

# 마이크로와 나노 철을 이용한 고성능 화약물질(HMX, RDX 및 TNT)의 환원처리: 중간산물의 거동과 도역학 상수의 비교

배 범 한\*

경원대학교 공과대학 토목환경공학과

## Reduction of High Explosives (HMX, RDX, and TNT) Using Micro- and Nano- Size Zero Valent Iron: Comparison of Kinetic Constants and Intermediates Behavior

Bumhan Bae\*

Department of Civil & Environmental Engineering, Kyungwon University

### ABSTRACT

Reduction kinetics and the behaviour of intermediate of three high explosives (HMX, RDX, and TNT) were studied in batch reactors using nano- or micro- size zero valent iron(nZVI or mZVI) as reducing agent. The kinetic constants normalized by the mass of iron ( $k_M$ ) or by the surface area ( $k_{SA}$ ) were measured and compared along with the changes in the concentrations of intermediates. Results showed that  $k_M$  and  $k_{SA}$  values were not suitable to fully explain the behaviour of mother compounds and reduced intermediates in the batch reactor. The concentrations of initial explosives degradation products, such as nitroso-RDXs, nitroso-HMXs, and hydroxylamino-TNTs, were higher in mZVI treated reactor than in nZVI treated reactor, whereas more reduced polar intermediates such as TAT were accumulated in the nZVI reactor. Therefore, a new parameter, which accounted for the intermediates reduction, needs to be developed.

**Keyword :** HMX, RDX, TNT, ZVI, Reduction, Micro vs Nano iron

### 요 약 문

회분식 반응조에서 마이크로(mZVI) 및 나노(nZVI) 크기의 영가 철을 환원물질로 이용하여 고폭화약물질 3종에 대한 환원동역학을 측정하였다. 각 화약류를 이용하여 어미물질에 대한 nZVI와 mZVI의 비표면적 환원상수  $k_{SA}$ 과 비중량 환원상수  $k_M$ 을 측정 후, 중간산물의 거동을 비교하였다. 그 결과 두 상수를 사용해서는 nZVI 반응조내 어미물질과 중간환원산물들의 거동을 완전히 설명할 수 없었다. 화약물질을 mZVI로 처리한 반응조에서는 초기 환원물질인 nitroso-RDXs, nitroso-HMXs 및 hydroxylamino-TNT가 주로 축적되었으나, nZVI로 처리한 반응조에서는 동일한 겉보기 반응속도임에도 불구하고 환원말기물질인 극성중간산물들과 TAT가 축적되었다. 그러므로 중간산물들의 환원까지 고려하는 새로운 매개변수의 개발이 필요한 것으로 판단된다.

**주제어 :** HMX, RDX, TNT, ZVI, 0가 철, 환원, 마이크로와 나노 철

### 1. 서 론

화약물질들은 군 사격장, 건설공사, 화약 및 포탄 제조

창 등의 특수한 목적에 사용되는 물질로 HMX (octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine), RDX(hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine) 및 TNT(2,4,6-trinitrotoluene)

\*Corresponding author : bhbae@kyungwon.ac.kr

원고접수일 : 2006. 11. 27 게재승인일 : 2006. 12. 5  
질의 및 토의 : 2007. 2. 28

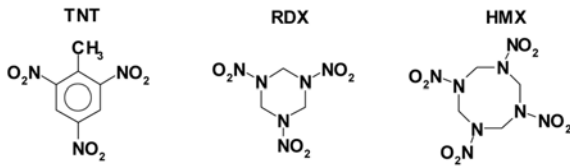


Fig. 1. Chemical structures of representative high explosives.

가 대표적인 고성능화약(high explosives)으로 분류된다 (Fig. 1). 특히 군사격장 토양은 훈련에 사용되는 포탄의 불완전 산화, 불발탄 혹은 저급폭발(low-order detonation)에서 유출되는 다량의 화약물질로 오염된 것으로 보고되고 있으며(Jenkins et al., 2001; Spain et al., 2000), 국내에서 실시된 군사격장 토양에 대한 정밀조사 결과 광범위한 지역의 토양에서 복원이 필요할 정도의 고농도 화약류가 검출되었고, 사격장지역의 일부 지하수에서도 RDX가 검출되었다(한국수자원공사 2002, 2005).

화약물질인 TNT와 RDX는 미국 환경청 기준에 의하면 C급 발암물질로 규정되어 있으며(Jeffrey et al., 1994), 자연계로 방출될 경우 자연생태계 및 인간에 큰 악영향을 줄 수 있다. 화약류의 독성은 질산기( $\text{NO}_2^-$ )가 환원되면서 발생하는 nitrosamine등과 같은 중간산물에 기인하는 바가 크다(Ringleberg et al., 2003). RDX의 환원중간산물인 TNX(trinitroso-RDX), MNX(mononitroso-RDX)와 지렁이를 이용한 독성검사 결과, 5일 사육후의 LOEC(lowest observed effect concentration)는 각각 50 mg/kg-soil D.W., 100 mg/kg-soil D.W.로, RDX의 전환산물들이 토양내 지렁이의 성장 및 생존에 치명적인 영향을 줄 수 있는 것으로 나타났다(Zhang et al., 2006). 이와 같이 화약류의 독성 때문에 미국 환경청에서 정한 음용수 기준(Lifetime health advisory)도 TNT와 RDX가 각각 2  $\mu\text{g}/\text{L}$ 로 매우 엄격하다(US EPA, 1988a; US EPA 1988b).

화약물질의 처리를 위해 다양한 생물학적, 물리화학적 처리법이 개발되었으며, 근래에는 영가 철(zero valent iron, ZVI)을 이용한 환원처리법이 주목받고 있다. ZVI에 의한 오염물의 환원은 염소계 유기용매에서 연구가 시작되었으나, nitrobenzene, 화약물질 및 azo 화합물의 처리에도 적용되었다(Schwarzenbach et al., 1990; Dunnivant et al., 1992; Klausen et al., 1995; Harderlein et al., 1996; 배범한, 1999). 상기의 연구에서 공통적인 점은 철의 산화에서 발생하는 2개씩의 전자를 수용하면서 nitro-기가 nitroso-기( $\text{NO}-$ ), hydroxylamino-기( $\text{NHOH}-$ ), amino-( $\text{NH}_2$ -)기로 순차적으로 환원된다는 것과 ZVI에 의한 벤젠고리 열림반응은 발생하지 않는 것이다. 즉 TNT는 18개의 전자에 의해 최종산물인 TAT(triaminotoluene)로 환

원되었다(Devlin et al., 1998; Bandstra et al., 2005). 이에 반하여 cyclic nitroarene 화합물인 HMX와 RDX는 다른 거동을 보인다. Singh et al.(1999)은 일정 Eh/pH 하에서 510 mg/kg RDX로 오염된 토양을 20% 슬러리 반응조에서 ZVI농도 20 g/L 조건으로 처리한 결과, 4시간 이내 95%의 RDX가 제거되었고 8시간 이후에는 완전히 제거되었으며, ZVI에 의한 RDX 제거속도는 Eh가 낮을수록 pH를 중성으로 유지할수록 높게 나타났다. RDX의 철환원 중간산물은 3개의 nitro-기가 차례차례 nitroso-기로 환원되면서 mononitroso-RDX (MNX), dinitroso-RDX(DNX) 및 trinitroso-RDX(TNX)가 생성되고, 더욱 환원이 진행되면서 MDNA(methylene-dinitramine,  $(\text{O}_2\text{NNH})_2\text{CH}_2$ ),  $\text{NH}_4^+$ , nitrous oxide와 HCHO가 용액 내에서 검출되었다. 이 결과는 cyclic ring이 분해되고 nitro-기의 질소가  $\text{NH}_4^+$  혹은  $\text{N}_2\text{O}$ 로 전환되었음을 의미한다(Oh et al., 2001; Oh et al., 2002; Shermata et al., 2001; Gregory et al., 2004; Wanaratna et al., 2006). ZVI에 의한 HMX의 분해도 RDX와 유사하다. cyclic ring 상의 4개의 nitro-기가 차례로 nitroso-기로 환원되면서 1NO-HMX, *cis*-2NO-HMX, *trans*-2NO-HMX, 3NO-HMX, 4NO-HMX가 형성되었고, 환원이 더욱 진행되면 MEDINA, HCHO,  $\text{NH}_4^+$ , hydrazine( $\text{NH}_2\text{NH}_2$ ) 등의 ring 분해산물이 생성되는 것으로 보고되었다(Monteil-Rivera et al., 2005).

Nano 크기의 ZVI(nZVI)는 입자의 표면적이 크고 반응성이 높으며, 마이크로 크기의 ZVI(mZVI)에 의하여 쉽게 환원되지 않는 오염물과도 반응하는 특성을 가지고 있다(Nurmi et al., 2005). 더불어 nZVI에 의해 환원된 물질은 mZVI에 비하여 독성이 낮은 경우가 많다(McCormick et al., 2004). 미생물에 의해 생성된 nano 크기의 magnetite에 의한  $\text{CCl}_4$ 의 분해에서 어미물질의 9%가 무해한  $\text{CH}_4$ 로 전환되었고(McCormick et al., 2004), ZVI를 사용한 PCE 제거실험에서 mZVI는 142시간 후 11%의 TCE와 13%의 ethene을 생산한 반면, nZVI 처리시에는 거의 모든 탄소가 1.5시간내 ethene으로 전환되었다(Lien et al., 2001). 이와 같은 빠른 반응속도는 일반적으로 nZVI의 큰 표면적/질량비로 인식하고 있으나(Lien et al., 2001), 표면적에 표준화한 반응속도 계산으로는 nZVI가 보이는 빠른 반응속도, 난분해성 물질의 분해가능성 및 mZVI와 다른 분해경로를 설명하지는 못하고 있다(Nurmi et al., 2005). 이에 본 연구에서는 mZVI와 nZVI를 사용하여 3종의 고폭물질(High Explosives)인 HMX, RDX 및 TNT를 처리하여 어미물질과의 결보기 반응속도를 산정하고, 각 화약물질의 중간산물의 거동을 비교분석함

로써 nZVI와 제거대상물질의 반응속도를 해석 할 때 필요한 새로운 매개변수를 제시하고자 한다.

## 2. 본 론

### 2.1. 실험방법 및 분석방법

#### 2.1.1 화학약품

실험에 사용된 TNT(순도 >98%)는 Chem Service에서 구매하였다. RDX와 HMX는 Dr. Paul G. Tratnyek이 기증하였으며, HPLC분석 결과 순도가 모두 99% 이상이며 별도의 처리없이 실험에 사용하였다. TNT의 중간산물인 TAT · 3Cl, 2-hydroxylamino-4,6-dinitrotoluene(2NHOH), 4-hydroxylamino-2,6-dinitrotoluene(4NHOH), 2-amino-4,6-dinitrotoluene(2ADNT), 4-amino-2,6-dinitrotoluene(4ADNT)은 AccuStandard Inc.(New Haven, CT)에서 구입하였다. 그러나 분말결정상태인 TAT는 호기성조건에서 산소와 반응하는 매우 불안정한 물질이기 때문에(Spain et al., 2000), Borch와 Gerlach(2004)이 개발한 방법과 같이 글러브박스(95% N<sub>2</sub>: 5% H<sub>2</sub>)에서 탈기(degas)한 25 mM 인산염 완충용액(pH 7.0)에 용해시킨 뒤 amber vial에 보관한 후 빠른 시간내 HPLC로 분석하였다. 2NHOH와 4NHOH standard 역시 산소와 반응하여 분해되므로(Wang et al., 2000) 글러브박스에서 희석한 직후 곧 분석하였다. RDX의 분해산물인 MNX, DNX, TNX는 Dr. Ronald Spangord(SRI International)가 기부하였다. 그러나 정량에 사용하기 어려운 technical grade이어서 각 화합물의 용리시간 확인에만 사용되었다. 실험에 사용된 mZVI(Fisher Co., Electrolytic 100 mesh)는 구매 후 별도의 처리없이 사용하거나, 글러브 박스 내에서 표면의 산화막을 제거하기 위하여 1 N 염산으로 산세척한 뒤 탈기한 DIW로 3회 세척하고 acetone으로 3회 반복 세척 후(flash dry) 건조하여 사용하였다. nZVI(Toda Kogyo Corp.)는 산세척을 하지 않고 acetone으로 flash dry하여 건조한 후, 용기에 넣은 후 글러브 박스 내에 보관하였다. 두 종류의 철에 대한 특성은 이미 보고된 바와 같이, mZVI의 표면적은 산세척 전 후의 표면적은 각각 0.067 ± 0.0005 및 0.216 ± 0.001 m<sup>2</sup>/g(배범한, 1999), nZVI의 크기는 평균입경은 70 nm, 표면적은 3.0 m<sup>2</sup>/g이었다(Nurmi et al., 2005). 실험에 사용된 모든 용매는 HPLC grade이었고, 탈기에 사용된 N<sub>2</sub>와 HPLC 용매 탈기에 사용된 He gas는 ultra-high purity, 기타 화학약품은 모두 ACS grade이었다.

#### 2.1.2. 회분식 반응조

회분식 반응조(60 mL amber vial) 실험은 탈산소한 탈이온수 50 mL과 일정량의 ZVI를 정량하여 넣고 PTFE 라이닝이 있는 septa(Fisher Scientific Co.)와 알루미늄 cap으로 밀봉한 뒤, 메탄올에 용해시킨 일정량의 화약류 stock용액을 주사기로 주입하여 반응을 시작하였다. 이때 초기농도는 TNT 60 mL, RDX 10 mL 및 HMX 5 mL가 되도록 하였다. 회분식 반응조는 상온(20 ± 1°C)에서 60 RPM의 roll mixer로 교반하였다. 시료는 0.2 mL의 질소를 주사기로 serum bottle에 주입하고, 동량의 액체 시료를 채취하여 반응조로의 공기혼입을 방지하였다. 화약류의 전환산물(TAT 및 hydroxylamino 화합물)들이 산소와 반응하여 원래의 환원상태를 유지하지 못하므로 빠른 분석이 필요하다(Spain et al., 2000; Borch and Gerlach, 2004; Wang et al., 2000). 이에 채취된 시료는 채취 즉시 0.2 μm의 PTFE syringe 필터로 여과한 후 HPLC에 주입하여 분석하였다. 반응이 끝난 후, 용액의 pH를 측정하였다.

#### 2.1.3. 화약류의 분석방법

화약류는 모두 HPLC로 분석하였다. 채취된 시료를 보관하지 못하고 즉시 분석해야하기 때문에 회분식 반응조에서의 시료채취간격이 HPLC 분석시간에 의해 결정되므로, 많은 시료를 채취하기 위해서는 짧은 elution time내 적절한 환원산물의 분리가 필요하였다. 이에 각 화약물질별 HPLC 분석조건을 달리하였다. RDX는 Shiseido사의 CAPCELL PAK MG C18 칼럼으로 분석하였고, 분석조건은 유량 0.8 mL/min, MeOH: 20 mM 인산염 완충액(pH 7.0) 60%: 40%, 파장 230 nm이었다. TNT 및 중간산물의 분석은 CAPCELL PAK MG C18 칼럼을 2대의 HPLC에 각각 장착한 후, isocratic 조건과 gradient 조건으로 각각 분석하였다. Isocratic 조건은 유량 1.0 mL/min, H<sub>2</sub>O: 20 mM 인산염 완충액(pH 7.0) 60%: 40%, 파장 230 nm이었으나, 이 방법으로 분리한 TAT는 혼합물인 것으로 판명되어 TAT를 제외한 모든 TNT 중간산물을 분석하였고 gradient 조건으로는 TAT만을 분석하였다. TAT분석을 위한 gradient 분석조건은 보고된 방법을 변형하여 적용하였는데(Borch and Gerlach, 2004), 2파장 UV 검출기를 사용하여 230 nm과 220 nm에서 유량 1.0 mL/min의 eluents (H<sub>2</sub>O: 20 mM 인산염 완충액, pH 7.0)의 비를 초기 99%: 1%를 8분에 걸쳐 5%: 95%로 변화하고 2분간 유지한 다음 4분에 걸쳐 초기조건으로 환원하였다. HMX는 Supleco LC-CN 칼럼과 유량 1.2

mL/min의 eluents (MeOH : 20 mM 인산염 완충액, pH 7.0)비를 35% : 65%로 하여 230 nm에서 분석하였는데, 이는 Monteil-Riviera et al. (2005)이 보고한 방법을 근거로 중간산물의 해상도를 유지하면서 분석시간을 단축시킨 것이다. 상기의 모든 조건에서 시료의 주입량은 20  $\mu$ L이었다.

**2.2. 동역학적 고찰**

반응조내 화학물질의 결보기 농도변화는 다음의 식 (1)과 같다.

$$k_{obs} = \frac{dC_{explosive}}{dt} / C_{explosive} \tag{1}$$

여기서,  $k_{obs}$  = 결보기 유사 1차 반응상수 ( $\text{min}^{-1}$ )

$C_{explosive}$  = 용액중 화학류의 농도 ( $\text{mg/L}$ )

그러나 철의 중량 및 철의 표면적에 대하여 표준화(normalize)하면 표준화된 반응속도는 다음의 식 (2) 및 (3)과 같다(Timothy et al., 1998; Nurmi et al., 2005).

$$k_{obs} = k_{SA} \times \rho_{SA} \tag{2}$$

$k_{SA}$  = 표면적 비반응상수 (surface area normalized reaction rate constant)

$\rho_{SA}$  = 용액중 철표면적의 농도 ( $\text{m}^2/\text{L}$ )

$$k_{obs} = k_M \times \rho_M \tag{3}$$

$k_M$  = 중량 비반응상수 (mass normalized reaction rate constant)

$\rho_M$  = 용액중 철중량의 농도 ( $\text{g/L}$ )

(2) 및 (3) 식에서 다음의 식이 유도된다.

$$k_{SA} = \frac{1}{SA} k_M \tag{4}$$

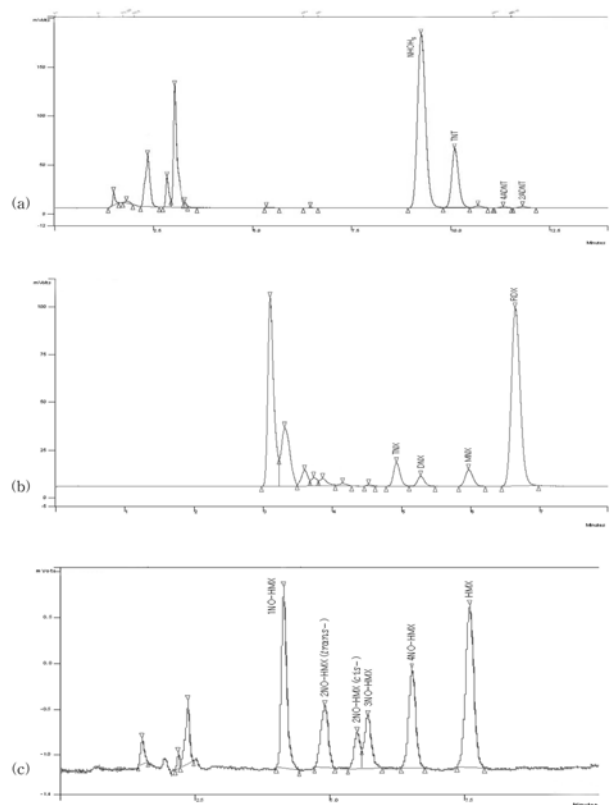
여기서,  $SA$ 는 단위중량당 표면적 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )

그러므로 식(4)에 의하면 입자의 크기가 다르더라도 중량 비반응속도와 표면적 비반응속도 상수는 단위중량당 표면적을 상수로 하는 비례관계이다.

**3. 결과 및 분석**

**3.1. 화학물질들의 환원중간산물 분석**

회분식 반응조에 화학류를 ZVI와 반응시킨 결과, 다양



**Fig. 2.** HPLC Chromatograms of explosive compounds and its intermediates after reduction with ZVI in batch reactor. (a) TNT and intermediates, (b) RDX and intermediates, and (c) HMX and intermediates.

한 중간물질들을 생성하면서 빠른 속도로 환원되었다 (Fig. 2). TNT의 주요 중간물질로는 2ADNT, 4ADNT 및 2NHOH와 4NHOH, TAT 등이 검출되었는데, aminodinitrotoluenes보다는 hydroxylamino-dinitrotoluene이 더욱 많이 축적되는 것이 관측되었다(Fig. 2a). Oh et al. (2002)은 저순도 및 고순도 ZVI를 이용한 TNT 환원에서 2ADNT와 4ADNT가 주된 중간산물이라고 하였으나, 본 연구에서는 NHOH-DNTs가 가장 많이 농축되는 중간산물이고, ADNTs는 소량만이 검출되었다. 이는 상기에서도 밝힌 바와 같이, hydroxylamino-기가 매우 불안정하므로 시료채취 즉시 분석하지 않으면 ADNTs로 변화하기 때문인 것으로 판단된다. 다만, 본 연구에서는 TNT의 분석시간을 짧게 하기 위해서 칼럼 통과 유량을 증가시킨 관계로 NHOH-DNTs의 2 peak가 분리되지 않는 각자의 물질을 별도로 정량하지는 못하였다. 또한 Fig. 2a의 2.4 분경에 용리되는 peak는 TAT이지만 gradient 용리법으로 분석하면 다수의 peak로 분리되어 TAT의 정량은 별도 HPLC로 분석하였다.

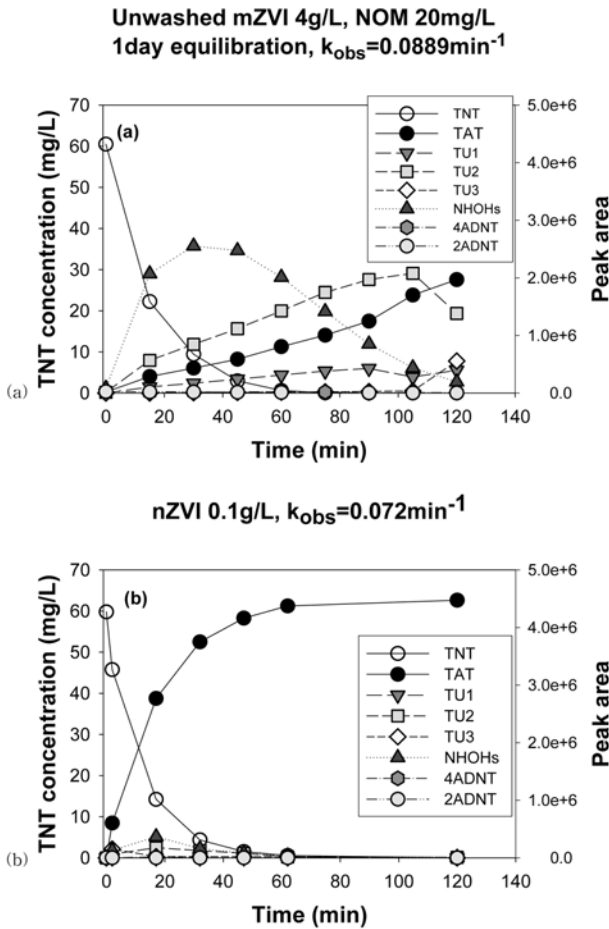


Fig. 3. Transformation of TNT by ZVI and the time course of intermediate concentrations in batch reactor. (a) TNT treated with mZVI (b) TNT treated with nZVI (TU means unidentified intermediate of TNT).

RDX와 HMX는 문헌에서 보고된 바와 같은 nitroso-화합물이 모두 검출되었다(Singh et al., 1999; Oh et al., 2001; Monteil-Rivera et al., 2005). RDX는 MNX, DNX 및 TNX가 초기에 생성되고, 환원이 더욱 진행되어 극성인 몇몇 중간산물이 검출되었다(Fig. 2b). HMX의 중간산물들은 표준물질을 구하지 못하였으나, 분석방법과 중간산물들의 크로마토그램이 보고된 바와 동일하여 각 중간산물들을 쉽게 구별할 수 있었다(Monteil-Rivera et al., 2005). Fig. 2c에서와 같이 Supelco CN 칼럼으로 분석된 HMX의 중간산물들은 1NO-HMX, *trans*-2NO-HMX, *cis*-2NO-HMX, 3-NO-HMX, 4-NO-HMX의 순으로 용리되었으며, RP C-18을 사용할 경우에는 각 피크들이 분리되지 않았다. 또한, nitroso-HMXs 이외에도 최소 7종의 다른 peak들이 검출되었으나 각각의 화합물을 정성하지는 못하였다.

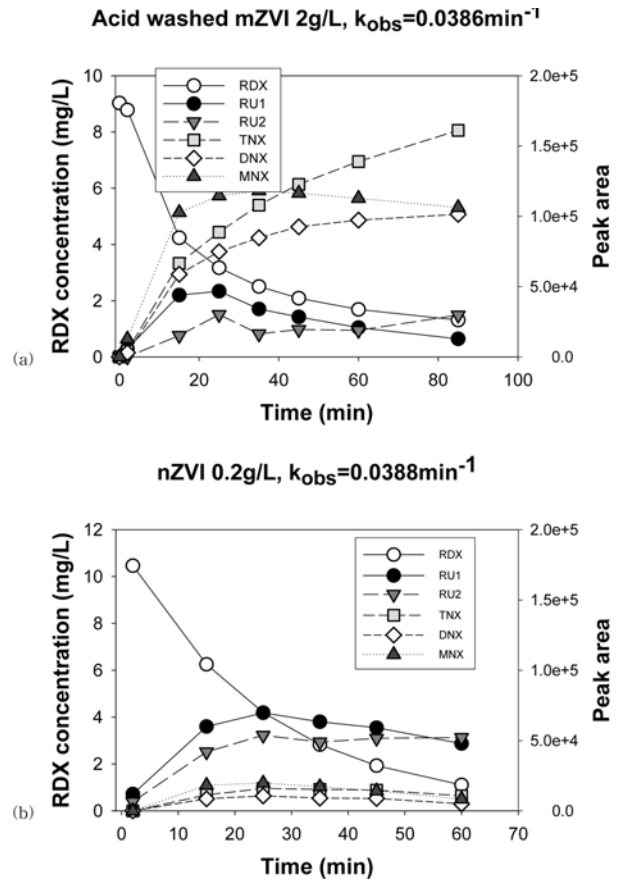


Fig. 4. Transformation of RDX by ZVI and the time course of intermediate concentrations in batch reactor. (a) RDX treated with mZVI (b) RDX treated with nZVI (RU means unidentified intermediate of RDX).

### 3.2. 환원동역학 및 중간산물들의 거동

ZVI에 의한 화약류 환원속도와 그 때의 중간산물들의 거동을 확인하기 위하여 회분식 반응조에 투입하는 나노 혹은 마이크로 ZVI의 양을 적절히 변화하며  $k_{obs}$ 가 유사한 값을 가질 때까지 반복실험을 실시하였다. HMX의 환원 실험에서는 HMX 용해도는 낮으나 제거속도가 빠르지 않으므로 mZVI를 1.5-4.0 g/L로 변화하였고 nZVI는 0.2-0.6 g/L까지 0.1 g/L 단위로 변화하였다. RDX의 경우는 mZVI 4.0-10.0 g/l, nZVI 0.2-1.0 g/l로 변화하였다. TNT의 경우에는 nZVI를 0.2-1.0 g/L까지 0.2 g/L 단위로 변화시켰으며, mZVI는 4 g/L로 변화하는 대신 반응속도를 증진시키는 NOM(Natural Organic Matter)를 20 mg/L 농도로 주입하였다(Bae et al., 2005). 그 결과, 기존의 연구 결과들과 같이 각각의 화약물질 제거속도  $k_{obs}$ 는 유사1차 반응으로 나타났으며, 반응조내 투입된 mZVI 혹은 nZVI의 양에 비례하여 증가하였다(data not shown). 그러나 이전의 연구에서 보고된 바와는 달리 중간산물들

의 거동은 매우 상이한 것으로 나타났으며, 상이한 중간 산물의 거동은 본 연구에서 실시한 mZVI와 nZVI에 의한 화학물질 처리결과에서 모두 공통적으로 발견되었다.

TNT를 mZVI 또는 nZVI로 처리한 후,  $k_{obs,TNT}$ 가 유사한 반응조에서의 TNT 농도(mg/l)와 중간산물농도(peak area)를 Fig. 3에 도식하였다. TNT를 mZVI로 처리할 경우 초기에 NHOHs 축적 후 곧 감소하면서 2ADNT와 4ADNT가 소량 검출되었다 사라지고, 미지의 극성물질인 TU3가 지속적으로 증가하다가 최종산물인 TAT만 증가하였다(Fig. 3a). 이것은 nitro-기가 아미노기로 순차적으로 환원되며 중간산물들이 발생하는 것을 의미한다. 그러나 nZVI로 처리한 반응조에서는 다른 중간산물들의 농도는 매우 낮게 검출되는 반면, 최종산물인 TAT 농도가 급격히 증가하여 일정수준에 접근하였다(Fig. 3b). 이 때, TAT 농도는 mZVI 처리한 반응조내 TAT 농도의 2.5배 이상이었으며, 물질수지를 계산하면 초기 TNT의 95%가 TAT로 환원되었다.

RDX를 ZVI로 처리한 결과도 TNT의 결과와 동일하였다(Fig. 4). 산처리한 mZVI 2 g/L 반응조에서의  $k_{obs,RDX}$

는  $0.0386 \text{ min}^{-1}$ 이며(Fig. 4a), flash dry한 nZVI 0.2 g/L 반응조에서의  $k_{obs,RDX}$ 는  $0.0388 \text{ min}^{-1}$ 로 거의 유사하였지만(Fig 4b) 반응조내 중간산물의 거동은 상이하다. 즉, mZVI 반응조에서는 MNX, DNX 및 TNX가 반응 80분 후에도 지속적으로 축적되었으나, nZVI 반응조에서는 RDX의 초기 중간산물인 3종의 nitroso-RDX의 농도가 20분부터 감소하기 시작하고, 그 양은 mZVI 반응조에 비해 10배 이하로 낮게 검출되었으며, 반응 60분경에는 미량만 잔류하였다. 또한 극성물질인 RU2가 nZVI 반응조에 지속적으로 축적되었다. 이 결과는 TNT 반응 실험에서 TAT가 축적되는 것과 동일한 경향으로 판단된다. 즉, nZVI로 처리할 경우, TNT 외의 중간전환산물들에서도 광범위하게 환원이 진행되어 TAT가 축적되는 것과 같이, RDX의 걸보기 제거율인  $k_{obs}$  값이 유사하여도 중간산물인 MNX, DNX 및 TNX의 환원도 빠르게 진행되어 극성물질들만 축적되었다.

HMX를 대상으로 한 실험에서도 RDX 및 TNT의 실험에서와 동일한 결과를 보였다. ZVI로 HMX를 처리한 결과 nitroso- 환원산물 5종과 7종의 미확인 물질피크가

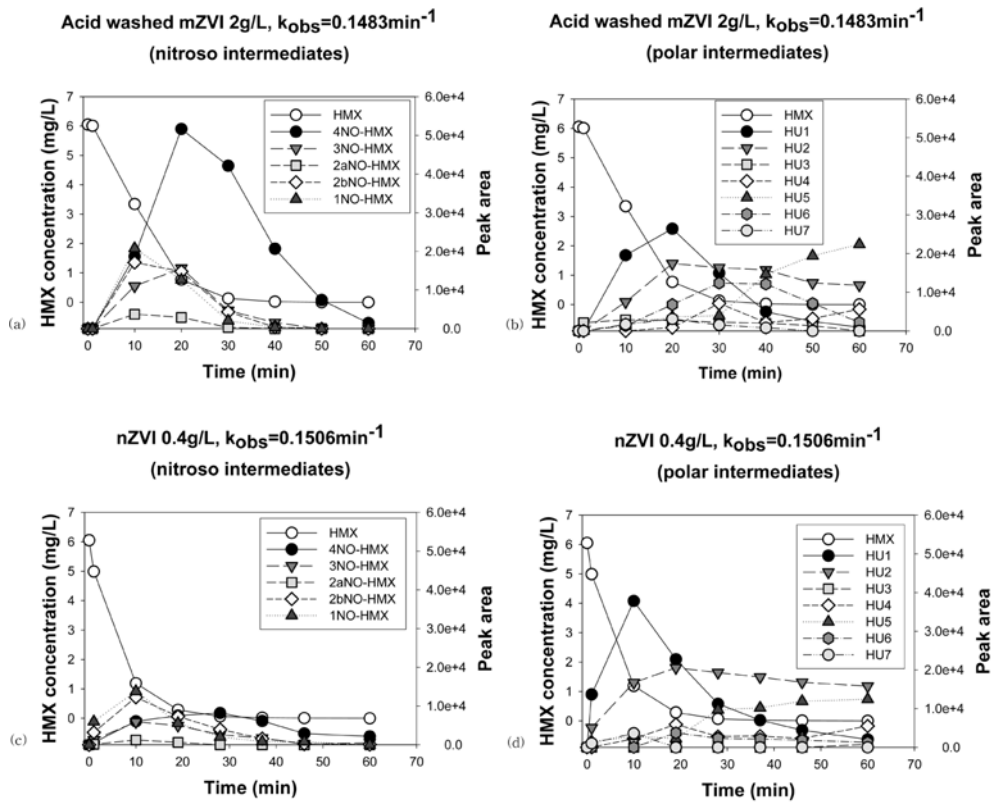


Fig. 5. Transformation of HMX by ZVI and the time course of intermediate concentrations in batch reactor. (a) HMX treated with mZVI-nitroso intermediates (b) HMX treated with mZVI-polar intermediates (c) HMX treated with nZVI-nitroso intermediates (d) HMX treated with nZVI-polar intermediates (HU means unidentified intermediate of HMX).

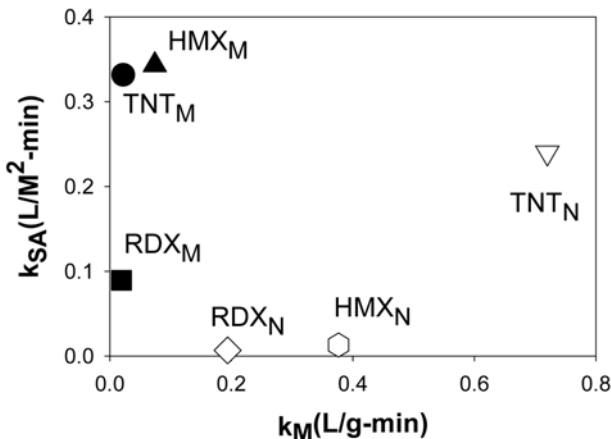


Fig. 6. Comparison of  $k_M$  versus  $k_{SA}$  values of three high explosives compounds treated by nano ZVI or micro ZVI.

검출되었다. 이에 유사한  $k_{obs,HMX}$ 를 가지는 두 반응조내 HMX의 중간 환원물질들인 nitroso- 화합물과 미지의 극성 물질의 2종류로 나누어 도식하면 Fig. 5와 같다. HMX를 nZVI 및 mZVI로 환원시킨 각 반응조의  $k_{obs,HMX}$ 는 각각 0.1483 min<sup>-1</sup>과 0.1506 min<sup>-1</sup>로 유사하지만, HMX를 mZVI로 처리한 반응조에서는 nZVI로 처리된 반응조에 비하여 HMX의 초기환원물질들인 nitroso-HMXs가 다량 축적되었고 그 잔류시간도 길었다. 이에 반하여, nZVI 반응조에서는 HMX의 초기 환원물질들인 nitroso-HMXs의 농도는 낮게 검출되고, 환원이 많이 진행된 말기 환원물질들인 극성물질의 농도는 더 높게 나타났다. 따라서 3종의 화약물질 모두에서 mZVI로 환원시키면 초기 환원물질들이 축적된 반면, nZVI로 처리하면, 동일한  $k_{obs}$ 를 가짐에도 불구하고, ring이 분해된 극성환원물질들이 축적되었다.

이상에서와 같이 nZVI로 3종의 화약류를 환원시키면 mZVI로 처리에 비해 어미물질에 대한 걸보기 반응속도가 같아도, 중간산물들은 더욱 환원되는 것을 확인하였다. 걸보기 반응속도,  $k_{obs}$ 가 같은 것은 철에 의한 용액내 화약물질의 흡착 및 환원으로 해석할 수 있다. 그러나 표면적이 넓은 반응조에서 nZVI RDX 혹은 HMX 등과 같이 흡착이 잘 일어나지 않는 물질(Oh et al., 2002)도 동일한 추이를 보이는 것은, 흡착이 화약물질 제거의 주 기작이 아니라는 것을 의미한다. 더불어, 반응조 용액 상에 다량으로 존재하는 극성환원물질도 설명할 수 없다. 이에 환원분해를 비교하기 위해서는  $k_{SA}$ 와  $k_M$ 에 대한 분석이 필요하다. 두 종류의 철표면적이 각기 다르기 때문에 실험에서 측정된  $k_{obs}$  값과 두 종류의 ZVI의 단위중량당 면적으로 산정한  $k_{SA}$ 와  $k_M$ 을 Fig. 6에 도식하였다. Fig. 6에서와 같이 nZVI와 mZVI는 서로 다른 두 개의 그룹으로

나뉘는 양상을 보였다. 그러나 예상과는 달리 동일한 화합물에 대한 nZVI의  $k_{SA}$  값은 mZVI에 비하여 작게,  $k_M$  값은 크게 관측되었다. 일반적으로 nZVI의 오염물질 환원속도가 mZVI에 비해 10배 이상 빠른 것으로 보고되고 있으나, 화합물에 따라 차이가 있다. Feng과 Lim(2005)은 nZVI와 mZVI(Baker Co.)로 CCl<sub>4</sub>(CT)와 Chloroform (CF)을 처리한 실험에서, nZVI의  $k_{SA,CT}$  = 5.99 × 10<sup>-2</sup> (Lh<sup>-1</sup>m<sup>-2</sup>), mZVI의  $k_{SA,CT}$  = 6.97 × 10<sup>-3</sup> (Lh<sup>-1</sup>m<sup>-2</sup>)으로 nZVI가 약 8.6배 빠르지만, CF의 경우 nZVI의  $k_{SA,CF}$  = 5.13 × 10<sup>-4</sup> (Lh<sup>-1</sup>m<sup>-2</sup>), mZVI의  $k_{SA,CF}$  = 3.15 × 10<sup>-4</sup> (Lh<sup>-1</sup>m<sup>-2</sup>)로 1.6배 밖에 되지 않았다. 이것은 각 화합물의 특성에 따라 nZVI와 mZVI의  $k_{SA}$ 에 큰 차이가 있다는 것을 의미하는 것으로 사료된다. 더불어 본 연구의 결과에서 보인 것과 같이 nZVI로 처리할 경우 어미물질 이외에도 중간산물의 환원이 더욱 진행되는 것을 보이고 있으므로 실질적으로는 nZVI에 의한 환원, 즉 다시 말하면 전자의 전달율이 mZVI에 비해 빠르다는 것을 의미한다. 그러므로 nZVI의 단위중량 혹은 단위면적당 환원속도를 mZVI의 평가에 적용되던 어미물질의 제거율만으로 산정하고 비교하는 것은 적절하지 않다는 것을 보여주고 있다.

#### 4. 결 론

화약물질의 환원처리에 mZVI 및 nZVI를 적용하여 두 종류의 반응상수( $k_{SA}$ 와  $k_M$ )를 측정·비교한 결과, 지금까지 mZVI의 반응속도 해석에 적용되던  $k_{SA}$  혹은  $k_M$  상수로는 nZVI 반응조에서 발생한 중간산물들의 환원도(degree of reduction)가 높은 것을 설명할 수가 없었다. 따라서 중간산물들의 환원까지 고려하는 새로운 반응속도 상수를 제시할 필요가 있는 것으로 판단된다. 최근 nZVI 상의 활성점(active site) 밀도를 측정하는 연구가 진행되고 있는 것도 이런 경향을 반영하고 있다.

본 연구 결과에 의하면 nZVI로 처리할 경우 중간산물의 환원도가 높으나 현실적으로 nZVI에서 화합물로 전달된 전자의 수를 직접 측정할 수는 없다. 이에 본 연구실에서는 중간환원산물이 적고, 어미물질과 중간물질들의 농도를 모두 확인하여 물질수지를 이룰 수 있는 물질을 선정하여 전자전달을 간접적으로 측정하고, 이를 정량화하는 추가적인 실험을 수행하고 있다.

#### 감사의 글

본 연구는 경원대학교 연구년 지원에 의하여 수행되었

으며, 실험장비 및 시약을 지원해 준 Oregon Health & Science University의 Dr. Paul G. Tratnyek에 감사드립니다.

### 참고문헌

- 배범한, 1999, 금속 철을 이용한 TNT 환원시의 동역학산정, 한국 토양학회지, **4**, 97-108.
- 한국수자원공사, 다량대 사격장내 토양오염 정밀조사를 통한 한탄강댐 수질예측 및 복원공법 연구 (2002).
- 한국수자원공사, 군남홍수조절지 건설사업 사격장 피탄지 토양오염 정밀조사 보고서 (2005).
- Bae, B., Nurmi, J.T., and Tratnyek, P.G., Reductive degradation of hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine(RDX)with zero valent iron in the presence of electron transfer mediators, *Proceedings of Society of Environmental Toxicology and Chemistry Conference, Portland*, (2005).
- Bandstra, J.Z., Miehr, R., Jonhson, R.L., and Tratnyek, P.G., 2005, Reduction of 2,4,6-trinitrotoluene by iron metal: Kinetic controls on product distribution in batch experiments, *Environ. Sci. Technol.*, **39**(1) 230-238.
- Borch T. and Gerlach, R., 2004, Use of reversed-phase high-performance liquid chromatography-diode array detection for complete separation of 2,4,6-trinitrotoluene Metabolites and EPA method 8330 explosives: Influence of temperature and an ion-pair reagent, *J. Chromatography A*, **1022**, 83-94.
- Devlin, J.F., Klausen, J., and Schwarzenbach, R.P., 1998, Kinetics of nitroaromatic reduction on granular iron in recirculating batch experiments, *Environ. Sci. Technol.*, **32**(13), 1941-1947.
- Dunnivant, F.M., Schwarzenbach, R.P., and Macalady, D.L., 1992, Reduction of substituted nitrobenzenes in aqueous solutions containing natural organic matter, *Environ. Sci. Technol.*, **26**(11), 2133-2141.
- Feng, J. and Lim, T.-T., 2005, Pathways and kinetics of carbon tetrachloride and chloroform reductions by nano-scale Fe and Fe/Ni particles: comparison with commercial micro-scale Fe and Zn, *Chemosphere*, **59**, 1267-1277.
- Gregory, K.B., Larese-Casanova, P., Parkin, G.E., and Scherer, M.M., 2004, Abiotic transformation of hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine by FeII bound to magnetite, *Environ. Sci. Technol.*, **38**(5), 1408-1414.
- Harderlein, S.B., Weissmahr, K.W., and Schwarzenbach, R. P., 1996, Specific adsorption of nitroaromatic explosives and pesticides to clay minerals, *Environ. Sci. Technol.*, **30**(2), 612-622.
- Jeffrey, I.D. and John, P.K., Human Health Risks from TNT, RDX, and HMX in Environmental Media and Consideration of the U.S. Regularoty Environment, Lawrence Livermore National Laboratory, UCRL-JC-119715 (1994).
- Jenkins, T.F., Pennington, J.C., Ranney, T.A., Berry, T.E., Miyares, P.H., Walsh, M.E., Hewitt, A.D., Perron, N.M., Parker, L.V., Hayes, C.A., and Wahlgren, E.G., Characterization of Explosives Contamination at Military Firing Range, Tech Rep. ERDC TR-01-5, USACE Engineering Research and Development Center, Vicksburg, MS (2001).
- Klausen J., Trober S.P., Haderlein S.B., and Schwarzenbach, R.P., 1995, Reduction of substituted nitrobenzenes by Fe(II) in aqueous mineral suspensions, *Environ. Sci. Technol.*, **29**(9), 2396-2404.
- Lien, H.-L. and Zhang, W.-Z., 2001, Nanoscale iron particles for complete reduction of chlorinated ethenes, *Colloids and Surfaces*, **191**, 97-105.
- McCormick, M.L. and Adriaens, P., 2004, Carbon tetrachloride transformation on the surface of nanoscale biogenic magnetite particles, *Environ. Sci. Technol.*, **38**(4), 1045-1053.
- Monteil-Rivera, F., Paquet, L., Halasz, A., Montgomery, M.T., and Hawari, J., 2005, Reduction of octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine by zero valent iron: Product distribution, *Environ. Sci. Technol.*, **39**(24), 9725-9731.
- Nurmi, J.T., Tratnyek, P.J., Sarathy, V., Baer, D.R., Amonette, J.E., Pecher, K., Wang, C., Linehan, J.C., Matson, D.W., Penn, R.L., and Driessen, M.D., 2005, Characterization and properties of metallic iron nanoparticles: Spectroscopy, electrochemistry, and kinetics, *Environ. Sci. Technol.*, **39**(5), 1221-1230.
- Oh, B.-T., Just, C.L., and Alvarez, P.J., 2001, Hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine mineralization by zerovalent iron and mixed anaerobic cultures, *Environ. Sci. Technol.*, **35**(21), 4341-4346.
- Oh, S.-Y., Cha, D.K., Kim, B.J., and P.C. Chiu, 2002, Effect of adsorption to elemental iron on the transformation of 2,4,6-trinitrotoluene and hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine in solution, *Environ. Tox. Chem.*, **21**(7) 1384-1389.
- Ringelberg, D.B., Reynolds, C.M., Walsh, M.E., and Jenkins, T.F., 2003, RDX loss in a surface soil under saturated and well drained conditions, *J. Environ., Qual.* **32**, 1244-1249.
- Schwarzenbach, R.P., Stierli, R., Lanz, K., and Zeyer, J., 1990, Quinone and iron porphyrin mediated reduction of nitroaromatic compounds in homogeneous aqueous solution, *Environ. Sci. Technol.*, **34**(10), 1566-1574.
- Shermata, T.W., Halasz, A., Paquet, L., Thiboutot, S., Ampleton, G., and Hawari, J., 2001, The fate of cyclic nitramine explosives RDX in nature, *Environ. Sci. Technol.*, **35**(6), 1037-1040.
- Singh, J., Comfort, S.D., and Shea, P.J., 1999, Iron-mediated remediation of RDX-contaminated water and soil under con-



trolled Eh/pH, *Environ. Sci. Technol.*, **33**(9), 1488-1494.

Spain, J.C., Hughes, J.B., and Knackmuss, H.-J, Biotransformation of Nitroaromatic Compounds and Explosives, Lewis Publishers (2000).

Timothy, L.J., Fish, W., Gorby, Y.A., and Tratnyek, P.G., 1998, Degradation of carbon tetrachloride by iron metal: Complexation effects on the oxide surface, *J. of Contam. Hydrol.*, **29**, 379-398.

U.S. EPA, Health Advisory for Hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (RDX) Criteria and Standard Division, Office of Drinking Water, Washington, DC (1988).

U.S. EPA, Health Advisory for 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) Criteria and Standard Division, Office of Drinking Water, Washing-

ton, DC (1988).

Wanaratna, P., Christodoulatos, C., and Sidhoum, M., 2006, Kinetics of RDX degradation by zero-valent iron(ZVI), *J. Hazard. Mater.*, **136**(1), 68-74.

Wang, C.Y., Zheng, D., and Hughes, J.B., 2000, Stability of hydroxylamino- and amino-intermediates from reduction of 2,4,6-trinitrotoluene, 2,4-dinitrotoluene, and 2,6-dinitrotoluene, *Biochem. Lett.*, **22**(1), 15-19.

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**, 86-95.