

Marsh와 Pond 형태의 Microcosm 습지 시스템을 이용한 TNT(2,4,6-trinitrotoluene)의 분해 연구

최종규 · 김세경 · 강호정* · 조경덕[†]

서울대학교 보건환경연구소 · *이화여자대학교 공과대학 환경학과

(2004년 9월 9일 접수, 2005년 2월 7일 채택)

A Study on the Removal of TNT(2,4,6-trinitrotoluene) using Marsh and Pond Type Microcosm Wetland Systems

Jong-Kyu Choi · Se-Kyung Kim · Hojeong Kang* · Kyung-Duk Zoh[†]

Institute of Health & Environment, Seoul National University

*Department of Environmental Engineering, Ewha Womens University

ABSTRACT : This study was carried out to investigate the removal of TNT (2,4,6-trinitrotoluene) in the batch and continuous type microcosm systems consisting of marsh and pond. First, the batch reactor study showed that TNT (10 mg/L) was completely removed in the marsh and pond system within 20 days. The major reductive metabolites of TNT include 4-amino-2,6-dinitrotoluene (4-ADNT), 2-amino-4,6-dinitrotoluene (2-ADNT), 2,4-diamino-6-nitrotoluene (2,4-DANT), and 2,6-diamino-4-nitrotoluene (2,6-DANT). These metabolites concentration also decreased during further treatment. The continuous reactor systems combining marsh and pond indicated the similar pattern of TNT degradation and the metabolites production. Among the continuous reactor combinations, marsh-pond system showed more stable TNT removal and metabolites production. The toxicity of the effluent from the continuous system was examined by Microtox Assay using *Vibrio fischeri*. The result showed that the effluent toxicity was reduced below toxicity endpoint (EC₅₀) after continuous marsh pond system, indicating that metabolites of TNT are less toxic than TNT itself. Based on the results, TNT contaminated wastewater can be efficiently treated using marsh and pond wetland systems.

Key Words : TNT (2,4,6-trinitrotoluene), Marsh, Pond, Microcosm, Microtox Test

요약 : 본 연구에서는 marsh와 pond의 조합으로 구성된 회분식과 연속식 습지 반응조를 이용하여 화약물질인 TNT(2,4,6-trinitrotoluene)를 처리하는 실험을 수행하였다. 회분식 실험결과 10 mg/L의 TNT가 20일 이내에 marsh와 pond 반응조 내에서 모두 제거되었다. TNT의 분해에 따른 주요 분해 부산물들은 2,4-diamino-6-nitrotoluene(2,4-DANT), 2,6-diamino-4-nitrotoluene(2,6-DANT), 4-diamino-2,6-nitrotoluene(4-ADNT), 그리고 2-diamino-4,6-nitrotoluene(2-ADNT)이었으며 시간이 경과하면서 이들 부산물도 점차 감소하는 경향을 보였다. 다음으로 Marsh와 pond의 조합으로 이루어진 연속식 반응조를 이용하여 TNT를 처리한 결과 회분식 반응조와 비슷한 경향을 보였으며, 2일 이내에 수중에서 거의 모든 TNT가 제거되었다. 주요 부산물은 marsh와 pond 단일조합 반응조에서는 ADNT(mono amino-dinitrotoluene)계열의 부산물이었던 반면, marsh-pond, pond-marsh 연속식 반응조에서는 분해가 된 DANT(diamino-mono nitrotoluene)가 주된 부산물로 관찰되어 혐기성과 호기성 조건을 동시에 가지는 연속식 조합 습지 시스템이 TNT의 분해에 더 효과적임을 알 수 있었다. 또한 습지의 유입수와 처리수의 독성을 평가하기 위해 Microtox Assay를 통하여 분석한 결과, marsh와 pond의 연속식 복합 반응조의 처리수는 EC₅₀를 계산할 수 없을 정도로 독성이 감소됨을 알 수 있었다. 이들 실험결과를 통하여 marsh와 pond의 조합으로 혐기성과 호기성을 동시에 마련한 인공습지 시스템을 이용하여 수중에 존재하는 TNT를 안정적으로 처리할 수 있었다.

주제어 : TNT (2,4,6-trinitrotoluene), Marsh, Pond, Microcosm, Microtox Test

1. 서 론

니트로 방향족 화합물(nitroaromatic compounds)은 살충제, 제약, 플라스틱, 염료, 및 화약류의 생산에 광범위하게 사용되는 물질로, 구조적으로 난분해성 물질일 뿐만 아니라

독성이 강하고, 용해도가 매우 낮아 자연 환경으로 방출될 경우 토양저니에 흡착되어 오랫동안 잔류하여 인간 및 생태계에 악영향을 주고 있다.¹⁾ 이 중에서 TNT(2,4,6-trinitrotoluene)는 벤젠고리에 3개의 니트로기(NO₂)를 포함하는 대표적인 니트로 방향족 화합물로, 화약류의 주성분으로 사용되고 있다.¹⁾ TNT는 독성이 강해 미생물 혹은 포유류의 세포에 대하여 세포 화학적 및 유전독성이 있는 변이 물질로 보고되고 있으며,²⁾ 전자친화적인 니트로기에 의해 생물학적 또는 화학적인 산화와 가수분해가 잘 일어나지

[†] Corresponding author
E-mail: zohkd@snu.ac.kr
Tel: 02-740-8891

Fax: 02-745-9104

않는 물질이다.³⁾ 또한 TNT는 토양 입자에 대한 흡착력이 작아 강우시에 토양으로부터 쉽게 탈착되어 지하수를 통해 빠르게 이동하는 성격을 지닌다.⁴⁾ 따라서 TNT는 US EPA에 의해 priority pollutant에 등재된 class C의 발암가능성 물질로 규정되어 있고, 곰팡이, 효모, 세균 등의 성장을 억제하고 돌연변이를 일으키며 피부 자극, 호흡기 계통 장애, 빈혈 등을 일으킨다고 알려져 있다. 또한 mutatox와 녹조류를 이용한 독성실험을 통하여 니트로계 방향족 물질 중, TNT가 가장 큰 독성물질로 보고되었고, 그 결과 최소 위해농도(LOAEC)는 50 mg/kg으로 규정하였다.⁵⁾ 실제로 미국의 경우, 화약류로 오염된 지역을 약 1000여 곳 이상 명시하고 있으며, 그 중 95% 이상이 TNT로 오염된 지역이며 87%에 해당하는 지역의 지하수는 TNT가 음용 기준 이상으로 오염되어 있다고 보고되었다.⁶⁾

TNT로 오염된 폐수나 지하수 등을 다양한 생물학적 시스템을 이용하여 효과적으로 처리할 수 있음이 최근의 연구들에 의해 증명되었다.⁷⁻⁹⁾ 연구결과에 의하면 TNT는 호기성 조건에서는 생물학적 전환속도는 매우 빠르지만, 무기화(mineralization)의 정도는 느리나, 혐기성 조건에서는 TNT의 무기화가 어느 정도 용이한 것으로 알려져 있다.^{7,8)} 따라서 이러한 혐기성과 호기성 조건을 잘 조합한 생물학적 시스템을 이용한다면 TNT를 효과적으로 처리할 수 있을 것이다.⁹⁾

본 연구는 대표적인 자연친화적인 생물학적 시스템인 인공습지 시스템을 이용하여 TNT를 처리하였다. 그 중 Microcosm 형태의 습지 반응조 중 혐기성 조건을 가지는 pond 반응조와 호기성 조건을 가지는 marsh 반응조를 이용하여 TNT 처리에 적용하였다. 실험을 통하여 TNT의 분해경향과 분해 부산물들의 생성을 살펴보고, 또한 회분식과 연속식 실험을 통하여 TNT의 제거효율을 증가시킬 수 있는 적절한 marsh와 pond 반응조 조합을 찾아내었다. 마지막으로 Microtox Test를 통하여 습지 처리수의 독성저감정도를 알아보았다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 시약

실험에 사용된 TNT(2,4,6-trinitrotoluene, 98%)과 분해 부산물 분석에 사용된 표준용액인 2-amino-4,6-dinitrotoluene (2-ADNT, 99.5%)과 4-amino-2,6-dinitrotoluene (4ADNT, 99.5%)는 Chemservice사(USA)에서 구입하였고, 2,4-diamino-6nitrotoluene (2,4-DANT, 99.8%)과 2,6-diamino-4-nitrotoluene (2,6-DANT, 99.8%)은 Accustandard사(USA)에서 각각 구입하여 실험에 이용하였다.

2.2. 반응조 구성 및 운영

본 연구에서는 미국 EPA의 실험조건에 준하여 microcosm 형태의 반응조(35×60 cm)를 제작, 학교옥상에 온상을 설치하여 자연채광조건을 유지한 상태에서 2003년 3월부터

10월까지 운영하였다.¹⁰⁾ Fig. 1은 실험을 위해 제작된 marsh 형태와 pond 형태의 인공습지 시스템을 나타낸 그림이다. 두 시스템 모두 매체로 사용한 매질은 투수율을 높이고, 식물의 성장조건에도 적합하도록 혼합토양(모래와 습지토양의 혼합) 및 자갈로 선정하였다. 매질의 구성은 모래를 상부의 주요성분으로 하고, 중간부위는 20~40 mm 정도의 자갈(15 kg), 맨 아래 부분은 40~60 mm 정도 크기의 큰 자갈(15 kg)로 각각 구성하였다. Marsh 반응조와 pond 반응조의 매질은 동일하게 구성하였고, marsh 반응조에는 우리나라의 대표적인 습지식물인 갈대(*Phragmites australis*)를 식재하였다. 식재시에는 식평균 질량이 224 g/plant인 갈대를 반응조 크기를 고려하여 일정한 간격으로 반응조 당 다섯 포기씩 식재(density: 1 plants/0.1 m²)하였다. 실험에 사용된 marsh와 pond 반응조의 사양을 정리하여 Table 1에 나타내었다.

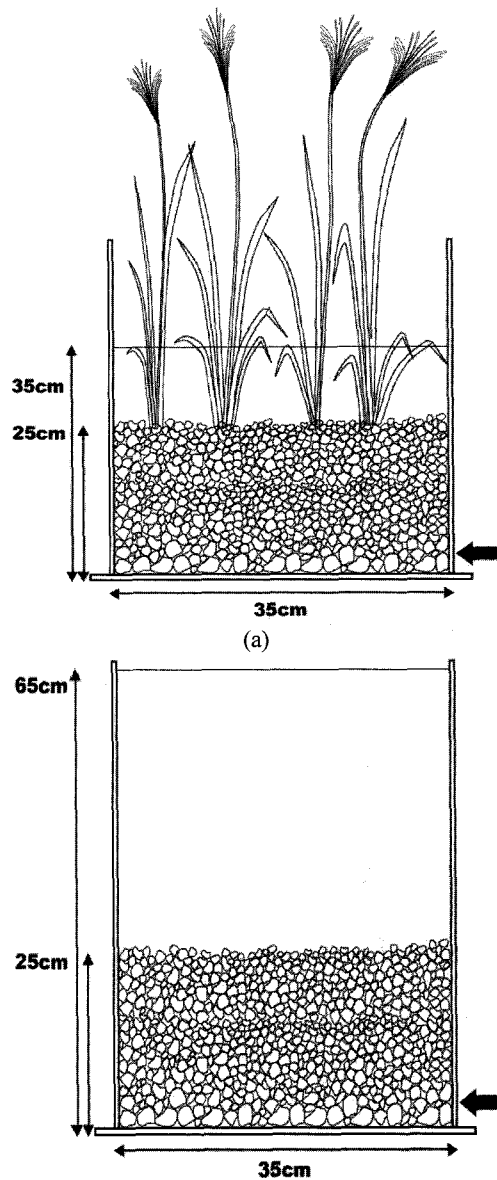


Fig. 1. Schematic representation of the 25 L marsh : (a) and 50 L pond (b) microcosms systems.

Table 1. The summary of the marsh and pond reactor configuration

	Marsh	Pond
Reactor size (i.d×height)	35 cm×50 cm	35 cm×60 cm
Water level	25 L	50 L
Material	upper part: sand (15 kg)	
	intermediate part: gravel (15 kg, i.d 10~20mm)	
	lower part: gravel (10 kg, i.d. 40~60 mm)	

실험에 이용된 토양과 미생물 culture는 우리나라 Y 습지에서 습지토양을 채취한 후, 약 200 g을 1 L 용기에 넣고 medium으로서 영양분과 염을 주입하였다. 여기에 에너지원으로 액상의 TNT를 10 mg/L을 용기에 1주일 간격으로 영양분과 염과 함께 주입하였으며, shaking incubator (140 rpm, 30°C)에서 교반시키면서 약 4주일 동안 배양한 후, 실험시 10 mL 가량 주입하였다.

1) 회분식 실험

위의 반응조 사양에 의하여 제작된 marsh와 pond 형태의 두개의 반응조를 이용한 회분식 실험을 통하여 TNT와 분해부산물, 그리고 질소 등의 염양염류의 분해경향을 살펴보았다. 먼저 상부의 시료는 중간 지점에서 채취하였고, 하부의 시료는 습지토양을 통과한 반응조의 최하단에 설치된 유출구에서 채취하였다. 실험기간 동안 반응조 상·하부에서 나타나는 TNT의 분해 경향과 생성되는 분해 부산물들을 관찰하였다. 또한 각 반응조에서 환경 조건과 분해 효율과의 관계를 알기 위해 pH, DO, 온도 등을 측정하였다. TNT의 초기 주입량은 10 mg/L로 하였으며, 질소 등의 염류는 실제 자연환경에 존재하는 수준의 농도인 약 2 mg/L를 주입하여 반응조의 효율을 살펴보았다.

2) 연속식 실험

연속식 실험에서는 TNT와 분해부산물의 분해 효율을 증가시키기 위하여 호기성인 marsh와 혐기성 조건을 가지는 pond 두 형태를 조합하여 연속식 반응조를 구성하였다. 반응조 구성은 marsh-pond 형태와 pond-marsh 형태의 조합으로 두 회분식 반응조를 각각 직렬로 연결하였다. 두 반응조를 실리콘 재질의 파이프를 이용하여 연결하였으며, 샘플은 첫 번째 반응조 유입수, 두 번째 반응조 유입구, 그리고 두 번째 반응조 유출수에서 각각 채취하여 분석하였다. 실험에 이용된 인공 TNT 페수의 양이 많아 50 L 규모의 햇빛이 차단된 원형저장소를 제작하였고, 여기서 초기농도 10 mg/L로 하여 연속식 반응조로 공급하였으며, 연속식 반응조의 유속은 marsh-pond와 pond-marsh 반응조 모두 400 mL/min로 일정하게 유지하였다. 체류시간은 회분식 실험의 결과를 고려하여 marsh에서 2일, pond에서 5일로 하여 복합조합 반응조의 총 체류시간을 7일로 하였다.

2.3. 분석방법

실험기간 동안 반응조 상·하부에서 시료를 채취하여 TNT와 부산물 및 질소, 인 등의 염류, 그리고 pH, DO, 온도 등에 대한 분석을 수행하였다. 먼저 TNT와 분해 부산물인 amino-nitrotoluene들에 대한 분석은 EPA Method 8330 (US EPA, 1994) 분석법을 이용하였다.¹¹⁾ 실험 동안 일정 시간간격으로 채취된 시료는 먼저 0.2 μm membrane filter (PTFE 재질, Advantec사)로 여과한 후 HPLC로 분석하였다. 분석시 칼럼은 RP Supelcosil LC-18 column (25 cm×4.6 mm, 5 μm particles)를 이용하였고, HPLC의 detector는 diode array detector(UVD 340S)를 사용하였다. HPLC의 eluent는 2-propanol/acetonitrile/H₂O를 20:5:75 (v/v %)의 비율로 혼합하여 사용하였으며, 5 mM phosphate를 주입하여 eluent의 pH를 7.0로 유지시켰다. 또한 유량은 1.0 mL/min으로 유지하였고, 측정파장은 TNT는 254 nm, 분해부산물은 물질에 따라 211, 215, 그리고 220 nm에서 측정하였다.¹²⁾

TNT와 분해부산물 이외에도 NH₄⁺, NO₂⁻, NO₃⁻ 등의 이온들은 Ion Chromatography(Dionex 사)를 이용하여 분석하였다. 분석시 사용된 칼럼은 음이온 분석에는 Ionpac AS14 column(4×25 mm)을, 양이온 분석에는 Ionpac CS12A column(4×25 mm)를 각각 사용하였다. Eluent는 양이온 분석에는 20 mM의 MSA(methano sulfonic acid, CH₄O₃S), 음이온 분석에는 3.5 mM Na₂CO₃/1.0 mM NaHCO₃를 각각 사용하였다. 또한 총질소와 총인은 Standard Method에 의하여 분석하였다.¹³⁾ 또한 처리수의 독성을 확인하기 위해 습지 유입수와 유출수에 대한 *Vibrio fischeri*를 이용한 15-min Microtox Test(basic test)를 수행하여 독성저감 정도를 관찰하였다.¹⁴⁾ 이 실험을 위하여 2% NaCl 용액을 미리 제조하여 희석수로 사용하였으며, *Vibrio fischeri* 박테리아는 4.0(±0.5)°C에서 사용 전까지 냉장보관 하였다. 분석시 화합물질에 이 박테리아의 생물학적인 발광도를 감소하는 경향을 관찰하였으며, 5분 동안 15±1°C 온도하에서 10개의 희석수를 만들어 진행되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 회분식 반응 실험

먼저 marsh와 pond 형태의 회분식 습지 반응조를 이용하여 TNT의 분해를 살펴보았다. 회분식 반응조의 pH, DO, 온도와 같은 기본 항목은 반응조의 상부에서와 습지 토양을 통과한 하부의 유출구에서 샘플을 채취하여 조사한 결과, 반응조 상부에서는 온도가 평균 24°C이었고, pH는 초기에 약산성 상태인 pH 4 정도로 낮아졌다가 점차 증가하여 중성인 pH 7에서 안정화되었다. 반면에 용존산소(DO)는 Fig. 2에 보듯이 회분식 반응조의 위치에 따라 각기 그 농도가 많은 차이를 보였다. Fig. 2에 의하면 marsh와 pond 반응조 상부에서는 대기 중과 접촉에 의하여 호기성 상태를 유지하였고, 하부에서는 반응초기에 매우 빨리 저산소 조건에 도달하여 용존산소가 2 mg/L 이하로 유지되었다.

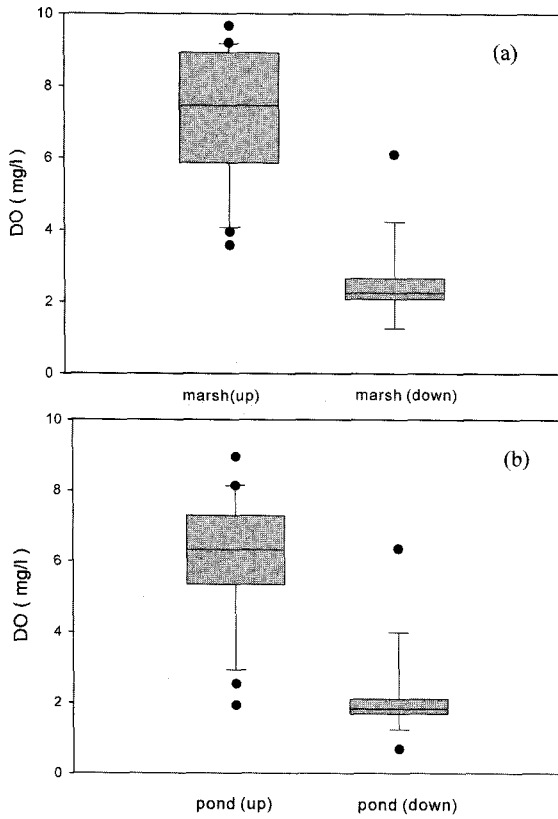


Fig. 2. DO concentration profile in the (a) marsh and (b) pond type batch reactors during the TNT degradation.

Table 2. Composition of medium, salts for wetland microbial communities

Component	Conc.(mg/L)
K ₂ HPO ₄	5000
NaHPO ₄ · H ₂ O	2875
NH ₄ Cl	200
MgCl ₂ · H ₂ O	100
CaCl ₂ · 2H ₂ O	40
Na ₂ SO ₃	19.7
FeCl ₃	3.9
MnCl ₂	0.95
ZnCl ₂	0.66
CoCl ₂ · 6H ₂ O	0.58
CuCl ₂ · 2H ₂ O	0.3
Na ₂ Mo ₄ · 2H ₂ O	0.46
Na ₂ B ₄ O ₇ · 10H ₂ O	0.2

특징적인 것은 marsh 반응조가 pond 반응조 상부보다 높은 DO 농도를 보이는 데, 그 이유는 marsh에 식재된 갈대 식물의 광합성에 의한 산소농도의 증가 때문이라 여겨진다.

위의 조건 하에서 회분식 형태의 marsh 반응조의 상·하부에서 TNT의 분해경향을 조사하여 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 그 결과 반응조 상부에서는 수중에서의 분석한 TNT의 초기 농도가 실제 TNT 주입 농도인 40 μM(10

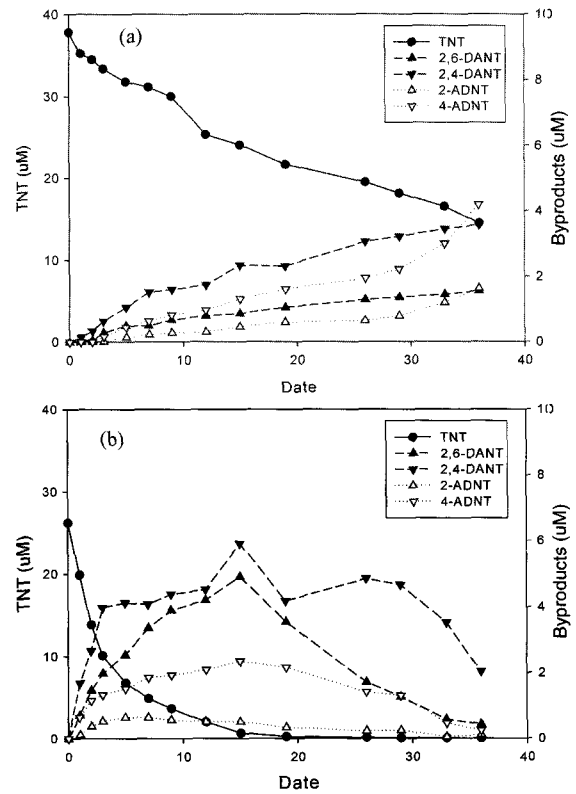


Fig. 3. TNT removal and its metabolites production in marsh type batch reactor: (a) marsh top, (b) marsh bottom.

Table 3. Summary of removal efficiency(%), first-order rate constant(day⁻¹), and the metabolites production in the marsh and pond during the batch type experiments

Batch microcosm	TNT(%)	metabolites(%)	k (day ⁻¹)	T-N (%) removal	T-P (%) removal
marsh top	55.0	20.1	0.026	89.5	26.0
marsh bottom	99.0	52.0	0.218	96.0	58.0
pond top	50.0	12.0	0.023	97.0	n.d
pond bottom	99.9	67.0	0.254	100	55.3

*k : pseudo-first order rate constant for TNT degradation.

mg/L)과 거의 비슷하였으나, 반응조 하부에서 채취한 TNT의 초기농도는 초기 주입농도인 40 μM(10 mg/L)의 약 40%인 14 μM의 TNT가 주입되자 마자, 습지 토양에 의해 흡착이 되거나 여과작용에 기인한 것으로 판단된다. 이 상태에서 약 35일 동안 회분식 실험을 수행한 결과, 호기성 상태를 유지하고 있는 반응조 상부에서는 TNT의 제거율이 약 55% 정도인 반면, 혐기성상태에 있는 반응조 하부에서는 거의 모든 TNT가 제거됨을 볼 수 있었다.

Fig. 3을 살펴보면 약 4가지 정도의 TNT 분해부산물들이 반응조 상·하부에서 관찰되었다. 일반적으로 혐기성 상태에서의 생물학적인 TNT의 분해 경로는 호기성 미생물의 분해경로에 비해 비교적 단순하다. TNT의 분해경로를 살펴보면 TNT의 니트로기가 아민기로 환원되면 4-ADNT와 2-ADNT가 생성되고, 반응이 더 진행되어 계속해서 니트로기가 환원

되어 2,6-DANT와 2,4-DANT, 그리고 TAT(triaminotoluene)의 순으로 생성이 된다고 보고되고 있다.^{15,17)} 이러한 부산물이 생기는 원인으로는 diamino계열의 부산물이 mono계열의 환원성 부산물보다 높은 활성에너지가 필요하여 monoamino-dinitrotoluene이 우선 생성되고 diamino-nitrotoluene이 나중에 형성되기 때문이다. 이 두가지 계열의 부산물이 동시에 발생하고 diamino-nitrotoluene이 증가하는 것으로 미루어 보아 반응조 하부는 매우 높은 환원성조건이 유지되는 것으로 판단된다.

Fig. 3에 의하면 TNT의 분해 부산물 역시 marsh 반응조 하부에서 부산물 생성율이 초기 TNT농도(40 μM) 대비 약 34%인 13.7 μM로, 상부에서의 부산물 생성율인 10 μM(초기 TNT 농도의 26%)보다 높아 반응조 하부에서 분해부산물의 생성이 더 활발함을 알 수 있었다. 그 이유는 반응조 하부가 상부에 비하여 TNT의 환원에 필요한 혐기성 조건을 더 충족시켜 주었기 때문이라 여겨진다.

다음으로 pond 형태의 회분식 반응조에서의 TNT의 분해와 분해 부산물 생성 경향을 조사한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Pond 반응조에서의 TNT의 분해와 분해 부산물 생성도 비슷한 경향을 보였으나, 약간의 차이가 있었다. Marsh 반응조에서의 결과와 비교하여 TNT의 제거율은 marsh보다 약간 높은 편이었다. 또한 상부에서의 총 분해부산물 생성율은 약 3.85 μM(초기 TNT 농도인 40 μM의 약 9.6%)로, marsh 반응조와 별다른 차이를 보이지 않았으나, 반응조 하부에서 약 17.6 μM(초기 TNT 농도인 40 μM의 44%)로 marsh 반응조보다 많은 양의 분해 부산물이 생성되었다. 이는 역시 pond 형태의 반응조가 marsh 반응조보다 측정된 DO 농도가 낮은 환경을 나타내기 때문이라 여겨진다.

두 회분식 반응조 실험결과를 통하여 marsh와 pond 반응조 모두 TNT를 효율적으로 처리할 수 있었으며, 분해 부산물은 2,6-DANT > 2,4-DANT > 4-ADNT > 2-ADNT의 순으로 diamino계열의 환원성 분해부산물이 monoamino계열의 부산물보다 많이 생성되었다.

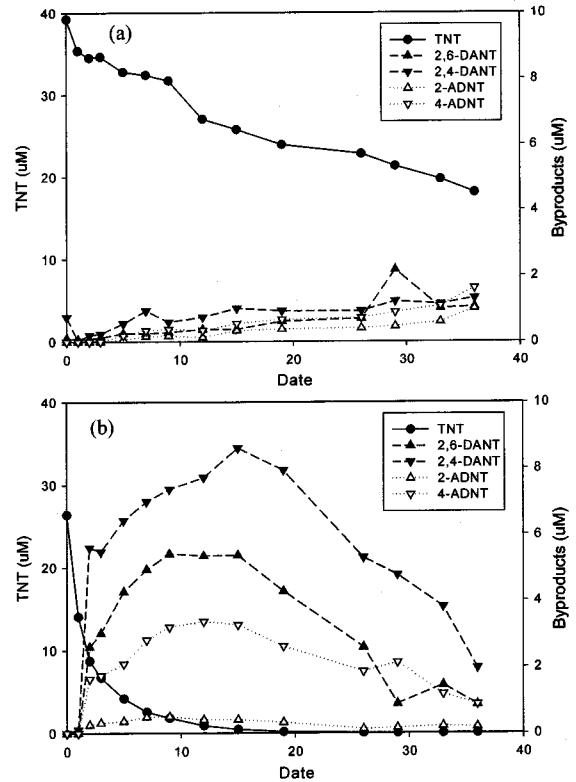


Fig. 4. TNT removal and its metabolites production in pond type batch reactor: (a) pond top, (b) pond bottom.

3.2. 회분식 반응조에서의 질산화-탈질화반응

회분식 반응조에서의 TNT의 분해와 동시에 수중의 질소 농도의 변화를 살펴보았다. 먼저 marsh 반응조 상하부에서 질소 농도의 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 그 결과 상부에서는 질산화반응(nitrification)이 일어나 NH₄⁺ 이온이 감소하고, NO₂⁻ 이온과 NO₃⁻ 이온이 증가하는 경향을 보였다. 이와 반대로, 반응조의 하부에서는 탈질반응이 뚜렷하여 NO₃⁻가 뚜렷히 감소하는 경향을 보였다. 이는 반응조 상부

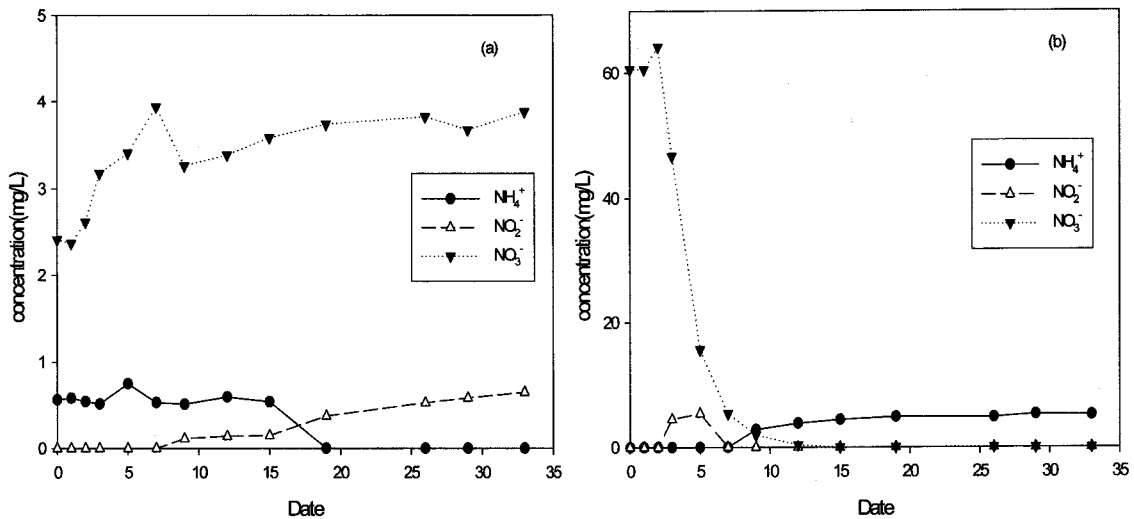


Fig. 5. The variation of NH₄⁺, NO₂⁻, and NO₃⁻ concentration in marsh type batch reactor system: a) marsh top, (b) marsh bottom.

에서는 호기성상태로 질산화과정이 일어나기에 적합하였으며, 하부에서는 탈질반응(denitrification)이 일어나기에 적합한 환경조건(온도 25°C 정도, pH 6.0~8.0, 용존산소 2 mg/L)을 보였기 때문이다.

다음으로 pond 반응조에서의 질소의 농도변화 경향을 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6에 의하면 pond 반응조 하부에서는 marsh 반응조 하부와 마찬가지로 뚜렷한 탈질화 반응이 일어나고 있었으나 반응조 상부에서는 marsh 상부에서 질산화반응이 일어났던 것과는 달리 질산성질소(NO₃)의 농도가 감소하는 경향을 보였다.

3.3. 연속식 반응조 실험

미국 EPA의 자료¹⁰⁾에 의하면, marsh와 pond의 조합을 통하여 호기성과 혐기성을 동시에 충족시키는 시스템이 난분해성 물질의 처리에 효과적이라고 보고되고 있다. 따라서 다음으로 marsh와 pond 반응조를 조합하여 연속식 습지 시스템을 제작하여 TNT를 처리하여 보았다.

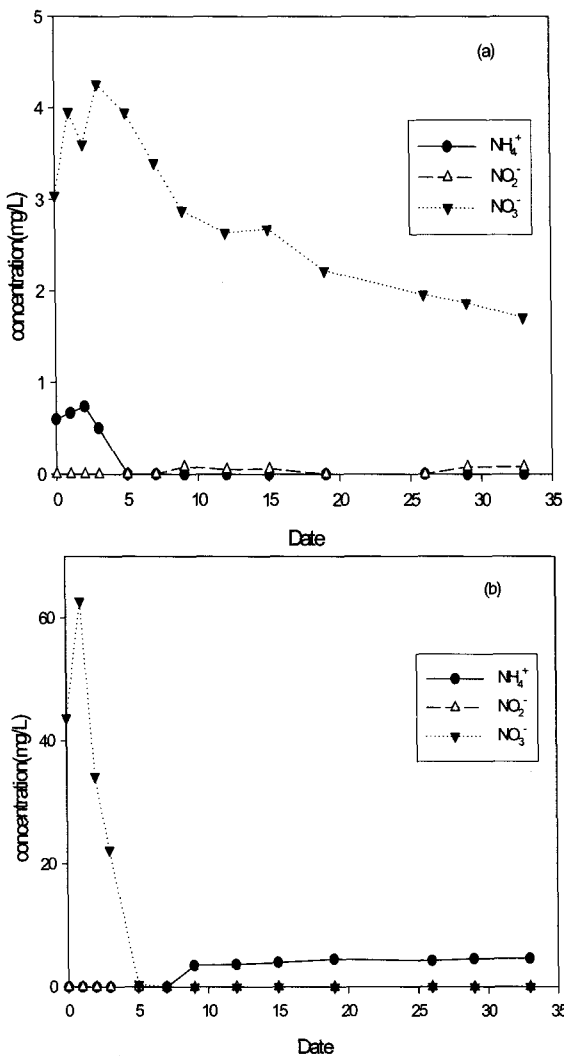


Fig. 6. The variation of NH₄⁺, NO₂⁻, and NO₃⁻ concentration in pond type batch reactor system: a) pond top and (b) pond bottom.

Table 4. The summary of results in the continuous marsh and pond systems

reactor	TNT removal (%)	total metabolites production (%)	major byproducts
Marsh-Marsh	85.6	25.6	ADNT
Pond-Pond	92.0	19.2	ADNT
Marsh-Pond	88.5	43.5	DANT
Pond-Marsh	95.4	35.8	DANT

Marsh-pond와 pond-marsh 조합으로 연속식 반응조를 제작하여 TNT를 처리하면서 각 반응조의 상부와 유출수에서 시료를 채취하여 분석하였다. 실험의 결과 Fig. 7에서 보듯이 TNT의 제거율은 marsh-pond 반응조와 pond-marsh 반응조 모두 마지막 처리수에서는 거의 모든 TNT가 제거되었다. 그러나, 분해 부산물의 생성율에 있어서는 차이를 보였다. Table 4에 의하면, Marsh-pond 반응조에서는 총 분해 부산물이 넣어준 TNT 농도의 약 43.5%인 11.34 μM 정도 생성된 반면, pond-marsh 반응조에서는 분해부산물이 초기 TNT 농도의 약 35.8%인 9.34 μM로 marsh-pond 반응조보다 적은 양의 부산물이 생성되었다. 또한 두 연속식 반응조 모두 diamino 계열의 부산물이 mono-amino계열의 부산물보다 많이 생성되었다. 따라서 TNT의 분해나 분해부산물의 생성의 측면에 있어서 호기성과 혐기성을 동시에 가

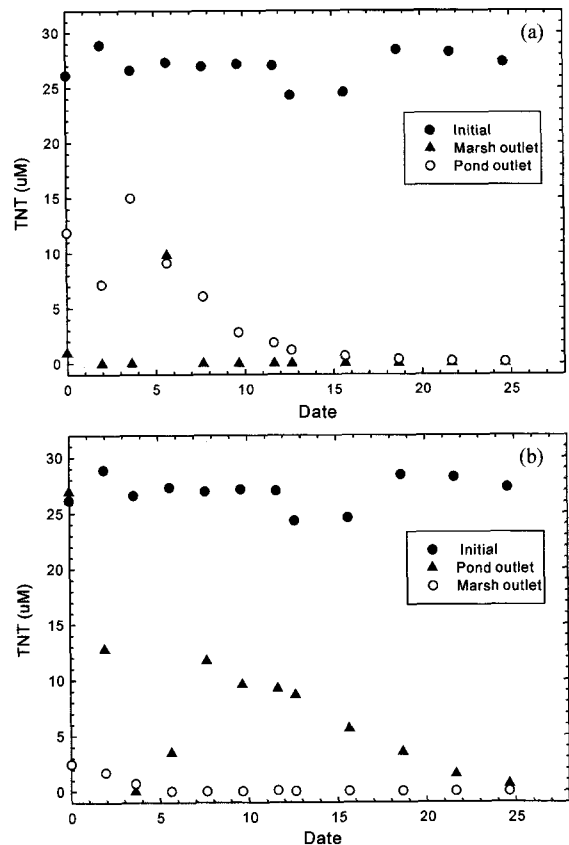


Fig. 7. TNT degradation in (a) marsh-pond and (b) pond-marsh continuous wetland systems.

지는 marsh-pond 조합으로 이루어진 습지 시스템이 좀더 안정된 습지에 운영에 적합한 모델로 사료된다.

3.4. 습지 처리수의 독성 평가

마지막으로 연속식 시스템을 통과한 처리수가 환경 중에 방출되었을 때 생태계에 미치는 영향을 확인하기 위하여, Microtox Toxicity Test법을 이용하여 생물학적 독성평가를 수행하였다. Microtox Test는 *Vibrio fischeri*을 이용하여 bioluminescence의 감소 정도를 EC₅₀ 값으로 측정하여 독성을 평가하는 기법으로 생태독성을 간단하게 평가하는 데 유용하게 사용되는 기법이다.¹⁷⁾ 본 연구에서는 TNT 처리 원수와 marsh-pond와 pond-marsh 연속식 습지 반응조를 거친 처리수를 Microtox Test를 이용하여 독성을 살펴보았다. 그 결과 10 mg/L의 TNT를 포함한 처리원수의 EC₅₀값은 2.5 μmol/L이었으나, marsh-pond와 pond-marsh 반응조에서 처리된 처리수는 모두 독성이 낮아 EC₅₀ 값을 계산할 수 없었다. 이는 기존의 연구와 마찬가지로 TNT처리 원수보다 반응생성물인 diamino와 monoamino 계열의 부산물로 전환되면서 독성이 감소하였음을 나타내며, 습지를 통하여 처리된 처리수가 생태독성학적으로도 안전한 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 marsh와 pond 형태로 이루어진 회분식 반응조와 연속식 반응조를 이용하여 TNT 제거를 살펴본 결과, 모든 시스템에서 TNT가 약 85~90% 이상의 높은 제거 효율을 보였다. 또한 분해 부산물의 생성경향은 2,6-DANT > 2,4-DANT > 4-ADNT > 2-ADNT 순으로 diamino 계열의 환원성 분해부산물이 monoamino 계열의 부산물보다 높은 편이었다. 질소 화합물 처리에 있어서도 회분식 반응조에서 95%와 50%를 상회하는 높은 제거율을 보였다. 특히, 회분식 marsh 상부에서는 질산화반응이, pond 반응조에서는 완만한 탈질화 반응이 나타났고, 각 반응조 하부에서는 탈질화경향이 매우 높아 호기성과 혐기성이 모두 존재함을 알 수 있었다.

다음으로 연속식인 marsh-pond, pond-marsh 반응조 실험에서도 90% 이상의 높은 TNT 제거효율을 보였다. 또한 분해 부산물들도 marsh-pond, pond-marsh 반응조 모두 diamino 계열의 부산물들이 관찰되었다. 이들 생성된 부산물들도 반응이 진행됨에 따라 수중에서 분해가 되는 것을 관찰할 수 있었다. 또한 생물학적 독성평가기법을 통하여 습지 시스템에 의하여 처리된 유출수가 처리원수에 비해 독성이 저감되어 생물학적으로도 안전한 것으로 나타났다.

이상의 연구를 통하여 습지를 이용하여 TNT와 같은 니트로 방향족 화합물의 처리에 효율적으로 이용될 수 있음을 확인하였다. 다만, 본 연구의 결론으로는 TNT와 그의 분해산물들의 습지도양이나, 식물 또는 다른 매질들의 흡착이나 uptake의 개연성을 배제할 수 없으므로 이에 대한 추가의 연구가 필요하다 하겠다.

사 사

본 연구는 환경부의 “차세대 핵심 환경기술개발사업(The Eco-technopia 21 Project)”으로 지원에 의하여 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Tope1, A. M., Jamil1, K., and Baggi, T. R., “Transformation of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) by Immobilized and Resting Cells of *Arthrobacter* sp.,” *J. Hazard. Substance Res.*, **3**, 1~9(1999).
2. Won, W. D., Disalvo, L. H., and Ng, I., “Toxicity and Mutagenicity of 2,4,6-trinitrotoluene and Its Microbial Metabolites,” *Appl. Environ. Microbiol.*, **31**, 576~580 (1976).
3. Rieger, P. G. and Knackmuss, H. J., “Basic Knowledge and Perspectives on Biodegradation of 2,4,6-TNT and Related Nitroaromatic Compound in Contaminated Soil in Biodegradation of Nitroaromatic Compound,” *Plenum Press, New York*(1995).
4. Pennington, J. C. and Patrick, W. H., “Adsorption and Desorption of 2,4,6-TNT by Soils,” *J. Environ. Qual.*, **19**, 559~567(1990).
5. Dodard, S. G., Renoux, A. Y., and Hawari, J., “Ecotoxicity Characterization of Dinitrotoluenes and Some of Their Reduced Metabolites,” *Chemosphere*, **38**(9), 2071~2079 (1999).
6. US. EPA, “Approaches for the Remediation of Federal Facility Sites Contaminated with Explosives or Radioactive Wastes,” EPA/625/R-93/013(1993).
7. Best, E. P., Sprecher, S. L., Larson, S. L., Fredrickson, H. L., and Bader, D. F., “Environmental Behavior of Explosives in Groundwater from the Milan Army Ammunition Plant in Aquatic and Wetland Plant Treatments. Removal, Mass Balances and Fate in Groundwater of TNT and RDX,” *Chemosphere*, **38**(14), 3383~3396 (1999).
8. Bhrada, R., “Characterization of Oxidation Products of TNT Metabolism in Aquatic Phytoremediation Systems of *Myriophyllum aquaticum*,” *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 3354~3361(1999).
9. Hawari, J., Beaudet, S., Halasz, A., Thiboutot, S., and Ampleman, G., “Microbial Degradation of Explosives; Biotransformation Versus Mineralization,” *Applied Biotechnol.*, **54**, 605~618(2000).
10. US EPA Design Manual, “Constructed Wetlands and Aquatic Plant Systems for Municipal Wastewater Treatment,” EPA/625/R-93/010(1988).

11. US EPA, "Nitroaromatics and Nitroamines by High Performance Liquid Chromatography (HPLC)," SW-846, Method 8330. Revision 4, Washington, D.C.(1994).
12. Gates, P. M., Furlong, E. T., Dorsey, T. F., and Burkard, M. R., "Determination of Nitroaromatic Explosives and Their Degradation Products in Unsaturated-Zone Water Sample by High Performance with Photodiode-Array, Mass Spectrometric, and Tandem Mass Spectrometric Detection," *Trend in Analytical Chemistry*, **15**(8), 319~325(1996).
13. American Public Health Association; American Water Works Association; and Water Environmental Federation, "Standard Method for the Examination of Water and Wastewater," 18th Ed., Washington, D.C.(1992).
14. Bulich, A. A., "Microtox - A Bacterial Toxicity Test with Several Environmental Applications. In Toxicity Screening Procedures Using Bacterial Systems. (D. Liu and B. J. Dutka, Eds.), pp. 55~64. Dekker, New York, N.Y.(1984).
15. Boopathy, R. M. and Kulpa, C. F., "Anaerobic Removal of 2,4,6-Trinitrotoluene(TNT) under Different Electron Accepting Conditions: Laboratory study," *Water Environ. Res.*, **65**, 271~273(1993).
16. 이태진, 가현진, "탈질 미생물의 2,4,6-Trinitrotoluene(TNT) 분해에 관한 연구," *대한환경공학회지*, **22**(2), 303~311 (2000).
17. 김선영, 백경화, 이인숙, 배범환, 장윤영, "2,4,6-Trinitrotoluene (TNT) 오염 토양의 식물상 복원에 관한 연구," *대한환경공학회지*, **24**(11), 2039~2046(2002).