

물억새를 식재한 플러그 흐름 습지에서의 RDX 제거동역학

이아름¹ · 김범준^{1,2} · 박지은¹ · 배범한^{1*}

¹가천대학교 토목환경공학과

²아름다운환경건설(주)

Removal of RDX using Lab-scale Plug Flow Constructed Wetlands Planted with *Miscanthus sacchariflorus* (Maxim.) Benth

Ahreum Lee¹ · Bumjoon Kim^{1,2} · Jieun Park¹ · Bumhan Bae^{1*}

¹Department of Civil & Environmental Engineering, Gachon University

²Beautiful Environmental Construction Co., Ltd.

ABSTRACT

RDX (hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine) is the most important explosive contaminant, both in concentration and in frequency, at military shooting ranges in which green technologies such as phytoremediation or constructed wetlands are the best option for mitigation of explosive compounds discharge to the environment. A study was conducted with two identical lab-scale plug flow constructed wetlands planted with Amur silver grass to treat water artificially contaminated with 40 mg/L of toxic explosive compound, RDX. The reactor was inoculated with or without RDX degrading mixed culture to evaluate plant-microorganism interactions in RDX removal, transformation products distribution, and kinetic constants. RDX and its metabolites in water, plant, and sediment were analyzed by HPLC to determine mass balance and kinetic constants. After 30 days of operation, the reactor reached steady-state at which more than 99% of RDX was removed with or without the mixed culture inoculation. The major transformation product was TNX (Trinitroso-RDX) that comprised approximately 50% in the mass balance of both reactors. It was also the major compound in the plant root and shoot system. Acute toxicity analysis of the water samples showed more than 30% of toxicity reduction in the effluent than that of influent containing 40 mg/L of RDX. In the Amur silver grass mesocosm seeded with the mixed culture, the specific RDX removal rate, that is 1st order removal rate normalized to plant fresh weight, was estimated to be 0.84 kg⁻¹day⁻¹ which is 16.7% higher than that in the planted only mesocosm. Therefore, the results of this study proved that Amur silver grass is an effective plant for RDX removal in constructed wetlands and the efficiency can be increased even more when applied with RDX degrading microbial consortia.

Key words : Constructed wetlands, Kinetics, Plug flow reactor, Phytoremediation, RDX

1. 서 론

군용 사격장에서 훈련에 사용된 탄두 폭발 시 불완전 산화된 화약물질에 의한 토양 및 지하수 오염은 전 세계적으로 발생하는 문제이다. 미국, 캐나다, 독일 및 이스라엘 등에서 군용시설에서의 화약물질 오염이 보고되었고, 화약물질 정화를 위한 연구가 활발히 진행되고 있다 (Funks et al., 1993, Groom, et al., 2002, Preuß et

al., 1987). 군용 사격장에서 가장 빈번하게 검출되는 화약 물질은 TNT(2,4,6-trinitrotoluene), RDX(hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine) 및, HMX(1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocane)이며, TNT와 RDX는 미국 환경청에서 지정한 C급 발암물질로 독성과 환경잔류성이 높아 먹는 물 평생음 용기준을 2 ug/L로 엄격히 규정하고 있다(USEPA, 2012).

화약물질은 대부분의 경우 탄두가 폭발할 때 입상으로 배출되어 토양과 혼재하거나, 토양 수분에 서서히 용해되

*Corresponding author : bhbae@gachon.ac.kr

Received : 2015. 10. 1 Reviewed : 2015. 11. 5 Accepted : 2015. 11. 26

Discussion until : 2016. 1. 31

어 토양에 흡수/흡착된 상태로 존재하며, 강수에 의해 오염토양과 함께 하천으로 표면 유출되므로 하천 수생태계와 하천수를 취수원으로 하는 인간 건강에 위해를 줄 수 있다. 국내에서 실시한 사격장 환경영향평가 조사에 의하면, 군 사격장 피탄지 인근 토양이 화약물질로 오염되어 있고 오염된 토사는 강우로 발생한 표면유출수에 의해 하천으로 유입되었다(Park et al., 2008). 또한, 경기 북부 5개 사격장 표토 오염도와 이동 특성 연구에서는, 모든 사격장에서 공통적으로 화약물질이 검출되었으며, TNT보다는 RDX 오염도가 높고 오염면적도 넓었다. 특히 사격장 토양을 이용한 침관 실험결과, 5개 사격장 침강길쭉 유출수 모두에서 액상으로 유출되는 화약물질량이 입자상으로 유출되는 화약물질량보다 많았다(Bae and Park, 2014). 그러므로 입자상으로 유출되는 화약물질은 침전지에서 간단히 침전제거할 수 있으나, 액상으로 유출되는 화약물질을 처리할 수 있는 방안에 대한 연구가 필요하다.

국내 사격장에서는 오염물질 배출저감을 위해 침전지와 후속하는 공정으로 습지를 이용한 식물상 정화시설을 설치하고 있다. 식물상정화는 유기물이 짧은 고리구조를 가지고, LogKow 값이 0.5~3.0인 물질이 적합하며, RDX가 이에 해당한다(USEPA, 2000). 이에 본 연구에서는 사격장에서 강수에 의해 유출될 수 있는 RDX를 인공습지를 이용하여 정화하는 시설 설계에 자료를 산정하기 위해 플러그 흐름 습지를 이용한 실험실 규모 인공습지를 운영하였다. 식재 식물은 군 사격장 주변에 식생조사에서 우점종으로 확인된 물억새(*Miscanthus sacchariflorus* (Maxim.) Benth.)를 선정하였다(Park and Bae, 2014). 물억새는 벼과의 다년생 식물로, 사격장에 군락을 이루어 서식하므로 화약물질에 대한 내오염성이 있고, 우리나라 기후 및 토양에서 적응되어 사질토 및 사질 및 점성토가 혼합된 토양과 수변에서 군집하여 서식하는 토착식물이다. 또한 물억새는 다년생 고생체량 식물로 한 번 식재하면 근경으로 번식하여 군락을 형성하므로 단일종 재배가 쉽고, 물을 많이 흡수하므로 물로 이동하는 화약물질 특히 RDX 및 HMX를 다량으로 흡수할 수 있어, 단위생체량 당 화약물질 제거량이 매우 큰 장점을 가지고 있다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험실 규모 인공습지 운영

실험에 사용된 인공습지 반응조 크기는 내부의 높이, 폭, 길이가 350 mm × 250 mm × 500 mm로 외부는 10 mm plexiglass로, 5단으로 구분하는 내부 방향판은 5

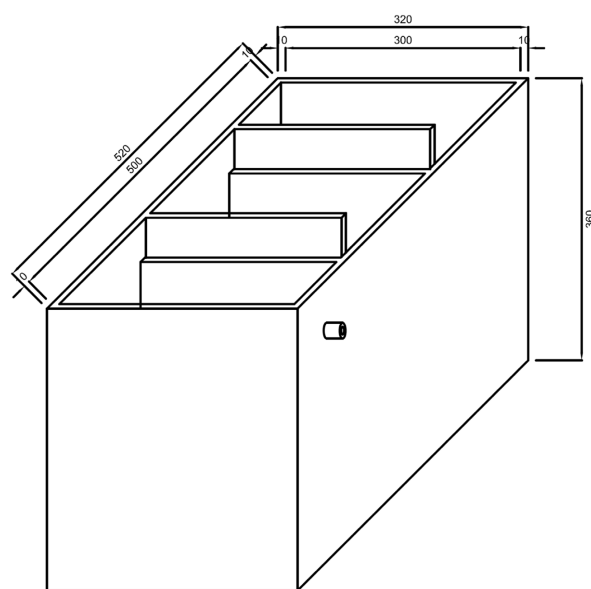


Fig. 1. Schematics of lab-scale plug flow constructed wetlands

mm 아크릴판으로 제작하고, 상부에 유출수를 위한 10 mm의 여유고를 두었다(Fig. 1). 인공습지 용량은 41.5 L으로 물억새가 충분히 자랄 수 있는 토양 심도와 수심을 갖도록 하였다. 인공습지는 2개의 동일한 반응조를 제작하고, 반응조 내 물의 흐름을 확인하기 위해 유량 2 mL/min에서 safranin을 주입하여 플러그 흐름을 확인하였다. 이후, 각 습지 반응조에 가천대학교 뒷산에서 채취한 산토양 19 kg과 경기도 00 사격장 오염 토양 1 kg을 혼합하여 균일한 높이로 채우고, 생체량과 지상부 길이(약 40 cm)가 비슷한 물억새 유식물을 50개체(5열 × 10개체)씩 식재하였다. 이렇게 형성된 토양층의 깊이는 약 19 cm이고, 토양층 상부 수심은 15 cm이었다.

식물의 성장에 필요한 광원은 적색, 청색 및 백색 LED를 2:2:6 비율로 섞어 구성하여 12,000 Lux의 광량으로 낮 18시간 밤 6시간으로 조사하는 조건에서 식재한 물억새 적응을 위해 1개월간 재배하였다. 적응이 완료된 후, 약 7일간 증발산량을 측정하였는데, 일평균 증발산량은 734.9 mL이었다. 이후, 습지 반응조에서 토양 용적을 제외한 18.5 L의 물을 가만히 빼낸 다음, 식물과 미생물 접종을 한 A(Plant + Bio) 반응조에는 500 mL의 호기성 미생물을 주입하였고, 식물만 식재한 B(P only) 반응조에는 A 반응조와 같은 미생물을 120°C에서 15분간 멸균한 후 주입했다. 이 때, 주입한 미생물의 Optical Density는 600 nm에서 흡광도는 0.252이며, 본 실험에 앞서 미생물 주입 반응조에 미생물을 주입하고 RDX 10 ± 0.20 mg/L 용액으로 두 반응조를 가득 채운 다음, 3일간 적응기간을

가졌다. 실험에 사용된 RDX 분해 혼합미생물은 연세대학교에서 공급받았다(Khan et al., 2015).

이후, 멸균한 20 L 용량의 Nalgene 통으로부터 동일한 용액을 HPLC 펌프를 사용하여 RDX 인공오염 원수를 유량 2.0 mL/min(체류시간 6.42일)으로 인공습지 내에 주입하기 시작하였다. 인공습지 유출수에서 체류시간 2배가 경과하여도 RDX가 검출되지 않았다. 이는 RDX 용액의 농도와 체류시간에 비하여 습지에서의 RDX 분해 속도가 빠르기 때문이라고 판단되어 실험 시작 12일부터 유입수 RDX 농도를 40 ± 1.39 ppm으로 증가시켜 인공습지 운영을 지속하였다.

RDX 용액을 주입한 날을 기점으로 일정 간격을 두고 유출부의 표면으로부터 5 cm 깊이에서 온도, pH, DO, 산화환원전위를 측정하는 동시에 유출수를 5 mL을 채취하여 0.2 μ m PTFE filter로 여과하고 초기의 3 mL은 버리고 나머지 시료로 HPLC 분석을 실시하였다.

2.2. 분석 방법

유출수 RDX 및 RDX 부산물인 MNX(Mononitroso-RDX), DNX(Dinitroso-RDX) 및 TNX(Trinitro-RDX) 농도는 HPLC로 분석하였다. HPLC는 Varian ProStar 시스템으로, 분석칼럼은 Shiseido CAPCELL PAK RP C-18 column(4.6 \times 250 mm, 5 μ m)이며, 유량 0.8 mL/min(Water : Methanol = 45 : 55), UV 230 nm, 40°C의 조건으로 운영하였다. 토양 내 화약물질 분석방법은 US EPA에서 개발한 SW-846 method 8330B와 동등한 방법으로 다음과 같다. 인공습지 토양을 깨끗한 알루미늄 접시에 수집하여 상온 및 암소에서 풍건하고, 건조시료는 균일화하기 위해 No. 30체를 이용하여 체가름 하였다. 40 mL amber vial에 토양시료 10 g과 ACN(Acetonitrile) 20 mL을 첨가한 후, Teflon-lined cap으로 밀봉하고 30°C 이하의 초음파수조에서 18시간 동안 추출하였다. 추출 후, 30분간 방치하여 토양을 침전시키고, 상정액 5 mL과 5 g/L CaCl₂용액 5 mL을 vial에 충분히 혼합시킨 후 15분간 재침전시켰다. 상정액은 0.2 μ m PTFE filter로 여과하였다. 초기의 3 mL은 버리고 나머지 시료를 HPLC 분석하였다.

실험 종료 후, 각 단별로 식물체를 모두 수거하여 깨끗한 증류수로 세척한 다음, 흡습성 종이수건으로 표면의 물을 제거한 다음 생체량을 측정하였다. 식물체는 화약물질 분석을 위해 길이 1 cm로 자르고 동결건조하여 분석시료를 준비하였다. 식물체내 화약물질 분석방법은 이미 보고된 방법을 그대로 사용하였다(Park and Bae, 2014). 모든 화약물질 분석은 2배수로 실시하고, 그 평균값을 사용

하여 결과를 표시하였다.

T-N은 Hach사의 증석분석법을, NO₂⁻, NO₃⁻ 및 SO₄²⁻는 IC(ion chromatography)로 측정하였다. IC는 Metrohm ion analysis의 761 Compact IC와 Metrosep A Supp 4 250/4.0 column(4.0 \times 250 mm-9 μ m)을 사용하였고, 1.8 mM Na₂CO₃와 1.7 mM NaHCO₃ 용리액(pH 10.2)을 사용하여 20°C에서 유량 0.7 mL/min로 용리하였다. 급성독성은 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 phenol을 표준액으로 사용하여 비교하였다.

RDX 정량에 사용한 표준물질은 AccuStandard(New Haven, CT, USA)에서 구매하였고, MNX, DNX 및 TNX는 한화중합연구원 주영혁 박사가 합성하였는데, 그 순도는 각각 99, 50.8 및 99%이었다. 실험에 사용된 추출용매, 분석용매는 모두 HPLC급이었으며, 다른 화학물질은 ACS급이었다. 또한 RDX 인공오염원수 제조에는 고순도(18.3 M Ω -cm) 탈이온수를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 인공습지 운영결과

인공습지 실험을 시작할 때에는 기온이 높고, LED의 영향으로 실내에 위치하였음에도 불구하고 수온이 24.5°C 정도를 유지하였으나, 실내 온도가 하강함에 따라 수온도 점차 감소하는 경향을 보였다. 초기 실험시작 시에는 유입·유출수 pH가 6.5~7.0 사이의 약산성이었으나, 시간이 경과함에 따라 녹조 발생 및 RDX 분해 반응이 진행되어 A와 B 인공습지 반응조 모두 pH가 약산성에서 약알칼리성(pH 7.3~7.5)으로 증가하는 경향을 보였다(Fig. 2 a&b).

습지 내 용존산소(DO) 및 산화환원전위(Redox potential)도 약간씩 변화하였다. DO는 초기에는 0.4 mg/L 이었으나 시간에 따라 조금씩 감소하는 경향을 보였는데, 가장 큰 영향으로는 주입한 미생물제제에 포함된 유기물에 기인하는 것으로 판단된다. 이외에도 기온 하강으로 조류 및 식물의 광합성 감소, 화약물질 유입에 따른 제거 반응 및 사멸한 식물의 부패 등의 결과가 원인일 수 있을 것이다. 그러나 반응 13일을 최저점으로 조금씩 증가하는 경향을 보이고, 이후에는 0.2 mg/L 부근에서 안정적으로 유지되었다. 산화환원전위는 DO의 변화와 유사하게 시간이 지날수록 조금씩 증가하는 경향이 나타났다(Fig. 2 c&d).

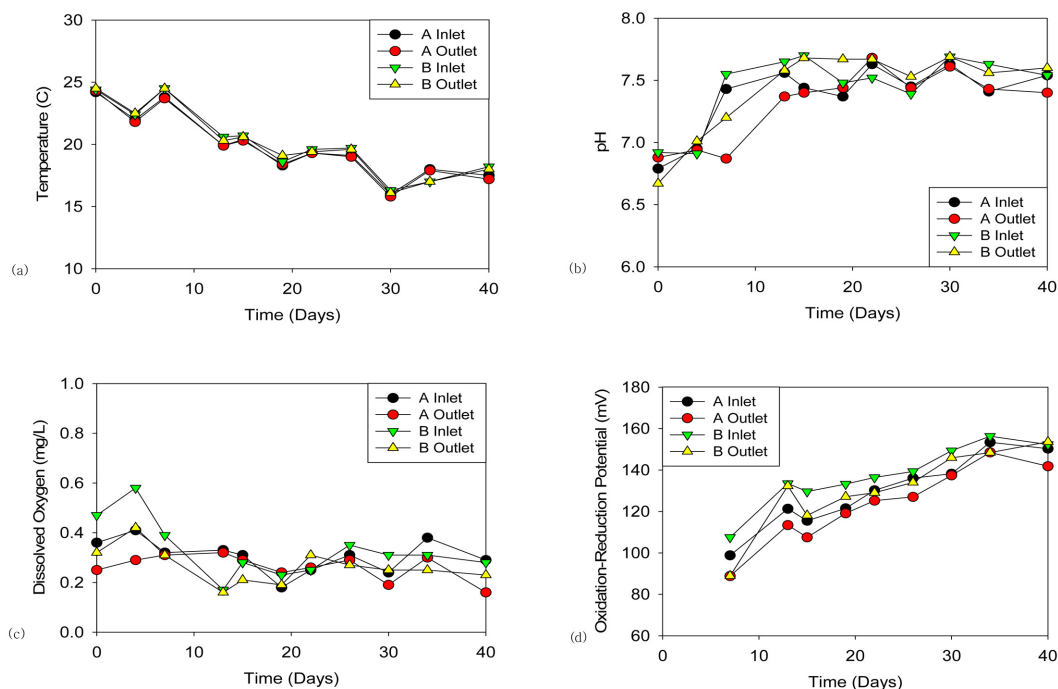


Fig. 2. Temporal changes in temperature, pH, DO, and redox potential in the liquid phase of lab-scale constructed wetlands planted with Amur silver grass.

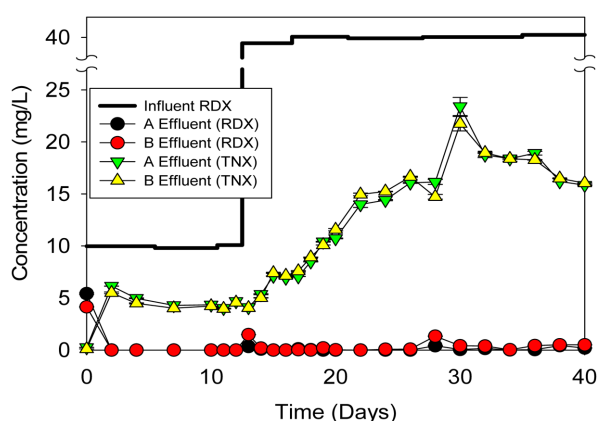


Fig. 3. Concentrations of RDX and TNX in the influent and effluent of lab-scale constructed wetlands.

반응조 내 DO농도 및 산화환원전위를 기준으로 판단하면 인공습지 수질은 혐기성이 아닌 미호기성(micro-aerobic) 상태로 유지되고 있음을 보여주고 있다. 시간이 지남에 따라 인공습지 반응조에는 바닥에서부터 호기성 토양층, 그 상부에 물과 접하는 부분에 형성된 얇은 혐기성 층 및 수층으로 구성되는 3개의 층이 형성되었다. 최하층의 토양층이 호기성으로 유지되는 것은 벼과인 물억새가 뿌리로 산소를 공급하기 때문이다. 토양층에는 하얀 물억새 수염뿌리가 바닥까지 성장하였고, 뿌리 부근에서 공기방울이 지속적으로 형성되고 있음이 관찰되었다(Armstrong

and Armstrong, 1990).

Fig. 3에 시간에 따른 유입수 농도 및 유출수 내 RDX, TNX 농도 변화를 나타내었다. 실험 시작부터 12일차까지는 원수 RDX 농도 10 mg/L으로 주입하였다. 초기에 측정한 A 및 B 반응조에서 유출수에서의 RDX 농도는 각각 평균 5.0, 3.8 mg/L이었으며, RDX의 분해 산물인 TNX, DNX 및 MNX도 검출되었다(Fig. 4a). 이는 실험 전 3일간 적응기간 동안에 같이 넣어 주었던 RDX의 일부가 분해되지 않고 유출된 것이다. 그러나 인공습지에서 RDX는 빨리 분해되었다. 실험 2일차부터는 유출수에서 RDX 및 DNX, MNX는 검출되지 않고 미량의 TNX만 검출되었다. 체류시간 2배 이상으로 인공습지를 운영해도 미생물에게 주입여부에 관계없이 두 인공습지 반응조 유출수에서는 RDX가 모두 제거되어 대부분이 TNX(약 4 mg/L)로 전환되었다(Fig. 4b). 이에 실험 12일차에 유입수 RDX 농도를 40 mg/L로 증가시켰다. 원수 RDX 농도 증가 후, 14일차에는 A 및 B 반응조 유출수에서 각각 0.08 및 0.18 mg-RDX/L와 5.42 및 5.07 mg-TNX/L로 증가하였고, DNX와 MNX도 1 mg/L 이하의 농도로 검출되었다. 그 이후 실험 29일차까지는 TNX 농도 증가를 수반한 RDX 농도 감소가 지속되었다(Fig. 4 c&d).

실험 30일차부터는 두 반응조의 유출수 RDX 농도가 0.4 mg/L 이하로 감소한 반면, 유출수 TNX 농도가 점차

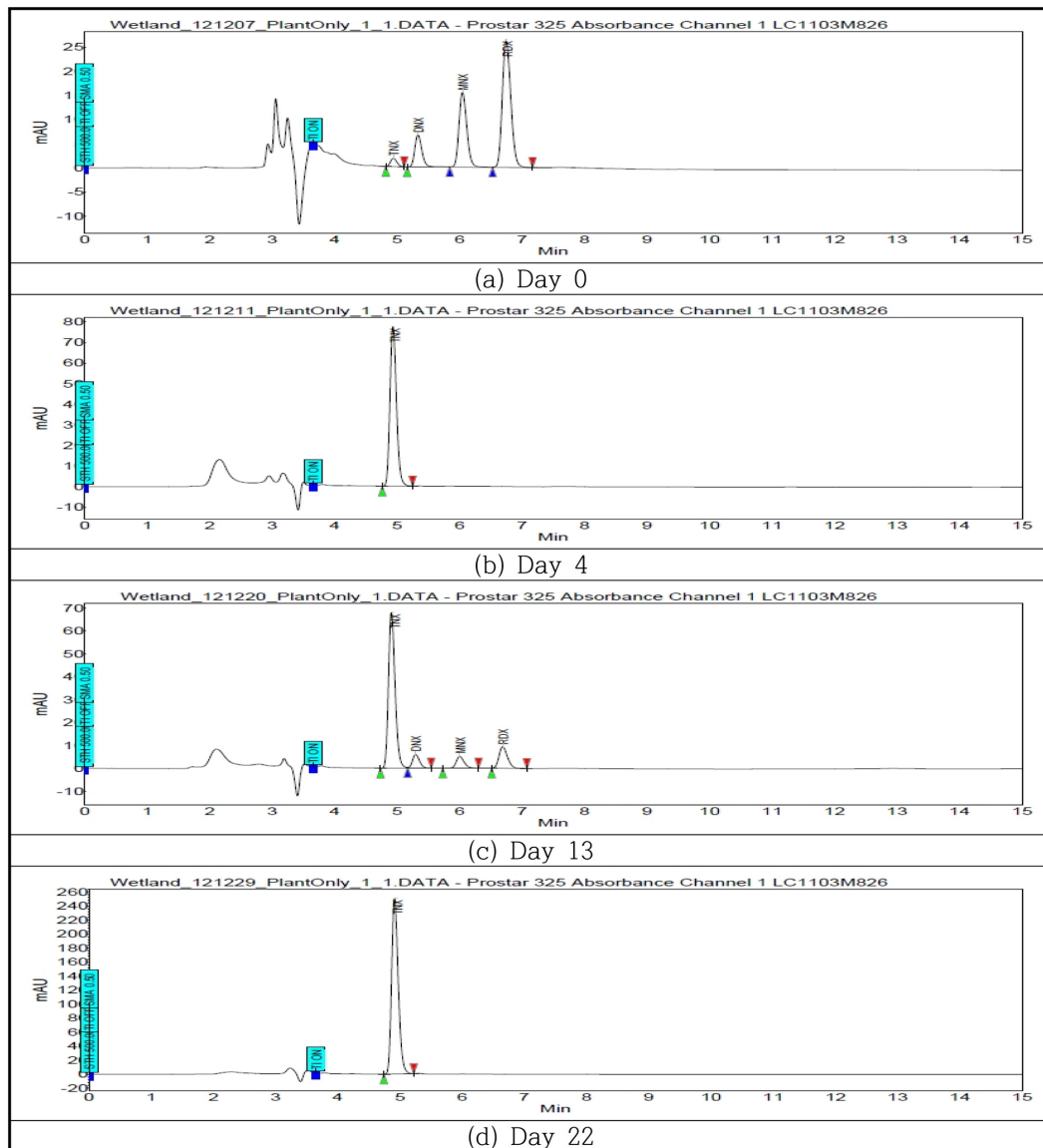


Fig. 4. HPLC Chromatogram of wetland (B reactor) effluents showing differences in RDX and its metabolites concentration. There is no significant differences in the chromatograms of A (Plant + Bio) and B (Plant only) reactor.

증가하여 최고 22 mg/L를 기록하였다. 실험 30일차 이후 부터 TNX가 감소하였고, MNX와 DNX 농도가 증가하기 시작하였는데, 40일차 A 반응조 유출수의 TNX, DNX, MNX 농도는 각각 16.0, 1.29 및 0.38 mg/L이었고, B 반응조 유출수의 TNX, DNX, MNX 농도는 각각 16.2, 0.25 및 0.28 mg/L로 유사하였다. 실험 40일차에 각 단의 말단부에서 액상시료를 채취하여 RDX 및 전환물질 농도를 측정된 결과는 Fig. 5와 같다. 반응조 A 및 B 모두에서 각 단을 통과할수록 RDX 농도가 감소하면서 환원 산물인 MNX, DNX 및 TNX가 증가하는 경향을 보였는데, B 반응조에서는 최종단인 5단에서의 RDX 제거가 현

저하였다.

Zhang et al.(2006)은 토양에서 지렁이(*Eisenia fetida*)를 MNX와 TNX로 오염된 미사질양토에 35일간 사육하면서 지렁이의 생존율과 성장률을 조사하였다. 이 결과 MNX와 TNX에 대한 지렁이 LC₅₀은 각각 234 및 390 mg/kg으로 TNX 독성이 MNX 보다 높다고 하였다. 이에 주기적으로 원수와 유출수 급성독성을 측정하여 비교하였다(Fig. 6). 본 연구에서 발광저해율(%)로 측정한 유출수 급성독성은 항상 원수인 RDX 독성에 비해 낮은 것으로 나타났다. 원수 RDX 10 및 40 mg/L의 발광저해율은 각각 26 및 40%이었으며, 유출수 발광저해율은 모두 원수

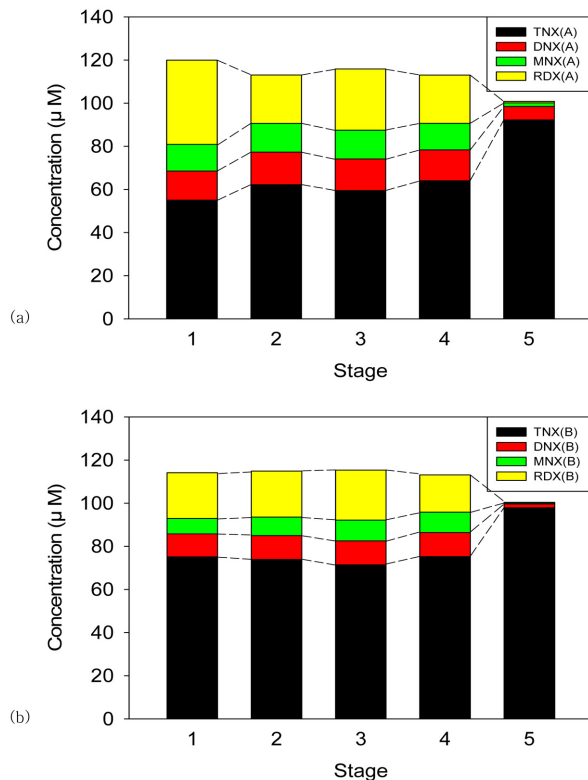


Fig. 5. Concentrations of RDX and its metabolites in the liquid phase collected at the end of each stage of the lab-scale plug flow constructed wetlands. (a) Reactor A, (b) Reactor B.

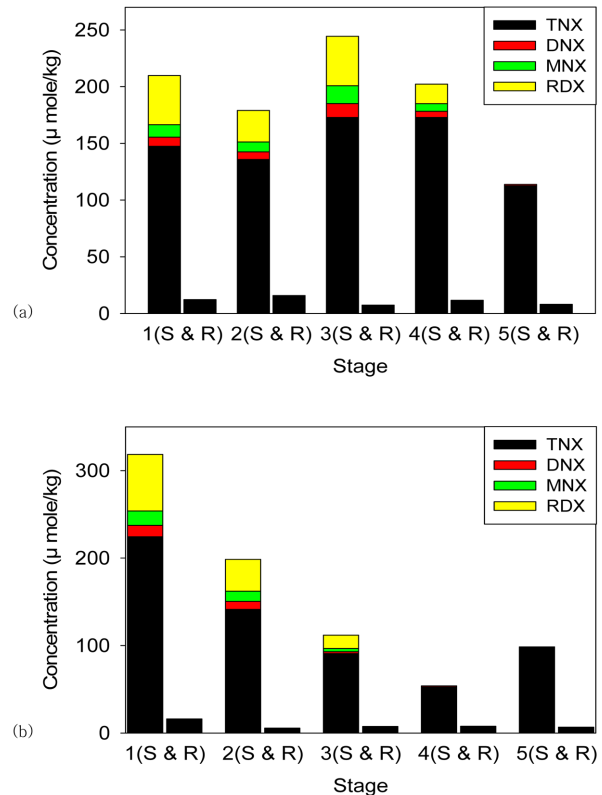


Fig. 7. Concentrations of RDX and its metabolites in the shoot and root of the plant at each stage of the constructed wetlands. (a) Reactor A (Plant + Bio.), (b) Reactor B (Plant only)

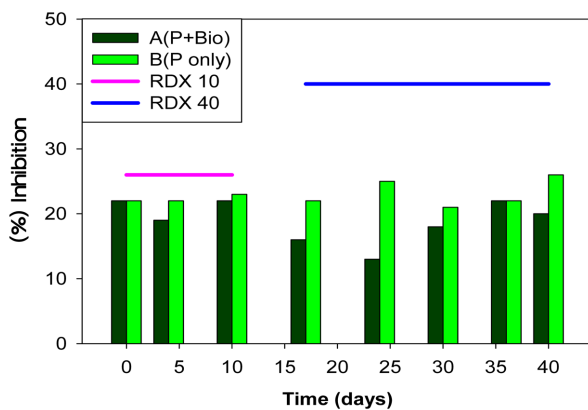


Fig. 6. Monitored acute toxicity (% inhibition of luminescence) of samples taken in the influent and effluent of lab-scale constructed wetlands.

발광저해율보다 감소하여, RDX가 전환되면서 독성도 최대 70% 이상 감소하는 것으로 관측되었다. 본 연구에서의 TNX 농도는 20 mg/L 이하로 Zhang et al.(2006)이 실험한 100, 200 및 500 mg/kg의 농도보다 최고 25배 낮은 값이며, 지렁이가 아닌 미생물로 독성을 측정하였기에 다른 결과가 관찰된 것이라 판단된다.

3.2. 물질수지

물질수지를 산정하기 위해 각 반응조 식물 지상부 및 지하부 건조중량을 측정하고, 각 단별 식물체 및 토양 내 RDX 및 전환물질 농도를 측정하였다. 식물체 생체량은 A 및 B 반응조 지상부는 각각 555.2 g 및 536.9 g이었고, 지하부는 각각 530.4 g 및 535.5 g으로 큰 차이가 없었다 (Table 1). 식물체내 RDX 및 전환물질 농도를 분석한 결과, 두 반응조 모두 식물 지하부에서는 RDX가 불검출되고 TNX가 2 mg/kg 이하로 검출되었다. 반면, 지상부에서는 각 반응조 및 각 단별로 약간의 차이가 있었다(Fig. 7). A 반응조 각 단별 식물체 내 TNX 농도는 20~30 mg/kg로 일정한 반면, B 반응조에서는 1단에서는 39 mg/kg으로 가장 높았으나, 점차 낮아져 5단에서는 17.1 mg/kg으로 감소하였다. 반면 RDX 농도는 A 반응조 1단 식물체 지상부에서는 9.6 mg/kg에 불과하고 B 반응조인 경우에는 14.4 mg/kg으로 약 1.5배 많았다. 식물체 지상부 내 RDX 농도는 각 단으로 넘어갈수록 감소하는 경향을 보였고, 5단에서는 두 반응조 모두 식물체 내 RDX는

Table 1. Fresh weight of root and above-ground plant in each stage of the wetlands

Reactor stage	A (Plant + Bio.)		B (Plant only)	
	Root (g)	Shoot (g)	Root (g)	Shoot (g)
1	104.2	131.7	91.5	95.8
2	121.0	101.6	104.9	97.6
3	102.7	111.2	126.2	122.5
4	103.4	70.8	108.6	89.5
5	98.9	137.0	104.3	131.6
Subtotal	530.4	552.2	535.5	536.9
Total	1082.6		1072.4	

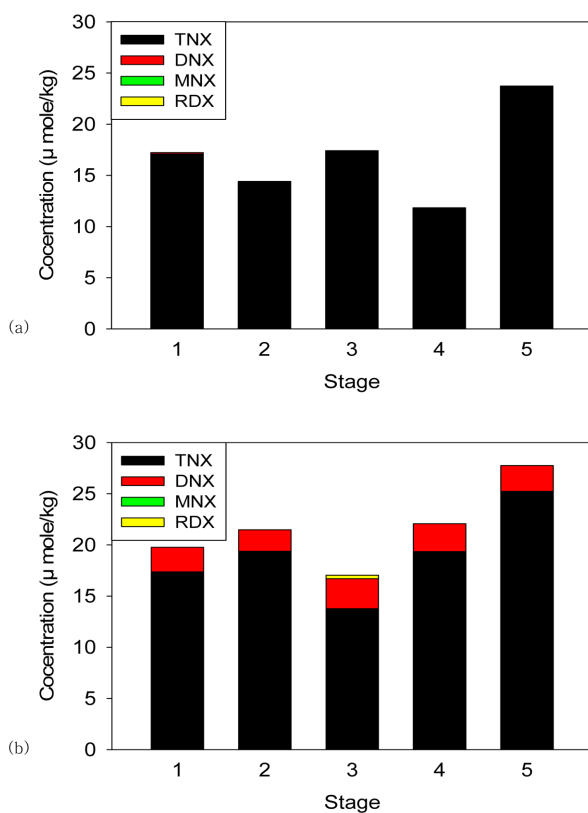


Fig. 8. Concentrations of RDX and its metabolites in sediment collected at the end of each stage of the lab-scale plug flow constructed wetlands. (a) Reactor A (Plant + Bio.), (b) Reactor B (Plant only).

불검출되었다. DNX 및 MNX도 농도가 낮은 것을 제외하고 RDX와 유사한 경향을 보였다. 이상과 같은 차이점은 식중 미생물에 의한 액상에서의 화학물질 분해와 연관이 있는 것이라 판단되지만, 정확한 기작을 확인하지는 못하였다. 각 반응조의 각 단계 퇴적토 내 화학물질 농도에도 유의적 차이가 있었다. 퇴적토 내 RDX 및 전환물질 농도는 높지 않았다. 반응조 A 및 B 퇴적토에서의 TNX 농도는 각각 2.35 mg/kg 및 2.65 mg/kg으로 큰 차이가

없었지만, B 반응조에서는 DNX가 모든 단계 퇴적토에서 0.3 mg/kg 이상 검출된 반면, A 반응조에서는 1단계에서만 0.02 mg/kg 검출되었다(Fig. 8).

인공습지에서는 물리적, 화학적 및 생물학적 작용이 복잡하게 작용하여 유기오염물질의 생화학적 전환, 흡착, 식물과 미생물에 의한 분해가 발생한다. 이 중에서 습지 식물은 물리적으로는 뿌리와 지상부 표면이 미생물이 부착하여 서식할 수 있는 표면을 제공하며, 중금속 및 특정 유기화합물 제거에 주된 역할을 할 뿐 아니라, 탈락된 잎이 유기물원이 되어 미생물 성장을 활성화하고 근권에 산소를 공급하는 역할도 한다(Haberl et al., 2003). 본 실험에서 화학물질을 흡수/분해할 수 있는 물억새를 식재한 인공습지로 RDX를 처리할 경우 99% 이상 제거할 수 있었다. 이는 증발산활동이 활발한 물억새에 의한 화학물질 흡수, 전환 및 광분해와 물억새 뿌리에서 배출되는 물질에 의한 토양 미생물 활성화 및 탈락한 물억새의 분해에 의한 수중 미생물 활성화 등에 기인한다고 사료된다. 그러나 물억새와 함께 미생물을 식재할 경우 RDX의 생물학적 전환이 더욱 증진되며, RDX의 분해가 반응조 전체에서 일어나서 식물체내 RDX 축적량이 감소하였고, 토양에서도 생물학적 전환이 더 일어난 TNX 만이 검출된 것이라 판단된다.

유입수, 유출수, 퇴적토 및 식물체내 RDX 및 전환물질의 농도 분석결과를 바탕으로 물질수지를 산정한 결과는 Table 2와 같다. 반응조 A에서는 총유입량의 49.65%가 유출수로 배출되었는데, 이 중에서 48.15%가 TNX로 유출되었고, RDX로 유출된 양은 0.2%에 불과하였다. 반응조 B에서는 총유입량의 50.59%가 유출수로 유출되었고, 47.81%는 TNX로, 0.58%는 RDX로 배출되었다. 퇴적토 내에는 반응조 A 및 B에서 각각 2.11% 및 2.70% 존재하였으며, 식물체에서는 반응조 A 및 B에서 각각 0.50% 및 0.43%만이 존재하였다. RDX로 존재하는 양은 A 반

Table 2. Material balance of lab-scale plug flow constructed wetlands

Reactor		A (Plant + Bio.)		B (Plant only)	
Unit		mM	%	mM	%
Amount in the influent	Total	16.03	100.00	16.03	100.00
	as RDX	0.03	0.20	0.09	0.58
Amount in the effluent	as TNX	7.72	48.15	7.66	47.81
	as DNX	0.15	0.96	0.24	1.47
	as MNX	0.06	0.34	0.12	0.73
	subtotal	7.96	49.65	8.11	50.59
Amount in the sediment	as RDX	0.00	0.00	0.00	0.01
	as TNX	0.34	2.11	0.38	2.37
	as DNX	0.00	0.00	0.05	0.32
	as MNX	0.00	0.00	0.00	0.00
	subtotal	0.34	2.11	0.43	2.70
Amount in the plant shoot	as RDX	0.00	0.00	0.00	0.00
	as TNX	0.08	0.50	0.06	0.40
	as DNX	0.00	0.00	0.00	0.00
	as MNX	0.00	0.00	0.00	0.00
Amount in the plant root	as RDX	0.00	0.00	0.00	0.00
	as TNX	0.00	0.00	0.00	0.03
	as DNX	0.00	0.00	0.00	0.00
	as MNX	0.00	0.00	0.00	0.00
	subtotal	0.08	0.50	0.07	0.43
Mass deficit			47.73		46.28

응조 0.2%, B 반응조 0.59%로, B 반응조가 약 3배 더 많았다. 이 결과는 물억새 식재도 효과적이지만, RDX 분해 미생물을 집중하면 더 낮은 유출수 기준을 달성할 수 있음을 보여준다. 두 반응조 모두에서의 RDX 물질수지 부족분은 A 반응조 47.73%, B 반응조 46.28%로 반응조 A에서 약 1.5% 높았다.

3.3. 동역학 상수 산정

실험 30~40일차(측정시료수 n=6) 운영결과를 정상상태로 간주하여 동역학 상수를 산정에 사용하였다. 이때의 A 및 B 반응조 유출수 RDX 평균농도는 각각 0.12 및 0.33 mg/L로 유입수 평균농도(40.3 mg/L) 대비 제거율은 각각 99.6 및 99.1%이었고, 유출수 TNX 평균농도는 공히 17.6 mg/L이었다.

플러그흐름 인공습지에서 유사1차반응을 가정하고 증발산량을 고려한 유출수 농도는 다음의 식 (1) 같이 표현가능하다.

$$C_e = C_o e^{-k(\theta_h - E_v)} \quad (1)$$

여기서, C_e , C_o 는 각각 유출수 및 유입수 농도(mg/L),

k 는 유사1차 제거상수(day⁻¹)

θ_h 는 수리학적 체류시간(day⁻¹),

E_v 는 단위부피당 증발산량(day⁻¹)

또한, 습지 내 식물 생체량에 대하여 평균화(normalize)한 제거상수 K 는 다음의 식 (2)와 같이 표현할 수 있다.

$$K = \frac{k}{P} \quad (2)$$

여기서, P 는 반응조 내 식물생체량(fresh weight, kg)

상기의 식에 의하여 미생물 첨가구(A)와 대조구(B)의 RDX 제거상수를 산정한 결과, 미생물 처리구와 대조구의 RDX 유사1차 제거상수(k)는 각각 0.91 day⁻¹ 및 0.75 day⁻¹이었고, 물억새 생체량에 평균화한 RDX 제거상수(K)는 각각 0.84 kg⁻¹day⁻¹ 및 0.70 kg⁻¹day⁻¹로 산정되었다. 이상과 같이 물억새를 식재한 습지에서 RDX는 빠르게 분해되었으며, 미생물을 처리할 경우 RDX 제거상수는 16.7% 증가하였다.

Sikora et al.(1997)은 앵무새깃(*Myriophyllum braziliense*)

을 식재한 지중호름 자갈습지에 탄소원을 공급한 조건에서 RDX 제거상수가 $0.53\sim0.71 \text{ day}^{-1}$ 이라고 보고하였다. Low et al.(2008)은 부들(*Typha laxmanil*) 식재 하향류 인공습지를 이용한 RDX 제거 실험에서 수리학적 체류시간 2일, RDX 농도 10 mg/L 에서의 RDX 제거상수(k)는 본 연구와 비슷한 값인 $0.8(\pm 0.2) \text{ day}^{-1}$ 로 보고하였다. 본 연구에서는 RDX 농도가 40 mg/L 로 Low et al.(2008)보다 4배 높고, 수리학적 체류시간은 6.42일로 3.2배 높다. 이를 RDX 부하율(mg/L-day)로 전환하여 비교하면, 본 연구가 1.23배 높으며, 하향류가 아니므로 토양전체를 이용하지 않으므로 더 효과적이다. 이상과 같이 타 연구와 RDX 제거상수를 비교해보면, 물억새를 식재한 인공습지가 고농도 RDX에서도 더욱 효과적인 정화방법이라고 할 수 있다.

4. 결 론

물억새를 식재한 실험실 규모 플러그 호름 인공습지 반응조를 이용하여 사격장에서 유출되는 화약물질인 RDX 제거실험을 수행하여, 식물체 및 퇴적토 내 RDX의 분해산물 분포를 규명한 다음 물질수지를 산정하고, 유사1차 반응인 경우에 대한 RDX분해 동역학 상수를 측정하였다. 이 때 RDX 분해혼합미생물을 식종한 경우와 식종하지 않은 경우로 구분하여 실험한 결과, 유입수 RDX 농도가 10 mg/L 인 경우에는 미생물 식종여부에 관계없이 모두 제거되었다. 유입수 RDX 농도를 40 mg/L 로 증가하여 주입한 경우에도 99% 이상의 RDX가 제거되었다. 유출수에는 RDX 전환물질인 TNX가 주된 물질로 검출되었고, 정상 상태에서 TNX 농도는 두 반응조 모두 18 mg/L 이었다. 유입 원수와 유출수의 급성독성을 측정한 결과, 급성독성이 최대 70% 감소하였다.

식물체 지상부 및 지하부의 생체량은 약 550 g 으로 비슷한 값을 보였고, 지상부에는 전환물질 TNX가 20 mg/kg 이상의 고농도로 축적되었고, 다음으로 $\text{RDX} > \text{DNX} > \text{MNX}$ 의 순으로 축적되었으나, 반응조 흐름방향으로 감소하는 경향을 보였다. 지하부에는 2 mg/kg 이하의 TNX만이 검출되어 물억새는 흡수한 RDX와 전환물질을 지상부로 이송하는 것으로 나타났다. 퇴적토에는 TNX가 미량($< 0.2 \text{ mg/kg}$) 축적되어 물억새 식재시 퇴적토 오염을 최소화 할 수 있는 것으로 나타났다. RDX 분해미생물을 주입한 반응조의 식물체에 대하여 평균화한 제거상수(K)가 $0.84 \text{ kg}^{-1}\text{day}^{-1}$ 로 대조구 반응조의 $0.70 \text{ kg}^{-1}\text{day}^{-1}$ 보다 16.7% 증가하였다. 그러나 미생물 식종이 RDX 제거율

증가에 영향을 주는 기작에 대한 연구가 부족하므로, 향후 미생물 군집분석 등의 방법을 사용한 연구가 필요하다고 사료된다.

수경재배 실험에 의해 화약물질 분해 능력이 있음이 보고된 다년생 식물인 물억새를 인공습지에 적용한 결과 RDX 제거능이 재확인되었다. 물억새는 국내 토착 다년생 식물로 우리나라 기후 및 토양에 적응하여 전 국토에 걸쳐 서식하고 있으며, 군집을 이루는 특성을 가지고 있다. 따라서 군사격장 RDX 유출 저감을 위한 정화식물로 매우 유용한 종으로 사용할 수 있다.

사 사

본 연구는 환경부 환경산업기술원 GAIA Project No.173-111-036 지원으로 수행되었습니다. 본 연구에 RDX 분해 미생물을 공급해주신 연세대학교 박준홍 교수, 반응조 운영을 보조한 조태웅, 이슬왕 연구보조원에게 사의를 표합니다.

References

- Armstrong, J. and Armstrong, W., 1990, Pathways and mechanisms of oxygen transport in *Phragmites australis*. In: Cooper P.F. and Findlater, B.C. Eds., Constructed Wetlands in Water Pollution Control, Advances in Water Pollution Control, Pergamon Press, Oxford, UK, 529-534.
- Bae, B. and Park, J., 2014, Distribution and migration characteristics of explosive compounds in soil at military shooting ranges in Gyeonggi province, *J. Kor. Geo-Environ. Soc.*, **15**(6), 17-29.
- Funk, S.B., Roberts, D.J., Crawford, D.L., and Crawford, R.L., 1993, Initial-phase optimization for bioremediation of munition compound-contaminated soils. *Appl. Environ. Microbiol.*, **59**, 2171-2177.
- Groom, C.A., Halasz, A., Paquet, L., Morris, N., Olivier, L., Dubois, C., and Hawari, J., 2002, Accumulation of HMX (Octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine) in indigenous and agricultural plants grown in HMX-contaminated anti-tank firing-range soil, *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 112-118.
- Haberl, R., Grego, S., Langergraber, G., Kadlec, R.H., Cicalini, A.-R., Dias, S.M., Novais, J.M., Aubert, S., Gerth, A., Thomas, H., and Hebner, A., 2003, Constructed wetlands for the treatment of organic pollutants, *J. Soil. Sediment.*, **3**, 109-124.
- Khan, M.I., Yang, H., Yoo, B., and Par, J., 2015, Improved RDX detoxification with starch addition using a novel nitrogen-fixing aerobic microbial consortium from soil contaminated with explosives, *J. Hazard. Mater.*, **287**, 243-251.

- Low, D., Tan, K., Anderson, T., Cobb, G.P., Liu, J., and Jackson, W.A., 2008, Treatment of RDX using down-flow constructed wetland mesocosms, *Ecol. Eng.*, **32**, 72-80.
- Park, S.H., Bae, B.H., Kim, M.K., and Chang, Y.Y., 2008, Distribution and behavior of mixed contaminants, explosives and heavy metals, at a small scale military shooting range, *J. Kor. Soc. Water Qual.*, **24**(5), 523-532.
- Park, J. and Bae, B., 2014, Uptake and transformation of RDX by perennial plants in Poaceae family (amur silver grass and reed canary grass) under hydroponic culture conditions, *J. Kor. Soc. Environ. Eng.*, **36**(4), 237-245.
- Preuß, J. and Haas, R., 1987, Die Standorte der Pulver-, Sprengstoff-, Kampfund Nebelerzeugung im ehemaligen deutschen Reich, *Geogr. Rundschau.*, **39**, 378-584.
- Sikora, F.J., Behrends, L.L., Phillips, W.D., Coonrod, H.S., Bailey, E., and Bader, D.F., 1997, A microcosm study on remediation of explosives-contaminated groundwater using constructed wetlands, *Ann N Y Acad Sci.*, **829**, 202-218.
- USEPA, 2000, Introduction to Phytoremediation, Office of Research and Development, EPA/600/R-99/017.
- USEPA, 2012, 2012 Edition of the Drinking Water Standards and Health Advisories, Office of Water, EPA 822-S-12-001.
- 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.