

환경요인이 Fe^0 에 의한 TNT의 환원 반응속도에 미치는 영향

배 범 한

경원대학교 공과대학 토목환경공학과

The Effects of Environmental Conditions on the Reduction Rate of TNT by Fe^0

Bumhan Bae

Department of Civil & Environmental Engineering, Kyungwon University

ABSTRACT

The effects of environmental conditions, initial dissolved oxygen concentrations, pH, and the presence of electron carrier vitamin B_{12} , on the reduction rate of TNT by Fe^0 was quantitatively analyzed using a batch reactor. In all experiments, TNT reduction was best described with a first order reaction and the reduction rate decreased with the increase in the initial DO concentration. However, the specific reaction rate did not decrease linearly with the increase in the initial DO concentration. In the presence of HEPES buffer 0.2 and 2.0 mM (pH 5.7 ± 0.2), the specific reaction rate increased more than 5.8 times, which showed reduction rate is rather significantly influenced by the pH of the solution. To test the possibility of reaction rate enhancement, well-known electron carrier (or mediator), vitamin B_{12} , has augmented besides Fe^0 . In the presence of $8.0 \mu\text{g/L}$ of vitamin B_{12} , the specific reaction rate increased as much as 14.6 times. The results indicate that the addition of trace amount of vitamin B_{12} can be a promising rate controlling option for the removal of organics using a Fe^0 filled permeable reactive barrier.

Key words : 2,4,6-trinitrotoluene, pH, vitamin B₁₂, zero valent iron

요 약 문

환원상태의 0가 금속 철(Fe^0)에 의한 TNT의 환원반응에 환경조건이 미치는 영향을 정량하기 위하여 회분식 반응조내의 초기 용존산소, HEPES 완충액 및 전자전달체 Vitamin B₁₂의 농도를 변화하며 비반응상수를 측정하였다. 0가 금속 철에 의한 TNT의 환원은 모든 경우에서 유사 1차반응으로 측정되었으며, TNT의 환원시, 용액내 초기 용존산소의 농도가 높을수록 반응속도는 감소하였다. 그러나, 비반응상수는 초기용존산소의 농도에 선형적으로 비례하지 않았으며 용존산소 농도가 높아질수록 반응속도의 감소율은 감소하였다. HEPES 완충액을 사용하여 TNT 환원의 비반응상수를 측정한 결과, HEPES 2.0mM 용액을 사용하여 중성 부근의 pH를 유지하였을 경우 비반응속도가 5.8배 이상 증가하여, 반응율은 수용액의 pH에 영향을 받는 것으로 확인되었다. 반응 속도의 증진을 위하여 전자 전달체(electron carrier or mediator) vitamin B₁₂를 첨가한 실험결과, vitamin B₁₂의 농도 8.0 μ g/L에서 14.6배의 비반응상수의 증가가 관측되었다. 따라서, 0가 금속 철로 촉진된 반응역체를 사용하여 유기물을 제거하는 공법에서 vitamin B₁₂의 첨가는 매우 유용한 처리효율 증진방안이 될 수 있다.

1. 서 론

토양과 지하수의 광범위한 오염이 인식되어 이에 대한 정화기술이 지속적으로 개발되고 있으나, 토양내 구성물질의 불균일성, 오염물의 다양성 및 난분해성 등으로 인한 막대한 처리비용이 새로운 문제로 대두되었다. 특히, 염소계 지방족 화합물은 그 오염농도에 비하여 많은 처리비용이 소요되어 새로운 개념의 경제적인 처리기술의 개발이 필요하게 되었다. 이에, 1980년 후반부터 환원상태의 2가 금속(철)이 염소계 지방족 화합물과 반응성이 있다는 사실이 재확인되면서 2가 금속의 탈염소반응을 이용한 지하수의 오염물질 처리에 관한 연구가 활성화되었다. 가장 대표적인 공법으로 지하수의 흐름에 수직하여 염소계 화합물과 반응성이 있는 0가 금속철을 포함한 반응벽체를 설치하여 자연적인 구배에 의하여 지하수가 흐르면서 오염물질들이 독성이 낮은 물질로 환원시키는 투수성 반응벽체(permeable reactive barrier, PRB)에 대하여

많은 연구와 실용화가 진행되고 있다. 또한, 염소계 화합물 이외에도 환원성이 강한 니트로 방향족 화합물(nitroaromatic compounds, NACs), 질산성 질소, 방사능 물질 및 6가 크롬에 이르기까지 다양한 오염물질이 금속 철에 의하여 환원되며 그 환원속도 또한 매우 빠른 것으로 보고되고 있다. 그러나, 0가 금속 철을 이용한 오염물의 처리의 문제점도 보고되었다. 우선, 철과 유기물질의 반응이 철의 표면에서 발생하며 이에 의하여 생성되는 산화물 혹은 오염물질의 환원생성물이 철 표면의 반응성이 있는 지역(reactive site)에 침전될 경우, 철이 반응성을 잃게된다. 지하수의 용존산소가 높은 경우 환원상태의 철이 산소와 반응하여 환원력을 잃게 되어 처리능력이 저하된다. 그러므로, 오염현장에 적용할 경우, 반응성을 잃은 철의 주기적인 교환 혹은 초기 설치시에 과량의 철을 투입하여 오염지역내의 반응물질의 전체를 처리할 수 있게 설계하여야 한다. 두 번째로, 철에 의한 환원이 오염물질의 완전한 처리가 아니라는 점이다. TCE의

경우, 최종처리물질이 ethene 혹은 acetylene으로 이 물질이 여타 기작에 의하여 처리되어야 한다. 세 번째로 철과 지하수중의 탄산염이 반응하여 불용성의 siderate 등과 같은 침전물이 형성되어 철의 반응성 감소 및 침전물의 clogging에 의하여 지하수의 흐름이 느려지거나 변경되어 설계시에 비하여 적절한 처리가 일어나지 않게 된다. 따라서, 이와 같은 제 요인을 분석하여 적절한 처리시설의 설계에 필요한 제 요인들에 대한 연구가 필요하다. 본 연구에서는 상기의 여러 요인들 중에서 철이 대상 화합물인 NACs를 분해함에 있어 그 반응속도에 영향을 미치는 제 인자들을 연구하고자 한다. 철의 유기물환원에 영향을 주는 인자들 중에서 pH, 용존산소 등과 같은 저해인자 이외에도 철의 환원력의 사용을 증가시키는 electron carrier로 알려진 물질을 사용하여 철의 반응성 및 반응속도를 향상시키는 방안도 연구하였다.

2. 연구 동향

자연계로 배출된 니트로 방향족 화합물(nitro aromatic compounds; NACs)은 여러 가지의 반응을 거쳐 분해되거나 토양, 퇴적오니등에 흡착되기도 한다. 특히, 퇴적오니, 토양 및 유독성 물질 오염지역에서 흔히 발견되는 무산소 상태 혹은 환원상태의 조건에서는 NO₂⁻기가 NO⁻ 혹은 NH₂⁻로 환원되어 독성이 더욱 강하거나 유독성이 높은 물질로 전환될 가능성이 있다^{1,2)}. Agrawal 등은 탄산염 완충용액 속에서의 금속철에 의한 NACs의 환원실험 결과, NACs는 유사1차 반응으로 감소하였으며, 니트로기의 비표면적 환원속도상수(k_{obs})는 실험에 사용된 7종의 NACs에서 $3.9 \pm 0.2 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ L}$ 로 측정되었다²⁾. 이 때, parathion에서만 k_{obs} 가 $2.5 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ L}$ 로 측정되었다. 또한, 측정된 k_{obs} 는 교반속도(rpm)의 1/2승에 비례하여 증가하므로 니트로기의 환원

은 철 표면으로의 물질전달에 의하여 제한된다고 가정하였다. 다른 독립적 실험에서 Devlin 등은 입상 철을 사용한 순환식 batch 실험장치를 이용하여 TNT와 파라치온을 포함한 5종의 NACs 환원실험에서 1차유사반응 속도상수와 1전자환원포텐셜을 비교한 결과 통계적인 유의성이 없는 것을 확인하여 금속 철에 의한 환원반응은 물질전달에 의하여 제한된다는 가정을 확인하였다³⁾. 또한, 본 연구에서도 상기의 연구들과 같은 결과가 산출되고 있다⁴⁾.

이에 반하여, 파라티온 혹은 메틸 파라티온과 같은 니트로 그룹을 포함하는 물질의 반감기가 혐기성 상태의 토양 및 퇴적오니에서 수 분에 불과한 것과 같이 NACs의 매우 빠른 환원 혹은 염소계 지방족 화합물의 탈염소 반응이 관측되어 자연상태에서도 화학물질의 환원에 관여하는 환원물질 혹은 촉매작용을 하는 환원물질의 매개체(mediator)의 존재에 대한 연구가 활발히 진행되었다^{2,5)}. Schwarzenbach 등은 환원상태의 황과 미량의 naphthoquinone 혹은 iron porphyrin을 포함하는 수용액에서의 nitrobenzenes과 nitrophenols의 환원실험을 실시하였다. 그 결과, NACs의 환원은 화합물의 유리 여부 즉, 화합물의 pKa와 용액의 pH에 유관하게 반응하여 유리된 화합물의 경우 그렇지 못한 화합물에 비하여 3-4배의 느린 속도로 환원되었다. 또한, 이 경우, naphthoquinone 및 iron porphyrin이 그림 1과 같은 전자를 전달하는 electron carrier(전자전달체)의 역할을 수행한다. Klausen 등은 수중에서 Fe²⁺가 단독으로 존재할 경우에는 10종의 nitrobenzenes(NBs)은 환원되지 않았으나, magnetite, goethite 및 lepidocrocite 등과 같은 Fe³⁺를 포함하는 광물이 수중에 동시에 존재할 경우 nitrobenzene에 대응하는 aniline으로 환원되었다. 이 경우, NBs의 환원은 pH에 크게 영향을 받고 있으며 pH 6.5 이상에서는 Fe³⁺(수)산화물층

에 흡착된 Fe^{2+} 이온이 강력한 환원작용을 일으킨다고 보고하였다⁷⁾. 이상과 같은 자연계에 존재하는 물질중에서 electron carrier 혹은 mediator의 역할을 수행할 수 있는 물질로는 vitamin B_{12} (cobalamin), coenzyme F430, hematin, corrinoid(cobalamin, cobinamide, cobamide), natural organic matters(NOMs) 및 biotite, vermiculite 등과 같은 점토 등이 보고되었다. 이러한 다양한 전자전달체의 전자공여체로는 환원 상태의 황, titanium(III) citrate, titanium(III), Fe(III)-(hydr)oxide, hydrogen sulfide 및 등과 같은 물질 이외에도 철 환원 박테리아, *Shewanella alge* 등과 같은 금속환원 미생물도 사용되고 있다^{1, 2, 5, 6, 7, 8, 9, 10)}.

특히, vitamin B_{12} 의 electron carrier로서의 역할에 대하여 활발한 연구가 진행되었다. 일반적인 상용 vitamin B_{12} 는 cyanocobalamin이며 β -리간드 결합체인 cyano 그룹은 수용액상에서 물로 치환되어 aquo-cob(III)alamin (vitamin B_{12a})로 전환된다^{7, 9)}. Vitamin B_{12a} 는 전자 1개 및 2개를 얻을 경우 각각 cob(II)alamin(vitamin B_{12r}) 및

cob(I)alamin(vitamin B_{12s})로 변화되며 pH 7.0에서의 표준수소전극(standard hydrogen electrode; SHE)에 대한 각각의 표준환원전위(standard reduction potential)은 $\text{B}_{12a} \rightarrow \text{B}_{12r}$ 반응에서는 +0.2V이며 $\text{B}_{12r} \rightarrow \text{B}_{12s}$ 에서는 -0.61V이다⁹⁾. 환원상태의 cob(I)는 매우 강력한 전자친화력을 가지고 있으며 적절한 전자 공여체의 존재하에서 CCl_4 , trichlorofluoroethene, perchloroethylene(PCE), TCE, cis-1,2-DCE, vinyl chloride 등의 오염물질을 hydrogenolysis 또는 β -elimination 등과 같은 기작에 의한 환원분해에 촉매로서 작용한다^{11, 12, 13)}. Hashsham 등은 혐기성 집적 배양액을 사용한 CCl_4 의 처리에 일반 미생물을 사용하였을 경우, 최종산물이 chlorform (17%), carbon disulfide(21%), CO_2 (21%)가 생성되었으나, vitamin B_{12} 를 첨가할 경우, CCl_4 의 환원속도가 10배 이상 증가하였고 최종산물도 CO_2 가 59%로 3배 증가한 반면, CS_2 의 생성은 11%로 감소되었고 CCl_4 는 1%미만으로 검출되었다고 보고하였다¹³⁾. 따라서, vitamin B_{12} 는 반응 속도를 증가시킬 뿐 아니라, 환원이 완전하게 발생

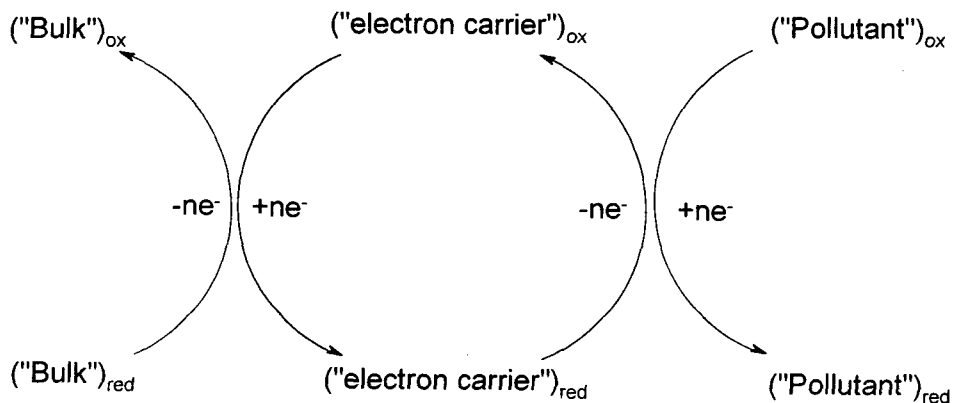


Fig. 1. Schematic diagram of the role of electron carrier on the reduction of organics (Schwarzenbach et al., 1990)

하도록 작용하여 최종산물이 CO₂와 같이 환경친화적인 물질로 전환되게 한다. 또한, vitamin B₁₂는 재생이 가능하여 다시 사용할 수 있다¹⁴⁾. 이상의 electron carrier 이외에도 PRBs 에서의 금속 철에 의한 오염물질의 환원에 영향을 미치는 인자는 많이 존재한다. Bizzigotti 등은 금속 철을 사용하여 PCE를 처리할 때 hydroxylpropyl-β-cyclodextrin (HP-β-CD)을 사용하여 PCE의 용해도를 증가시킬 경우 PCE의 처리효율이 증진된다고 보고하였다¹⁵⁾. 또한, Zawaidh 등은 금속 철에 의한 nitrate 환원시 수용액의 pH를 HEPES 완충액을 사용하여 처리할 경우 처리속도상수는 pH가 낮을수록 증가한다고 보고하였다¹⁶⁾. 국내에서도 이에 관한 연구가 활발하게 진행되어 이 등은 금속 철을 이용한 CCl₄와 PCE의 탈염소 반응에서 pH가 낮은 경우 탈염소반응이 다소 증가하는 데 그치지만, pH가 상승할 경우 탈염소반응의 저하에 상당한 영향을 미친다고 보고하였다¹⁷⁾. 최 등은 나노 크기의 Fe⁰ 분말을 이용한 질산성 질소의 환원 탈질반응을 연구하였는데, 충분한 혼합강도를 유지하여 물질전달이 제한되지 않도록 하는 것이 매우 중요한 환원변수로 작용한다고 보고하였다¹⁸⁾.

따라서, 금속 철에 의한 물질의 환원과정에서는 전자전달체의 존재유무, 용존산소, pH 등의 제 환경요인이 반응속도에 많은 영향을 미치고 있다. 이에 본 연구에서는 상기의 제 환경요인을 변화하여 금속 철에 의한 TNT의 환원속도에 미치는 영향을 정량적으로 분석하였다.

3. 실험 방법 및 분석

3.1 화학약품 및 실험방법

실험에 사용한 금속 철 (Fisher Co., Electrolytic 100mesh)에 대한 물리적 성상과 화학약품에 대한 내용은 이미 보고된 바와 같다⁴⁾.

HEPES (4-(2-hydroxyethyl)-1-piperazineethane sulfonic acid), FeCl₂ · 4H₂O 및 vitamin B₁₂는 Sigma-Aldrich Co.에서 구입하였고 순도는 99% 이상이였다. 실험에 앞서 vitamin B₁₂와 HEPES 완충액은 탈산소 탈이온수를 사용하여 각각 200mg/L 및 1M의 stock solution을 제조하여 사용하였다.

동역학 상수의 측정을 위한 회분식 실험법 및 분석방법은 이미 보고된 바와 같으며⁴⁾, 철의 첨가량은 2.0g/L로 균일하게 유지하였고 다른 요소는 제반 실험조건에 따라 변화하였다. Vitamin B₁₂는 stock solution을 초고순도 질소로 탈산소한 탈이온수로 1/10 희석한 중간용액을 제조하여 회분식 반응조에 첨가하였으며, HEPES 완충액의 경우, stock solution을 50mL serum bottle에 직접 주입하였다. 용존산소(DO)의 경우 물의 탈산소 과정 중에 DO 측정기로 DO를 측정하여 필요한 DO에 도달하면 이를 serum bottle로 옮긴 후 TNT와 질소에 보관중인 금속 철을 첨가하였다. Fe²⁺는 FeCl₂를 사용하여 첨가하였고, stock은 argon으로 충전하여 보관하였다.

4. 결과 및 분석

4.1 동역학 상수측정방법

TNT의 환원은 유사 1차 반응으로 가정하고 시간에 따른 용액중의 TNT 농도를 다음의 식에 의하여 분석하였다.

$$k_{obs} = -\frac{dC_{TNT}}{dt} / C_{TNT} \quad (1)$$

여기서, k_{obs} = 겉보기 유사 1차 반응상수 (hour-1)

C_{TNT} = 용액중 TNT의 농도(mg/L)

상기의 식은 간단한 1차 반응으로 semi-log 상

에서 회귀분석을 실시하면 k_{obs} 를 구할 수 있다. 그러나, 철에 의한 유기물의 환원속도는 용액내의 철의 표면적(첨가량)에 비례하므로 표면적에 대하여 표준화(normalize)한 속도상수는¹⁸⁾

$$k_{obs} = k_{sa} \times \rho_a \quad (2)$$

여기서, k_{sa} = 비반응상수 (specific reaction rate constant)

ρ_a = 용액중 철표면적의 농도 (m^2/L)

본 실험에서 사용한 금속 철의 산 세척후 비표면적은 $0.216 \pm 0.001 m^2/g$ 이며, 용액에 첨가된 철의 중량이 $2.0g/L$ 이므로⁴⁾, 용액중 철표면적의 농도는 $0.432m^2/L$ 이다.

4.2 용존산소의 영향

회분식 반응조의 초기 용존산소를 각각 0.0, 2.0, 4.0 및 6.0으로 변화하며 TNT(약 60mg/L)의 환원속도에 미치는 영향을 분석하였다. TNT의 농도감소는 Figure 2에서와 같이 초기 용존산소의 농도에 많은 영향을 받는 것으로 나타났다. 이에 각각의 겐보기 동역학상수와 비반응상수를 산정한

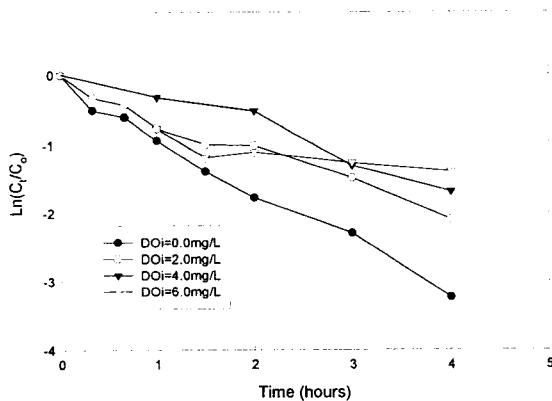


Fig. 2. The effect of initial dissolved oxygen concentration on the reduction of TNT by Fe^0

결과는 Table 1과 같다. 초기 DO 농도가 증가함에 따라 회분식 실험에서 결정된 비반응상수의 값은 각각 2.96, 1.86, 1.67 및 $1.20 \times 10^{-2} min^{-1}m^{-2}$ L으로 감소하였다. 이는 철 입자 표면의 reactive site의 일부가 용존산소에 의하여 산화됨과 동시에 TNT의 환원시 발생하는 NO- 및 NHOH 화합물과 같은 반응산물에 의한 산화가 발생하여 reactive site의 절대값이 감소하였기 때문으로 사료된다. 그러나, 초기 DO의 값과 비반응상수는 선형적인 관계를 보이지는 않고 초기 DO의 농도가 증가함에 따라 k_{sa} 의 값은 완만하게 감소하고 있다 (Figure 3). 이러한 결과는 산화된 Fe^{2+} 의 영향으로 사료된다. 호기성 상태의 균일한 반응조에서 환원상태의 철과 산소는 식 3에 의하여 급격히 반응하여 Fe^{2+} 를 배출한다. 일반적인 상태에서 Fe^{2+} 는 일부의 alkyl halide에 대하여 dechlorination을 할 수 있는 환원력을 가지지만 그 반응은 매우 느리다²⁰⁾. 그러나, 호기성 반응에서는 무산소상태에 비하여 2배가 많은 OH-기만을 배출하고 이에 의하여 용액의 pH가 철 표면을 중심으로 국부적으로 급격히 상승할 수 있고, 환원기전력이 낮을 경우

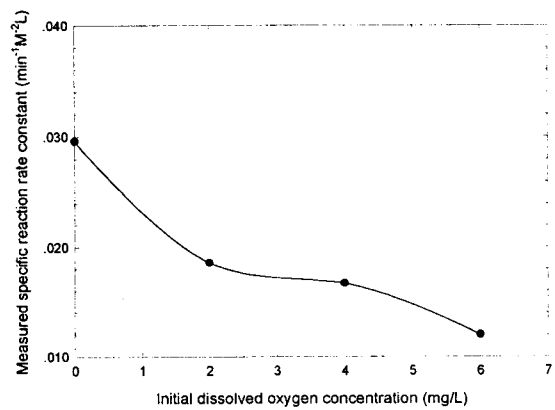
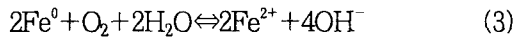


Fig. 3. Changes in specific reaction constant (k_{sa}) as a function of initial DO concentration

Fe(OH)₂, 높을 경우 Fe(OH)₃가 형성된다. 이와 같은 금속 수산화물이 존재할 경우, Fe²⁺는 충분한 환원력을 가지게 되어 TNT의 환원에 관여할 수 있다^{7,20)}. 그러나, 이와 같은 가정은 수중의 용존산소가 소량 존재할 경우이며, 칼럼실험에서와 같이 용존산소가 계속적으로 유입될 경우, 전체적인 반응속도는 수산화물의 침전에 의하여 감소될 것이다¹⁷⁾.



4.3 HEPES 완충액으로 조정된 pH의 영향

0가 금속 철에 의한 TNT의 환원에 미치는 pH의 영향을 측정하기 위하여 초기 DO농도를 0.0으로 조정하고 HEPES 완충액으로 용액의 초기 pH를 조절된 조건에서 실험하였다. Figure 4에서와 같이 HEPES 완충액 0.2mM이 존재할 경우 반응조 내에서의 TNT의 농도는 일정하게 유지되었고, HEPES 완충액에 의한 TNT의 환원은 일어나지 않았다. 0가 금속 철(2.0g/L)만을 첨가했을 경우의 비반응상수는 DO 실험에서와 유사한 $2.78 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ L}$ 로 측정되었다. 그러나, HEPES 완충액 0.2mM와 철을 동시에 투여하였을 경우에는 비반응상수가 $1.53 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ L}$ 로 5.5배 증가하였다.

HEPES 2.0mM 완충액에서 측정된 비반응상수는 0.2mM에 비하여 조금 큰 값인 1.62×10^{-1}

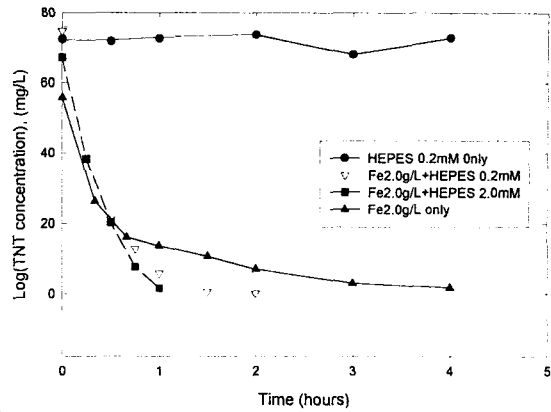
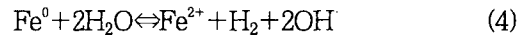


Fig. 4. Changes in TNT concentration in the presence of Fe⁰ and HEPES buffer

$1(\text{min}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ L})$ 을 보이고 있으나 완충액의 농도와 비반응상수 사이에는 선형적인 관계가 나타나지 않았다. 무산소 상태에서 물에 의한 Fe⁰의 부식은 다음의 식 4와 같다.



HEPES buffer에 의하여 식 4에서의 OH⁻가 제거됨에 따라 Fe⁰의 산화속도가 증가하고 이에 의하여 NO₂기의 환원이 증진된다. 반응전의 HEPES 0.2mM 및 2.0mM 용액의 pH는 각각 5.91 ± 0.01 및 5.67 ± 0.02 이며 반응 후는 각각 7.46 및 6.80으로 용해된 철 성분이 이온으로 존재하는 중성범위의 pH에서 크게 벗어나지 않는다.

Table 1. Calculated TNT reduction kinetic constants under a specified initial DO concentration

| Initial DO concentration(mg/L) | k _{obs} (min ⁻¹) | t _{1/2} (min) | k _{sa} (min ⁻¹ m ⁻² L) | r ² |
|--------------------------------|---------------------------------------|------------------------|-------------------------------------------------------|----------------|
| 0.0 | 12.8×10^{-3} | 54.2 | 2.96×10^{-2} | 0.990 |
| 2.0 | 8.0×10^{-3} | 86.6 | 1.86×10^{-2} | 0.975 |
| 4.0 | 7.2×10^{-3} | 96.3 | 1.67×10^{-2} | 0.958 |
| 6.0 | 5.2×10^{-3} | 133.3 | 1.20×10^{-2} | 0.749 |

이는 Fe⁰ 만을 투여했을 경우의 반응 후 나타나는 pH 9.0이상의 값에 비하여 매우 낮은 값이다. 그러므로, HEPES의 buffering capacity에 의하여 유지되는 pH값이 Fe⁰에 의한 유기물의 환원에 큰 영향을 주게되는 것을 알 수 있다. 여기서, 10배의 HEPES를 첨가하여도 환원속도에 큰 변동이 없는 것은 일정 pH 유지에 의한 반응속도증진은 포화반응과 같이 고농도에서도 반응속도가 증진되지 않는 한계가 있다고 추정할 수 있다. 또한, 미량의 nitroaromatic 화합물 혹은 TCE와 같은 염소계 유기용매의 제거를 위하여 buffer와 같은 다량의 유/무기 화합물을 지하수에 투여하는 방안이 효과적이지 않음을 알 수 있다.

4.4 전자전달체 vitamin B₁₂의 영향

전자전달체 vitamin B₁₂가 금속 철에 의한 TNT의 환원에 미치는 영향을 측정하기 위하여 vitamin B₁₂ 농도를 0.0, 0.8, 4.0 및 8.0ppb로 변화하면서 비반응상수를 측정하였다. (Fig. 5) Fig 5.에서와 같이 vitamin B₁₂만 존재할 경우

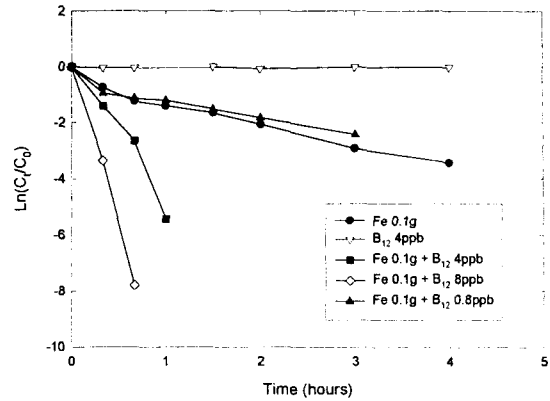


Fig. 5. Changes in TNT concentration in the presence of Fe⁰ and vitamin B₁₂ buffer

TNT의 환원은 발생하지 않았다. 이는 cobalamin의 환원에 필요한 전자공여체의 부족으로 인하여 vitamin B₁₂가 B_{12a}로 존재하기 때문일 것이다. 철의 경우에도 단독으로 존재할 경우 상기의 측정값과 거의 유사한 비반응상수값인 3.08×10^{-2} (min⁻¹m⁻²L)이 측정되었다. Vitamin B₁₂가 0.8ppb인 경우에는 금속 철 단독으로 존재하는 경

Table 2. Calculated TNT reduction kinetic constants in the presence of HEPES buffer

| HEPES concentration (mM) | k _{obs} (min ⁻¹) | t _{1/2} (min) | k _{sa} (min ⁻¹ m ⁻² L) | r ² |
|--------------------------|---------------------------------------|------------------------|-------------------------------------------------------|----------------|
| 0.0 | 1.20×10^{-2} | 57.8 | 2.78×10^{-2} | 0.989 |
| 0.2 | 6.62×10^{-2} | 10.5 | 1.53×10^{-1} | 0.996 |
| 2.0 | 7.00×10^{-2} | 9.9 | 1.62×10^{-1} | 0.962 |

Table 3. Calculated TNT reduction kinetic constants in the presence of vitamin B₁₂

| Vitamin B ₁₂ concentration (μg/L) | k _{obs} (min ⁻¹) | t _{1/2} (min) | k _{sa} (min ⁻¹ m ⁻² L) | r ² |
|----------------------------------------------|---------------------------------------|------------------------|-------------------------------------------------------|----------------|
| 0.0 | 1.33×10^{-2} | 52.1 | 3.08×10^{-2} | 0.990 |
| 0.8 | 1.49×10^{-2} | 46.5 | 3.45×10^{-1} | 0.975 |
| 4.0 | 8.78×10^{-2} | 7.97 | 2.03×10^{-1} | 0.749 |
| 8.0 | 1.95×10^{-1} | 3.55 | 4.51×10^{-1} | 0.958 |

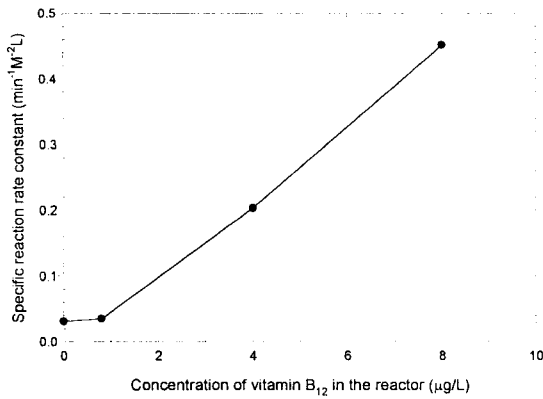


Fig. 6. The effect of vitamin B₁₂ on the TNT reduction rate constant

우에 비하여 환원반응이 그다지 높게 증가하지는 않았다. vitamin B₁₂의 농도를 4.0ppb로 증가시켰을 경우의 비반응상수는 $2.03 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1} \text{ m}^2 \text{ L}$ 로 증가하였고, Vitamin B₁₂의 농도를 8bbp에서는 첨가 전에 비하여 14.6배나 빠르게 증가하였다. 반응 후의 pH는 8.4 ± 0.2 로 측정되었으며 산화환원전위는 -110mV로 유지되었다. 이상에서 측정된 비반응상수를 vitamin B₁₂의 첨가농도에 대하여 비교하면 Fig.6과 같다. 또한, vitamin B₁₂의 환원에 사용되는 reduction potential을 추적하기 위하여 Fe²⁺ 1000mg/L과 vitamin B₁₂ 8ppb의 존재하에서 TNT의 환원실험을 실시한 결과 TNT의 변화는 관측되지 않았다. (data not shown). 따라서, vitamin B₁₂의 환원은 Fe⁰ → Fe²⁺ 반응에서 발생하는 에너지에 기인하는 것으로 사료된다.

Chiu와 Reinhard는 titanium citrate를 전자공여체로 하고 vitamin B₁₂를 mediator로 사용한 CCl₄의 분해실험에서, 반응상수는 pH가 높을수록 용액중의 vitamin B₁₂의 농도(0-1.023nM)가 증가할수록 높게 측정되었다고 보고하였다¹²⁾. Glod 등도 titanium citrate와 vitamin B₁₂를 사용하여 TCE의 환원실험결과 겐보기 1차 반응상수

는 전자전달체로 사용된 vitamin B₁₂의 농도에 비례하여 증가한다고 보고하였다⁹⁾. 본 실험에서도 이러한 연구와 동일한 결과가 산출되었다. 그러나, 상기의 대부분의 연구가 reduction potential이 큰 titanium citrate를 사용한 것이며, 본 연구에서와 같이 Fe⁰-B₁₂를 사용한 효율증진이 보고된 바는 없다. 유일하게 Chiu는 혐기성 미생물에 의한 염소계 유기용매 분해의 보조기작으로 철-B₁₂ 환원 반응을 적용한 바는 있다²¹⁾.

이상에서와 같이 금속 철에 의한 유기물의 환원 속도에 미치는 영향을 pH, 용존산소 및 전자전달체를 중심으로 살펴보았으며, 산화환원에 관련된 pH가 매우 중요한 변수이며 vitamin B₁₂는 4ppb의 저농도에서도 극히 우수한 전자전달체임을 확인하였다. 특히, 0가 금속 철을 사용한 유기물의 환원처리에 vitamin B₁₂의 효과가 처음으로 확인되었으며 측정된 비반응상수는 단위비표면적이 높은 나노스케일 철에 비견된다. 오염된 지하수를 처리하기 위한 on-site 반응조 혹은 in-situ 반응벽체의 설치 및 운영시에 pyrite 등을 섞는 방법과 같은 pH 유지를 통한 반응속도 증진 방안이 없지만, 다량의 pyrite가 투입되기 때문에 오히려 지하수의 오염이 발생할 소지도 없지 않다. 오염물의 환원속도(즉 비반응상수)만을 고려할 경우, 본 연구의 결과에서와 같이 HEPES 완충액을 사용한 경우에 비하여 극미량(8ppb)의 vitamin B₁₂를 투여한 경우의 비반응상수가 오히려 2.8배 높았다. 그러므로, 반응벽체의 설계시에 극미량의 적절한 전자전달체를 지속적으로 공급할 수 있는 방안 혹은 고정담체에 vitamin B₁₂를 부착하여 반응벽체 시공시에 투여하는 방안이 보다 효율적인 반응벽체 설계의 대안이 될 수 있음을 제시하고 있다. 또한, 상기에서 제시한 바와 같은 인위적 혹은 자연적인 vitamin B₁₂의 공급방안 혹은 오랜 기간동안 활성을 유지할 수 있는 담체화 방안에 대한 연구가 보장되어야 할 것이다.

5. 결 론

- (1) 회분식 반응조내에서 금속 철에 의한 TNT의 환원시, 용액내 초기 용존산소의 농도가 높을수록 반응속도는 감소하였으나 비반응상수는 초기용존산소의 농도에 선형적으로 비례하지 않았다.
- (2) HEPES 완충액을 사용하여 TNT 환원의 비반응상수를 측정한 결과, 수용액의 pH가 반응속도에 큰 영향을 주는 것을 확인하였다. HEPES 2.0mM 용액을 사용하여 중성 부근의 pH를 유지하였을 경우 비반응속도가 5.8배 이상 증가하였다.
- (3) 전자전달체(electron carrier or mediator)인 vitamin B₁₂를 첨가하여 금속 철에 의한 TNT의 환원실험에 적용한 결과, 0가 금속 철에서 발생되는 reduction potential에 의한 TNT의 환원을 적절히 매개하였고, 8.0 ppb의 미량의 농도에서도 vitamin B₁₂를 투여하지 않은 경우에 비하여 최고 14.6배의 비반응상수의 증가가 관측되었다.

감사의 글

본 연구는 1998년도 한국과학재단 국산연구기기 활용연구비의 지원을 받아 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- 1) Heijman, C.G., M. A. G.Hollinger, C., Glaus, M.A., Schwarzenbach, R.P., and Josef, Zeyer, J., "Abiotic reduction of 4-chloronitrobenzene to 4-chloroaniline in a dissimilatory iron-reducing enrichment culture", *Appl.Environ.Microbiol.*, 59, pp. 4350-4353 (1993).
- 2) Dunnivant, F.M., R.P. Schwarzenbach, and Macalady, D.L., "Reduction of substituted nitrobenzenes in aqueous solutions containing natural organic matter", *Environ. Sci. Technol.*, 26, pp.2133-2141 (1993).
- 3) Devlin, J.F., Klausen, J., and Schwarzenbach, R. P. " Kinetics of nitroaromatic reduction on granular iron in recirculating batch experiments", *Environ. Sci. Technol.*, 32(13), pp. 1941-1947, (1996).
- 4) 배 범한, " 금속 철을 이용한 TNT 환원시의 동역학 산정", *한국토양학회지*, 4, pp.97-108, (1999).
- 5) Klegman-Kiing, M.R. and Reinhard, M., "Transformation of carbon tetrachloride in the presence of sulfide, biotite, and vermiculite", *Environ. Sci. Technol.*, 26, pp.2198-2206 (1992).
- 6) Schwarzenbach, R.P., Steerli, R., Lanz, K., and Zeyer, J., "Quinone and iron porphyrin mediated reduction of nitroaromatic compounds in homogeneous aqueous solution", *Environ. Sci. Technol.* 24, pp.1566-1574, (1990).
- 7) Klausen J., Trober S. P., Haderlein S. B., and Schwarzenbach, R. P. "Reduction of substituted nitrobenzenes by Fe(II) in aqueous mineral suspensions", *Environ. Sci. Technol.*, 29(9), pp. 2396-2404 (1995).
- 8) Workman, D.J., Woods, S.L., Gorby, Y., Fredrickson, J.K., and Truex, M.I., "Microbial reduction of vitamin B12 by *Shewanella* alga strain BrY with subsequent transformation of carbon tetrachloride", *Environ. Sci. Technol.*, 31, pp. 2292-2297 (1997).
- 9) Glod, G., Brodmann, U., Angst, W., Holliger, C., and Schwarzenbach, R.P., "Cobalamin-mediated reduction of cis- and trans-dichloroethene, 1,1-

- dichloroethene, and vinyl chloride in homogeneous aqueous solution: reaction kinetics and mechanistic consideration" *Environ. Sci. Technol.*, 31, pp. 3154-3160 (1997).
- 10) Burris, D.R., Delcomyn, C.A., Smith, M., and Roberts, A.I., "Reductive dechlorination of tetrachloroethylene and trichloroethylene catalyzed by vitamin B12 in homogeneous and heterogeneous systems", *Environ. Sci. Technol.*, 30, pp. 3047-3052 (1996).
- 11) Glod, G., Angst, W., Holliger, C., and Schwarzenbach, R.P., "Corrinoid-mediated reduction of tetrachloroethene, trichloroethene, and trichlorofluoroethene in homogeneous aqueous solution: reaction kinetics and reaction mechanisms", *Environ. Sci. Technol.*, 31, pp. 253-260 (1997).
- 12) Chiu, P.-C. and Reinhard, M., "Metallocoenzyme-mediated reductive transformation of carbon tetrachloride in titanium(III) citrate aqueous solution", *Environ. Sci. Technol.*, 29, pp. 595-603 (1995).
- 13) Hashsham, S., Scholze, R., and Freedman, "Cobalamin-enhanced anaerobic biotransformation of carbon-tetrachloride", *Environ. Sci. Technol.*, 29, pp. 2856-2863 (1995).
- 14) Assaf-Anid, N., and Nies, L., "Reductive dechlorination of carbon tetrachloride and hexachlorobenzene by zero-valent metals", 209th ACS National Meeting, Anaheim, CA., Preprint Extended Abstracts, 35, pp.809-811,(1995).
- 15) Bizzigotti, G.O., Reynolds, D.A., and Kueper, B.H., "Enhanced solubilization and destruction of tetrachloroethylene by hydroxypropyl- β -cyclodextrin and iron", *Environ. Sci. Technol.*, 31, pp. 472-478 (1997).
- 16) Zawaideh, L. and Zhang, T.C., "Effects of pH and addition of an organic buffer (HEPES) on nitrate transformation in Fe⁰-water system", *Proc. Water. Qual.Int'l.*, IAWQ 19th Biennial International Conf., 6, pp.108-115 (1999).
- 17) 이승우, 장덕진, "0가 금속 철을 이용한 Carbon Tetrachloride와 Perchloroethylene의 환원적 탈염소화" 대한환경공학회지, 21, pp.991-1002 (1999).
- 18) 최승희, 김지형, 장운영, 황경엽, "나노크기 Fe⁰ 분말을 이용한 질산성 질소의 환원 탈질 반응의 반응속도론", 한국물환경학회지, 15, pp.257-264 (1999).
- 19) Johnson, T.L., Scherer, M.M. and Tratnyek, P.G., "Kinetics of halogenated organic compounds degradation by iron metal", *Environ. Sci. Technol.*, 30, pp. 2634-2640 (1996).
- 20) Matheson, L.J. and Tratnyek, P.G., "Reductive dehalogenation of chlorinated methanes by iron metals", *Environ. Sci. Technol.*, 28, pp.2045-2053 (1996).
- 21) Chiu, Y.-C., "Integrated anaerobic degradation of tetrachloroethylene by vitamin B12 and zero valent iron", *Engineered Approaches for In Situ Bioremediation of Chlorinated Solvent Contamination, The 5th International In Situ and On-site Bioremediation Symp.*, pp. 205-216,(1999).