

## 제일인산칼륨과 몬트모릴로나이트 점토를 이용한 사격장 토양 내 2,4,6-trinitrotoluene의 흡착증진 및 탈착감소에 의한 이동성 저감 연구

정재웅<sup>1</sup> · 유기현<sup>2</sup> · 남경필<sup>3\*</sup>

<sup>1</sup>안전성평가연구소 경남환경독성본부

<sup>2</sup>오이코스 R&D Center

<sup>3</sup>서울대학교 건설환경공학부

## Reduction of 2,4,6-Trinitrotoluene Mobility in Operational Range Soil by Sorption Enhancement and Desorption Decrease Using Monopotassium Phosphate and Montmorillonite

Jae-Woong Jung<sup>1</sup> · Gihyeon Yu<sup>2</sup> · Kyoungphile Nam<sup>3\*</sup>

<sup>1</sup>Gyeongnam Department of Environmental Toxicology and Chemistry, Korea Institute of Toxicology

<sup>2</sup>R&D Center, OIKOS Co., Ltd.

<sup>3</sup>Department of Civil and Environmental Engineering, Seoul National University

### ABSTRACT

Mobility reduction of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) was tested by amending monopotassium phosphate (MKP) and montmorillonite to a firing range soil contaminated with TNT. While addition of MKP enhanced sorption of TNT on soil matrix, and combined use of MKP with montmorillonite significantly decreased desorption of TNT as well as remarkably increased the TNT sorption. Montmorillonite amendment by 5% of soil mass resulted in TNT desorption of 0.12 mg/kg from soil loaded with 9.93 mg/kg-TNT. The decrease of TNT desorption was proportional to the amount of montmorillonite amended. At 10 and 15% amendment, only 0.79 and 1.23 mg/kg-TNT was desorbed from 29.33 and 48.80 mg/kg-TNT. In addition, the leaching of TNT with synthetic precipitation leaching procedure (SPLP) and hydroxypropyl- $\beta$ -cyclodextrin (HPCD) decreased, indicating that TNT in MKP/montmorillonite-treated soil became more stable and less leachable. The results demonstrate that addition of MKP and montmorillonite to TNT-contaminated soil reduces the mobility of TNT from soil not only by increasing TNT sorption, but also decreasing TNT desorption. It was found that MKP and montmorillonite amendments by 5 and 10% of soil mass, respectively, were optimal for reducing the mobility of soil TNT.

**Key words :** 2,4,6-Trinitrotoluene, Monopotassium phosphate, Montmorillonite, Desorption

### 1. 서 론

운영 중인 군 사격장 토양에 존재하는 2,4,6-Trinitrotoluene(TNT)은 용존 상태로 또는 토사에 흡착된 상태로 지하수 또는 주변 토양과 지표수로 유출되어 환경적인 문제를 야기할 수 있다. 이러한 문제를 해결, 방지하기 위해서 사격장 내부 토양에 오염된 TNT를 화학적인 방법으로 정화할 수 있다. 미국 공병단에서 사용하는 대표적인

방법으로, 높은 pH에서 쉽게 분해가 되는 TNT의 성질을 이용하여 사격장 토양에 석회 등을 살포하여 제거하는 기술이 있다(Larson et al., 2008). 생물학적인 방법으로서, 토양미생물이나 식물상 정화를 이용한 TNT의 분해 및 제거도 연구되고 있다(Kao et al., 2016; Lee et al., 2007). 그러나 현실적으로 운영 중인 군 사격장의 경우, 훈련으로 인해 내부 토양에 TNT 유입이 지속적인 발생하고 있어 적극적인 토양 정화가 유효하지 않는 경우가 더 많을

\*Corresponding author : kpnam@snu.ac.kr

Received : 2018. 11. 9 Reviewed : 2018. 11. 13 Accepted : 2018. 11. 21

Discussion until : 2019. 2. 28

것으로 생각된다. 또한, TNT는 광분해가 쉽게 일어나는 물질이고(USEPA, 2014), 충분한 수분이 존재할 때 그러한 광분해는 더 촉진되는 것으로 알려져 있어(Im et al., 2015), 이러한 특성을 이용하면 사격장 내부 토양의 TNT 오염을 어느 정도는 원위치에서 제어 또는 저감시킬 수도 있다. 이런 관점에서 보면, 운영 중인 군 사격장 내부 토양의 TNT 오염 문제는 토양으로부터의 완전한 제거를 목적으로 하는 기존의 적극적인 정화보다는, 원위치에서의 농도 저감과 외부로의 유출을 제어하여 주변 환경으로의 확산을 방지하는 방향이 바람직하다고 할 것이다(Jung et al., 2015).

최근 제일인산칼륨(monopotassium phosphate, MKP)을 이용해 토양 내 점토광물 표면을 칼륨이온으로 치환하여 TNT의 흡착능을 증가시키는 연구가 보고되었다(Jung and Nam, 2014). 이 연구에서는 MKP 처리를 통해 토양 내 TNT의 unit equivalent Freundlich 흡착계수가 106 mg/kg에서 1,371 mg/kg까지 증가됨을 확인하였다. TNT를 포함한 질소계 방향족 물질(nitroaromatic compounds, NACs)의 NO<sub>2</sub>기는 NACs의 벤젠 고리에 있는 전자를 잡아당기기 때문에 NACs의 벤젠 고리에는 양전하를 띄는  $\pi$ -system이 형성되며, 동시에 공명현상이 발생해 NO<sub>2</sub>기는 NO로 변환된다. 이렇게 극성화된 NACs는 토양 내 점토광물 표면에 n- $\pi$  electron donor-acceptor(EDA) interaction 혹은 cation-polar interaction 등과 같은 기작을 통해서 흡착된다(Boyd et al., 2001; Haderlein et al., 1996). 이러한 NAC의 점토광물로의 흡착반응을 위해서는 점토광물 표면이 칼륨이온과 같은 수화에너지(hydration energy)가 낮은 양이온으로 치환되어 있어야 하며(Boyd et al., 2001; Chen and Hwang, 2009; Haderlein et al., 1996; Keiluweit and Kleber, 2009; Li et al., 2004; Li et al., 2007; Liu et al. 2008; Liu et al., 2009; Shi et al., 2010; Zhang et al., 2009), MKP를 토양에 처리하면 해리된 MKP 내의 칼륨이온이 점토광물에 치환되고, 이로 인해 NAC의 흡착이 증가될 수 있다(Jung and Nam, 2014). 그러나, 이렇게 MKP에 의해 흡착이 크게 증가된 TNT는 만족할만한 이동성 저감효과를 보이지는 못했다. SPLP(synthetic precipitation leaching procedure)와 HPCD(hydroxypropyl- $\beta$ -cyclodextrin) 용출시험에 의한 이동성(탈착) 저감효과는 약 49-54% 정도로 평가되었다(Jung and Nam, 2014). 이러한 단점을 극복하기 위해서, 팽창성 점토(expandable clay)를 MKP와 함께 사용하는 방안을 생각할 수 있다. 예를 들어, 팽창성 2:1 점토광물인 몬트모릴로나이트는 매우 강력한 TNT 흡착제 역할을 수행할 수 있다. Haderlein et al.(1996)은 칼륨

(K<sup>+</sup>)이온으로 치환된 카올리나이트와 일라이트의 TNT 흡착계수가 1,800~12,500 L/kg인 반면, 몬트모릴로나이트의 TNT 흡착계수는 21,500 L/kg으로 매우 높다는 것을 확인하였다. 또한, TNT가 몬트모릴로나이트의 내부 표면(internal surface)에 흡착되면 물 분자가 몬트모릴로나이트의 내부표면으로 침투하지 못하게 되고(Li et al., 2004), 이로 인해 TNT의 탈착이 크게 감소될 수도 있다. 따라서 MKP와 몬트모릴로나이트를 동시에 처리한다면 TNT의 흡착을 크게 증가시킬 뿐만 아니라 탈착도 크게 감소시킬 수 있을 것으로 기대할 수 있다. 그렇지만 이러한 몬트모릴로나이트에 의한 흡착증진 및 탈착감소를 위해서는 몬트모릴로나이트 역시 표면이 칼륨이온 등 수화에너지가 낮은 양이온으로 치환되어 있어야 하며, 그렇지 않은 경우 몬트모릴로나이트에 의한 흡착증진 및 탈착감소 효과는 거의 기대하기 어렵다(Boyd et al., 2001; Haderlein et al., 1996).

본 연구에서는 운영 중인 군 사격장의 관리기술의 하나로, TNT가 오염된 토양에 MKP와 몬트모릴로나이트를 동시에 주입하여 TNT의 흡착을 증가시키고 동시에 탈착을 감소시켜, TNT의 이동성을 저감시킬 수 있는지를 확인하였다. 이동성 저감의 정도는 SPLP 및 hydroxypropyl- $\beta$ -cyclodextrin (HPCD) 용출시험을 통해 평가하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 재료

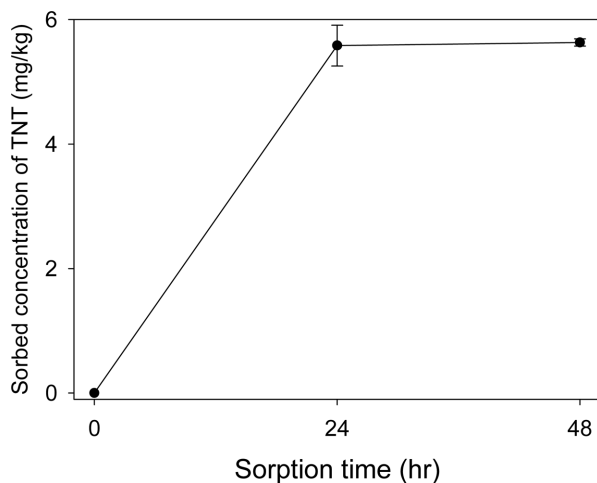
본 연구에서 TNT 흡착 및 탈착 연구를 위해 사용한 토양은 운영 중 사격장 내부에서 채취하여 풍건시킨 후 2-mm 체를 이용해 체 거름을 한 후 사용하였다. 채취된 토양의 물리화학적 특성은 Table 1에 나타나있다. TNT는 방위사업청의 허가를 받아 (주)한화로부터 수령하였으며, acetonitrile에 용해시켜(10 g/L) 냉장 보관하였다. 본 연구에서 사용한 몬트모릴로나이트의 주성분은 SiO<sub>2</sub>(59.1%), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(17.7%) 및 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(7.3%)이었다. SPLP 인공강우 용액은 황산과 질산을 6:4의 비율로 혼합한 후 pH가 4.2가 될 때까지 희석하여 사용하였다(USEPA, 1994).

### 2.2. TNT 흡착 및 탈착 시험

흡착시험을 위하여 토양 4 g, MKP 0.2 g 및 20 mL TNT 용액(2, 4, 6, 8, 10 mg/L)을 50 mL Teflon tube에 넣은 후, 다양한 무게의 몬트모릴로나이트(0, 0.2, 0.4, 0.6 g)를 주입하였다. 토양의 TNT 흡착능 증가를 위해 토양 중량의 5% 해당하는 MKP를 사용하였는데, 이는 본

**Table 1.** Physicochemical properties of the soil used in this study

Soil property	Value
Texture	sandy loam
Sand	69.0%
Silt	18.2%
clay	12.8%
Cation exchange capacity	17.37 cmol/kg
Exchangeable K <sup>+</sup>	0.007 cmol/kg
Exchangeable Ca <sup>2+</sup>	0.002 cmol/kg
Exchangeable Mg <sup>2+</sup>	0.004 cmol/kg
Exchangeable Na <sup>+</sup>	0.004 cmol/kg
Organic carbon content ( $f_{oc}$ )	0.56%
Water holding capacity (1/3 bar tension)	16%
Soil pH	6.2

**Fig. 1.** Sorbed concentration of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) in monopotassium phosphate (MKP)-amended soil according to sorption period. Initially applied concentration of TNT = 10 mg/kg.

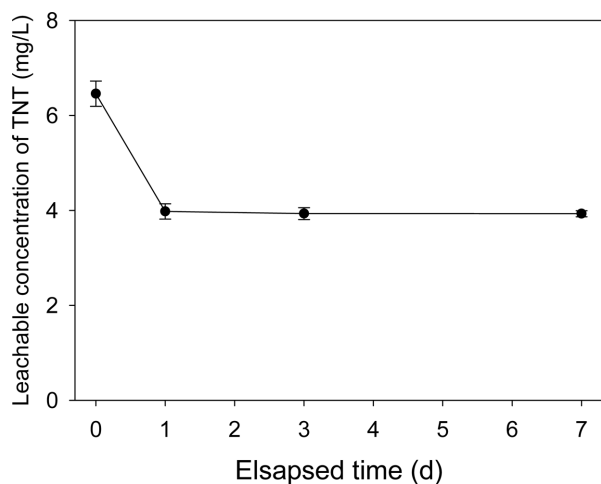
연구에서 사용한 토양의 포장용수량(water holding capacity, 16%)에서의 MKP 용해도에 해당된다. 원하는 농도의 TNT 용액은 TNT stock solution(10 g/L-acetonitrile)을 3차 증류수로 희석하여 제조하였으며, 이 때, cosolvent effect를 방지하기 위해 acetonitrile 농도가 0.5%(v/v)를 초과하지 않도록 하였다(Haderlein et al., 1996). TNT의 광분해를 방지하기 위해 tube를 알루미늄 호일로 감싼 후 24시간 동안 흡착시험을 실시하였으며, 시험온도는 25°C이었다. 예비시험 결과, 24시간은 실험 토양에서 TNT의 흡착평형을 이루기에 충분한 시간인 것을 확인하였다(Fig. 1). 흡착시험 완료 후, tube를 20,000 g에서 10분간 원심분리하고 상정액 2 mL를 채취하여 TNT 농도 분석에 사용하였다. 토양에 흡착된 TNT 농도는 초기 TNT 농도와 상정액 내 TNT 농도 차이를 이용해 계산하였다.

이후 tube에 남은 수분을 최대한 제거하고 오염되지 않은 3차 증류수를 주입하여 최종 용액 부피가 20 mL가 되도록 한 후 탈착시험을 진행하였다. 이 때, 상정액 제거 후 잔류하는 용액의 양은 상정액 제거 전후의 무게 측정을 통해 계산하였다. 탈착시험 역시 TNT 광분해 방지를 위해 tube를 알루미늄 호일로 감싼 후 진행되었고, 시험온도는 25°C였다. 탈착시험 시작 후 2, 4, 24시간에 tube를 20,000 g에서 10분간 원심분리한 후, 상정액 2 mL를 채취하여 TNT 농도분석에 사용하였다. 매번 상정액 채취 후에는 2 mL의 오염되지 않은 3차 증류수를 보충하여 탈착시험을 계속하였다.

### 2.3. TNT 용출시험

SPLP는 강우에 의한 용출정도를 알아 보기 위한 실험이고, HPCD 용출시험은 토양미생물에 의한 분해 가능성의 정도를 예측하기 위한 시험법이다(Reid et al., 2000; USEPA, 1994). 본 연구에서는 용출시험을 위해 유리 petri dish에 60 g의 토양과 acetonitrile에 용해된 TNT (1.067 g/L)를 주입한 후 골고루 혼합하여 최종 TNT 농도가 160 mg/kg이 되도록 하였다. 이 때, 주입한 acetonitrile 부피가 토양 중량의 15%를 초과하지 않도록 하였다(Kuperman et al., 2005). 이후, acetonitrile을 휘발시키기 위해 petri dish를 24시간 동안 어두운 hood에서 보관하였다. 그리고 나서 3 g의 MKP와 0, 3, 6, 9 g의 몬트모릴로나이트(토양 중량의 0, 5, 10, 15%에 해당)를 petri dish에 주입한 후 골고루 혼합하였다. 이후, petri dish에 10 mL의 증류수(토양의 포장용수량(16%)에 해당)를 골고루 뿌린 후 5일간 보관하였다. 예비시험 결과, 5일은 TNT 흡착평형에 도달하기에 충분한 시간이었으며(Fig. 2), 5일 동안 petri dish 내 증류수 함량에는 큰 변화가 없었다.

SPLP와 HPCD 용출시험은 보관 후 5일째 되는 날 수행하였다. SPLP를 위해 petri dish에 있던 2.15 g의 토양과 43 mL의 인공강우를 50 mL Teflon tube에 주입한 후, 광분해를 방지하기 위해 tube를 알루미늄 호일로 감싼 후 18시간동안 30 rpm의 속도로 end-over-end 교반기에서 혼합하였다. 교반 후 tube를 20,000 g에서 10분간 원심분리 한 후, 상정액 2 mL를 채취하여 상정액 내 TNT 농도를 분석하였다. 토양에 흡착상으로 존재하는 TNT 농도는 초기 TNT 농도와 상정액 내 TNT 농도 간의 차이로 계산하였다. HPCD 용출시험은 Reid et al.(2000)이 제시한 방법에 따라 이루어졌다. Petri dish에 있던 1.25 g의 토양과 25 mL의 HPCD 용액(50 mM)을 50 mL

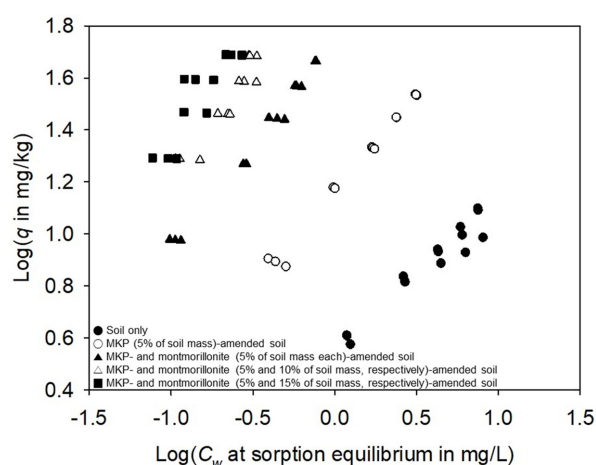


**Fig. 2.** Leachable concentration of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) in monopotassium phosphate (MKP)-amended soil according to incubation period. Initially applied concentration of TNT = 160 mg/kg, corresponding to leachable concentration of 8 mg/L.

Teflon tube에 주입하고 tube를 알루미늄 호일로 감싼 후, 20시간 동안 수평교반기에서 혼합하였다. 교반 후 tube를 20,000 g에서 10분간 원심분리 한 후, 상정액 2 mL를 채취 하여 TNT 농도분석에 사용하였다.

## 2.4. 분석

TNT 농도분석은 separation module(Waters 2690, USA)과 photodiode array detector(Waters 996, USA) 및 4.6 mm × 150 mm C18 column(Shiseido, Japan)이 탑재된 액체크로마토그래피(high performance liquid



**Fig. 3.** Log-transformed Freundlich sorption isotherm plotted as log-transformed sorbed 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) concentration ( $q$ ) vs dissolved phase ( $C_w$ ) of TNT at sorption equilibrium.

chromatography, HPLC)를 이용해 이루어졌다. 이 때, 유량(flow rate)은 1.5 mL/min, 검출파장은 254 nm이었으며, 용매(carrier solvent)로는 70% 메탄올과 30% 3차 증류수를 사용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. TNT 흡착 및 탈착

MKP와 몬트모릴로나이트 처리에 따른 TNT의 Freundlich 흡착계수는 아래 식 (1)을 이용해 산정하였고,

**Table 2.** Sorbed and desorbed concentration of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) in the presence of MKP and/or montmorillonite

Soil treatment	Initial TNT concentration (mg/kg)	Sorbed TNT concentration (mg/kg) (A)	Desorbed TNT concentration (mg/kg) (B)	Desorbed fraction (%) (A/B)
Soil only	10	3.97 ± 0.15	0.62 ± 0.07	15.7 ± 2.2
	30	8.32 ± 0.44	1.31 ± 0.04	15.8 ± 0.8
	50	11.53 ± 1.31	1.93 ± 0.37	16.5 ± 1.5
5% MKP-amended soil	10	7.79 ± 0.23	1.11 ± 0.05	14.2 ± 0.4
	30	21.4 ± 0.14	3.77 ± 0.05	17.6 ± 0.3
	50	34.3 ± 0.12	6.18 ± 0.31	18.0 ± 0.9
5% MKP-5% montmorillonite-amended soil	10	9.47 ± 0.03	0.55 ± 0.03	5.8 ± 0.3
	30	27.78 ± 0.20	2.01 ± 0.12	7.2 ± 0.4
	50	46.18 ± 0.02	3.79 ± 0.19	8.2 ± 0.4
5% MKP-10% montmorillonite-amended soil	10	9.89 ± 0.02	0.26 ± 0.04	2.6 ± 0.4
	30	28.93 ± 0.08	1.17 ± 0.17	4.0 ± 0.6
	50	48.44 ± 0.08	2.00 ± 0.10	4.1 ± 0.2
5% MKP-15% montmorillonite-amended soil	10	9.93 ± 0.10	0.12 ± 0.02	1.2 ± 0.2
	30	29.33 ± 0.11	0.79 ± 0.12	2.7 ± 0.4
	50	48.80 ± 0.11	1.23 ± 0.07	2.5 ± 0.1

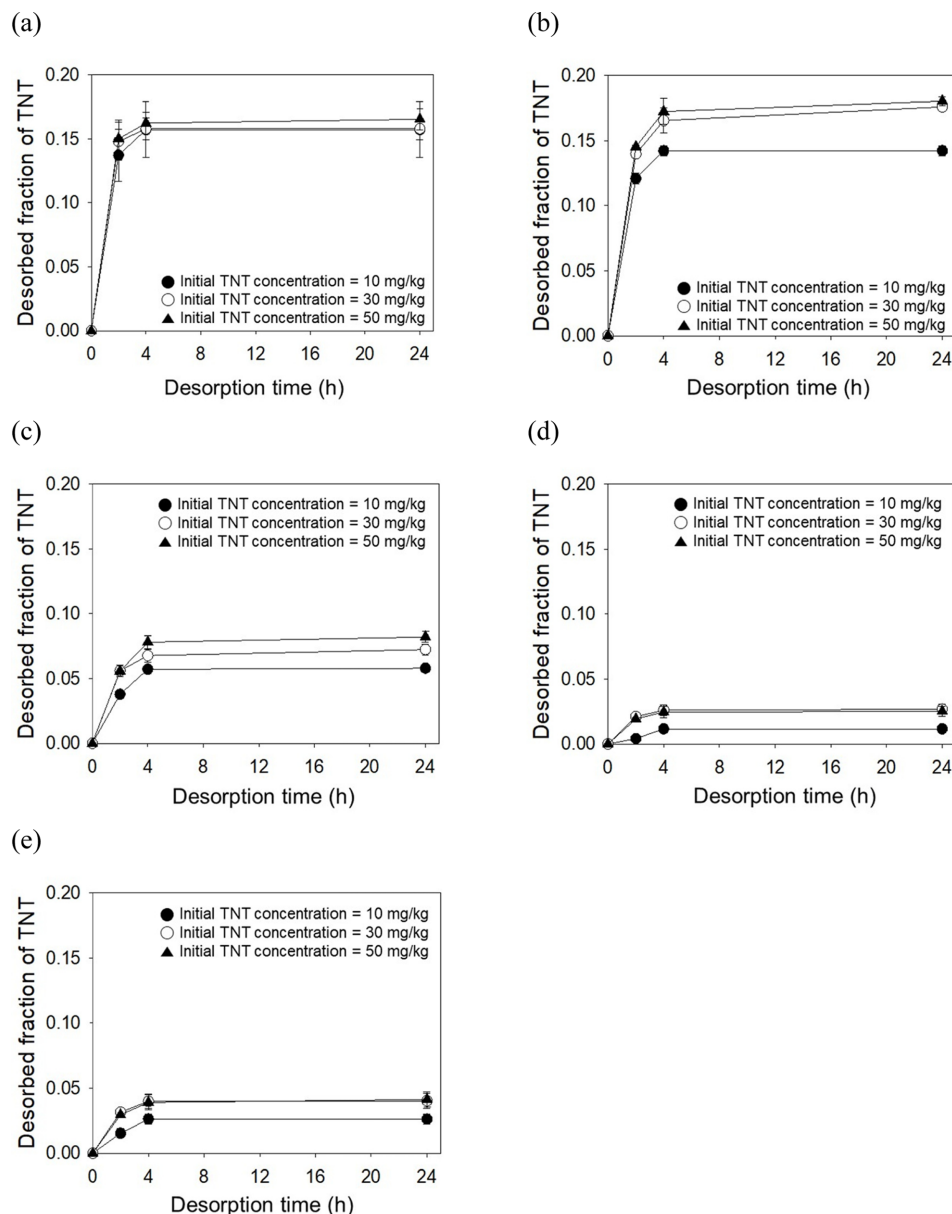
이를 Fig. 3에 나타내었다.

$$\log C_s = \log K_F + n \log C_e \quad (1)$$

여기서,  $C_s$ 와  $C_e$ 는 각각 흡착평형상태에서 TNT의 흡착농도(mg/kg)와 상정액 농도(mg/L)이며,  $K_F$ 와  $n$ 은 Freundlich 흡착계수( $\text{mg}^{1-n}\text{kg}^{-1}\text{L}^n$ )와 비선형지수이다.

몬트모릴로나이트 없이 MKP만 처리하였을 경우 TNT 흡착계수는 3.68에서  $14.62 \text{ mg}^{1-n}\text{kg}^{-1}\text{L}^n$ 으로 증가하였으나

(Fig. 3) 탈착율에는 큰 변화가 없었다(Table 2와 Fig. 4). 예를 들어, 흡착시험을 위한 초기 농도가 50 mg/kg인 토양에서, 아무 처리를 하지 않았을 때 TNT 흡착농도는 약 12 mg/kg이었으나, MKP 처리한 경우 TNT 흡착농도는 약 34 mg/kg으로 흡착농도가 3배 증가하였다(Table 2). 그렇지만, MKP 처리 여부에 관계없이 탈착율은 흡착농도의 약 17~18%로 서로 유사하였다(Table 2, Fig. 4). 한편, 몬트모릴로나이트를 MKP와 동시에 처리한 경우

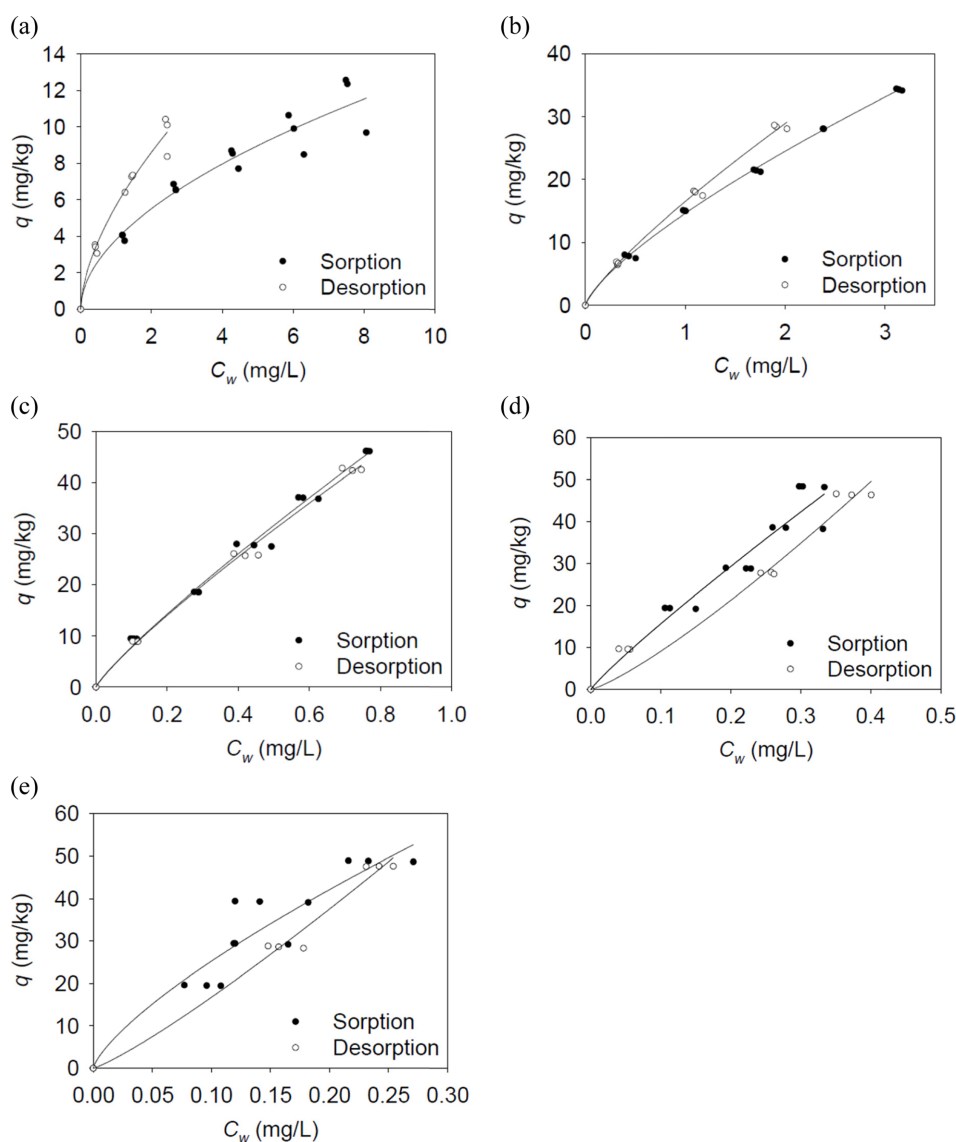


**Fig. 4.** Desorbed fraction (desorbed concentration/sorbed concentration ( $q$ )) of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) from soil with different amendment conditions with respect to desorption time. (a) Soil only (no amendment), (b) Monopotassium phosphate (MKP, 5% of soil mass)-amended soil, (c) MKP- and montmorillonite (5% of soil mass for each)-amended soil, (d) MKP- and montmorillonite (5% and 10% of soil mass, respectively)-amended soil, (e) MKP- and montmorillonite (5% and 15% of soil mass, respectively)-amended soil.

TNT 흡착계수가 최대  $157.0 \text{ mg}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{L}^{\frac{1}{n}}$ 까지 크게 증가하였으며(Fig. 3), 동시에 탈착율도 크게 감소한 것으로 확인되었다(Table 2와 Fig. 4). 예를 들어, 흡착시험을 위한 초기 농도가  $50 \text{ mg/kg}$ 인 토양에서, 아무 처리를 하지 않은 토양과 MKP만 처리한 토양의 TNT 흡착농도는 각각 12와  $34 \text{ mg/kg}$ 이었으나(Table 2), 몬트모릴로나이트를 동시에 처리한 경우 흡착농도는 초기 농도의 90% 이상인  $46\sim 49 \text{ mg/kg}$ 이었다(Table 2). 또한, 몬트모릴로나이트를 주입하지 않은 경우 탈착율은 17~18%였으나, 몬트모릴로나이트 처리를 한 경우 탈착율은 2.5%까지 크게 감소하

였다(Table 2와 Fig. 4).

이와 같은 몬트모릴로나이트에 의한 탈착 감소가 비가역적 흡착 반응에 기인한 것으로 보이지는 않는다. TNT의 토양 흡착기작은 크게 EDA interaction과 cation-polar interaction으로 알려져 있다. 전자는 NACs의  $\pi$ -system과 음전하를 띄는 점토광물 표면 간의 정전기적 결합에 의한 것이며, 후자에서는 공명현상에 의해 형성된 NACs의  $\text{NO}^-$ 기와 점토광물 표면에 치환된 양이온 간의 이온결합이 흡착의 주 역할을 한다. 점토광물 표면이 칼슘이나 나트륨 같은 수화에너지가 큰 양이온으로 치환되



**Fig. 5.** Freundlich sorption and desorption isotherms of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) for soils with different treatments.  $C_w$  and  $q$  refers to the TNT concentration in aqueous phase and sorbed phase at sorption equilibrium, respectively. (a) Untreated soil. (b) Potassium phosphate monobasic (MKP)-treated soil. (c) MKP- and bentonite (5% of soil mass)-treated soil. (d) MKP- and bentonite (10% of soil mass)-treated soil. (e) MKP- and bentonite (15% of soil mass)-treated soil.

어 있을 경우 흡착은 제한적으로 일어나며, 이는 양이온의 거대한 수화껍질(hydration shell) 크기로 인해 NACs와 점토광물 표면 간의 반응이 방해받기 때문이다. 높은 TNT 흡착을 위해서는 점토광물 표면이 칼륨이온과 같은 수화에너지(hydration energy)가 낮은 양이온으로 치환되어 있어야 한다(Boyd et al., 2001; Chen and Hwang, 2009; Haderlein et al., 1996; Keiluweit and Kleber, 2009; Li et al., 2004; Li et al., 2007; Liu et al., 2008; Liu et al., 2009; Shi et al., 2010; Zhang et al., 2009). 이상의 기작에서 알 수 있듯이 TNT의 점토광물로의 흡착은 가역적 흡착반응이며(Haderlein et al., 1996), 본 연구에서도 MKP와 몬트모릴로나이트를 주입한 토양에서는 sorption hysteresis는 관찰되지 않았다(Fig. 5(b), (c), (d), (e)). 이렇게 hysteresis가 관찰되지 않았음에도 불구하고 TNT 탈착이 잘 일어나지 않는 현상은 Hatzinger et al. (2004)에 의해서도 확인된 바 있다. 이들은 3 mM  $\text{Ca}^{2+}$  용액을 이용해 토양 내 TNT 탈착시험을 실시하였고, 시험 결과 토양 내 TNT의 14%만이 탈착되었으나 hysteresis 현상은 확인되지 않았다. 오히려 아무 처리를 하지 않은 토양에서 hysteresis가 관찰되었는데(Fig. 5(a)), 이는 아무 처리를 하지 않은 토양에서는 점토광물 표면이 칼륨 이온으로 치환되지 않아 TNT가 점토광물로 흡착되지 않았기 때문인 것으로 판단된다. 따라서 몬트모릴로나이트 처리를 통한 탈착 감소는 비가역적 흡착반응에 의해 일어났다기보다는 다른 요인에 의해 발생한 것이라고 보는 것이 타당하다. 카올리나이트와 일라이트 같은 비팽창성 점토광물의 경우 TNT 흡착반응이 점토광물의 외부표면에서 발생하고, 따라서 토양 내 물 분자가 점토광물 표면에 쉽게 접근할 수 있다(Haderlein et al., 1996). 그러나 TNT가 몬트모릴로나이트 표면에 흡착되는 반응은 주로 내부 표면에 일어나고, 이 경우 TNT가 몬트모릴로나이트의 층 사이에 끼이는 현상(interlayer intercalation)이 발생해 내부표면이 탈수되기 때문에 물 분자가 접근하기 어렵고(Li et al., 2007), 따라서 이로 인해 TNT의 탈착이 크게 감소된 것으로 판단된다.

### 3.2. TNT 용출

몬트모릴로나이트의 주입량이 증가할수록 TNT의 용출량은 크게 감소하였다(Fig. 6). MKP만 처리한 토양에서 SPLP에 의한 TNT의 용출율은 약 49%이었으나, 몬트모릴로나이트를 동시에 주입한 경우 용출율이 10%까지 크게 감소하였다. 마찬가지로, MKP 처리만 한 토양에서 HPCD 용액에 의한 TNT의 용출율은 약 62%였으나 몬

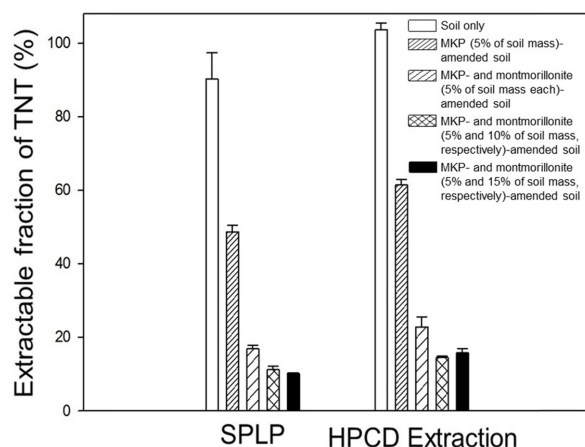


Fig. 6. Extractable fraction of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) determined by synthetic precipitation leaching procedure (SPLP) or HPCD extraction in soils with different amendment conditions.

트모릴로나이트를 동시에 처리한 경우 용출율이 15%까지 감소하였다. 이 때, 몬트모릴로나이트 주입량이 토양 중량의 10%를 초과하면 몬트모릴로나이트 처리량이 증가해도 유의한 수준의 이동성 감소가 일어나지 않았다. 따라서 본 연구에서는 토양 내 TNT 이동성 저감을 위한 최적조건으로 토양 중량의 5%와 10%에 해당하는 MKP와 몬트모릴로나이트를 사용할 것을 제안한다.

## 4. 결 론

토양에 MKP를 주입하면 토양의 TNT 흡착능을 크게 증가시킬 수 있었지만 탈착 또한 쉽게 일어났다. 그러나 팽창성이 있는 몬트모릴로나이트와 같이 주입을 한 결과, SPLP, HPCD에 의한 TNT의 이동성이 크게 감소하는 것을 확인하였다. 많은 군 사격장에서 지속적인 사격훈련 및 불발탄 안전문제 등으로 인한 적극적 토양정화 공법의 적용이 거의 불가능한 실정임을 고려하면, 본 연구에서 제안하는 MKP 및 몬트모릴로나이트 동시 주입 원위치 제거기술은 TNT의 흡착 증대, 이동성 저감을 통하여 주변 환경으로의 TNT 유출을 방지하는 유용한 관리기술이 될 수 있을 것이다.

## 사 사

본 결과물은 환경부의 재원으로 한국환경산업기술원의 토양지하수오염방지기술개발사업(GAIA Project) 및 지중 환경오염·위해관리기술개발사업의 지원을 받아 연구되었습니다(2018002450002). 또한, 서울대학교 공학연구원



의 기술적 지원에도 감사드립니다.

## References

- Boyd, S.A., Sheng, G., Teppen, B.J., and Johnston, C.T., 2001, Mechanisms for the adsorption of substituted nitrobenzenes by smectite clays, *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 4227-4234.
- Chen, B. and Hwang, W., 2009, Effect of background electrolytes on the adsorption of nitroaromatic compounds onto bentonite. *J. Environ. Sci.*, **21**, 1044-1052.
- Haderlein, S.B., Weissmahr, K.W., and Schwarzenbach, R.P., 1996, Specific adsorption of nitroaromatic explosives and pesticides to clay minerals, *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 612-622.
- Hatzinger, P.B., Fuller, M., Rungmakol, D., Schuster, R.L., and Steffan, R.J., 2004, Enhancing the attenuation of explosives in surface soils at military facilities: Sorption-desorption isotherms, *Environ. Toxicol. Chem.*, **23**, 306-312.
- Im, S., Jung, J.-W., Jho, E.H., and Nam, K., 2015, Effect of soil conditions on natural attenuation of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) by UV photolysis in soils at an active firing range in South Korea, *J. Soils Sediments*, **15**, 1455-1462.
- Jung, J.-W. and Nam, K., 2014, Mobility and bioavailability reduction of soil TNT via sorption enhancement using monopotassium phosphate, *J. Hazard. Mater.*, **275**, 26-30.
- Jung, J.-W., Moon, H., and Nam, K., 2015, An environmental management protocol for the mitigation of contaminants migration from military operational ranges, *J. Soil Groundw. Environ.*, **20**, 8-18.
- Kao, C.-M., Lin, B.-H., Chen, S.-C., Wei, S.-F., Chen, C.-C., Yao, C.-L. and Chien, C.-C., 2016, Biodegradation of trinitrotoluene (TNT) by indigenous microorganisms from TNT-contaminated soil, and their application in TNT bioremediation, *Bioremediat. J.*, **20**, 165-173.
- Keiluweit, M. and Kleber, M., 2009, Molecular-Level Interactions in Soils and Sediments: The Role of Aromatic  $\pi$ -Systems, *Environ. Sci. Technol.*, **43**, 3421-3429.
- Kuperman, R.G., Checkai, R.T., Simini, M., Phillips, C.T., Kolakowski, J.E., and Kurnas, C.W., 2005, Weathering and aging of 2,4,6-trinitrotoluene in soil increases toxicity to potworm *Enchytraeus crypticus*, *Environ. Toxicol. Chem.*, **24**, 2509-2518.
- Larson, S.L., Davis, J.L., Martin, W.A., Felt, D.R., Nestler, C.C., Fabian, G., O'Connor, G., Zynda, G., and Johnson, B.-A., 2008, Grenade Range Management Using Lime for Dual Role of Metals Immobilization and Explosives Transformation, Field Demonstration at Fort Jackson, SC, U.S. Army Corps of Engineers, Washington, DC, USA, ERDC/EL TR-08-24.
- Lee, I., Baek, K., Kim, H., Kim, J., Kwon, Y., Chang, Y., and Bae, B., 2007, Phytoremediation of soil co-contaminated with heavy metals and TNT using four plant species, *J. Environ. Sci. Health A Tox. Hazard Subst. Environ. Eng.*, **42**, 2039-2045.
- Li, H., Teppen, B.J., Johnston, C.T., and Boyd, S.A., 2004, Thermodynamics of Nitroaromatic Compound Adsorption from Water, *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 5433-5442.
- Li, H., Pereira, T.R., Teppen, B.J., Laird, D.A., Johnston, C.T., and Boyd, S.A., 2007, Ionic Strength-Induced Formation of Smectite Quasicrystals Enhances Nitroaromatic Compound Sorption, *Environ. Sci. Technol.*, **41**, 1251-1256.
- Liu, P., Zhu, D., Zhang, H., Shi, X., Sun, H., and Dang, F., 2008, Sorption of polar and nonpolar aromatic compounds to four surface soils of eastern China, *Environ. Pollut.*, **156**, 1053-1060.
- Liu, C., Li, H., Teppen, B.J., Johnston, C.T., and Boyd, S.A., 2009, Mechanisms Associated with the High Adsorption of Dibenzo-p-dioxin from Water by Smectite Clays, *Environ. Sci. Technol.*, **43**, 2777-2783.
- Reid, B.J., Stokes, J.D., Jones, K.C., and Semple, K.T., 2000, Nonexhaustive Cyclodextrin-Based Extraction Technique for the Evaluation of PAH Bioavailability. *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 3174-3179.
- Shi, X., Ji, L., and Zhu, D., 2010, Investigating roles of organic and inorganic soil components in sorption of polar and nonpolar aromatic compounds. *Environ. Pollut.*, **158**, 319-324.
- USEPA, 1994, SW-846 Test Method 1312: Synthetic Precipitation Leaching Procedure.
- USEPA, 2014, Technical Fact Sheet – 2,4,6-Trinitrotoluene (TNT), Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington, DC, USA, EPA-505-F-14-009.
- Zhang, D., Zhu, D., and Chen, W., 2009, Sorption of nitroaromatics to soils: Comparison of the importance of soil organic matter versus clay, *Environ. Toxicol. Chem.*, **28**, 1447-1454.