteria for hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (RDX), *Regul. Toxicol. Pharmacol.*, **9**(2),

147-157.

Gregory, K.B., Larese-Casanova, P., Parkin, G.F., and Scherer, M.M., 2004, Abiotic transformation of hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine by Fe(II) bound to magnetite, *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 1408-1414.

Haas, R., Schreiber, I., Low, E.V., and Stork, G., 1990, Conception for the investigation of contaminated munition plants, *J. Anal. Chem.*, **338**, 41-45.

Kwon, M.J. and Finneran, K.T., 2006, Microbially mediated biodegradation of hexahydro-1,3,5 trinitro-1,3,5-triazine by extracellular electron shuttling compounds, *Appl. Environ. Microbiol.*, **72**, 5933-5941.

Kwon, M.J. and Finneran, K.T., 2008, Hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (RDX) and octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine (HMX) biodegradation kinetics amongst several Fe(III)-reducing genera, *Soil Sediment. Contam.*, **17**, 189-203.

Kwon, M.J. and Finneran, K.T., 2008, Biotransformation products and mineralization potential for hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (RDX) in abiotic versus biological degradation pathways with anthraquinone-2,6-disulfonate (AQDS) and Geobacter metallireducens, *Biodegradation*, **19**, 705-715.

Kwon, M.J. and Finneran, K.T., 2009, Hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (RDX) reduction is concurrently mediated by direct electron transfer from hydroquinones and resulting biogenic Fe(II) formed during electron shuttle-amended biodegradation, *Environ. Eng. Sci.*, **26**, 961-971.

Larese-Casanova, P. and Scherer, M.M., 2008, Abiotic transformation of hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (RDX) by green rusts, *Environ. Sci. Technol.*, **42**, 3975-3981.

Naja, G., Halasz, A., Thiboutot, S., Ampleman, G., and Hawari, J., 2008, Degradation of hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (RDX) using zerovalent iron nanoparticles, *Environ. Sci. Technol.*, **42**, 4364-4370.

Spalding, R.F. and Fulton, J.W., 1988, Groundwater munition residues and nitrate near Grand Island, Nebraska, USA, *J. Contam. Hydrol.*, **2**, 139-153.

USEPA, 2007, SW-846 Method 8330A, Nitroaromatics and Nitramines by High Performance Liquid Chromatography, Revision 1.

USEPA, 2012, Technical Fact Sheet ñ Hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (RDX); 505-F-11-010, Office of Soil Waste and Emergency Response, Washington, DC.

Wanaratna, P., Christodoulatos, C., and Sidhoum, M., 2006, Kinetics of RDX degradation by zero-valent iron (ZVI), *J. Hazard. Mater.*, **136**, 68-74.

Yinon, J., 1990, Toxicity and Metabolism of Explosives, CRC Press, Boca Raton, FL.

Zhang, B., Kendall, R.J., and Anderson, T.A., 2006, Toxicity of the explosive metabolites hexahydro-1,3,5-trinitroso-1,3,5-triazine (TNX) and hexahydro-1-nitroso-3,5-dinitro-1,3,5-triazine (MNX) to the earthworm *Eisenia fetida*, *Chemosphere*, **64**(1), 86-95.

Zhao, J.S., Manno, D., and Hawari, J., 2008, Regulation of hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine(RDX) metabolism in *Shewanella halifaxensis* HAW-EB4 by terminal electron acceptor and involvement of c-type cytochrome, *Microbiology*, **154**, 1026-1037.