

## 2,4,6-Trinitrotoluene (TNT)의 광분해 특성

### Photo-decomposition Characteristics of 2,4,6-Trinitrotoluene in a UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Process

권범근<sup>1</sup> · 최원용<sup>2</sup> · 윤제용<sup>1\*</sup>

Bum Gun Kwon<sup>1</sup> · Wonyong Choi<sup>2</sup> · Jeyong Yoon<sup>1\*</sup>

1 서울대학교 공과대학 화학생명공학부, 2 포항공과대학교 환경공학부

(2010년 10월 28일 접수 ; 2010년 12월 13일 수정 ; 2010년 12월 15일 채택)

#### Abstract

The decomposition of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) and the mass balance of nitrogen (N) species as products were investigated in a UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system by varying pH, concentrations of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, and O<sub>2</sub>. All experiments were conducted in a semi-batch system employing a 50 mL reaction vessel and a coil-type quartz-tube reactor. In contrast with previous studies employing batch mode, TNT decomposition in the semi-batch mode was proportionally enhanced by increasing H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration to 10 mM (0.034%), indicating that an inhibitory effect of excess H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on hydroxyl radical ( $\bullet$ OH) can be negligible. N compounds are released as NO<sub>2</sub><sup>-</sup> in the early stages of the reaction, but NO<sub>2</sub><sup>-</sup> is rapidly oxidized to NO<sub>3</sub><sup>-</sup> by means of  $\bullet$ OH. NH<sub>4</sub><sup>+</sup> was also detected in this study and showed gradually the increase with increasing reaction time. In this study, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> production can involve the reduction of nitro group of TNT concurrent with the production of NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Of the N species originating from TNT decomposition, 12 ~ 72% were inorganic forms (i.e. [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>] + [NO<sub>2</sub><sup>-</sup>] + [NH<sub>4</sub><sup>+</sup>]). This result suggests that the large remaining N portions indicate that unidentified N compounds can exist.

Key words : TNT, N mass balance, semi-batch mode, hydroxyl radical

주제어 : TNT, 질소 물질수지, 반회분식 공정, 수산화 라디칼

#### 1. 서론

2,4,6-Trinitrotoluene (TNT, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>)는 잠재적인 환경독성과 돌연변이 유발 물질로서 심각한 환경적인 위해성을 가지고 있는 것으로 보고되고 있다 (US ATSDR, 1995; Lenke et al., 1998; Jolas et al., 2000; Pennington and Braunon, 2002). 그럼에도 여전히 TNT는 통상적인 군사 훈련이나 일련의 군축 과정을 통해서 자

연 환경에 유출되고 있으며, 이에 따른 잠재적인 환경 문제를 유발할 수 있다 (Won et al., 1976; Nahen et al., 1997; Bruns-Nagel et al., 1999; Hwang et al., 2004; Lee and Jeong, 2008). 하지만 선진 외국에 비해 국내적으로 TNT를 처리하기 위한 기술적인 연구가 부족한 실정이다.

현재까지 TNT를 처리하기 위한 다양한 기술이 시도되었다. 생물학적 처리는 저비용과 운전의 용이성 등 많은 장

\* Corresponding author Tel:+82-2-880-8941, Fax:+82-62-877-8911, E-mail: jeyong@snu.ac.kr(Yoon, J.)

점을 가지고 있으나 (Rodgers and Bunce, 2001), 처리시간을 필요로 하고 TNT 보다 더 많은 독성을 가진 중간 생성물을 발생시키는 것으로 알려져 있다 (Lenke et al., 1998; Hawari et al., 1998). 활성탄을 이용한 흡착 처리 기술은 상대적으로 높은 운전 비용을 요구하는 반면에, 햇빛에 노출된 TNT에 의해 유발된 연분홍색 폐수의 발생으로 인해 TNT 처리 방법으로 고려될 수 없다 (Hwang et al., 2004). 게다가, 활성탄의 재생시 2차 오염을 유발할 수 있다 (Alnaizy and Akgerman, 1999). 이를 대체할 만한 기술로서 플라즈마 (plasma)를 이용한 전기화학적 공정 (electrochemical process)이 TNT 처리에 응용될 수 있으나, 작은 크기의 반응조와 낮은 효율로 인해 제한적인 처리만 가능한 것으로 알려지고 있다 (Lang et al., 1998; Rodgers and Bunce, 2001). 이러한 이유로 TNT 등을 포함한 질소방향족 화합물 (nitroaromatic compounds)을 처리하기 위한 새로운 방법이 모색되면서 고도산화공정 (advanced oxidation process, AOP)이 관심의 대상이 되어 오고 있다 (Schmelling and Gray, 1995; Rodgers and Bunce, 2001; Hwang et al., 2004).

질소방향족 화합물을 처리하기 위한 AOP 기술은 수산화 라디칼 (hydroxyl radical,  $\cdot\text{OH}$ )을 발생시키는 방법에 따라 다양하게 연구 되었다. 종래의 연구에서 적용된 AOP 공정은 자외선 (ultraviolet, UV)/ $\text{TiO}_2$  공정 (Schmelling and Gray, 2004; Dillert et al., 1996; Brake et al., 1996; Nahen et al., 1997), 오존-electrohydraulic discharge 조합공정 (Lang et al., 1998), 펜톤 (Fenton)과 광펜톤 (Photo-Fenton) 공정 (Li et al., 1997, 1998), electro-Fenton 산화공정 (Chen and Liang, 2008; Chen and Lin, 2009) 및 UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  산화공정 (Andrews, 1980; Hwang et al., 2004) 등이다. 이 중에서 수산화 라디칼 생성 방법이 비교적 간단하고 빛에 민감한 TNT 특성으로 인해 UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  산화공정은 유망한 기술중의 하나이다 (Andrews, 1980; Hwang et al., 2004). 이러한 이유로 여러 연구들이 UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  산화공정을 이용한 TNT 처리 특성에 관한 실험을 수행하였다. Andrews (1980)는 회분반응 시스템에서 실제 TNT 함유 폐수의 처리를 통해 0.05% 과산화수소( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) 주입시 TNT 제거 효율은 약 90% 이상 향상시킨 것으로 보고하였다. 그러나, Noss and Chyrek (1984)은 UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  산화공정에서 0.01% 이상의 과산화수소 주입은 TNT 분해를 저해하는 것으로 보고하였다. 이후에, Lang et al. (1998)과 Felt et al. (2002)는 염기성 pH 조건하의 UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  산화공정이 TNT 처리에 매우 효과적이라고 보고 하였다. 또한, UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  산화공정에 광촉매인  $\text{TiO}_2$  산화공정이 조합되어 TNT 처리에 적용되었고, 이

조합된 광촉매 공정 연구를 통해 TNT 산화가 온도와 염기성 가수분해 (alkaline hydrolysis)에 의존하는 반응으로 보고하였다 (Alnaizy and Akgerman, 1999; Hwang et al., 2004). 상기의 이전 연구들은 주로 TNT 분해 및 반응 경로를 연구하는데 초점을 맞추었으며, 또 비교적 고농도인 40 ~ 80 mg/L의 TNT 처리 (Schmelling and Gray, 1995; Blake et al., 1996) 및 0.01 ~ 5%의 과산화수소를 사용하여 실험을 수행하였다 (Andrews, 1980; Noss and Chyrek, 1984). 그래서 UV에 의한 직접적인 TNT의 광분해 효과나 산소 영향에 관한 연구는 제한적으로 수행되었다 (Schmelling and Gray, 1995; Lee and Jeong, 2008). 또한 UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  산화공정에서 TNT 분해시 생성되는 아질산염, 질산염, 특히 암모늄 등의 최종 생성물에 대한 연구는 체계적으로 수행된 바가 없다.

그러므로 본 연구는 UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  산화공정을 적용하여 TNT의 광화학적 분해 특성을 이해하는 것이다. 이를 위해 반회분식(semi-batch mode) UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  시스템이 실험에 사용되었으며, TNT 분해에 대한 pH, 과산화수소, 산소 영향 및 직접적인 광분해 효과 등을 조사 하였다. 또한, TNT의 분해 생성물로서 아질산염, 질산염, 및 암모늄 등 질소 성분의 물질 수지를 분석하였다.

## 2. 실험 재료 및 방법

### 2.1. 시약 및 용액 제조

TNT는 Chemservice (West Chester, PA, USA)사로 부터 구매하였으며, TNT 저장 용액(stock sol'n)는 용해도 (solubility: 약 100 mg/L, Lynch et al., 2001)를 고려하여 100 mg/L (440  $\mu\text{M}$ )를 제조하였다 (Emmrich, 1999; Alnaizy and Akgerman, 1999). 본 실험에서는 저장 용액을 10배 희석한 [TNT]<sub>0</sub> = 44  $\mu\text{M}$ 을 주로 적용하였는데, 그 이유는 희석에 따른 실험의 편리함을 도모하고 또한 후술하게 될 반응후 생성된 부산물 분석시 희석에 따른 오차를 줄이기 위함이다. 30% 과산화수소는 Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA)사의 ACS 등급을 사용하였다. 실험 용액의 pH는 소량의 0.1 M HCl와 0.1 M NaOH 로서 조절되었다. 실험에 사용된 과산화수소의 농도는  $\text{KMnO}_4$  적정 (titration)을 통해 결정되었다. 또한, 모든 용액 및 실험에서는 aquamax<sup>®</sup> (Younglin Co., Anyang, Korea)에 의해 제조된 초순수(> 18 M cm)를 사용하였다.

### 2.2. 실험장치 및 절차

Fig. 1은 반회분식 반응기 및UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  시스템을 나타낸 것이다. Fig. 1a에서 보는 바와 같이, 반회분식 저장조

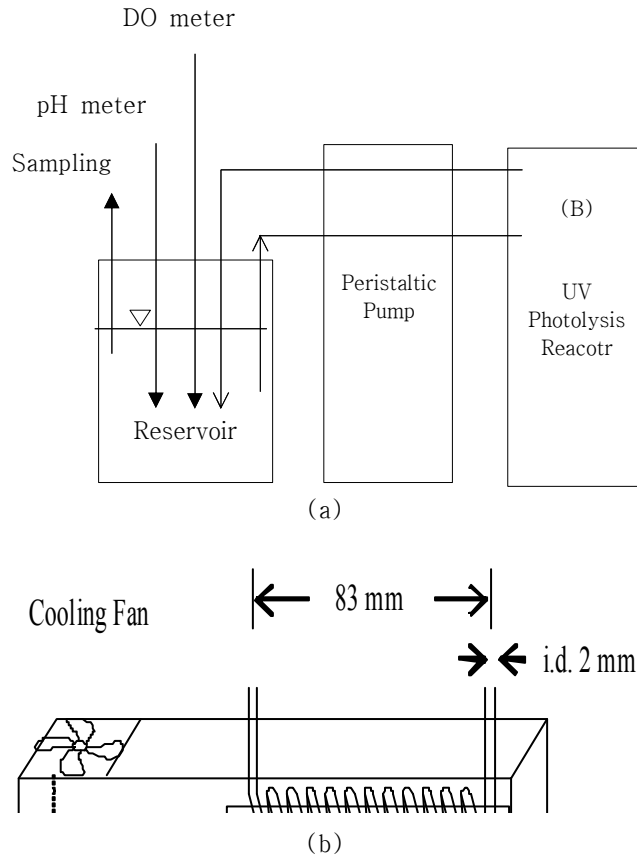


Fig. 1. The schematic diagram for a semi-batch UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system  
 (a) Schematic diagram for semi-batch reaction system.  
 (b) Coil-type quartz-tube reactor.

(reservoir)는 50 mL 비이커가 사용되며 적절한 농도의 과산화수소 및 TNT는 400 rpm으로 회전하는 전자막대 (magnetic bar)에 의해 잘 섞이게 된다. 잘 섞여진 용액은 연동펌프 (peristaltic pump: Ismatec Co., BVP-Process IP 65, Vernon Hills, IL, USA)에 의해 유속  $1.24 \text{ mL min}^{-1}$ 로 석영 재질의 코일형 반응기 (i.d. 2 mm, 900 mm long; reaction volume  $\approx 3.02 \text{ cm}^3$ ) (Fig. 1b)로 주입된다. 이때 용액 운반에 사용된 튜브(i.d. 0.8 mm; Cole-Parmer, Vernon Hills, IL, USA)는 PTFE 재질로 된 것을 사용하였다. UV 램프는 4-watt 저압 수은램프 (Sankyo Denki Co. Ltd., G4T5, Kanagawa, Japan)로서 주로 254 nm의 단일 파장을 조사한다. 이 UV 램프는 코일형 반응기의 내부로 주입되어 장착된다 (Kwon and Lee, 2004). 코일형 UV 반응기는 온도 증가에 따른 열적 효과를 배제하기 위한 냉각팬을 부착하였다 (Zafiriou and Bonneau, 1987).

모든 시료 채취는 일정한 시간 간격으로 반회분식 저장조에서 실린지를 이용하여 이루어졌고, 시료 채취 즉시 갈색 바이알 (vial)에 보관하여 곧바로 분석을 수행하였다. 모든 실험에서 정확한 결과를 얻기 위하여 대조 실험이 이루어졌다. 또한 TNT의 분해에 대한 산소의 영향을 알아보기 위해 필요한 경우, 반회분식 저장조의 용액에 30분간 산소기체 혹은 헬륨기체를 연속적으로 폭기시켰다.

### 2.3. 분석방법

#### 2.3.1. TNT 분석

TNT의 분석은 high performance liquid chromatography (HPLC) (Waters, Alliance 2690 System, Milford, MA, USA)로 이루어졌고, 분석용 칼럼은 Waters  $\mu$ Bondapak C18 ( $3.9 \times 300 \text{ mm}$ )을 사용하였다. 운반 용매 (eluent solvent)는 acetonitrile과 25 mM 인산염 완충용액 (phosphate buffer)을 60:40로 혼

합하여 사용하였으며, 이때 운반용매의 유속은  $0.8 \text{ mL min}^{-1}$  이었다. TNT 검출은  $254 \text{ nm}$  파장에서 이루어졌고 사용된 검출기는 photo-diode array detector (Waters, 996 PDA model)을 사용하였으며 주입된 시료량은  $50 \mu\text{L}$  이었다.

### 2.3.2. 이온분석 (Ion Chromatography)

모든 시료는 입자에 의한 간섭효과를 제거하기 위해 여과지 (pore size  $0.45 \mu\text{m} \times$  diameter  $25 \text{ mm}$ , Advantec MFS, Inc., Pleasanton, CA, USA)로 전처리하였다. 아질산염, 질산염, oxalate, formate의 농도는 ion chromatography (IC) 시스템(Metrohm Ltd., Herisau, Switzerland)을 사용하여 결정하였으며, 이때 사용된 전처리용 보호칼럼 (guard column)은 ICsep AN300B 모델이, 분석 칼럼은 Metrosep A Supp 5 column (Metrohm,  $250 \times 4.0 \text{ mm}$ )이 각각 사용되었다. 검출기는 conductivity detector (Metrohm 732)가 사용되었다. 이동상 (eluent)으로는  $3.2 \text{ mM H}_2\text{SO}_4$ ,  $20 \text{ mM Na}_2\text{CO}_3$ , 및  $1.0 \text{ mM NaHCO}_3$ 가 사용되었고, 이동상의 유속은  $0.7 \text{ mL min}^{-1}$  이었다. 시료는  $100 \mu\text{L}$ 이 IC 분석시스템으로 주입되었다.

암모늄 이온 ( $\text{NH}_4^+$ )의 농도는 다른 IC system (Dionex Co., DX-120 model, Sunnyvale, CA, USA)이 사용되었는데, 이때 사용된 칼럼과 검출기는 각각 IonPac CS12A (Dionex,  $4 \times 250 \text{ mm}$ )과 ED-40 electrochemical detector 이었다. 이동상은  $20 \text{ mM methane sulfonic acid}$ 이었고 유속은  $1.0 \text{ mL min}^{-1}$  이었다. 시료는  $100 \mu\text{L}$ 이 IC 분석시스템으로 주입되었다.

### 2.3.3. GC/MS

TNT 분해시 생성된 부산물의 확인은 gas chromatography and mass spectrometry (GC/MS, Hewlett-Packard 6890, USA) 이었고 이때 사용된 검출기는 5972A mass selective detector가 사용되었다.  $1 \mu\text{L}$  dichloromethane 추출물이 splitless mode로 GC/MS 분석기로 주입되었다. 이때 사용된 분석용 칼럼은 5% cross-linked phenyl methyl siloxane capillary column (HP-5M,  $0.25 \text{ mm} \times 30 \text{ m}$ ,  $0.25 \text{ mm}$  film thickness) 이었다. 운반 기체는 헬륨이 사용되었고 유속은  $1 \text{ mL min}^{-1}$  이었다. 칼럼 오븐 온도 (Column oven temperature)는  $8 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ 로 증가하여 초기  $40^\circ\text{C}$ 에서  $200^\circ\text{C}$ 까지 증가한 뒤, 이후  $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ 로  $200^\circ\text{C}$ 에서  $300^\circ\text{C}$ 까지 증가하게 되어 5분간 유지된다.

### 2.3.4. 기타 성분 분석

TOC 분석은 TOC analyzer (LABTOC, England)에 의해 분석되었다. pH 측정은 SensorLink pH measurement system (PCM700, Orion Research Inc., Beverly, MA, USA)을 이용하여 이루어졌고, DO 농도는 Orion Model PCM800 SensorLink (Orion Research Inc., Beverly, MA, USA)를 통해 측정하였다.

TNT의 흡광파장의 스펙트럼은 UV spectrophotometer (Shimadzu, UV1601 model, Japan)에 의해 측정되었으며, 측정은  $1 \text{ cm}$  석영 셀 (cell)을 이용하여 수행하였다.

## 3. 결과 및 토의

### 3.1. TNT의 광분해 특성

Fig. 2는  $[\text{TNT}]_0 = 44 \mu\text{M}$ 와  $\text{pH} = 5.8$  조건하에서 과산화수소가 존재하는 경우와 존재하지 않는 경우의 UV 조사에 따른 TNT의 흡광 스펙트럼을 나타낸 것이다. 여기서 TNT  $230 \text{ nm}$  및  $254 \text{ nm}$ 에서의 몰흡광계수(molar extinction coefficient)는 각각  $15,708 (\pm 914) \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  과  $11,207 (\pm 584) \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  이었다. Fig. 2a에서 보여진 바와 같이,  $1 \text{ mM}$ 의 과산화수소가 존재하에 UV 조사시 TNT의 흡광 스펙트럼이  $230 \text{ nm}$  파장에서 광조사 20분까지 급격히 감소하게 된다. 이후 반응시간 20분 후부터는 흡광 스펙트럼이 점차 감소하는 특성을 보여준다. 이런 결과는 2차적인 광화학적 반응에 의해 생성된 수산화 라디칼이 TNT와 반응에 따른 것이다 (반응식 1과 반응식 2) (Andrews, 1980; Noss and Chyrek, 1984).

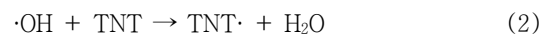
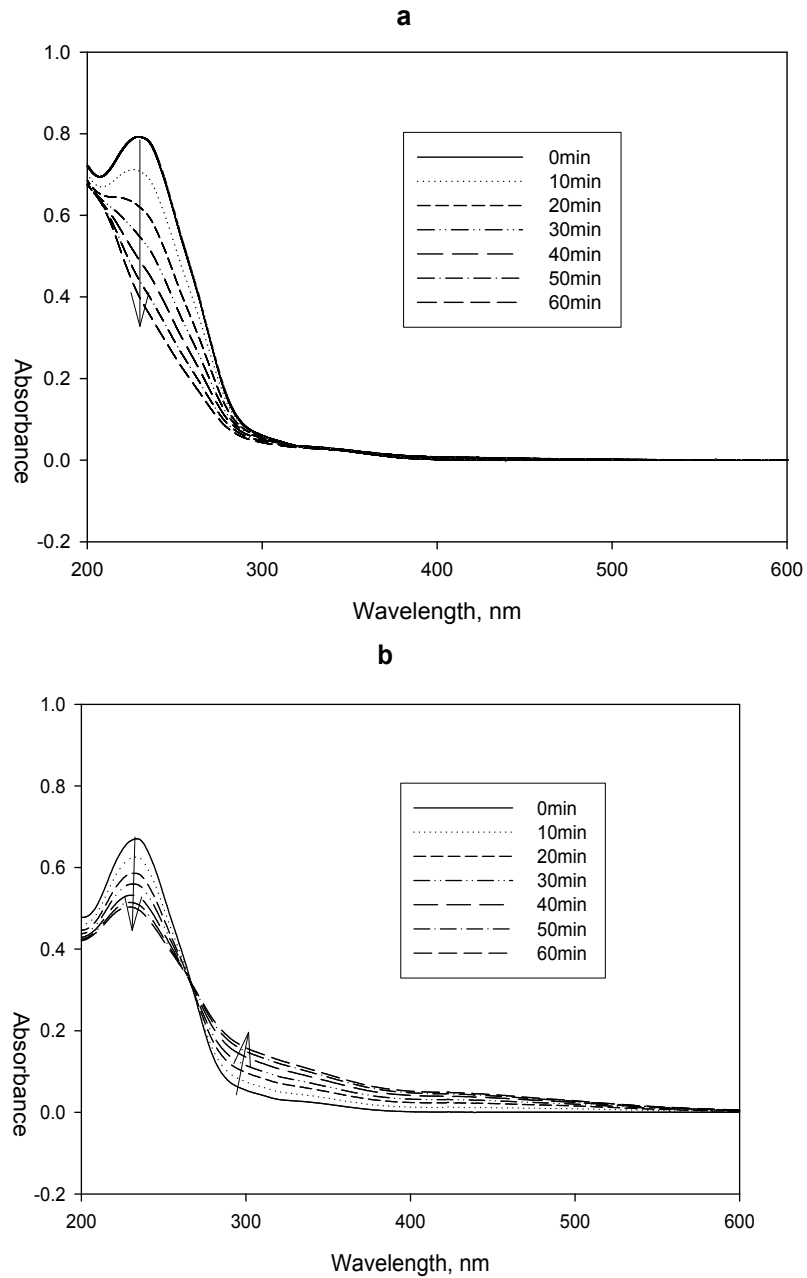


Fig. 2b는 과산화수소가 존재하지 않는 조건하에서 직접적인 광반응에 따른 TNT의 흡광 스펙트럼 변화를 나타낸 것이다. 파장  $230 \text{ nm}$ 에서 TNT의 흡광 스펙트럼은 점차 감소하는 반면에  $265 \text{ nm}$  이상 파장에서의 흡광 스펙트럼은 시간이 지날수록 점차 증가하는 것을 보여준다. 동시에 광조사에 따른 반응초기에 투명한 TNT 용액의 색깔은 점차 분홍색으로 바뀌고 광조사 10분후부터는 갈색으로 변화하는 것이 관찰되었다. 이후 반응 종결 60분까지 관찰된 파장  $265 \text{ nm}$ 의 등흡광점(isosbestic point)의 존재는 TNT의 직접적인 광분해시 단일의 중간체(intermediate)가 생성됨을 보여주고 있다 (Wang and Kutal, 1995; Felt et al., 2001a, 2001b). 상기의 TNT 용액의 색깔변화는

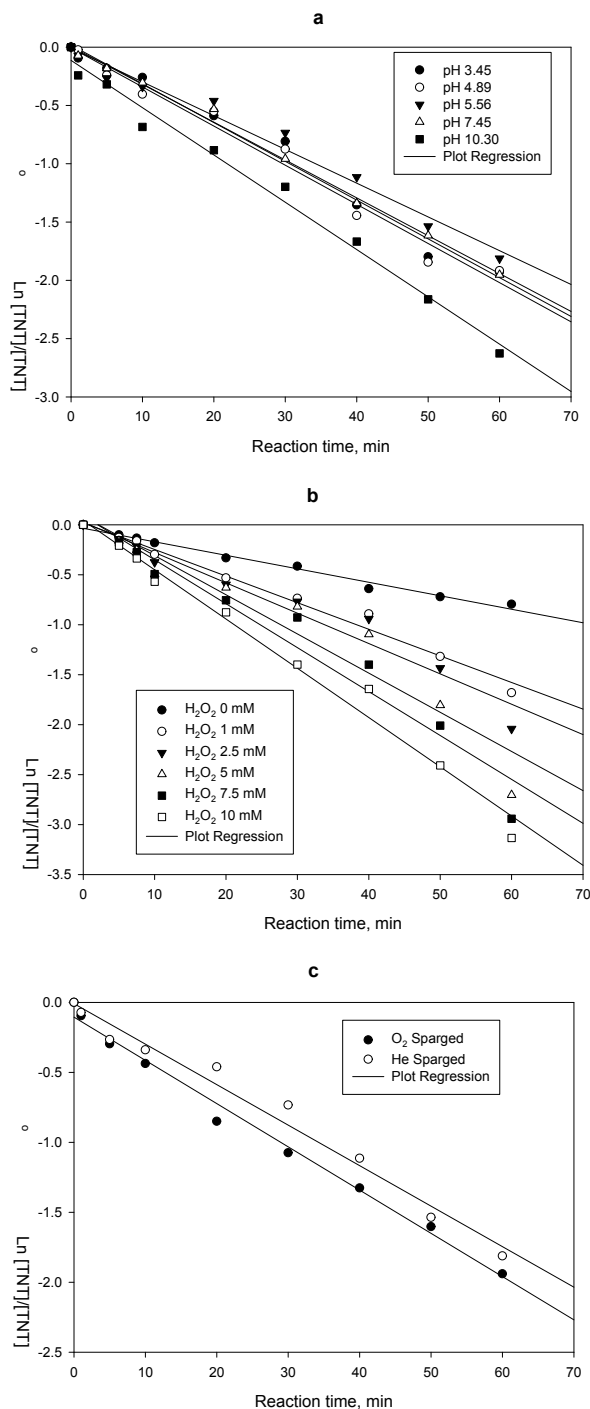
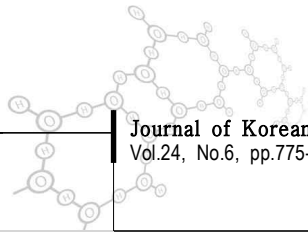


**Fig. 2.** Dramatic changes in the absorption spectra of aqueous solutions of TNT (= 44  $\mu$ M) at an initial pH 5.8 during photochemical reactions: a, UV/ $H_2O_2$  system and  $[H_2O_2]_0 = 1$ mM b, Direct photolysis at wavelength 254 nm.

광조사시 적어도 2 가지 이상의 반응 중간체들이 생성될 수 있음을 보여주었다. 이러한 결과를 고려하여 보면, 과산화수소의 존재하에서 TNT 광분해 특성은 TNT의 직접적인 광분해와는 다른 반응경로를 보여주고 있다.

### 3.2. pH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 및 O<sub>2</sub> 영향

**Fig. 3**은 다양한 pH별, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 농도별 및 O<sub>2</sub> 영향에 따른 TNT 분해 특성을 나타낸 것이다. **Fig. 3a**은 실험 조건인  $[TNT]_0 = 44 \mu$ M과  $[H_2O_2]_0 = 1$  mM 에서 다양한 초기 pH별 시간에 따른 TNT 분해 정도를 나타낸 것이다.



**Fig. 3.** Effects of pH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentrations and DO in the UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process.  
(a) pH effects on TNT decomposition (experimental conditions: [TNT]<sub>0</sub> = 44 μM, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub> = 1 mM, wavelength 254 nm).  
(b) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> effects on TNT decomposition (experimental conditions: [TNT]<sub>0</sub> = 44 μM, pH 5.8, wavelength 254 nm).  
(c) DO effects on TNT decomposition in O<sub>2</sub> sparged and He sparged solutions (experimental conditions: [TNT]<sub>0</sub> = 44 μM, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub> = 1 mM, wavelength 254 nm, pH 5.8).

**Table 1.** First-order rate constants on the effects of pH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, and O<sub>2</sub>.

Experimental conditions				First order reaction rate constant, k	
pH	[TNT] <sub>0</sub> μM	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>0</sub> mM	DO mg L <sup>-1</sup>	min <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>
3.45	44	1	8.64	0.0232	0.9513
4.89	44	1	8.64	0.0273	0.9957
5.56	44	1	8.64	0.0279	0.9781
7.45	44	1	8.64	0.0286	0.9951
10.3	44	1	8.64	0.0305	0.9787
5.8	44	0	8.64	0.0144	0.9791
5.8	44	1	8.64	0.0261	0.9844
5.8	44	2.5	8.64	0.0297	0.9573
5.8	44	5	8.64	0.0372	0.9187
5.8	44	7.5	8.64	0.0418	0.9478
5.8	44	10	8.64	0.0483	0.9825

실험 결과는 초기 pH가 점차 증가할수록 TNT 분해도 점차 증가하는 것으로 나타났다. 이를 정량적으로 보여주기 위해 Fig. 3a의 자료로부터 1차 실험속도상수를 계산하였고 이를 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 보여진 바와 같이 pH가 점차 증가할수록 1차 실험속도상수도 0.0232 min<sup>-1</sup> (pH 3.45)에서 0.0305 min<sup>-1</sup> (pH 10.30) 점차 증가함을 보여주었으며, TNT 분해되는 정도가 pH 3.45에서 보다 pH 10.30에서 약 1.3배 정도 증가한 것을 나타낸다. 이런 결과는 TNT 분자내에 존재하는 3개의 니트로기의 존재에 의해 설명될 수 있다. 즉, 이들 니트로기들이 전기음성도가 강하여 방향족 고리의 전자밀도 (electron density)를 감소시키는 효과와 더불어 pH가 증가할수록 염기성 수산화 이온 (hydroxide, OH<sup>-</sup>)에 의한 친핵성 공격에 의해 TNT의 분해가 점차 용이하게 된다 (Emmrich, 1999 Felt et al., 2002). 따라서, TNT는 수산화 이온에 의한 가수분해, UV의 직접적인 광분해, 및 과산화수소의 광분해에 의해 동반된 수산화 라디칼 (반응식 2)에 의해 분해가 더욱 용이하게 되는 것이다. 하지만 회분식 반응시스템을 이용한 Noss와 Chyrek (1984)의 실험에서는 pH 5 ~ 9 범위에서 TNT 분해는 별 영향이 없다고 보고 하였다. 이는 pH 실험 조건과의 차이에서 비롯된 것으로 생각된다.

Fig. 3b는 pH 5.8에서 TNT 분해에 대한 과산화수소의 농도별 영향을 나타낸 것이다. 과산화수소 농도가 증가할수록 TNT 분해도 점차 증가하는 경향을 보여주었다. 이를 정량적으로 평가하기 위해 1차 실험속도상수를 계산하여

Table 1에 제시하였으며, 1차 실험속도상수는 0.0144 ([H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub> = 0 mM) ~ 0.0483 min<sup>-1</sup> ([H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub> = 10 mM = 0.034%)이었다. 이들 결과는 회분식 반응조건하에서 과량의 과산화수소에 의한 TNT 분해 저해 효과 (inhibitory effect)가 없는 것을 의미한다. 그러나 기존 연구결과를 살펴보면, 과량의 과산화수소에 의한 저해 효과는 회분식 반응시스템하에서 초기 주입 과산화수소가 0.05% (Andrews, 1980) 및 0.01% (Noss and Chyrek, 1984)를 초과시 나타나는 것으로 보고되었다. 하지만 적어도 우리의 실험결과로는 초기주입 과산화수소의 농도가 0.034%까지는 저해 효과가 없는 것으로 생각된다. 이는 본 연구에서 채용한 회분식 반응시스템과의 차이에서 비롯된 것으로 생각된다.

Fig. 3c는 실험 조건인 pH 5.8, [TNT]<sub>0</sub> = 44 μM와 [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub> = 1 mM에서 산소의 존재 여부에 따른 TNT의 분해 정도를 나타낸 것이다. TNT 용액내에 존재하는 용존 산소를 제거하기 위해 헬륨기체를 30 분간 연속적으로 주입하여 폭기시켰다. 실험결과는 산소 존재의 여부와 상관없이 매우 유사한 TNT 분해 양상을 보여주고 있으나, 연속적인 산소 주입 조건하에 TNT 분해가 약간 높은 것으로 나타났다. 하지만 Wang과 Kutal (1995)은 회분식 반응하에서 직접적인 TNT 광분해시 산소의 주입이 매우 효과적임을 보여주었으나, 그 이유에 대한 설명은 언급하지 않았다. 그래서 회분식 반응시스템 조건하에서 TNT 분해에 대한 산소 영향은 미미할 것으로 판단된다.

### 3.3. 질소화합종의 생성 및 물질 수지

**Fig. 4**는 실험 조건인  $[TNT]_0 = 44 \mu M$ 과 pH 5.8에서 다양한 과산화수소 농도별 반응시간에 따른 무기성 질소화합종인, 아질산염 ( $NO_2^-$ ), 질산염 ( $NO_3^-$ ) 및 암모늄 ( $NH_4^+$ ) 이온들의 생성 농도를 나타낸 것이다.

**Fig. 4a**는 과산화수소의 부재시 TNT의 직접적인 광분해하는 경우에 아질산염이 가장 높은 농도 ( $< 0.7 \mu M$ )로 생성되었지만, 과산화수소가 존재하는 경우 그 농도가 증가할수록 생성되는 아질산염의 농도는 점차 감소하였다. 이런 결과는 반응초기에 TNT 분자내 C-N 결합이 절단되어 아질산염이 방출되는 것으로, 방출된 아질산염은 수산화 라디칼과 같은 강력한 산화제가 존재하게 되면 질산염으로 즉시 산화된다 (Hori et al., 1999). 또한, 생성된 아질산염은 대개 용존된 산소에 의한 영향은 거의 무시할만하다 (Schmelling and Gray, 1995). 그러므로 TNT 분해로부터 생성된 아질산염은 생성과 동시에 강력한 산화제인 수산화 라디칼에 의해 질산염으로 산화되는 것으로 생각된다.

**Fig. 4b**는 상기에서 주어진 동일 조건하에서 생성되는 질산염의 농도를 나타낸 것이다. 생성된 질산염의 농도는 반응시간 및 과산화수소의 농도 증가에 따라 급격히 증가하였다. 특히, 50 mM 과산화수소 조건에서 약 60  $\mu M$ 의 질산염 생성이 관찰되었는데, 이는 질산염의 생성 경로로 수산화 라디칼과 아질산염간의 직접적인 반응에 의해 주로 생성되는 것으로 생각된다.

**Fig. 4c**는 상기에서 주어진 동일 조건하에서 생성되는 암모늄의 농도를 나타낸 것이다. 생성된 암모늄은 반응시간 10분까지는 관찰되지 않았으며, 반응시간 10분후부터 반응시간 및 과산화수소의 농도 증가에 따라 급격히 증가하였다. 암모늄 이온의 생성 경로를 설명하기 위해 두 가지 가설을 설정하였다 (Schmelling and Gray, 1995). 하나는 생

성된 질산염이 암모늄으로 전환하는 것이고, 다른 하나는 TNT 분자내 니트로기의 환원에 의한 암모늄의 생성이다. 우선, 첫째 가설인 질산염의 암모늄 전환 경로의 가능성을 잘 알려진 수산화 라디칼의 scavenger인 메탄올 100 mM을 주입하여 실험하였다. 즉, 초기 pH 5.8과 메탄올 존재하에서 미리 주입된 질산염의 암모늄의 생성 정도를 평가하였으며, 유사한 실험이 Schmelling과 Gray (1995)의  $TiO_2/UV$  공정에서 수행된 바가 있다. 실험한 결과, 반응시간 60분 동안에 질산염이 암모늄으로 전환되는 결과는 본 연구에서도 관찰되지 않았다. 따라서 첫째 가설은 질산염의 암모늄 전환될 가능성은 없을 것으로 생각된다. 그러나 두번째 가설과 관련하여,  $TiO_2$  광촉매 공정에서 TNT 분자내 니트로기가 암모늄 이온으로 환원될 가능성이 설명될 수 있다 (Fox, 1983; Low et al., 1991; Mahdavi et al., 1993). 이런 실험 결과는 TNT를 산화시킬 경우 생성된 니트로기의 환원된 생성물들의 검출을 통해 확인할 수 있다. 예를 들면, 환원된 생성물로 2-amino-4,6-dinitrobenzoic acid, 4-amino-2,6-dinitrotoluene, 2-amino-4,6-dinitrotoluene 등이 검출된 바가 있다 (Schmelling and Gray, 1995; Nahen et al., 1997; Godejohann et al., 1998). 본 연구에서도 2,4-dinitrotoluene, 2,4,6-trinitrobenzoic acid, 및 4-amino-2,6-dinitrotoluene와 같은 니트로기의 환원된 생성물은 GC/MS 분석을 통해 확인되었다. 따라서, TNT의 산화시 생성되는 암모늄은 주로 TNT 분자내의 니트로기가 환원되어 생성되는 것으로 생각된다.

**Table 2**는 주입된 과산화수소의 농도별 TNT 분해에 따른 질소성분의 물질수지를 보여준다. **Table 2**에서 보여진 바와 같이, 실험에서 측정된 무기성 질소 생성물은 예상된 전체 질소성분의 최소 12% ( $[H_2O_2]_0 = 0 \text{ mM}$ )에서 최대

**Table 2.** Mass balance of N compounds as a function of  $H_2O_2$  (experimental conditions:  $[TNT]_0 = 44 \mu M$ , wavelength 254 nm, pH = 5.8).

Experimental conditions	TNT removal efficiency (%)	Total N predicted, <sup>a</sup> $\mu M$	Sum of inorganic N detected, <sup>b</sup> $\mu M$	N detected, <sup>c</sup> %	N estimated, <sup>d</sup> %
Direct photolysis	55	132	16.06	12	43
UV/ $H_2O_2 = 1 \text{ mM}$	80	132	48.88	37	43
UV/ $H_2O_2 = 10 \text{ mM}$	97	132	72.14	55	42
UV/ $H_2O_2 = 50 \text{ mM}$	$\approx 100$	132	94.52	72	28

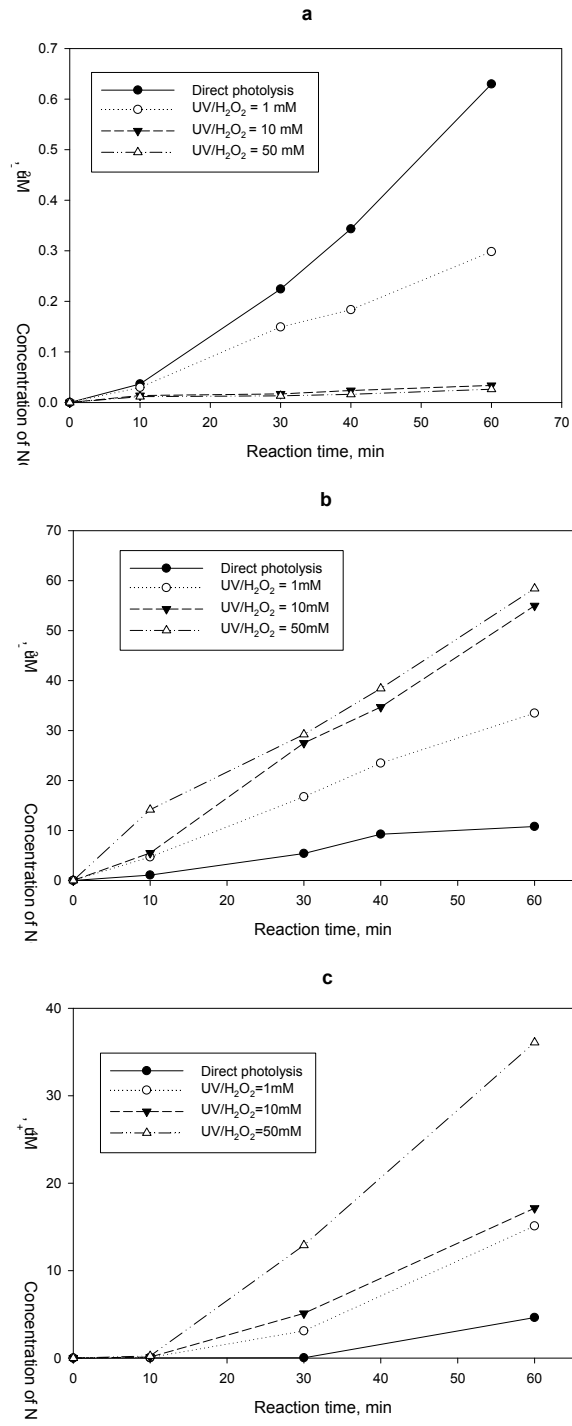
<sup>a</sup> Total concentration of nitrogen compound as nitro groups on the TNT at  $[TNT]_0 = 44 \mu M$  (pH = 5.8).

<sup>b</sup> Sum concentration =  $[NO_3^-] + [NO_2^-] + [NH_4^+]$  determined from experimental analysis.

<sup>c</sup> Percentage (%) =  $\{[N]_{\text{detected}} \times 100\} / [\text{total } N]_{\text{predicted}}$ .

<sup>d</sup> Unknown N species compounds, except nitro groups of residual TNT.





**Fig. 4.** Inorganic N products ( $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ , and  $\text{NH}_4^+$ ) as a function of  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentration. (a) Concentration profile for  $\text{NO}_2^-$  (experimental conditions:  $[\text{TNT}]_0 = 44 \mu\text{M}$ ,  $\text{pH} = 5.8$ , wavelength 254 nm). (b) Concentration profile for  $\text{NO}_3^-$  (experimental conditions:  $[\text{TNT}]_0 = 44 \mu\text{M}$ ,  $\text{pH} = 5.8$ , wavelength 254 nm). (c) Concentration profile for  $\text{NH}_4^+$  (experimental conditions:  $[\text{TNT}]_0 = 44 \mu\text{M}$ ,  $\text{pH} = 5.8$ , wavelength 254 nm).

72% ( $[H_2O_2]_0 = 50 \text{ mM}$ )에 도달하였다. 반면에 분해되지 못하고 잔류하는 TNT 농도를 고려한다면, 측정되지 못한 미측정 유/무기성 질소 성분의 농도는 예상된 전체 질소 성분 대비하여 약 28 ~ 43%에 도달하였다. 이런 결과는 검출되지 않은 유/무기성 질소성분이 상당함을 보여준다. 이중 일부 유기성 질소성분은 본 연구의 GC/MS에 의한 정성적인 분석을 통해 확인되었는데, 예를 들면 앞서 언급된 2,4-dinitrotoluene, 2,4,6-trinitrobenzoic acid, 및 4-amino-2,6-dinitrotoluene 등이다 (Fig. 5).

### 3.4. 반응 중간체 및 생성물

Fig. 6에서 보여진 바와 같이, UV 단독 및 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 산화공정에 따른 TNT 광분해시 생성되는 반응 중간체 및 최종 생성물에 대한 것을 IC 및 TOC 분석을 통해 조사하였고, 부수적으로 GC/MS 분석을 통한 조사도 병행되었다. Fig. 6a는 과산화수소의 농도별 반응 시간에 따라 생성된 formate와 oxalate 농도를 나타낸 것이다. 이들 생성물은 주입된 과산화수소의 농도가 증가할수록 formate의 경우 반응초기에 증가하다가 감소하지만, oxalate의 경우 반응시간이 증가함에 따라 점차 증가하는 하는 것으로 나타났다. 이들 생성물들은 반응식 1에서 생성된 수산화 라디칼이 TNT와의 반응을 통해 생성되는 것을 의미한다 (Schmelling and Gray, 1995). 반면에 TNT의 직접적인

광분해에 의해서도 이들 생성물은 미량 생성되었다. 반응식 3에서 보여진 바와 같이, TNT는 빛에 민감한 물질이므로 UV 조사시 빛 에너지를 흡수하여 여기 상태로 되고, 여기된 TNT는 수중의 산소분자와 반응하여 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼 (superoxide anion radical, O<sub>2</sub><sup>-·</sup>)을 형성하게 된다 (반응식 4) (Chow, 1982). 형성된 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼은 불균등화 반응 (disproportionation, 반응식 5 ~ 7)에 의해 과산화수소를 형성하게 되고 형성된 과산화수소는 반응식 1에서와 같이 분해되어 수산화 라디칼을 형성하고 형성된 수산화 라디칼은 반응식 2에서 보는 바와 같이 TNT를 분해하는데 기여하게 된다. 또한, 생성된 수산화 라디칼은 잔류하는 과산화수소와 반응하여 하이드로페록시/슈퍼옥사이드 음이온 라디칼 (hydroperoxy/superoxide anion radical, HO<sub>2</sub><sup>·</sup>/O<sub>2</sub><sup>-·</sup>)이 생성된다 (반응식 8) (Bielski et al., 1985; Buxton et al., 1988; Kwon and Lee, 2004 ).

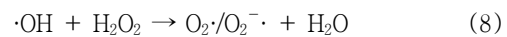
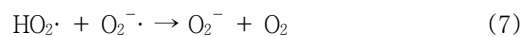
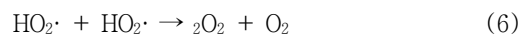
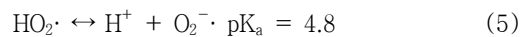
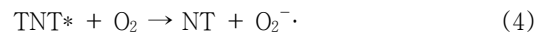


Fig. 6b는 존재하는 과산화수소 농도에 따른 TOC 변화율

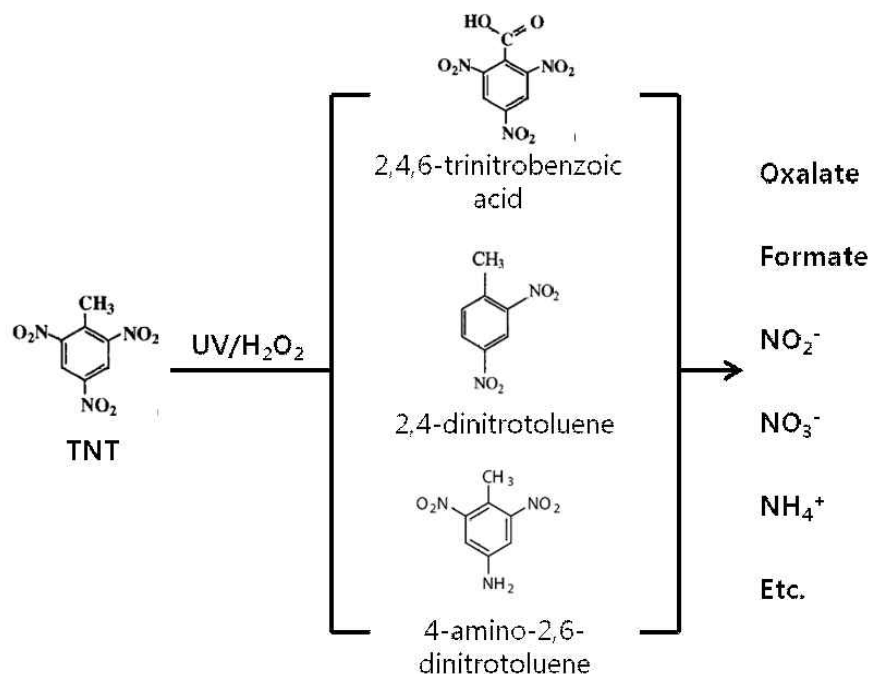
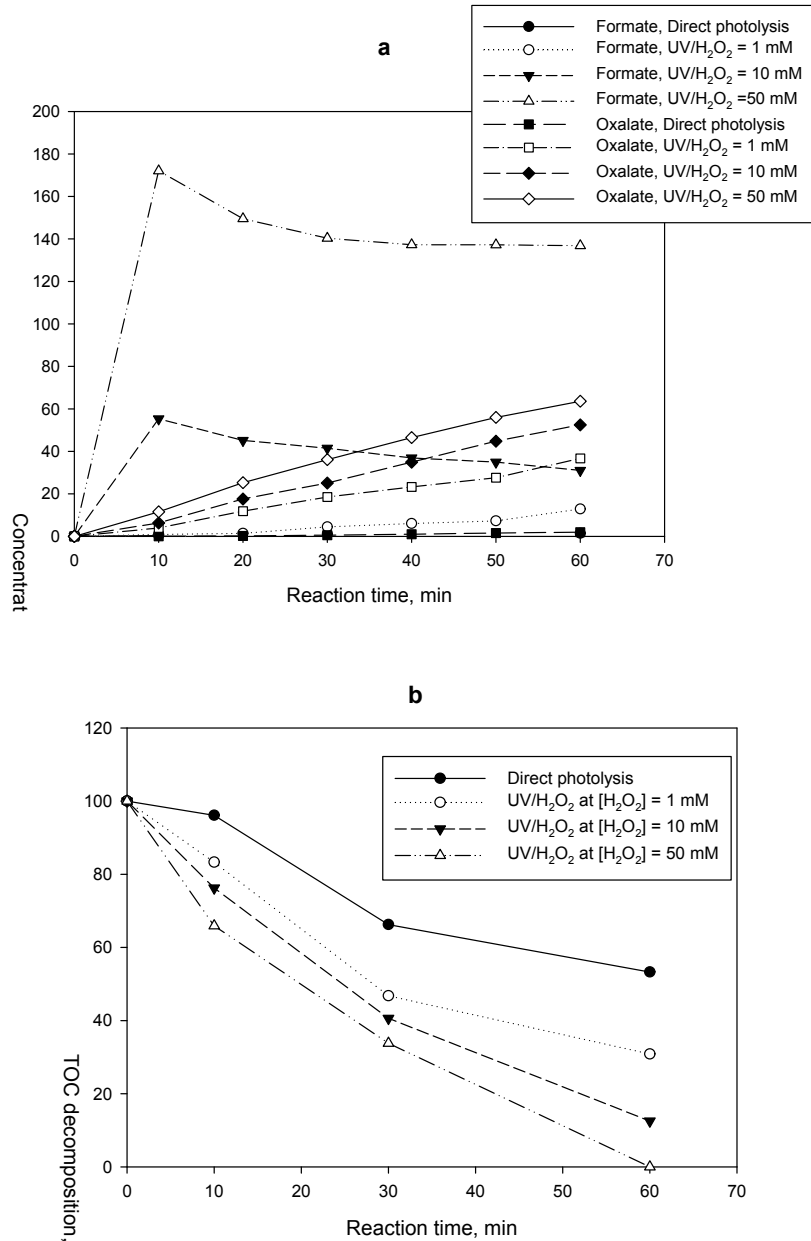


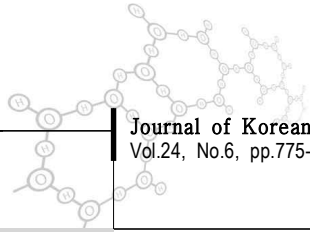
Fig. 5. Plausible reaction scheme for TNT oxidation by a UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process.



**Fig. 6.** Organic products and TOC as a function of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration organic products.  
(a) Concentration profiles for oxalate and formate (experimental conditions: [TNT]<sub>0</sub> = 44 μM, pH 5.8, wavelength 254 nm).  
(b) Concentration profile for TOC (experimental conditions: [TNT]<sub>0</sub> = 44 μM, pH 5.8, wavelength 254 nm).

나타낸 것이다. 주입된 과산화수소의 농도가 50 mM 일때, TOC 기준으로 거의 모든 TNT가 광물화 (minealization) 되는 반면에, 직접적인 광분해에 의해서도 약 40%의 TOC 가 감소하는 것으로 나타났다. 이러한 TOC의 감소는 앞서 언급된 바와 같이, 반응식 4에 의해 생성된 슈퍼옥사이드

음이온 라디칼이 다시 불균등화 반응 (반응식 6와 반응식 7)를 통해 과산화수소를 형성하고, 생성된 과산화수소가 광분해 (반응식 1)를 통해 생성된 수산화 라디칼이 TNT를 광물화(mineralization)하는 것으로 생각된다.



#### 4. 결론

UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 시스템하의 다양한 실험조건 (pH별, 과산화수소 농도별, 산소 효과 등)에서 2,4,6-trinitrotoluene (TNT)의 광분해 특성 및 질소성분의 물질수지가 조사하였다. 회분식 반응시스템을 채용한 기존 연구에 비해, 본 연구에서 수행된 반회분식 반응시스템 실험 조건하에서 TNT 분해는 주입된 과산화수소의 농도에 비례하여 증가하였으며, 최대 주입된 과산화수소의 농도인 10 mM (0.034%)까지 TNT 분해를 저해 효과 (inhibitory effect)는 관찰되지 않았다. 이는 과량 주입된 과산화수소농도에 따른 수산화 라디칼의 scavenging 영향이 무시될 수 있음을 의미한다. 반응 초기에 아질산염이 생성되지만, 반응이 진행될수록 수산화 라디칼과 아질산염과의 반응에 의해 대부분의 아질산염은 질산염으로 산화된다. 또한, 암모늄이 상대적으로 높은 농도로 측정되었다. 이들 암모늄의 형성은 질산염 생성과 동시에 TNT 분자내 니트로기의 환원에 의한 것으로 생각된다.

#### 감사의 글

"이 논문은 2008년도 정부재원(교육인적자원 학술연구 조성사업비)으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 연구되었음(KRF-2008-314-D00222)."

#### 참고문헌

Alnaizy, R. and Akgerman, A. (1999) Oxidative treatment of high explosives contaminated wastewater, *Water Res.*, 33, pp. 2021-2030.

Andrews, C. C. (1980) Photooxidative treatment of TNT contaminated wastewater (Rep. No. WQEC/C-80-137: AD-A084684), Weapons Quality Engineering Center, Naval Weapons Support Center, Crane, Ind.

Bielski, B.H.J., Cabelli, D. E., Arudi, R. L. and Ross, A. B. (1985) Reactivity of HO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub><sup>-</sup> radicals in aqueous solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 14, pp. 1041-1051.

Blake, D. M., Wolfrun, E., Boulter, J., Prairie, M., Showalter, S., Rodacy, P., Leslie, P. and Stange, B. (1996) Photocatalytic oxidation and reduction chemistry and a new process for treatment of pink water and related contaminated water (Rep. No. NREL/TP-430-21580), National Renewable Energy

Laboratory (NREL), Golden, CO.

Bruns-Nagel, D., Scheffer, S., Casper, B., Garn, H., Drzyzga, O., Von Löw, E. and Gemsa, D. (1999) Effect of 2, 4, 6-trinitrotoluene and its metabolites on human monocytes, *Environ. Sci. Technol.*, 33, pp. 2566-2570.

Buxton, G. V., Greenstock, C. L., Helman, W. P. and Ross, A. B. (1988) In critical review of rate constants for reactions of hydrated electron, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (OH/O<sup>-</sup>) in aqueous solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 17.

Chen, W-S and Liang, J-S. (2008) Decomposition of nitrotoluenes from trinitrotoluene manufacturing process by electro-Fenton oxidation, *Chemosphere*, 72, 601-607.

Chen, W-S and Lin, S-Z. (2009) Destruction of nitrotoluenes in wastewater by electro-Fenton oxidation, *Journal of Hazardous Materials*, 168, 1562-1568.

Chow, Y. L. (1982) Photochemistry of Nitro and Nitroso compounds. In the chemistry of amino, nitroso and nitro compounds and their derivatives, Part 1, pp. 181-290, J. Wiley, New York.

Dillert, R., Fonefett, I., Siebers, U. and Bahnemann, D. J. (1996) Photocatalytic degradation of trinitrotoluene and trinitrobenzene: Influence of hydrogen peroxide, *J. Photochem. Photobiol. A*, 94, pp. 231-236.

Emmrich, M. (1999) Kinetics of the alkaline hydrolysis of 2,4,6-trinitrotoluene in aqueous solution and highly contaminated soils, *Environ. Sci. Technol.*, 33, pp. 3802-3805.

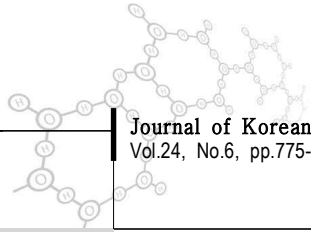
Felt, D. R., Larson, S. L. and Hansen, L. D. (2001a) Kinetics of base-catalyzed 2,4,6-trinitrotoluene transformation (ERDC/EL TR-01-17), U.S. Army Engineer Research and Development Center, Vicksburg, MS.

Felt, D. R., Larson, S. L. and Hansen, L. D. (2001b) Molecular weight distribution of the final products of TNT-hydroxide reaction (ERDC/EL TR-01-16), U.S. Army Engineer Research and Development Center, Vicksburg, MS.

Felt, D. R., Larson, S. L. and Valente, E. J. (2002) UV-VIS spectroscopy of 2,4,6-trinitrotoluene-hydroxide reaction, *Chemosphere*, 49, pp. 287-295.

Fox, M.A. (1983) Organic heterogeneous photocatalysis:

- Chemical conversions sensitized by irradiation semiconductors, *Accounts Chem. Res.*, 16, pp. 314-321.
- Godejohann, M., Astratov, M., Preiss, A. and Levsen, K. (1998) Application of continuous-flow HPLC-proton-nuclear magnetic resonance spectroscopy and HPLC-thermospra-mass spectroscopy for the structural elucidation of phototransformation products of 2,4,6-trinitrotoluene, *Anal. Chem.*, 70, pp. 4104-4110.
- Hawari, J., Halasz, A., Paquet, L., Zhou, E., Spencer, B., Ampleman, G. and Thiboutot, S. (1998) Characterization of metabolites in the biotransformation of 2,4,6-trinitrotoluene with anaerobic sludge: Role of triaminotoluene, *Appl. Environ. Microbiol.*, 64, pp. 2200-2206.
- Hori, Y., Bando, A. and Nakatsu, A. (1999) Electrochemical investigation of photocatalytic oxidation of  $\text{NO}_2^-$  at  $\text{TiO}_2$  (Anatase) in the presence of  $\text{O}_2$ , *J. Electrochem. Soc.*, 137, pp. 1155-1161.
- Hwang, S., Bouwer, E. J., Larson, S. L. and Davis J. L. (2004) Decolorization of alkaline TNT hydrolysis effluents using  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ , *J. Hazard. Mater.*, 2004, pp. 61-67.
- Jolas, J.L., Pehkonen, S.O. and Maloney, S.W. (2000) Reduction of 2,4-dinitrotoluene with graphite and titanium mesh cathodes, *Water Environ. Res.*, 72, pp. 179-188.
- Kwon, B. G. and Lee, J. H. (2004) A kinetic method for  $\text{HO}_2/\text{O}_2^-$  determination in advanced oxidation processes, *Anal. Chem.*, 76, pp. 6359-6364.
- Lang, P. S., Ching, W. K., Willberg, D. M. and Hoffmann, M. R. (1998) Oxidative degradation of 2,4,6-trinitrotoluene by ozone in an electrohydraulic discharge reactor, *Environ. Sci. Technol.*, 32, pp. 3142-3148.
- Lee, B. and Jeong, S-W. (2008) Effects of additives on 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) removal and its mineralization in aqueous solution by gamma irradiation, *J. Hazard. Mater.*, 165, pp. 435-440.
- Lenke, H., Warrelmann, J., Daun, G., Hund, K., Siegl, U., Walter, U. and Knackmuss, H-J. (1998) Biological treatment of TNT-contaminated soil. 2. Biological induced immobilization of the contaminants and full-scale application, *Environ. Sci. Technol.*, 32, pp. 1964-1971.
- Li, Z. M., Comfort, S. D. and Shea, P. J. (1997) Destruction of 2,4,6-trinitrotoluene by Fenton oxidation, *J. Environ. Qual.*, 26, pp. 480-487.
- Li, Z. M., Shea, P. J. and Comfort, S. D. (1998) Nitrotoluene destruction by UV-catalyzed Fenton oxidation, *Chemosphere*, 36, pp. 1849-1865.
- Low, G. K.-C., McEvoy, S. R. and Matthews, R. W. (1991) Formation of nitrate and ammonium ions in titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of organic compounds containing nitrogen atoms, *Environ. Sci. Technol.*, 25, pp. 460-467.
- Lynch, J. C., Myers, K. F., Brannon, J. M. and Delfino, J. J. (2001) Effects of pH and Temperature on the aqueous solubility and dissolution rate of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT), Hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (RDX), and Octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine (HMX), *J. Chem. Eng. Data*, 46, 1549-1555.
- Mahdavi, F., Bruton, T. C. and Li, Y. (1993) Photoinduced reduction of nitro compounds on semiconductor particle, *J. Org. Chem.*, 58, pp. 744-746.
- Matta, R., Hanna, K., Kone, T. and Chiron, S. (2008) Oxidation of 2,4,6-trinitrotoluene in the presence of different iron-bearing minerals at neutral pH, *Chem. Eng. J.*, 144, pp. 453-458.
- Nahen, M., Bahnemann, D., Dillert, R. and Fels, G. J. (1997) Photocatalytic degradation of trinitrotoluene: Reductive and oxidative pathways, *J. Photochem. Photobiol. A*, 110, pp. 191-199.
- Noss, C. I. and Chyrek, R. H. (1984) Tertiary treatment of effluent from holston AAP industrial liquid waste treatment facility IV. Ultraviolet radiation and hydrogen peroxide studies: TNT, RDX, HMX, TAX, and SEX (Rep. No. 8308: AD-A141 135), US Army Medical Research and Development Command, Frederick, MD.
- Pennington, J.C. and Brannon, J.M. (2002) Environmental fate of explosives, *Thermochim. Acta*, 384, pp. 163-172.
- Rodgers, J. D. and Bunce, N. J. (2001) Treatment methods for the remediation of nitroaromatic explosives, *Water Res.*, 35, pp. 2101-2111.



- Schmelling, D. C. and Gray, K. A. (1995) Photocatalytic transformation and mineralization of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) in  $\text{TiO}_2$  slurries, *Water Res.*, 29, pp. 2651-2662.
- US Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), Toxicological Profile for 2,4,6-Trinitrotoluene, <http://www.atsdr.cdc.gov/> (1995).
- Wang, Z. and Kutal, C. (1995) Photocatalytic mineralization of 2,4,6-trinitrotoluene in aqueous suspension of titanium dioxide, *Chemosphere*, 30, pp. 1125-1136.
- Won, W.D., Disalvo, L.H. and James, N.G. (1976) Toxicity and mutagenicity of 2,4,6-trinitrotoluene and its microbial metabolites, *Appl. Environ. Microbiol.*, 31, pp. 576-580.
- Zafiriou, O. C. and Bonneau, R. (1987) Wavelength-dependent quantum yield of OH radical formation from photolysis of nitrite ion in water, *Photochem. Photobiol.*, 45, pp. 723-727.