

감마선 조사에 의한 2,4,6-Trinitrotoluene (TNT)의 분해

이병진[†] · 이면주

한국원자력연구소 방사선이용연구부

(2004년 8월 16일 접수, 2004년 12월 3일 채택)

Decomposition of 2,4,6-Trinitrotoluene (TNT) by Gamma Ray Irradiation

Byungjin Lee[†] · Myunjoo Lee

Division of Radiation Application, Korea Atomic Energy Research Institute

ABSTRACT : The purpose of this study was to evaluate the potential of a gamma irradiation to decompose 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) in an aqueous solution. The decomposition reaction of TNT by gamma irradiation was a pseudo first-order kinetic over the applied initial concentrations (25~100 mg/L). The dose constant was strongly dependent on the initial TNT concentration. The removal of TNT was more efficient at pH below 3 and at pH above 11 than at neutral pH (pH 5-9). The required irradiation dose to remove over 99% of TNT was 40, 80 and 10 kGy, individually at pH 2, 7 and 13. The dose constant was increased by 1.6 fold and over 15.6 fold at pH 2 and 13, respectively, when compared with that at pH 7. When irradiation dose of 200 kGy was applied, the removal efficiencies of TOC were 91, 46 and 53% at pH 2, 7 and 13, respectively. Ammonia and nitrate were detected as the main nitrogen byproducts of TNT and glyoxalic acid and oxalic acid were detected as organic byproducts.

The results showed that a gamma irradiation was an attractive method for the decomposition of TNT in an aqueous solution. However, regarding the application of high energy radiation for the TNT decomposition and mineralization, an application of an acidic pH below 3 to the solution before irradiation should be considered.

Key Words : Explosive, 2,4,6-Trinitrotoluene (TNT), Gamma Ray Irradiation, Advanced Oxidation Process (AOP), Dose Constant, Byproduct

요약 : 본 연구의 목적은 수용액상의 TNT를 분해하기 위한 감마선 조사의 적용가능성을 조사하는 것이었다. 연구 결과, 감마선 조사에 의한 TNT 분해반응은 유사일차속도반응식을 따르는 것으로 나타났으며, 반응속도를 나타내는 조사상수는 초기 TNT 농도에 강한 의존성을 나타내는 것으로 조사되었다. TNT를 함유한 시료의 pH를 강염기성으로 조정할 경우 TNT의 가수분해가 진행되었으며, 이로 인한 TNT에 함유된 일부 질소성분이 아질산성 질소와 질산성질소로 탈리되어 이온상태로 존재하는 것을 확인할 수 있었다. 또한 UV에 의한 자외선 흡수 특성이 변하는 것을 확인하였다. 감마선 조사에 의한 TNT의 제거는 pH 12 이상의 강염기성 조건에서 가장 우수하였고, 중성 부근 pH에서 가장 저조한 것으로 나타났으며, 99%의 TNT를 제거하기 위해서는 pH 2, 7, 13을 적용하였을 경우에 각각 40, 80, 10 kGy의 조사량이 요구되는 것으로 조사되었다. TOC의 제거는 pH 2의 강산성 조건에서 가장 효과적이었으며, 200 kGy를 조사하였을 때 90% 이상의 TOC를 제거할 수 있는 것으로 나타났다. 그러나 중성 또는 강염기성 pH를 적용하였을 때에는 200 kGy의 높은 조사량을 적용하여도 TOC 제거율이 약 50% 내외로 완전한 TNT의 무기화는 기대하기 어려운 것으로 조사되었다. TNT의 분해과정에서 생성되는 분해산물 중 질소성분으로는 암모니아성 질소, 아질산성 질소, 질산성 질소 등이 검출되었고, 유기성 물질로는 glyoxalic acid와 oxalic acid가 검출되었으며, pH 2, 조사량 200 kGy를 적용하였을 경우에는 glyoxalic acid와 oxalic acid 또한 완전히 제거되는 것으로 나타났다.

주제어 : 폭발물질, 감마선 조사, 고급산화법, 분해산물

1. 서 론

2,4,6-Trinitrotoluene (TNT)는 니트로기를 포함하는 폭발성 물질로 재래식 무기나 핵무기 그리고 기타 산업용 폭발물 등의 주원료로 널리 사용되어져 왔다.¹⁾ TNT는 매우 안정한 물질로 자연환경에서의 분해도가 낮으며, 미생물에 대한 독성과 유전자 변이성 또는 돌연변이를 유발한다.^{2~4)}

또한 피부를 통하여 인체에 쉽게 흡수되어 간 손상, 재생불량성 빈혈 (aplastic anemia), 피부염, 시각 장애, 위장 장애 그리고 암 발생 등의 원인이 되는 것으로 보고되고 있다.^{5,6)} 따라서 미국 EPA(US Environmental Protection Agency)에서는 TNT를 Class C의 발암가능성 물질로 규정하고 있으며, 환경상의 규제농도는 0.06 mg/L 이하로, 음용수에서의 농도는 0.049 mg/L 이하로 권고하고 있다.^{7,8)}

과거 TNT와 같은 폭발성 물질을 함유한 폐수나 폐기물들은 특정 지역에 매립하거나 소각에 의하여 처분하여왔다.^{9,10)} 그러나 이러한 방법들은 생태계에 심각한 해를 끼칠 우려가 있으며, 실제로 미국과 독일에서는 이들 매립지역

[†] Corresponding author
E-mail: bjlee70@hotmail.com
Tel: 042-868-2333

Fax: 042-868-2292

인근의 토양이나 하천, 지하수 등에서 TNT를 비롯한 폭발성 물질과 이들의 분해산물들이 높은 농도로 검출되고 있는 것으로 보고¹¹⁾된 바 있다. TNT의 심각한 독성을 고려할 때 TNT를 함유한 폐수나 이에 오염된 토양 및 지하수의 철저한 처리가 요구된다.

현재까지 TNT를 비롯한 폭발성 물질을 함유한 폐수의 처리나 이들에 의하여 오염된 토양 및 지하수의 복원은 주로 생물학적 처리법과 활성탄 흡착법 그리고 고온소각법에 의존하여왔다. 그러나 생물학적 처리법은 TNT를 분해하는 데 매우 오랜 시간이 소요되며, 생물학적 처리만으로는 TNT를 완전히 무기화하는 것이 어려운 것으로 보고^{12~14)}되고 있다. 활성탄 흡착법은 처리 후 많은 양의 폐활성탄이 또 다른 폐기물로 발생하며, 이러한 폭발성물질을 흡착한 폐활성탄은 폭발위험성 때문에 열에 의한 재생을 할 수 없고 폐기물로 처리되어야 한다.^{15,16)} 고온소각법은 TNT를 함유한 폐수와 이에 오염된 토양과 지하수의 처리에 가장 일반적으로 사용되는 방법이나 운전비용이 매우 크며, 소각 후 재(ash)의 처리, 소각시 시안(CN-)과 NOx와 같은 대기 오염물질의 방출 등에 따른 일반인들의 부정적인 인식 등이 큰 문제점으로 지적되고 있다.^{17,18)} 그러므로 보다 경제적이면서 환경친화적인 처리방법의 개발이 절실히 요구된다고 할 수 있다.

최근 들어 이러한 요구와 맞추어 TNT를 포함한 폭발물질의 분해에 있어 고급산화기법의 적용가능성 검토에 관한 연구들이 많이 진행되었다.^{7,9,19,20)} 고급산화기법은 대상물질을 무기화시킬 수 있는 장점 때문에 폐수나 오염된 토양 및 지하수에 함유된 난분해성 물질을 분해하는 데 주로 이용된다. 그러나 그들의 연구에서 적용한 고급산화기법은 펜톤산화와 과산화수소수, UV 그리고 오존 등을 조합한 공정에 국한되었으며, 감마선이나 전자선과 같은 방사선을 이용한 폭발물질의 분해에 관한 연구는 아직까지 보고된 바 없다.

감마선 조사법은 감마선 조사에 의한 물의 수화학적 분해과정에서 생성되는 OH 라디칼 ($\cdot\text{OH}$), 수용성 전자 (e_{aq}^-) 그리고 수소 라디칼 ($\text{H}\cdot$) 등과 같은 화학종들을 처리 대상 물질의 분해에 이용하는 방법으로 페놀,²¹⁾ TCE (trichloroethane)와 PCE (tetrachloroethane)^{22~24)} 그리고 PCBs (polychlorinated bipheyls)^{25,26)} 등과 같은 독성 및 난분해성 물질의 분해에 매우 효과적인 것으로 보고되고 있으며, 폐수처리와 오염된 토양 및 지하수의 복원을 위하여 적용되는 가장 유망한 방법들 중의 하나로 평가되고 있다.

본 연구에서는 수용액상에서 TNT 분해를 위한 감마선 조사법의 적용가능성을 타진하고자 하였다. 이에 TNT의 초기 농도변화에 따른 분해속도를 조사하였고, 강염기성 조건에서의 TNT 특성변화 및 시료의 pH가 TNT 분해에 미치는 영향을 조사하였다. 또한 감마선 조사에 의한 TNT 분해 시 생성되는 유기 또는 무기물질을 규명하였다.

2. 실험 방법

2.1. 시약 및 재료

본 연구에서 사용한 TNT는 A 연구소에서 제공하였다.

TNT의 용해도는 20°C에서 약 130 mg/L⁷⁾이므로 본 연구에서는 TNT 시료를 100 mg/L로 제조한 후 이를 희석하여 사용하였다. Reagent grade의 H₂SO₄, HCl 그리고 NaOH는 Junsei Co. Ltd (Japan)에서 구입하였으며, 시료의 pH 조절에 사용하였다.

2.2. 감마선 조사

TNT 분해를 위한 감마선 조사는 고준위 ⁶⁰Co source (AECL IR-79, Canada)를 이용하여 상온 (20°C)에서 수행하였으며, 이 때 ⁶⁰Co source의 방사능은 200,000 Ci이었다. 조사에 사용한 시료는 125 mL 유리병에 준비된 시료를 완전히 채운 후 실험에 사용하였으며, 조사 시간은 16시간으로 고정하였다. 조사 시 시료의 pH는 1~13로, 조사량은 10~200 kGy로 각각 달리하여 적용하였으며, 용존산소의 농도는 5.5~6.0 mg O₂/L로 고정하였다.

2.3. 분석

2.3.1. TNT 및 유기산 분석

TNT는 HPLC(Hewlett Packard 1050 Series)를 이용하여 검출기 파장 254 nm에서 측정하였다. 시료를 투입하기 전 모든 시료는 acetonitrile로 1:1 혼합한 후 Acrodisk-13 0.2 μm syringe microfilter(Gelman Sciences, Ann Arbor, MI)로 여과하여 사용하였다. 컬럼은 C18 5μm reversed-phase column (ZORBAX SB-C18, Agilent Tech., Santa Clarita, CA)을 이용하였으며, 이 때 이동용매는 50% methanol, 유속 0.3 mL/min을 적용하였다. 시료는 자동주입장치를 이용하여 20 μL를 주입하였고, TNT peak는 17.4분에서 17.8분 사이에서 검출되는 것으로 나타났다.

TNT의 분해산물을 검출하기 위하여 HPLC를 이용하여 유기산을 검출하고자 하였다. 이 때 검출파장은 205, 210 그리고 214 nm이었으며, 이동용매는 0.1% phosphoric acid, 유속 0.5 mL/min을 적용하였다. 유기산 분석에 사용한 컬럼은 carbohydrate column (C-610H, Supelcogel, Bellefonte, PA)이었고, 시료는 자동주입장치를 이용하여 20 μm를 주입하였으며, 모든 시료는 분석 전에 pH를 2 이하로 낮추어 사용하였다.

2.3.2. GC/MS/EI 분석

TNT의 분해산물 중 유기산 외에 생성될 수 있는 유기분해산물을 검출하기 위하여 조사된 시료를 대상으로 GC/MS/EI (Gas Chromatography/Mass spectrometry/Electron Ionization)분석을 수행하였다. 분석에 앞서 시료 내 유기물들은 dichloromethane (optima-grade, Fisher Scientific, Pittsburgh, PA)에 의하여 추출되어졌다. 추출과정은 우선 1000 mL의 시료를 함유한 accelerated one-step extractor (Pyrex, Corning, NY)에 dichloromethane 100 mL를 주입하여 수욕상 80°C에서 6 시간동안 용매를 순환시키면서 유기물질을 추출하였고, 추출이 끝난 후 dichloromethane 용매를 열을 이용하여 1~5 mL로 농축하였다. 또한 이를 99.999% 헬륨

가스를 사용하여 최종부피를 0.5 mL로 농축하였다. 이 과정을 통하여 시료는 2000배 농축되어졌다.

추출 후 농축된 시료는 GC/MS/EI (Saturn 2000, Varian, Walnut Creek, CA)를 사용하여 분석되어졌다. GC/MS/EI의 운전조건 중 electron energy는 70 eV, source temperature는 270℃ 그리고 scan speed는 45~600 amu에서 1 s/scan이었다. 또한 컬럼은 30-m CP-Sil8 low bleed MS fused silica column (0.25 mm I.D., 25 μm film thickness, Varian, Walnut Creek, CA)을 사용하였으며, 컬럼의 온도 조건은 50℃에서 2분간 유지한 후 10℃/min의 속도로 300℃까지 상승시킨 후 3분간 유지하였다. 이동가스는 헬륨을 사용하였고, 유량은 0.9 mL/min이었다.

2.3.3. TOC 및 질소성분 분석

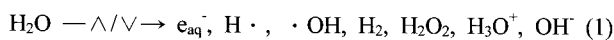
TOC (Total Organic Carbon)의 분석은 Shimadzu Model 5000A TOC analyzer를 이용하여 분석하였고, 총질소, 유기성 질소 및 무기성 질소성분들은 Standard Methods²⁷⁾에 의거하여 분석하였다. 무기성 질소성분 중 암모니아성 질소는 염기성 pH에서 휘발하는 특성을 지닌다. 이에 시료에 염기성 pH를 적용한 경우에는 암모니아성 질소성분의 보다 정확한 측정을 위하여 독립된 실험을 하였다. TNT 용액 40 mL를 함유한 45 mL vial에 각 pH 별 미리 정해진 NaOH 양을 주입한 후 즉시 teflon/silicone septa가 장착된 open top cap으로 밀봉하고, 이를 감마선 조사하였다. 조사 후 시료는 바늘이 장착된 주사기로 cap의 septa를 통해 H₂SO₄을 주입함으로써 산성화하였고, 이를 대상으로 암모니아성 질소를 분석하였다.

이 외 시료의 UV 흡수 특성 변화는 Varian Model Cary 50 Conc로 측정하였고, pH는 Orion Model 8102 pH electrode가 장착된 Orion Model 720A pH/ISE meter로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 메카니즘 및 kinetics

방사성 원자의 붕괴 시 핵으로부터 방출되는 고에너지 전이방사선의 일종인 감마선이 수용액에 조사될 때 물의 수화학적 분해에 의하여 식 (1)과 같이 매우 반응성이 강한 수용성 전자 (e_{aq}⁻), 수소 라디칼 (H·) 그리고 OH 라디칼 (·OH) 등의 화학종과 과산화수소 (H₂O₂) 및 수소 (H₂) 등의 분자들이 생성된다 (기호(∧/∨)는 방사선에 의한 방사화를 의미함).



감마선 조사에 의한 이들의 생성량은 흡수된 에너지 100 eV 당 생성되거나 소멸된 분자의 물수를 나타내는 G value로 표시하는데, 중성 pH 범위 (pH 5~8)에서 이들의 G value는 e_{aq}⁻, H· 그리고 ·OH에 대해서는 각각 2.6, 0.6

그리고 2.7이며, H₂O₂와 H₂에 대해서는 각각 0.7, 0.45인 것으로 보고²⁸⁾되고 있다. 또한 이 중 e_{aq}⁻, H·, ·OH 등의 산화환원 전위차는 각각 -2.9 eV, -2.3 eV, 2.7 eV로, G value와 산화환원 전위차를 고려할 때 수용액상의 유기 오염물질 분해에 직접적으로 관여하는 물질은 수용성 전자 (e_{aq}⁻), 수소 라디칼 (H·) 그리고 OH 라디칼 (·OH) 등임을 알 수 있다.²⁸⁾

이들 중 e_{aq}⁻는 매우 강력한 환원제로써 중화반응 (neutralization reaction)이나 오염물질 분자에 전자를 이동시켜 오염물질 분자를 해리하는 반응 (dissociative electron-attachment reaction)을 유도한다. 이러한 반응의 대표적인 예로는 할로젠화합물의 탈 할로젠화 반응이 있다. H· 역시 환원반응으로 유기물 제거에 관여하는데 이는 수소첨가반응 (hydrogen addition) 및 탈수소반응(hydrogen abstraction)의 두 가지 제거경로에 의한다. 유기물질과의 반응속도가 매우 높은 ·OH는 유기물질에의 첨가 반응, 탈수소화 반응, 전자전이 (electron transfer), 라디칼 재결합 (radical recombination) 반응 등으로 용질분해반응을 일으킨다.

감마선 조사에 의한 대부분의 유기오염물질 분해반응은 조사량이 증가함에 따라 오염물질의 농도가 기하급수적으로 감소하는 것으로 나타나며, 이는 식 (2)와 같이 유사일차속도 반응식으로 표현된다.^{29~31)}

$$C = C_0 e^{-dD} \quad (2)$$

여기에서 C는 조사 후 대상물질의 농도, C₀는 조사 전 대상물질의 농도, d는 조사량 단위의 역수형태 단위를 같은 조사상수 (dose constant) 그리고 D는 C₀를 C 농도로 낮추는 데 요구되는 조사량을 의미한다. 조사상수로 불려지는 지수 항목은 조사량 증가에 따른 오염물질 분해속도를 표현하는 데 이용되며, 이것은 시간에 대하여 표현되는 유사일차반응속도와 유사하다고 할 수 있다.³⁰⁾ 또한 조사상수는 오염물질의 농도 및 특성 그리고 용매의 특성에 크게 영향을 받으며 식 (2)를 변형한 식 (3)에 의하여 실험적으로 구할 수 있다. 이는 다양한 조건에서 오염물질의 분해속도를 비교하는 데 매우 유용하게 이용된다.

$$-\ln\left[\frac{C}{C_0}\right] = d \cdot D \quad (3)$$

감마선 조사에 의한 TNT 분해 시 TNT 초기 농도 변화가 TNT 분해 효율 및 반응속도에 미치는 영향을 파악하기 위하여 일련의 실험을 진행하였다. 이 때 TNT 초기 농도는 25, 50, 75, 100 mg/L로 각각 달리 적용하였고, 조사 전 용액의 초기 pH는 6.8 이었다.

Fig. 1에 TNT 초기 농도를 각각 달리 적용하였을 때 조사량 증가에 따른 TNT 농도 변화를 나타내었다. 이에 의하면 TNT는 감마선 조사에 의하여 쉽게 분해되며, 초기 농도가 낮을수록 더 빠르게 제거되는 것으로 나타났다. 90%의 TNT를 제거하는 데 요구되는 조사량은 TNT 초기

농도가 25, 50, 75, 100 mg/L일 때 각각 12, 22, 30, 39 kGy 인 것으로 조사되었다.

조사량 증가에 따른 TNT 제거 양상과 적용된 초기 농도별 조사상수를 구하기 위하여 Fig. 1의 자료와 식 (3)을 이용한 plot을 Fig. 2에 나타내었으며, 각 농도별 조사상수는 Table 1에 나타내었다. 이에 의하면 TNT 제거분율의 자연로그값과 조사량과의 관계는 TNT 초기 농도에 관계없이 직선으로 나타났으며, TNT 초기 농도별 조사상수는 0.0592 ~ 0.1924 kGy⁻¹ 범위로 초기 농도가 낮을수록 조사상수가 증가하는 것으로 나타났다. 이 때 회귀직선의 R²은 모두 0.99 이상의 상관성을 가지므로 감마선 조사에 의한 TNT의 제거반응이 식 (2)에서와 같이 유사일차속도 반응식을 따르는 것으로 평가할 수 있었다. 또한 TNT의 초기농도와 조사상수의 관계는 power function ($d = 2.95 C_0^{-0.8492}$, R² = 0.9999)으로 표현되는 것으로 나타났는데, 이러한 오염물질의 초기농도와 조사상수의 관계가 power function으로 표현되는 것은 감마선 조사에 의한 PCBs (polychlorinated biphenyls)의 분해에 관한 연구³¹⁾에서도 찾아볼 수 있었다.

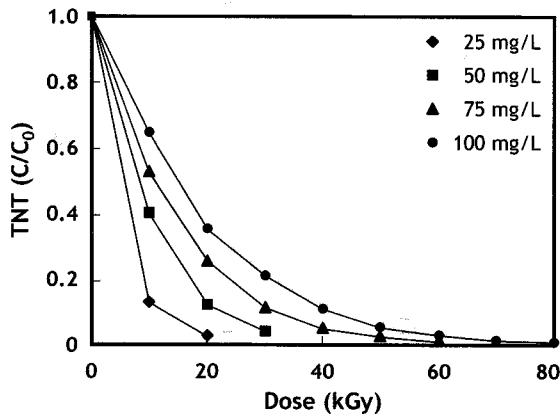


Fig. 1. The removal of TNT at different initial concentrations with an increasing irradiation dose (initial conditions; DO = 5.89 mg O₂/L, pH = 6.8).

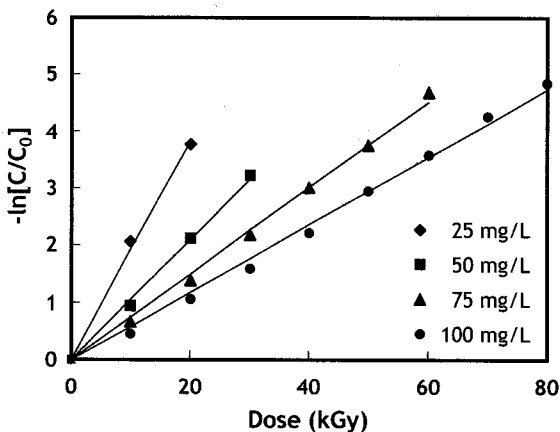


Fig. 2. Initial concentration dependency of the radiolytic decomposition rate constant (dose constant) by a gamma ray irradiation (initial conditions; DO = 5.89 mg O₂/L, pH = 6.8).

Table 1. The change of the dose constants with an increasing initial concentration of TNT (initial conditions; DO = 5.89 mg O₂/L, pH = 6.8)

Initial Concentration (mg/L)	Dose Constant (d) (kGy ⁻¹)	R ²
25	0.1924	0.9970
50	0.1055	0.9963
75	0.0756	0.9965
100	0.0592	0.9940

3.2. pH 변화에 따른 TNT 특성변화

감마선 조사에 의한 TNT 분해 시 시료의 초기 pH가 TNT 분해효율에 미치는 영향을 파악하기 위하여 HCl, H₂SO₄ 그리고 NaOH를 이용하여 시료의 pH를 각각 1~13으로 조정 한 후 감마선을 조사하고자 하였다. 그러나 NaOH를 이용하여 시료의 pH를 10이상으로 조정할 경우 시료의 색깔이 옅은 노란색에서 붉은 색으로 전환되었으며, pH가 높을수록 시료의 붉은 색은 더 진해지고, 시간이 경과할수록 색은 점점 옅어지는 것으로 나타났다. 이는 pH 13의 강염기성 조건에서 TNT가 가수분해되어지기 때문인 것으로 사료되었다. 이에 pH 변화에 따른 TNT의 특성변화를 관찰하기 위하여 TNT 시료의 pH를 각각 11, 12, 13으로 조정 한 후 시간 경과에 따른 TNT 및 TOC 농도변화를 조사하였다. 또한 pH 13을 적용하였을 때에는 TNT와 아울러 NO₂-N와 NO₃-N의 농도변화와 UV에 의한 흡광도 변화를 조사하였다.

Fig. 3은 시료의 pH를 각각 11, 12, 13으로 조정하였을 때 시간경과에 따른 TNT 농도변화와 pH 13을 적용하였을 때 시간경과에 따른 질산성질소와 아질산성질소의 농도변화를 보여준다. 이에 의하면 pH 12와 13을 적용하였을 경우에는 NaOH 주입 후 약 15분이 경과되었을 때 초기 TNT 농도의 약 50%가 제거되는 것으로 나타났고, pH 13을 적용하였을 때에는 900분 경과 후에 TNT가 완전히 제거되는 것으로 나타났다. 그러나 pH 11을 적용하였을 때에는 pH 12와 13을 적용하였을 때보다 매우 느린 속도로 TNT가 제거되는 것으로 나타났으며, 900분 경과 후에도 약 40%의 TNT가 잔류하는 것으로 나타났다.

pH 13을 적용하였을 때 질소는 질산성질소가 아질산성질소보다 높은 농도로 검출되었고, 이들은 반응 개시 후 15분 내에 급격히 증가한 후 15분 이후에는 서서히 증가하는 것으로 나타났다. 질산성 질소와 아질산성 질소는 TNT의 nitro group 탈리에 의하여 생성된 것으로 판단되었다.

TNT 100 mg/L를 함유한 시료와 이를 대상으로 pH를 조정 한 시료의 UV 흡광도는 190~250 nm 범위 파장에서 10 이상으로 크게 증가하였고, 시간변화에 따른 UV 흡광도 특성변화를 파악하는 것이 불가능하였다. 이에 TNT 시료와 이의 pH를 13으로 조정 한 시료 그리고 증류수에 NaOH만을 첨가한 시료 모두에 대하여 5 배 희석 후 UV 흡광도를 측정하였으며 이를 Fig. 4에 나타내었다. 이에 의하면 TNT peak가 나타내는 230 nm 부근의 흡광도가 NaOH를

주입함에 따라 소폭 감소하는 것으로 나타났으며, NaOH 주입 후 15 분이 경과되었을 때 시료는 TNT 원액의 UV scan에서는 나타나지 않았던 450 nm 부근 파장의 흡광도가 크게 증가하였고, 시간이 경과함에 따라 서서히 낮아지는 것으로 나타났다. 190~220 nm 범위의 흡광도는 반응 개시 30분 경과후에 가장 크게 증가하였고, 30분 이후에는 서서히 감소하는 것으로 나타났으며, 반응 개시 후 600 분이 경과되었을 때에는 350 nm 부근의 흡광도가 소폭 증가하는 것으로 나타났다. 그러나 이와 같이 시간이 경과함에 따라 TNT 농도가 감소하고, TNT로부터 탈리된 질산성질소 및 아질산성질소 농도가 증가하였음에도 불구하고 시료의 TOC 값은 전혀 변화가 없는 것으로 나타났다 (data 생략). 이는 pH 13의 강염기성 조건에서 TNT의 무기화는 진행되지 않고 가수분해에 의하여 TNT가 다른 유기물질로 전환되었기 때문인 것으로 사료되었다. 이와 같이 강염기성 조건에서의 유기물질 가수분해에 관한 연구는 고 폭발성 물질인 RDX (hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine)의 가수분해에 관한 연구¹⁶⁾에서도 보고된 바 있으며, 이 연구에서는 50°C 이상의 고온과 pH 12의 강염기성 조건에서 RDX가 가수분해 되었음을 보고¹⁶⁾하였다.

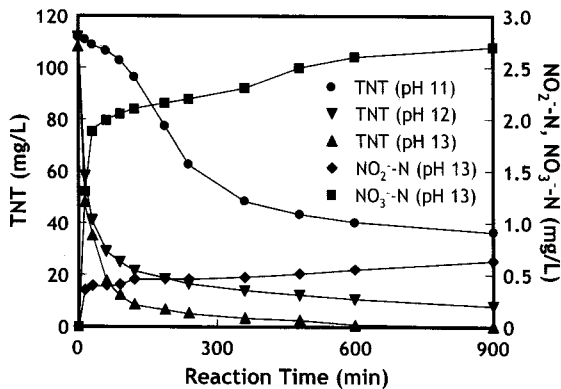


Fig. 3. The removal of TNT and the formations of nitrite/nitrate nitrogen with a reaction time at alkaline pH.

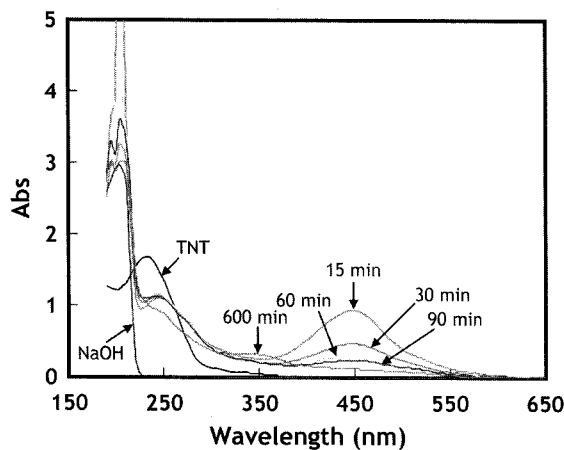
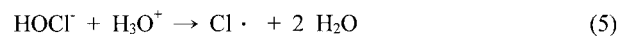


Fig. 4. The change of UV absorbance with a reaction time at pH 13.

3.3. 용액의 초기 pH에 관한 영향

감마선 조사 시 수화학적 분해에 의하여 생성되는 반응성 화학종들의 생성량은 중성 pH 부근 (pH 5~8)에서는 거의 일정하다. 그러나 pH가 4 이하로 감소할수록 H·의 생성량은 급격히 증가하고, ·OH의 생성량은 소폭 증가하는 반면 e_{aq}⁻의 생성량은 급격히 감소한다. 또한 pH가 10 이상으로 증가할 경우에는 H·와 ·OH의 생성량이 급격히 감소하고 e_{aq}⁻의 생성량은 급격히 증가하는 것으로 보고³²⁾된 바 있다. 따라서 ·OH 또는 H·에 의해 보다 효과적으로 분해되는 물질의 분해반응은 pH 4 이하의 산성 pH를 적용하고, e_{aq}⁻에 의해 보다 효과적으로 분해되는 물질의 분해반응은 pH 10 이상의 염기성 pH를 적용하는 것이 타당할 것으로 사료되었다.

이에 감마선 조사에 의한 TNT 분해 시 용액의 pH가 TNT 분해에 미치는 영향을 조사하기 위한 실험을 진행하였다. 이 때 용액의 초기 TNT 농도는 100 mg/L로 고정하였고, 용액의 pH는 H₂SO₄와 HCl 그리고 NaOH를 이용하여 각각 1~13으로 조정된 후 감마선 20 kGy를 조사하였으며, 이를 대상으로 TNT와 TOC를 분석하여 Fig. 5에 나타내었다. 이에 의하면 H₂SO₄를 이용하여 용액의 pH를 조정하였을 때에는 중성 pH 보다 산성 pH에서 TNT 및 TOC의 제거가 효과적인 것으로 나타났는데, 이는 pH가 3 이하로 낮아짐에 따라 H· 또는 ·OH의 생성량이 증가하였고, 이러한 조건에서 TNT 및 이의 중간 분해산물이 보다 효과적으로 분해되었기 때문인 것으로 사료되었다. 그러나 HCl을 이용하여 용액의 pH를 산성으로 조정된 경우에는 pH 3 이하에서의 TNT 및 TOC 제거가 중성 pH를 적용하였을 때에 비하여 매우 미미한 것으로 조사되었다. HCl을 pH 조정제로 사용하였을 경우 pH 3 이하의 낮은 pH에서 TNT 및 TOC 제거에 효과적인 H·와 ·OH의 생성율이 증가함에도 불구하고 TNT 및 TOC의 제거가 미미한 것은 식 (4)~(8)에서와 같이 pH 조정제로 사용한 HCl의 Cl⁻과 H· / ·OH 사이의 라디칼 반응³³⁾에 의하여 설명되어질 수 있었다. 즉, 식 (4)~(6)의 라디칼 반응에 의하여 Cl₂·⁻ (dichlorine radical anion)이 생성되어지고, 이렇게 생성된 Cl₂·⁻이 식 (7)과 (8)의 반응과 같이 TNT 및 TOC 분해에 이용되어야 할 H· / ·OH를 소모하였기 때문인 것으로 사료되었다.



또한 NaOH를 사용하여 용액의 pH를 11 이상으로 조정

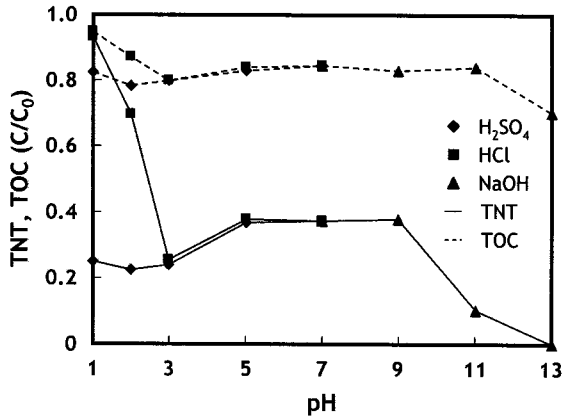


Fig. 5. The removal of TNT and TOC at various initial solution pHs (applied irradiation dose = 20 kGy, initial conditions; TNT = 100 mg/L, TOC = 38.3 mg/L, DO = 5.8 mg O₂/L).

한 후 감마선을 조사하였을 경우에도 시료의 pH를 중성으로 하였을 경우보다 TNT 및 TOC 제거효율이 우수한 것으로 나타났는데, 이는 강염기성 조건에서 발생하는 TNT의 가수분해와 이 조건에서 감마선 조사에 의한 e_{aq}⁻의 생성량 증가³²⁾ 등의 동시 효과에 기인한 것으로 사료되었다. 그러나 TNT의 분해가 가수분해에 의하여 개시되었는지 또는 e_{aq}⁻에 의하여 개시되었는지는 확인할 수 없었다.

3.4. 조사량 증가에 의한 영향

H₂SO₄와 NaOH를 사용하여 pH를 각각 2, 7, 13으로 조정된 시료를 대상으로 TNT 분해에 대한 조사량 증가의 영향을 조사하고자 하였다. 이 때 TNT의 초기농도는 100 mg/L로 하였고, 조사량은 10~200 kGy를 적용하였으며, 조사한 시료를 대상으로 하여 TNT와 TOC 그리고 유기 또는 무기성분 등의 TNT 분해산물들을 분석하였다.

3.4.1. TNT의 분해와 TOC 제거

Fig. 6과 Table 2에 pH 2, 7 그리고 13을 적용하였을 때 조사량 증가에 따른 TNT 제거와 이에 따른 조사상수를 각각 나타내었다. 이에 의하면 TNT는 조사량이 증가함에 따라 급격히 감소하는 것으로 나타났으며, 적용된 pH 중 pH 13을 적용하였을 때 TNT가 가장 빠른 속도로 제거되는 것으로 조사되었다. 또한 90%의 TNT를 제거하는 데 요구되는 조사량은 pH 2와 7의 경우에는 각각 24, 39 kGy인 것으로 조사되었고, pH 13을 적용하였을 경우에 10 kGy 미만인 것으로 조사되었다.

pH 13의 경우 조사량 10 kGy 이상을 적용하였을 경우에 TNT가 검출되지 않는 것으로 나타났다. 이에 pH 13의 경우 조사량 10 kGy를 적용하였을 때의 TNT 농도를 HPLC의 TNT 검출한계 (0.01 mg/L)를 적용하여 조사상수를 계산하였다. 이에 의하면 조사상수는 pH 7을 적용하였을 경우에 0.0591 kGy⁻¹로 가장 작았으며, pH 2와 pH 13을 적용하였을 경우에는 pH 7을 적용하였을 때의 조사상수보다

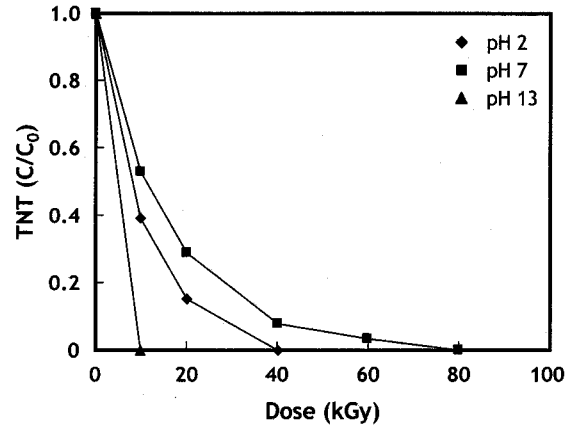


Fig. 6. TNT removal with an increasing irradiation dose at pH 2, 7 and 13 (initial conditions; TNT = 100 mg/L, DO = 5.89 mg O₂/L).

Table 2. Dose constants at pH 2, 7 and 13 (initial conditions; TNT = 100 mg/L, DO = 5.89 mg O₂/L)

Initial solution pH	Dose Constant (d) (kGy ⁻¹)	R ²
2	0.0939	0.9999
7	0.0591	0.9932
13	over 0.9210*	-

* In the case of pH 13, TNT was not detected at over 10 kGy dose. Therefore, to calculate a dose constant, the detection limit (0.01 mg/L) of a HPLC method for the analysis of TNT was applied to the residual concentration of TNT at 10 kGy.

약 1.6 배, 15.6 배 이상이 증가하는 것으로 나타났다. 이와 같이 pH 13을 적용하였을 경우에 TNT의 제거속도가 가장 빠른 것은 앞서 언급한 바와 같이 강 염기성 조건에서 OH⁻에 의한 TNT의 가수분해와 감마선 조사 시 생성되는 e_{aq}⁻의 생성량 증가³²⁾ 등의 동시효과에 기인한 것으로 사료되었다.

Fig. 7은 TNT 시료의 초기 pH를 H₂SO₄와 NaOH를 사용하여 각각 2, 7 그리고 13으로 적용하였을 때 조사량 증가에 따른 TOC 감소를 보여준다. 이에 의하면 40 kGy 이하의 조사량 범위에서는 pH 13을 적용하였을 경우에 가장 빠른 속도로 TOC가 제거되었으며, pH 7을 적용하였을 경우에 가장 느린 속도로 TOC가 제거되는 것으로 나타났다. 그러나 40 kGy 이상의 조사량에서는 pH 2를 적용하였을 경우에 TOC가 계속적으로 감소하여 200 kGy를 적용하였을 때 90% 이상의 TOC가 제거되는 것으로 조사된 반면 pH 13을 적용하였을 경우에는 더 이상 TOC가 제거되지 않는 것으로 나타났다. pH 2를 적용하였을 경우에 조사량이 증가함에 따라 TOC가 계속적으로 제거되는 것은 pH 2의 강 산성 조건에서 유기물질 분해를 개시하고 이들을 무기화시킬 수 있는 H·/·OH의 생성량이 증가³²⁾되었기 때문인 것으로 판단되었다. 또한 pH 13을 적용하였을 경우에 40 kGy 이하의 조사량에서 TOC가 가장 빠른 속도로 제거된 것은 감마선 조사 시 강 염기성 pH 조건에서 증가된

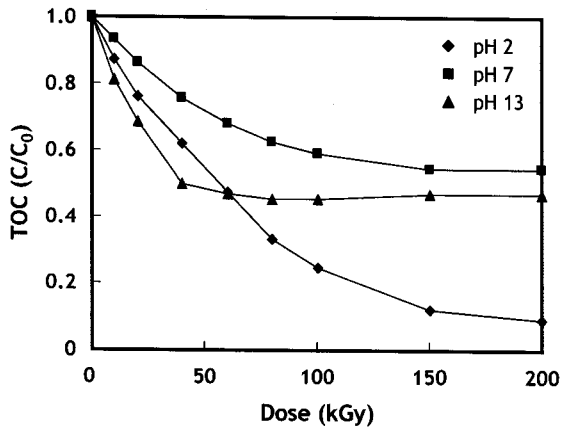


Fig. 7. TOC removal with an increasing irradiation dose at pH 2, 7 and 13 (initial conditions; TNT = 100 mg/L, TOC = 38.3 mg/L, DO = 5.9 mg O₂/L).

수용성 전자의 생성량 증가³²⁾와 TNT 가수분해의 동시효과 때문이며, 40 kGy 이상의 조사량에서 TOC의 변화가 거의 없는 것은 TNT가 가수분해와 e_{aq}⁻에 의하여 분해되면서 최종적으로 e_{aq}⁻에 대하여 활성이 없는 유기물질로 전환되어 존재하기 때문인 것으로 판단되었다. 그러나 본 연구에서는 이 물질을 규명하지는 못하였다. 이러한 결과는 염기성 용매에 함유된 PCBs의 방사화학적 분해 (radiolytic decomposition)에 관한 연구³⁴⁾에서도 찾아 볼 수 있었는데, 이 때 최종 분해산물은 biphenyl이었다. pH 2, 7 그리고 13을 적용한 시료를 대상으로 200 kGy를 조사하였을 때 TOC의 제거율은 각각 92, 46, 53%인 것으로 조사되었다.

3.4.2. 총질소 제거와 무기성 질소성분의 생성

Fig. 8은 감마선 조사 시 시료의 초기 pH를 2, 7 그리고 13으로 각각 달리 적용하였을 경우 조사량 증가에 따른 총질소 농도변화를 나타낸 결과이다. 이에 의하면 총질소 제거율은 pH 13을 적용하였을 때 가장 큰 것으로 나타났고, pH 2를 적용하였을 때 가장 작은 것으로 나타났으며, 조사

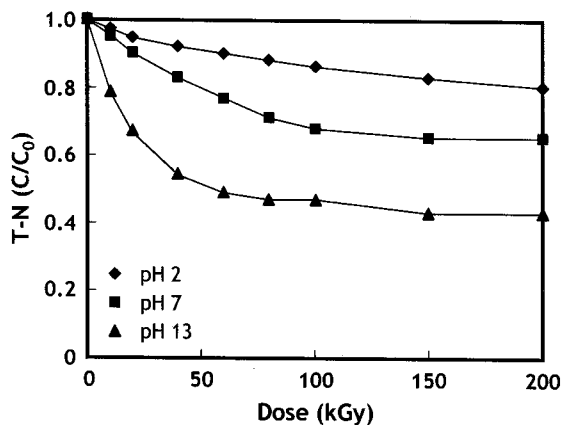


Fig. 8. The removal of the total nitrogen with an increasing irradiation dose at pH 2, 7 and 13 (initial condition; TNT=100 mg/L, TN=18.5 mg/L, DO=5.9 mg/L).

량 100 kGy를 적용하였을 때 총질소 제거율은 pH 2, 7, 13에서 각각 14, 32, 53%인 것으로 조사되었다. pH 13을 적용하였을 때 총질소 제거율이 가장 큰 이유는 강염기성 조건에서 TNT로부터 탈리된 아질산성 질소 또는 질산성 질소가 아산화질소 (N₂O) 또는 질소가스 (N₂)로 전환되어 대기중으로 방출되었기 때문인 것으로 사료되었으며, 이러한 현상은 RDX의 가수분해에 관한 연구¹⁶⁾에서도 언급된 바 있다.

Fig. 9은 pH 2, 7, 13에서 조사량 증가에 따른 유기성 질소의 농도변화와 무기성 질소의 생성을 보여준다. TNT 분해로부터 생성된 무기성 질소성분은 암모니아성 질소, 아질산성 질소, 질산성 질소 등이 검출되었으며, 이 중 아질산성 질소는 암모니아성 질소와 질산성 질소보다 매우 낮은 농도로 검출되었다. 또한 아질산성 질소는 pH 13을 적용하였을 경우에 가장 높게 검출되는 것으로 나타났는데, 이는 TNT로부터 탈리된 아질산성 질소를 질산성 질소로 전환시킬 수 있는 ·OH의 생성량이 pH 2 또는 7에 비하여 pH 13에서 월등히 낮기 때문³²⁾인 것으로 사료되었다. 아질산성 질소의 생성량은 pH 2와 7을 적용하였을 경우에는 큰 차이를 나타내지 않았다.

질산성 질소는 pH 2와 7을 적용하였을 경우에 조사량 0~40 kGy 범위에서 크게 증가한 후 40 kGy 이상에서는 급격히 감소하는 것으로 나타났으며, pH 13을 적용하였을 경우에는 조사량 10 kGy를 적용하였을 때 크게 증가한 후 그 이상의 조사량에서는 감소하는 것으로 나타났다. pH 2와 7을 적용하였을 때 0~40 kGy 범위에서 질산성 질소 농도가 증가한 것은 TNT로부터 탈리된 아질산성 질소가 ·OH에 의한 산화반응에 의하여 질산성 질소로 전환되었기 때문이며, 40 kGy 이상의 조사량에서 질산성 질소 농도가 감소하는 것은 TNT 분해과정에서 생성된 유기분해산물의 ionic polymerization²⁸⁾ 통하여 유기성 질소로 전환되었기 때문인 것으로 사료되었다. 이는 Fig. 9의 (a)에 나타난 바와 같이 pH 2의 경우 60~150 kGy 범위에서 유기성 질소의 농도가 증가한 후 감소하였고, pH 7의 경우 60~100 kGy 범위에서 유기성 질소의 제거속도가 다소 둔화된 것으로 확인할 수는 있었지만 생성된 유기성 질소가 정확히 어떠한 형태를 지녔는지는 확인할 수 없었다. 또한 유기성 질소는 산화반응을 통하여 최종적으로 암모니아성 질소로 전환되는 것으로 사료되었다. 암모니아성 질소는 pH 2를 적용하였을 때 가장 높게 검출되었고 pH 13을 적용하였을 때에는 0~50 kGy 범위에서 크게 증가한 후 그 이상의 조사량에서는 큰 변화가 없는 것으로 나타났다.

3.4.3. 유기성 분해산물의 생성

HPLC를 이용하여 감마선 조사에 의한 TNT 분해산물 중 유기산을 측정하였으며, 이를 Fig. 10에 나타내었다. 검출된 유기산은 glyoxalic acid와 oxalic acid이었으며, 이 중 glyoxalic acid는 pH 13을 적용하였을 때 2 mg/L 이하의 낮은 농도로 검출되었고, 적용된 조사량 전체 범위에서 거

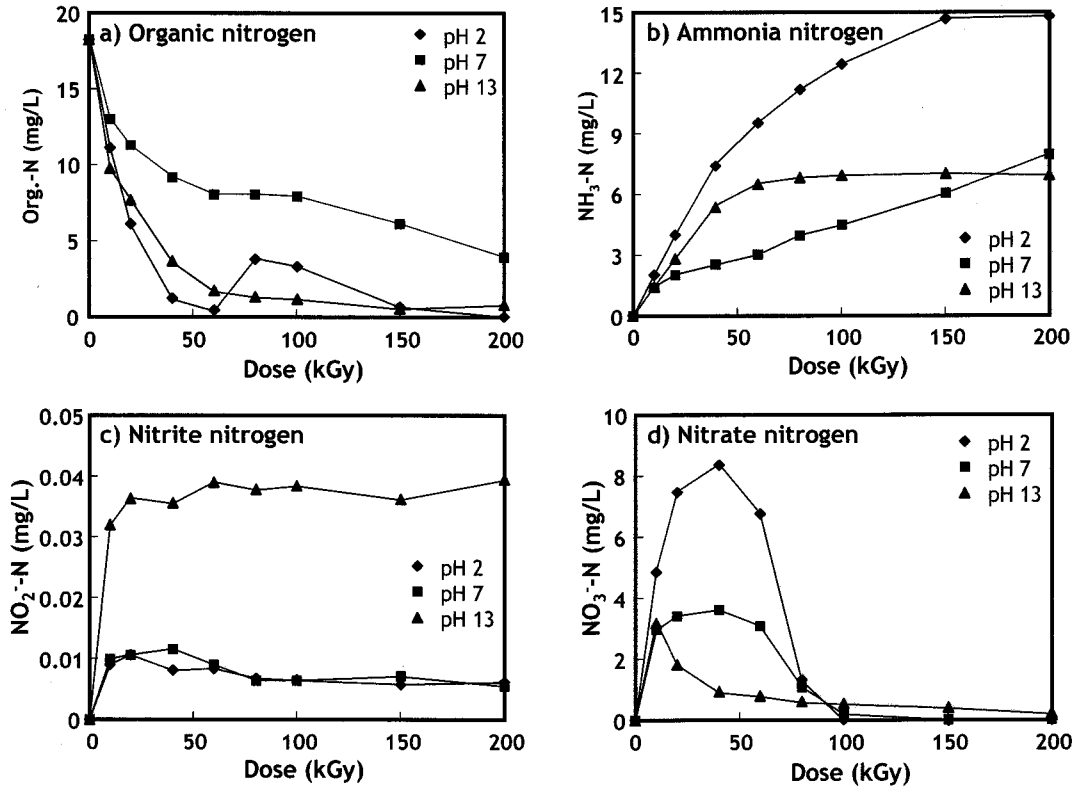


Fig. 9. The removal of the organic nitrogen and the formations of ammonia, nitrite and nitrate nitrogen with an increasing irradiation dose at pH 2, 7 and 13 (initial conditions; TNT = 100 mg/L, TN = 18.5 mg/L, DO = 5.9 mg/L).

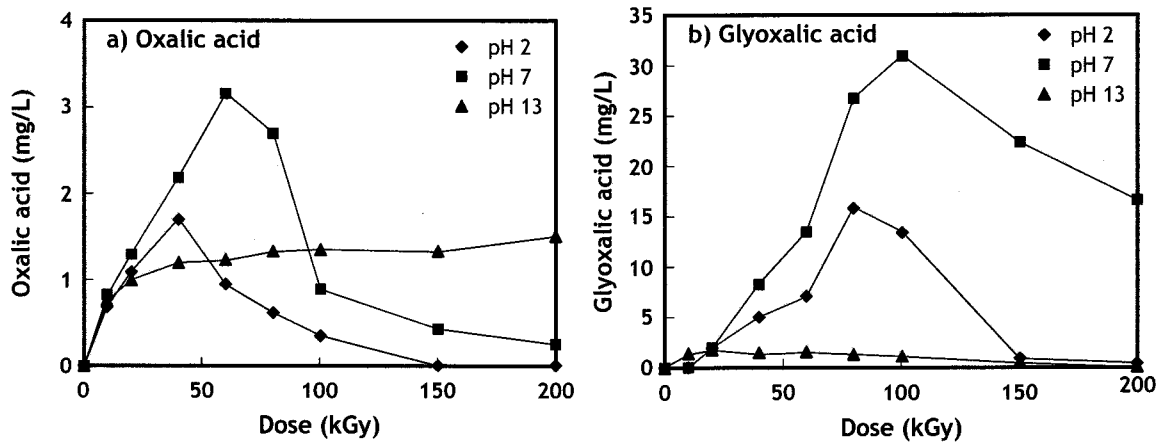


Fig. 10. The formations of glyoxalic acid and oxalic acid with an increasing irradiation dose at pH 2, 7 and 13 (initial conditions; TNT = 100 mg/L, DO = 5.9 mg/L).

의 일정한 농도를 유지하는 것으로 조사되었다. pH 2와 7을 적용하였을 때에는 각각 0~80 kGy, 0~100 kGy 범위에서 크게 증가한 후 그 이상의 조사량에서는 빠르게 감소하는 것으로 나타났다. Oxalic acid는 적용된 pH에 관계없이 약 50 kGy 조사량 이하의 구간에서 증가하는 것으로 조사되었으며, 조사량 50 kGy 이상에서는 pH 2와 7을 적용하였을 경우에는 oxalic acid의 농도가 크게 감소하였고, pH 13을 적용하였을 경우에는 조사량 증가에 따라 oxalic acid 농도 변화가 거의 없는 것으로 나타났다. pH 2와 7을

적용하였을 때 glyoxalic acid와 oxalic acid는 최종적으로 CO₂ gas로 전환되어 제거되었을 것으로 사료되었다.

감마선에 의한 TNT 분해 시 유기산 외의 비 휘발성 유기분해산물 생성을 확인하기 위하여 조사된 시료의 유기물질을 LLE (liquid-liquid extraction)법으로 추출한 후 GC/MS/EI에 의하여 분석하였다. 그러나 GC/MS/EI 분석결과 일부 시료에서 분해되지 못하고 남아 있는 TNT가 검출되었고, 모든 시료에서 TNT 이외의 다른 유기물질은 전혀 검출되지 않았다 (figure 생략).

4. 결론

연구 결과, 감마선 조사는 수용액상의 TNT 분해에 매우 효과적이었으며, 실험에 의하여 도출된 결론은 다음과 같다.

1) 감마선 조사에 의하여 TNT는 매우 쉽게 분해되었으며, TNT의 분해반응은 유사일차속도 반응식을 따르는 것으로 평가할 수 있었다. 또는 반응속도를 나타내는 조사상수는 TNT의 초기 농도에 강한 의존성을 나타내었으며, 이들의 관계는 power function으로 표현되었다.

2) 감마선을 조사하지 않은 상태에서 시료의 pH를 11 이상으로 조절할 경우 시간이 경과됨에 따라 TNT의 가수분해가 진행되었으며, 이는 시료 내 아질산성 질소 및 질산성 질소의 생성 그리고 UV 흡광도의 변화 등을 통하여 확인할 수 있었다.

3) 감마선에 의한 TNT 제거는 시료의 pH를 13으로 조절하였을 때 가장 빠른 속도로 진행되었고, pH 2와 13을 적용하였을 때의 조사상수는 중성 pH를 적용하였을 때의 dose constant보다 각각 1.6배, 15.6배 증가하는 것으로 나타났다. 그러나 TOC는 pH 2의 강산성 조건을 적용하였을 때 효과적으로 제거되었다.

4) TNT의 분해과정에서 검출되는 질소성분은 암모니아성 질소, 아질산성 질소, 질산성 질소 등이었다. 그러나 pH 2의 강산성 조건을 적용하였을 경우 질산성 질소는 ionic polymerization을 통하여 유기성 질소로 전환된 후 지속적인 분해반응을 통하여 최종적으로 암모니아성 질소로 전환되는 것으로 나타났다.

5) TNT의 분해과정에서 검출되는 유기물질 중 glyoxalic acid와 oxalic acid의 생성을 확인할 수 있었으며, pH 2를 적용하였을 경우에는 이들 물질이 완전히 제거됨을 확인하였다.

본 연구에서는 일반적인 조건 (중성 pH, 용존산소농도 7 mg/L)에서 감마선 조사에 의한 TNT의 분해속도를 조사하였고, pH 2 이하의 강산성 조건을 적용하는 것이 TNT의 제거 및 이의 완전한 무기화에 보다 효과적임을 제시하였다. 추후의 연구는 감마선 조사공정과 생물학적 처리공정의 연계 방안을 검토하고, 감마선 조사공정의 처리효율을 극대화시키기 위한 방안으로 산소와 오존을 비롯한 기타 첨가제의 영향을 규명하는 연구를 수행하고자 한다.

사 사

본 연구는 2002년도 민군겸용기술개발사업의 지원을 받아 수행되었으며, 이에 감사의 뜻을 표합니다.

참고문헌

1. Berg, J., Martin, D., and Roberts, P. V., "Effect of

antecedent growth conditions on sensitivity of Escherichia coli to chlorine dioxide," *Appl. Environ. Microbiol.*, **44**, 814~819(1982).

2. Won, W. D., Disalvo, L. H., and Ng, J., "Toxicity and mutagenicity of TNT and its microbial metabolites," *Appl. Environ. Microbiol.*, **31**, 576~580(1976).

3. Wellington, D. R., Mitchell, N. R., "In-vitro cytotoxicity of certain munitions nitroaromatic compounds," *Chemosphere*, **23**, 363~368(1991).

4. Kaplan, D. L., Kaplan, A. M., "2,4,6-trinitrotoluene surfactant complexes: Decomposition, mutagenicity, and soil leaching studies," *Environ. Sci. Technol.*, **16**, 566~571 (1982).

5. Sittig, M., *Handbook of toxic and hazardous chemicals and carcinogens*, 2nd ed., Noyes Publ., NJ(1985).

6. Stewart, A., Witts, L. T., Higgine, G., and O'Brien, J. R. P., "Some early effects of exposure to TNT," *Br J. Ind. Med.*, **2**, 74~79(1945).

7. Alnaizy, R. and Akgerman, A., "Oxidative treatment of high explosives contaminated wastewater," *Water Res.*, **33**(9), 2021~2030(1999).

8. McLellan, W., Hartley, W. R., and Brower, M., Health advisory for hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine, Technical Report PB90-273533; Office of Drinking Water, US Environmental Protection Agency, Washington, DC(1988).

9. Byrd, J. and Humphreys, J., Proceedings of the 12th International Incineration Conference Knoxville, TN, May 3-7, pp. 621~624(1993).

10. Zoh, K. D. and Stenstrom, M. K., "Fenton oxidation of hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (RDX) and octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine (HMX)," *Water Res.*, **36**, 1331~1341(2002).

11. Spalding, R. F. and Fulton, J. W., "Groundwater munitions residues and nitrate near Grand Island, Nebraska, USA," *J. Contam. Hydrol.*, **2**, 139~153(1988).

12. Boopathy, R. and Kulpa, C. F., "TNT as a sole nitrogen source for a sulfate reducing bacterium *Desulfovibrio* sp. (B strain) isolated from an anaerobic digester," *Curr. Microbiol.*, **25**, 235~241(1992).

13. Boopathy, R., Manning, J. F., Montemagno, C., and Kulpa, C. F., "Metabolism of 2,4,6-trinitrotoluene by a *Pseudomonas* consortium under aerobic conditions," *Curr. Microbiol.*, **28**, 131~137(1994).

14. Rieger, P. G. and Knackmuss, H. J., Basic knowledge and perspectives on biodegradation of 2,4,6-trinitrotoluene and related nitroaromatic compounds in contaminated soil, In J C Spain (ed.) *Biodegradation of nitroaromatic compounds*. Plenum Press, New York, pp. 1~18(1995).

15. Patterson, J., Shapira, N. I., Brown, J., Duckert, W.,

- and Polson, J., State of the art military explosives and propellants industry volume III. Wastewater treatment Technical Report PB-265042, US Environmental Protection Agency, Washington, DC, p. 92(1976).
16. Heilmann, H. M., Wiesmann, U., and Stenstrom, M. K., "Kinetics of the alkaline hydrolysis of high explosives RDX and HMX in aqueous solution and adsorbed to activated carbon," *Environ. Sci. Technol.*, **30**(5), 1485~1492(1996).
 17. Li, Z. M., Comfort, S. D., and Shea, P. J., "Destruction of 2,4,6-trinitrotoluene by Fenton oxidation," *J. Environ. Qual.*, **26**, 480~487(1997).
 18. Patterson, W. E. and Phelan P. F., Proceedings of the 12th International Incineration Conference Knoxville, TN, May 3-7, pp. 625~629(1993).
 19. Liou, M. J., Lu, M. C., and Chen, J. N., "Oxidation of explosives by Fenton and photo-Fenton processes," *Water Res.*, **37**, 3127~3179(2003).
 20. Bose, P., Glaze, W. H., and Maddox, D. S., "Degradation of RDX by various advanced oxidation processes: I. Reaction rates," *Water Res.*, **32**(4), 997~1004(1998).
 21. Chitose, N., Ueta, S., Seino, S., and Yamamoto, T. A., "Radiolysis of aqueous phenol solutions with nanoparticles.: I. Phenol degradation and TOC removal in solutions containing TiO₂ induced by UV, v-ray and electron beams," *Chemosphere*, **50**, 1007~1013(2003).
 22. Jung, J., Yoon, J. H., Chung, H. H., and Lee, M. J., "Comparative study of H₂O₂ and O₃ effects on radiation treatment of TCE and PCE," *Chemosphere*, **51**, 881~885(2003).
 23. Gehringer, P., Proksch, E., Szinowatz, W., and Eschweiler, H., "Decomposition of trichloroethylene and tetrachloroethylene in drinking water by a combined radiation-ozone treatment," *Water Res.*, **22**, 645~646(1988).
 24. Gehringer, P. and Matschiner, H., "Radiation induced pollutant decomposition in water," *Water Sci. Technol.*, **37**(8), 195~201(1998).
 25. Mincher, B. J., Brey, R. R., Rodriguez, R. G., Pristupa, S., and Ruhter, A., "Increasing PCB radiolysis rates in transformer oil," *Radiat. Phys. Chem.*, **65**, 461~465(2002).
 26. Můčka, V., Silber, R., Pospíšil, M., Čamra, M., and Bartoníček, B., "Radiation degradation of polychlorinated biphenyls," *Radiat. Phys. Chem.*, **57**, 489~493(2000).
 27. American Public Health Association; American Water Works Association; Water Environmental Federation. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th ed., Washington, DC(1998).
 28. Woods, R. J. and Pikaev, A. K., Applied Radiation Chemistry: Radiation Proceeding. Wiley, N.Y.(1994).
 29. Kurucz, C. N., Waite, T. D., Otaño, S. E., Cooper, W. J., and Nickelsen, M. G., "A comparison of large-scale electron beam and bench-scale ⁶⁰Co irradiations of simulated aqueous waste streams," *Radiat. Phys. Chem.*, **65**, 367~378(2002).
 30. Mincher, B. J. and Curry, R. D., "Considerations for choice of a kinetic fig. of merit in process radiation chemistry for waste treatment," *Appl. Radiat. Isot.*, **52**, 189~193(2000).
 31. Mincher, B. J., Brey, R. R., Rodriguez, R. G., Pristupa, S., and Ruhter, A., "Increasing PCB radiolysis rates in transformer oil," *Radiat. Phys. Chem.*, **65**, 461~465(2002).
 32. Getoff, N., "Radiation-induced degradation of water pollutants-state of the art," *Radiat. Phys. Chem.*, **47**(4), 581~593(1996).
 33. Buxton, G. V., Greenstock, C. L., Helman, W. P., and Ross, A. B., "Critical review of Rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}$) in aqueous solution," *J. Phys. Chem. Ref. Data.*, **17**(2), 533~886(1983).
 34. Curry, R. D. and Mincher, B. J., "The status of PCB radiation chemistry research; Prospects for waste treatment in nonpolar solvents and soil," *Radiat. Phys. Chem.*, **56**, 493~502(1999).