creative commons

COMMONS DEED

저작자표시 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.
- 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:

저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 이용허락규약(Legal Code)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

Disclaimer

dCollection

공학석사학위논문

사격장 부지 내 monopotassium phosphate에 의한 TNT 흡착증가가 광분해에 미치는 영향

The influence on photodegradation by TNT sorption enhancement with monopotassium phosphate treatment

2013년 8월

서울대학교 대학원

건설환경공학부

임 상 순

사격장 부지 내 monopotassium phosphate에 의한 TNT 흡착증가가 광분해에 미치는 영향

The influence on photodegradation decrease by TNT sorption enhancement with monopotassium phosphate

지도교수 남 경 필

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함
2013 년 8 월

서울대학교 대학원
건설환경공학부
임 상 순

임상순의 석사 학위논문을 인준함
2013 년 8 월

위 원 장 김 재 영 (인)

부위원장 남 경 필 (인)

위 원 한 무 영 (인)

국문초록

국내 사격장에서의 화약류 및 중금속의 오염이 국방부/환경부 국정감사에서 논의될 정도로 사회적 이슈가 되고 있다. 사격장에서의 대표적인 화약류는 TNT, RDX 등이 있는데, 그 중 TNT는 잠재적인 환경독성을 지니고, 발암성 및 돌연변이 유발물질로서 심각한 위해성을 가지고 있는 것으로 알려져 있다. 또한, 지속적인 군사훈련으로 인해 발생되는 불발탄으로부터 새어나와 사격장 부근 수계로 이동, 인체에 접촉할 수 있기 때문에 TNT의 이동 및 확산을 방지하는 처리가 요구된다. Potassium (K^+)의 처리는 오염물질의 흡착을 증진시킬 뿐만 아니라 난분해성 물질을 생산하기 때문에, 이는 사격장에 존재하는 TNT가 분해될 수 있는 태양에 의한 광분해에 영향을 미칠 수 있다고 생각된다. 따라서 본 연구에서는 현장특성(태양광, 토양 내 철산화물, lime 처리)에 의한 분해효율 비교 및 기작을 연구하고, 사격장 부지 내 K^+ 처리에 의한 TNT 흡착증가가 광분해에 미치는 영향에 대해서 검증・해석하였다.

본 연구에서 선정한 현장특성 분해인자는 태양광, 토양 내 철산화물, lime이며 TNT에 대한 분해실험을 수행하였다. 태양광을 모사한 광분해 실험은 자외선램프를 사용하여 진행하였다. 그 결과, 유사일차반응에 의해 예측된 물에서의 TNT 분해속도는 수분이 존재하지 않는 토양에서의 분해속도보다 약 1,000배 정도 빠른 경향을 보였으며, 빛의 세기가 강할수록 분해가 발생하는 phase에 관계없이 분해속도가 빨라졌다. 또한, 토양 내의 수분함량을 증가시켰을 경우 수분이 존재하지 않는 토양보다 약 7~20배 정도 분해가 빨리 일어났다. 이러한 결과를 통해 TNT의 흡착 또는 토양입자의 간섭에 의해 TNT의 분해가 저해되었으며, 물이 존재하는

경우 이러한 저해요인의 영향이 감소하기 때문에 분해효율이 높아지는 것으로 사료된다.

Water holding capacity만큼의 물이 존재하는 토양에서의 철산화물에 의한 오염물질 환원여부를 알아보기 위한 분해실험을 진행하였다. 현장 토양 내 철산화물은 Citrate Bicarbonate Dithionite (CBD) method를 참고하여 제거하였다. 그 결과, 철산화물이 제거된 토양에서의 분해속도는 현장 토양에서의 분해속도보다 약 3배 느린 경향을 보였으며, 철산화물의 종류(Magnetite, Ferrihydrite, Goethite)에 의해서도 3~8배의 속도차이가 나는 것을 확인할 수 있었다.

K^+에 의한 TNT의 흡착증가가 광분해효율에 미치는 영향을 알아보기 위해 을 K^+ 처리한 토양에 대해 분해실험을 진행하였다. 많은 양의 K^+를 토양에 주입하였을 경우 TNT는 2~10배 더 많이 토양에 잔류하는 것으로 나타났으며 분해속도는 약 4배정도 느려졌다. 이는 K^+ 에 의해 TNT가 강하게 흡착되어 난분해성 오염물질의 성질의 띄거나 토양에서 물로 용해되는 비율이 줄어 전체적인 분해효율이 떨어진다고 사료된다. 추가적으로 K^+ 처리가 철산화물과 lime에 의한 분해에 미치는 영향을 알아본 결과, 3~6배 분해가 저해되는 현상을 보였다. 따라서 K^+ 처리로 인해 TNT는 토양 내 이용가능하지 (non-available fraction) 않게 되어, 철산화물에 의한 환원 또는 lime에 의한 염기성 가수분해와 같은 다양한 기작에 의해 쉽게 분해되지 않는다고 생각된다.

주요어 : 2,4,6-trinitrotoluene, TNT 광분해, TNT 환원, 염기성 가수분해, TNT 흡착, TNT byproduct

학 번 : 2011-23400

목 차

1. 서론 ····· 1
1.1. 연구의 배경 ····· 1
1.2. 연구의 목적 ····· 3
1.3. 연구의 범위 ····· 4

2. 문헌 연구 ····· 5
2.1. TNT (2,4,6-trinitrotoluene) ····· 5
2.1.1. TNT의 특성 ····· 5
2.1.2. 독성 · 위해성 및 규제 ····· 7
2.1.3. TNT 반응성에 영향을 미치는 인자 ····· 8
2.2. TNT 분해 반응 ····· 9
2.2.1. 광분해 ····· 9
2.2.1.1. 물에서의 광분해 ····· 9
2.2.1.2. 토양에서의 광분해 ····· 13
2.2.1.3. 토양 내 TNT 광분해인자 ····· 14
2.2.2. 철산화물에 의한 분해 ····· 17
2.2.3. 염기성 가수분해 ····· 18
2.3. TNT 분해를 위한 고급산화 공정 ····· 19
2.3.1. Fenton reaction ····· 20
2.3.2. H_2O_2/UV reaction ····· 22
2.3.3. Photo-Fenton reaction ····· 22

3. 실험 재료 및 방법 ····· 23
3.1. 실험 재료 ····· 23
3.1.1. 사격장 토양 ····· 23

3.1.2. TNT 용액 ····· 24
3.1.3. TNT 오염토양 ····· 24
3.1.4. TNT 오염 철 산화물 제거토양 ····· 25
3.1.4.1 철산화물의 제거 ····· 25
3.1.4.2 철산화물의 제조 ····· 25

3.2. 실험장치 및 방법 ····· 27
3.2.1. 빛의 세기와 매질에 따른 TNT의 분해 관찰 ····· 27
3.2.2. 광분해 ····· 28
3.2.2.1 물에서의 광분해 ····· 28
3.2.2.2 토양에서의 광분해 ····· 28
3.2.3. 철산화물의 존재와 종류에 따른 TNT의 분해 관찰 ····· 28
3.2.4. Lime 처리에 따른 TNT의 분해 ····· 29

3.3. 분석 방법 ····· 30
3.3.1. 토양 내의 TNT 추출 ····· 30
3.3.2. TNT 농도 분석 ····· 31

4. 실험 결과 및 고찰 ····· 32
4.1. TNT 분해 모델 결정 ····· 32
4.1.1. 광분해 ····· 32
4.1.2. 염기성 가수분해 ····· 34

4.2. TNT 분해 반응 ····· 35
4.2.1. 광분해 ····· 35
4.2.1.1 물에서의 광분해 ····· 35
4.2.1.2 토양에서의 광분해 ····· 40
4.2.2. 철산화물에 의한 분해 ····· 44

4.2.3. 염기성 가수 분해 ····· 47
4.2.3.1 토양에서의 염기성 가수분해 ····· 47
4.2.3.2 물에서의 염기성 가수분해와 광분해 속도 비교 ·· 48

4.3. K^+ 처리 후의 TNT 분해 ····· 51
4.3.1. 광분해 ····· 51
4.3.2. 철산화물에 의한 분해 ····· 53
4.3.3. 염기성 가수 분해 ····· 56

5. 결론 ····· 57

참고문헌 ····· 60

표 목 차

Table 2.1. Physicochemical properties of TNT (Ayoub et al., 2010) 6
Table 2.2. Acute toxicity to fathead minnows and D. magna of TNT and four its phototransformation products (Elizabeth et al., 1989) ····· 7
Table 2.3. Photochemical degradation products of TNT identified (Burlinson et al., 1979) ····· 12
Table 2.4. Absorption spectrum of TNT in 10% acetonitrile-90% waterymers (Mabey et al., 1983) ····· 15
Table 3.1. Physicochemical properties of the soil ····· 23
Table 3.2. Characteristic of initial TNT solution ····· 24
Table 3.3. US EPA designed 14 explosive compounds ····· 30
Table 3.4. Operation conditions of high performance liquid chromatograph for determining TNT concentrations ····· 31
Table 4.1. Rate constants at different initial concentration of TNT ····· 35
Table 4.2. Change of soil mass under UV irradiance (4.2 mW/cm^2) 40
Table 4.3. Pseudo first-order rate constants at various experimental ····· 46
Table 4.4. Pseudo first-order rate constants with lime treatment 47
Table 4.5. Change of TNT concentration and pH on various experiment conditions ····· 50
Table 4.6. Pseudo first-order rate constants at various experimental ····· 53

그 림 목 차

Fig. 1.1. Figure of firing range. ····· 1
Fig. 2.1. Molecular structure of 2,4,6-trinitrotoluene. ····· 5
Fig. 2.2. Schematic representation of the energy levels of an organic molecule containing a π - electron system (Sandus, 1972). ····· 10
Fig. 2.3. Combination of sublimation and photodegradation (Kunz et al., 2012). ····· 13
Fig. 2.4. Reduction by surface-bound Fe(Ⅱ). ····· 17
Fig. 3.1. Darkroom setup used in the present study. ····· 27
Fig. 4.1. TNT photodegradation in various initial TNT concentration (UV intensity : 0.8 mW/cm^2). ····· 36
Fig, 4.2. Change of degradation rate constant at various UVA intensity. 36
Fig. 4.3. Change of TNT concentration (UV intensity : 4.2 mW/cm^2). ·· 37
Fig. 4.4. pH change of TNT solution (UV intensity : 4.2 mW/cm^2). ··· 38
Fig. 4.5. TNT photodegradation test on outdoor tests. ····· 39
Fig. 4.6. Comparison of TNT photodegradation on soil (4.2 mW/cm2). 40
Fig. 4.7. Identification of TNT intermediates on photodegradation. ····· 41
Fig. 4.8. TNT photodegradation on soil with various soil water content. 41
Fig. 4.9. TNT photodegradation on soi under sunlight. ····· 42
Fig. 4.10. Effect of iron oxide for TNT degradation on soil. ····· 44
Fig. 4.11. Effect of iron oxide for TNT degradation on soil at 1.2 mW/cm^2 of UV irradiance. ····· 45
Fig. 4.12. Effect of iron oxide for TNT degradation on soil at 4.2 mW/cm^2 of UV irradiance. ····· 45
Fig. 4.13. Effect of hydroxide ion (lime) on TNT degradation. ····· 47

Fig. 4.14. OH^- reduction (μM) on TNT reduction (μM). ····· 49
Fig. 4.15. Change of degradation efficiency after K^+ application. ····· 52
Fig. 4.16. Effect of iron oxide for TNT degradation on soil after K^+ application. ····· 54
Fig. 4.17. Effect of iron oxide for TNT degradation on soil at 1.2 mW/cm^2 of UV irradiance after K^+ application. ····· 54
Fig. 4.18. Effect of iron oxide for TNT degradation on soil at 4.2 mW/cm^2 of UV irradiance after K^+ application. ····· 55
Fig. 4.19. Change of degradation efficiency after K^+ application in case of lime treatment. ····· 56

1. 서 론

1.1. 연구의 배경

지난 2003년 이후, 국내 사격장에서의 화약류 및 중금속의 오염이 국방부/환경부 국정감사에서 논의될 정도로 사회적 이슈가 되고 있다. 대표적인 화약류로는 2,4,6-trinitrotoluene(TNT, $C_7H_5N_3O_6$)가 있는데 이는 잠재적인 환경 독성, 발암성 및 돌연변이 유발물질로서 심각한 위해성을 가지고 있는 것으로 보고되고 있다 (Pennigton et al, 2002). 그럼에도 불구하고 통상적인 군사훈련이나 일련의 군사 활동을 통해서 불발탄이 발생하고, 이로부터 TNT, RDX, 중금속 등이 새어나와 토양 내 오염이 발생한다 (Thomas et al., 2001). 그리고 이러한 오염물질들이 사격장 부근에 위치한 수계로 이동하고 인체에 접촉하여 잠재적인 환경문제를 일으킬 수 있다 (Nahen et al., 1997; Hwang et al., 2004).

Fig. 1.1. Figure of firing range

미국과 같은 선진 외국에서는 이미 장기간에 걸쳐 TNT와 관련하여 광범위한 연구를 수행하였다. TNT는 미국 환경청 (US EPA) 기준에 C급 발암물질로 규정되어 있으며 (US EPA, 1998), 음용수 기준도 0.020 mg/L로 매우 낮아서 독성물질로 간주되고 있다 (Rossenblatt et al., 1989). 그리고 민물고기와 물벼룩에 대한 독성평가를 통해 TNT 부산물인 4,6-dinitroanthranil (DNAN), 1,3,5-trinitrobenzene(TNB)는 TNT보다 독성이 더 높은 것으로 알려져 있다 (David et al., 1983). 따라서 Fig 1.1.과 같이 주변 환경에 의해 노출된 사격장에서 TNT는 태양광과 토양 내에 존재하는 철산화물 그리고 이미 처리되었을 수도 있는 lime에 의해 분해되어 TNT 부산물이 발생될 수 있기 때문에 이에 대한 관리가 필요하다.

K^+의 사용은 clay surface로의 화약류의 흡착을 증진시켜 (Boyd et al., 2001; Li et al., 2004) 토양에서 지하수로의 이동 및 확산을 막을 수 있을 뿐만 아니라, 자연적인 분해 또한 감소시킬 수 있다는 장점이 있다 (Semple et al., 2003). 그래서 현재 국내 사격장 현장에서의 K^+의 처리가 논의되고 있다.

현재 사격장의 현장특성(태양광, 토양 내 철산화물, lime 처리)을 고려한 국내에서의 TNT 분해연구는 아직 미흡하며, TNT 흡착증진을 위한 K^+의 처리가 TNT 광분해에 미치는 영향에 대한 연구 역시 아직까지 부족한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 사격장 내 현장특성이 TNT 분해에 미치는 영향과 K^+의 처리가 광분해에 미치는 영향을 알아봄으로써 향후 군 사격장 부지의 화약류 정화 및 관리 매뉴얼을 확립하는데 기여하기를 기대한다.

1.2. 연구의 목적

본 연구는 사격장의 현장특성(태양광, 토양 내 철산화물, lime 처리)이 TNT를 분해하는 기작 연구 및 분해효율을 평가하고 TNT 확산방지를 위해 처리한 K^+이 광분해효율에 미치는 영향을 확인하고자 한다.
이를 위하여 본 연구에서 추진할 연구의 세부적인 목적은 다음과 같다.

(1) 사격장의 현장특성을 모사한 자외선램프, 철산화물 유무 및 lime의 처리가 TNT 제거에 미치는 영향을 확인하고, 현장특성에 의한 분해와 동등하게 평가될 수 있는지 알아본다.

(2) TNT 확산방지를 위한 K^+의 처리가 광분해에 미치는 영향을 알아보고, 사격장 내 TNT 오염관리에 K^+의 처리가 지니는 의미를 평가한다.

1.3. 연구의 범위

본 연구는 사격장 내 TNT 분해에 영향을 미칠 수 있는 태양광, 토양 내 철산화물, lime에 대한 분해 기작 연구 및 분해 효율을 비교한다. 그리고 TNT 확산방지를 위한 K^+ 처리가 현장특이적 분해인자에 영향을 미치는 이유를 찾고, 그 의미를 평가하는 것으로 세부적인 범위 및 내용은 다음과 같이 구성된다.

(1) 현장특이적 인자에 의한 TNT 분해실험

현장특성을 고려한 분해인자(태양광, 토양 내 철산화물, lime 처리)를 자외선램프, 철산화물의 제조, lime 처리로 대체하여 TNT 분해효율을 평가 및 비교하고, 분해기작에 대해서 정리하였다.

(2) K^+ 처리 실험

토양 내의 TNT 확산을 막기 위한 K^+의 처리가 TNT 광분해에 미치는 영향을 알아보기 위해 K^+은 토양 중량의 5%만큼 주입되었다. 그리고 TNT 광분해 효율을 K^+ 이 처리되지 않았을 때와 비교하여 그 원인에 대해 고찰하였다.

2. 문헌 연구

2.1. TNT (2,4,6-trinitrotoluene)

2.1.1. TNT의 특성

2,4,6-trinitrotoluene(TNT)는 화약류의 일종으로, 1900년 대 이후 전 세계적으로 미사일 또는 폭탄과 같은 군사무기에 널리 이용되어져 오고 있다. 특히, TNT가 생성 시, 강산성폐수가 발생하거나 토양과 지하수층을 오염시킬 수 있다고 알려져 있다 (Liou et al., 2004).

TNT는 톨루엔을 황산과 질산의 혼합물로 니트로화시킨 것을 벤젠이나 에테르 등을 이용해 정제시켜 만든 질산화 방향족 화합물로서, 메틸기와 2,4,6번 자리에 니트로기가 벤젠고리(benzene ring)를 중심으로 결합되어 있고, 화학식은 $C_7H_5N_3O_6$이며, 구조는 Fig. 2.1.과 같다 (Ayoub et al., 2010).

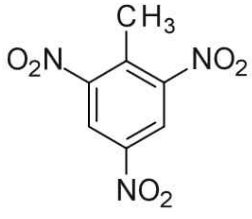


Fig. 2.1. Molecular structure of 2,4,6-trinitrotoluene

물에 대한 TNT의 용해도는 비교적 낮고 (130 mg/L, 20℃), 토양 중의 유기물질이나 토양입자에 쉽게 흡착되지 않기 때문에(log K_{ow} = 3.9) TNT는 환경 내의 이동 가능한 형태로 존재할 수 있다.

화학적으로 지하수에서의 TNT의 이동은 수중의 퇴적물과 토양에에서의 흡착과 탈착으로부터 예측할 수 있다고 알려져 있다 (Pennington et al., 1990; Sheremata et al., 1999). TNT의 물리화학적 특성은 Table 2.1.에 나타내었다.

Table 2.1. Physicochemical properties of TNT (Ayoub et al., 2010)

Properties	Poly propylene
Physical state	Pale yellow crystalline solid
Chemical formula	$C_7H_5N_3O_6$
Molecular weight	227.13 g/mol
Specific gravity	1.654 g/cm^3 at 20℃
Melting point	80 ℃
Boiling point	240 ℃
Water solubility	130 mg/L at 20 ℃
Vapour pressure	1.99×10^{-4} mm Hg
K_{ow}	1.6
K_{oc}	300
Henry's law constant (20℃)	4.57×10^{-7} atm·m^3/mol

2.1.2. 독성 · 위해성 및 규제

TNT는 환경적으로 규제를 하고 있는 물질 중 하나로서, 미국 환경청 (US EPA)에서는 C급 발암물질로 규정하고 있다. 또한 그 외에 생산, 유통 및 운반 등에 대한 규제가 있으며, US EPA의 음용수 건강 권고기준은 0.020 mg/L으로 알려져 있다 (Martel et al., 2009).

또한, TNT로 오염된 부지는 살아있는 생명체와 생태계에게 잠재적인 영향을 미칠 수 있으며, 사람은 물을 마시거나 오염된 토양에서 자란 식물의 섭취를 통해서 오염물질을 접할 수가 있다 (Ayoub et al., 2010).

TNT와 TNT 부산물의 독성에 대해서 현재 많은 연구가 진행되었고, TNT 위해도 측정은 노출에 대한 잠재성과 환경 독성을 고려하여 이루어지고 있다. 독성 측정은 지렁이, 포유류 그리고 민물고기나 물벼룩과 같은 수중 생명체를 통해 조사되고 있다. 이에 대한 예시는 Table 2.2.에 나타내었다.

Table 2.2. Acute toxicity to fathead minnows and D. magna of TNT and four of its phototransformation products (Elizabeth et al., 1989)

Compound	96-hour LC_{50} in minnows (mg/L)	48-hour LC_{50} in D.magna (mg/L)
TNT	2.9 (2.6~3.2)	11.7 (10.9~12.6)
TNB	1.1 (1.0~1.2)	2.7 (2.4~3.1)
TNBA	1.0 (0.9~1.2)	1.5 (0.9~2.7)
TNBN	2.0 (1.6~2.3)	1.0 (0.8~1.2)
DNAN	0.16 (0.12~1.0)	0.34 (0.24~1.0)

2.1.3. TNT 반응성에 영향을 미치는 인자

TNT 내 니트로기의 반응성은 크게 네 가지 현상에 의해 결정된다. 네 가지 현상은 공명현상(resonance), 유도효과(inductive effect), 입체적 방해(steric hindrance) 그리고 니트로기의 산소원자와 메틸기의 원자 간의 정전기적 상호작용(intramolecular electrostatic interaction)이다. 메틸기에 인접한 2, 6번의 니트로기가 네 가지 현상의 대상이 되는데, 주로 니트로기는 전자를 제공하는 메틸기에 의해 구조적으로 방해를 받는다(Qasim et al., 2005a). TNT는 공명안정화로 인해 π-전자들이 벤젠고리 밖의 니트로기로 이동하여 니트로기의 반응성은 낮아지게 된다(March, 1992). 이렇게 반응성이 낮아진 니트로기는 OH^-에 의해 친핵성 공격을 받기 쉽다고 알려지고 있으며, 이 이론은 OH^-가 니트로기를 가지고 있는 탄소를 공격한다는 Meisenheimer complex과 함께 OH^-에 의한 TNT 분해를 설명하고 있다. 또한, OH^-에 의한 친핵성 반응이 일어날 때, 니트로기는 TNT 구조로부터 잘 분리될 수 있으며 메틸기 자리에 치환될 수 있는 OH^- 가 있음으로 인해 TNT 구조 내 입체적 방해 현상이 약해져서 니트로기의 제거가 용이해질 수 있다. 따라서 TNT 변환에 대해서 친핵성 변환이 다른 반응보다 더 우선시 되고 있다 (Qasim et al., 2005b).

2.2. TNT 분해 반응

2.2.1. 광분해

2.2.1.1. 물에서의 광분해

π-electron system을 가지는 유기분자의 에너지 단계를 나타낸다. So는 바닥상태, S_1은 첫 번째 들뜬 singlet 상태를 나타내며, T_1, T_2는 첫, 두 번째 triplet 상태를 말한다. 각 상태는 진동하는 에너지 단계를 나타내며, 각 과정은 유기 분자와 전자기적인 영역 간의 반응이 있을 때 발생하며, 에너지원은 가시광선 또는 자외선 영역의 파장을 가신 빛 에너지이다.

과정 (1)은 유기물질이 광자를 흡수하고, 들뜬 singlet 상태로 올라가는 것을 표현하며, 분자 간 충돌에 의해 약 10^{-12}~10^{-13}초의 짧은 시간에 반응이 일어나며, 초과에너지의 비복사 손실이 일어난다(과정 2). 그리고 그 상태는 들뜬 singlet 상태에서 가장 낮은 진동에너지 단계를 나타낸다. 이러한 singlet 상태를 벗어나는 과정은 총 세 가지가 있는데, 바닥상태로의 비복사비활성 과정과 분자가 방사선을 형광상태를 유지하는 과정과 singlet state에서 triplet state로 변하는 항간교차(intersystem crossing) 과정이 있다. 이러한 과정은 Fig. 2.2.에 나타내었다.

위와 같이 제시된 과정에 따라, 빛에 의해 들뜬 분자는 singlet 또는 triplet 상태로부터 반응에 참여하게 되고, 이러한 반응을 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$A + h\nu \rightarrow A^*$$

여기서 A는 빛을 받기 전의 유기분자를, A^*는 빛에 의해서 들뜬 상태를 의미한다.

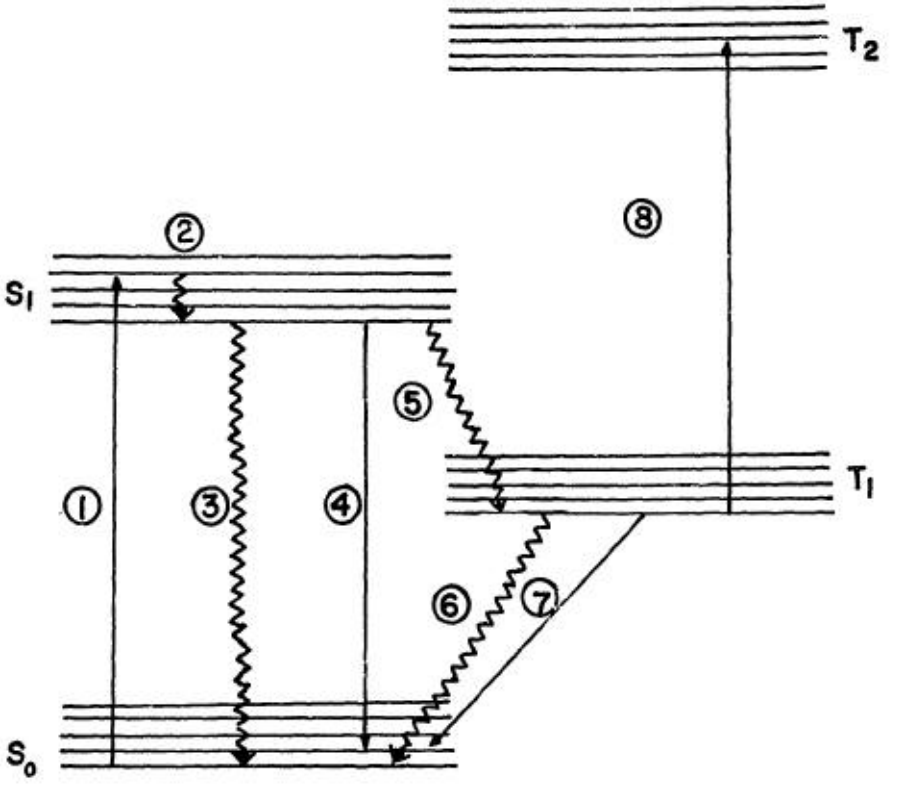
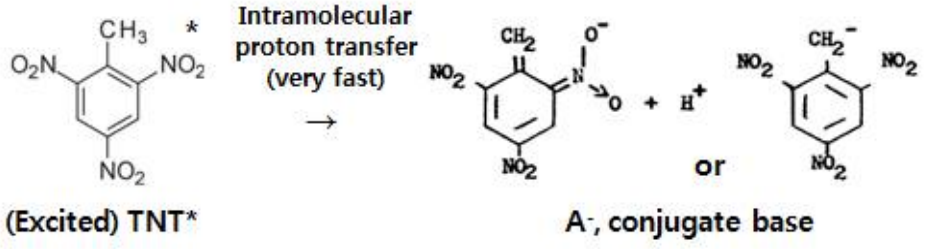


Fig. 2.2. Schematic representation of the energy levels of an organic molecule containing a π - electron system (Sandus, 1972)

그리고 이와 같이 불안정한 TNT 분자는 solvent에 녹아 분자 내 정전기적 상호작용(intramolecular eletrostatic interaction)에 의해 non-polar solvent에서는 aci-nitro isomer(AH)가, polar solvent에서는 conjugate base(A^-, TNT 음이온)가 형성된다.



이와 같이 생성되는 TNT 음이온으로부터 2,4,6-trinitrobenzoic acid, 2-amino-4,6-dinitrobenzoic acid, 그리고 1,3,5-trinitrobenzene과 같은 중간 생성물이 형성되고, 최종적으로는 아질산염, 질산염, 포름산, 옥살산, 이산화탄소등이 생성된다. (Table 2.3.)

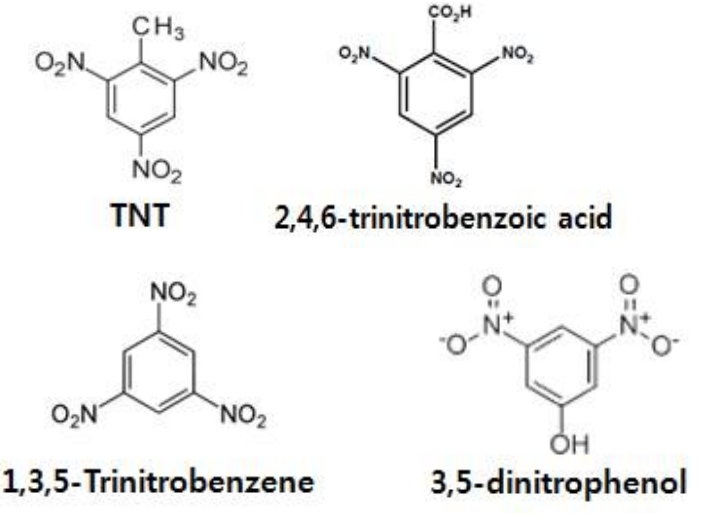


Table 2.3. Photochemical degradation products of TNT identified (Burlinson et al., 1979)

부산물 이름	구조식	분자량
1,3,5-trinitrobenzene	$C_6H_3O_6N_3$	213.1
4,6-dinitroanthranil	$C_7H_3O_5N_3$	209.1
2,4,6-trinitrobenzaldehyde	$C_7H_3O_7N_3$	241.1
2,4,6-trinitrobenzyl alcohol	$C_7H_5O_7N_3$	243.1
3,5-dinitrophenol	$C_6H_4O_5N_2$	184.1
4,6-dinitroisoanthril	$C_7H_3O_5N_3$	225.1
syn-2,4,6-trinitrobenzaldoxime	$C_7H_4O_7N_4$	256.1
anti-2,4,6-trinitrobenzaldoxime	$C_7H_4O_7N_4$	256.1
2,4,6-trinitrobenzonitrile	$C_7H_2O_6N_4$	238.1
1,3,7,9-tetranitroindazolo-2,1-aindazol-6-ol-12-one	-	-
2,2′-dicarboxy-3,3′,5,5′-Tetranitroazoxybenzene	$C_{14}H_6O_{13}N_6$	466.2
2,2′-dicarboxy-3,3′,5,5′-Tetranitroazobenzene	$C_{14}H_6O_{12}N_6$	450.2
2-carboxy-3,3′,5,5′-tetranitro-NNO-azoxy benzene	$C_{13}H_6O_{11}N_6$	422.2
2,4,6-trinitrobenzoic acid	$C_7H_3O_8N_3$	257.1
N-(2-carboxy-3,5-dinitrophenyl) - 2,4,6-trinitrobenzamide	$C_{14}H_5O_{13}N_6$	465.2
2-amino-4,6-dinitrobenzoic acid	$C_7H_5O_6N_3$	227.1

2.2.1.2. 토양에서의 광분해

토양표면에 존재하는 TNT는 토양입자에 흡착되어 있거나 입자상 형태로 존재하고 있다. 토양의 간섭(토양입자크기, 빛의 투과, 토성)과 입자상 물질의 낮은 반응성 때문에 TNT의 분해가 잘 일어나지 않지만 빛의 의한 분해와 승화에 의해 TNT의 손실이 일어난다고 알려져 있다.
손실 기작은 입자상 물질의 크기가 작을수록 더 잘 일어나는데 이는 대기와 반응할 수 있는 표면적이 커지기 때문이다. 또한, 입자상 물질의 광분해 부산물은 불용성 중합체 또는 azoxy, amide 분자로서 기존 연구에서의 부산물과 비슷하기 때문에 물에서의 분해 기작과 비슷하다고 알려져 있다 (Kunz et al., 2012).

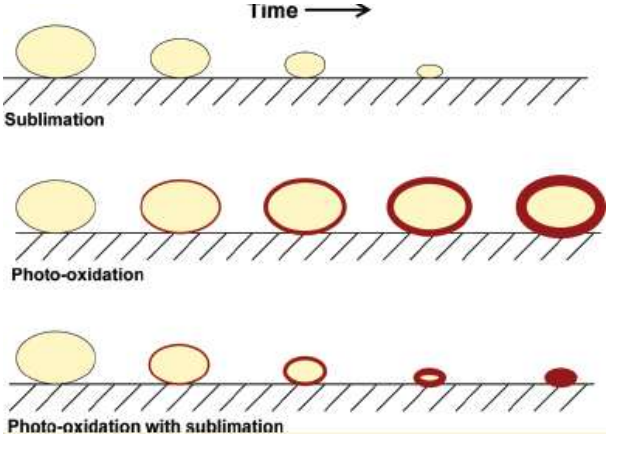


Fig. 2.3. Combination of sublimation and photodegradation (Kunz et al., 2012)

2.2.1.3. 토양 내 TNT 광분해인자

2.2.1.3.1 Ultraviolet

태양광은 자외선, 가시광선, 적외선으로 구성되어 있으며, TNT는 자외선 영역의 빛만을 흡수한다고 알려져 있다. 자료는 Table 2.4.에 나타내었다. 자외선은 파장에 따라서 315~400 nm 영역을 UVA 복사, 280~315 nm 영역을 UVB 복사, 100~280 nm 영역을 UVC 복사로 분류한다. 태양빛이 대기를 통과할 때, UVC 복사의 모든 영역과 UVB 복사의 약 90%가 대기 중의 오존, 수증기, 산소 그리고 이산화탄소에 의하여 흡수된다. 하지만 UVA 복사는 대기의 영향을 적게 받기 때문에 지표에 도달하는 자외선 복사는 대부분 UVA와 UVB 복사의 한 부분이다 (기상청, 2011).

Table 2.4. Absorption spectrum of TNT in 10% acetonitrile-90% water (Mabey et al., 1983).

Wavelength (nm)	Aborption Coefficient (M^{-1} cm^{-1})
297.5	1800
300.0	1600
302.5	1500
305.0	1400
307.5	1300
310.0	1200
312.5	1100
315.0	1000
317.5	900
320.0	840
323.1	800
330.0	760
340.0	620
350.0	600
360.0	420
370.0	240
380.0	160
390.0	60
400.0	0

* TNT concentration was 4.93×10^{-6} M (1.1 ppm).

2.2.1.3.1 TNT 오염깊이

농약이나 화학물질과 같은 유기화합물이 존재하는 토양 표면에서의 광분해는 부산물이 주변영향에 영향을 미칠 수 있기 때문에 매우 중요한 분해경로이다. 기존의 연구를 통해서 토양표면에서의 광분해는 수계와는 다르게 토양 내에서 직, 간접적인 분해 인자가 많기 때문에 분해 경로를 연구하는데 많은 고려가 필요하다고 할 수 있다. 그러나 이러한 고려 사항에 대한 연구가 요구되고 있음에도 불구하고, 여전히 체계적인 조사가 부족하다 (Balmer et al., 2000).

최근에 토양에서의 유기화합물의 광분해를 연구하는 가장 일반적인 방법은 유기화합물이 광원에 노출된 두께 또는 유기화합물이 토양층에 얼마나 침투되어 있는가를 알아보는 것이다. 광분해속도상수는 시간에 따라 토양층에서 손실된 유기화합물의 양으로 나타낼 수 있는데, 이는 토양층의 두께, 이동성의 동력학에 의존하기 때문에 약간 제한적인 값이라 할 수 있다. 그리고 빛은 토양 표면으로부터 약 0.1~1.0 mm의 깊이까지만 들어갈 수 있기 때문에, 빛에 노출되는 유기화합물질의 양은 토양의 형태와 토양층의 두께, 그리고 화합물의 흡광도 범위에 따라 달라질 수 있다. 그러므로 음지에서 양지로의 화합물의 이동성 유기화합물 제거에 큰 영향을 주며, 유기화합물의 흡착에 영향을 주는 토양 내 온도와 습도 또한 고려되어야 한다 (Balmer et al., 2000).

2.2.2. 철산화물에 의한 분해

Fig. 2.4. Reduction by surface-bound Fe(Ⅱ)

Fig. 2.4.는 철산화물에 의한 TNT의 환원반응을 나타낸다. 일반적으로 표면에 흡착된 TNT는 철산화물에 의해서 환원이 되면서 분해가 진행된다. 표면에 고정되어 있는 철은 기존에 용해된 ferric ion이 표면에 흡착을 했거나, mineral 내 ferric ion의 환원으로 인해 생성될 수 있으며, 이러한 표면에 고정된 철이 토양과 대수층에서 TNT를 환원시키는데 효과적이라 알려져 있다.

2.2.3. 염기성 가수분해(alkaline hydrolysis)

유기화합물로 오염된 수계나 토양에서의 오염물질의 제거는 오염환경의 pH에 의해 크게 영향을 받는다. TNT는 수용액 상에서 자외선과 더불어 염기성 수산화이온 (hydroxide ion)에 매우 민감하게 반응한다 (Emmrich, 1999; Kwon et al., 2010). TNT 분자 내에 3개의 니트로기는 강하게 전자를 당기는 물리화학적 성질이 있어서 TNT 분자의 방향족 고리 내 전자의 밀도를 감소시키게 되며, 이런 효과 때문에 TNT는 친핵성(nucleophilic)인 염기성 수산화이온과의 반응을 통해 반응성 중간체를 형성하여 분해되는 것으로 알려져 있다 (Emmrich 1999). 수산화이온과 TNT의 반응을 통해 생성될 반응중간체로는 TNT 음이온(TNT anion)이나 Meisenheimer complex 등이 매우 잘 알려져 있으며, 이 중간체에 의해 TNT가 햇볕에 조사될 경우 붉은 색상의 수용액(red water)이나 분홍 색상의 수용액(pink water)을 생성하는 것으로 알려져 있다 (Wang et al., 1995; Emmrich, 1999).

2.3. TNT 분해를 위한 고급산화 공정

TNT 같은 질산화 방향족으로 오염되어 있는 토양 또는 물의 처리를 위해 주로 사용되는 것이 advanced oxidation process (AOP : 고급산화공정)이다. 고급산화 공정의 대부분은 hydroxyl radical (OH·)을 발생시키며, OH·과 유기오염물질의 반응시간이 충분한다면 오염물질은 이산화탄소 같은 구조가 간단하고 무해한 물질로 분해된다. 그리고 AOP는 오염원을 다른 상으로 이동시키지 않을 뿐만 아니라 건강에 해로운 물질을 생성하지 않는다는 점에서 환경 친화적인 공법이라 할 수 있다 (Ince et al., 2000). 현재 광촉매를 이용한 오염물질의 제거는 유럽 또는 미국에서 이미 상업적으로 이용되고 있으며 (Parson et al., 2004), H_2O_2와 O_3, UV, 펜톤 시약, 전리 방사선 등을 이용한 다른 공정 또한 널리 사용되고 있고, 각 공정들을 결합한다면 유기물 처리에 더 효과적인 것으로 알려져 있다.

2.3.1. Fenton reaction

펜톤 산화법는 과산화수소수와 철염을 사용하여 유기화합물뿐만 아니라 주석산을 산화시킨 것으로부터 유래되었다. 그 후 펜톤 산화 기작은 Haber와 Weiss에 의해 제안되었고, Barb 등이 이를 수정하여 완성하였다. 유기물의 펜톤 산화 과정은 Eq. 2.1~2.9와 같다.

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH\cdot + OH^- \quad \text{(Eq. 2.1)}$$

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + OH_2\cdot + H^+ \quad \text{(Eq. 2.2)}$$

$$RH + OH\cdot \rightarrow H_2O + R\cdot \quad \text{(Eq. 2.3)}$$

$$Fe^{2+} + OH\cdot \rightarrow Fe^{3+} + OH^- \quad \text{(Eq. 2.4)}$$

$$R\cdot + Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+} + \text{products} \quad \text{(Eq. 2.5)}$$

$$R\cdot + OH\cdot \rightarrow ROH \quad \text{(Eq. 2.6)}$$

$$R\cdot + H_2O_2 \rightarrow ROH + OH\cdot \quad \text{(Eq. 2.7)}$$

$$OH_2\cdot + Fe^{3+} \rightarrow O_2 + Fe^{2+} + H^+ \quad \text{(Eq. 2.8)}$$

$$OH\cdot + H_2O_2 \rightarrow OH_2\cdot + H_2O \quad \text{(Eq. 2.9)}$$

펜톤 산화에서 유기물이 존재하지 않을 경우에는 위의 식 중, (Eq. 2.1), (Eq. 2.2), (Eq. 2.10)에 의해 최종적으로 (Eq. 2.10)과 같은 반응이 일어난다.

$$2H_2O_2 \rightarrow O_2 + H_2O \quad \text{(Eq. 2.10)}$$

유기물이 존재하는 경우 과산화수소의 분해반응 대신에 발생된 OH·에 의해 유기물이 분해되어 치환유기물이 발생한다. 이 경우 반응은 (Eq. 2.1), (Eq. 2.3), (Eq. 2.5), (Eq. 2.6)과 같은 반응을 거쳐 최종적으로 식 (Eq. 2.11)과 같은 반응이 일어난다.

$$H_2O_2 + RH \rightarrow ROH + H_2O \quad \text{(Eq. 2.11)}$$

펜톤 산화반응에 의해 유기물이 산화 분해될 때, 철 이온은 Fe^{2+}와 Fe^{3+} 사이를 순환한다. 촉매 기능을 지닌 Fe^{2+}는 과산화수소에 촉매작용을 하여 과산화수소로부터 OH·를 발생시키고 OH·로 산화된다. 이 때, 발생된 OH·는 유기물을 분해하여 유기물 라디칼 (R·)을 만들며 이 유기물 라디칼에 의해 Fe^{3+}는 다시 Fe^{2+}로 환원되고 유기물 라디칼은 결국 산화분해 된다.

그러나 유기물 라디칼에 의해 Fe^{3+}이 Fe^{2+}로 환원되지 않는다면 Fe^{3+}의 농도가 높아져 Fe^{2+}를 추가적으로 공급하지 않을 경우 산화반응이 중단된다. 따라서 많은 양의 철염이 촉매로서 필요함을 알 수 있다 (Litter, 2005).

2.3.2. H_2O_2/UV reaction

과산화수소는 폐수에 존재하는 염소, 아질산염, 아황산염과 같은 오염물질을 제거하는데 널리 사용되어져 왔으나 염화방향족화합물, 무기화합물과 같이 처리하기 어려운 오염물질은 경우 효과가 떨어지는 것으로 알려져 있다. 하지만 과산화수소가 UV에 의해 hydroxyl radical(OH·)로 직접적으로 광분해 되면 (Eq. 2.12)와 같이 반응하여 OH·이 비교적 간단하게 발생하는 것을 알 수 있다 (Litter, 2005)..

$$H_2O_2 + hv \rightarrow 2OH\cdot \qquad \text{(Eq. 2.12)}$$

2.3.3. Photo-Fenton reaction

Photo-Fenton 반응은 Fenton 반응과 UV/H_2O_2 공정이 결합된 방법으로서 유기물질들과 비선택적으로 반응하는 hydroxyl 라디칼을 생성한다 (김수명, 1998). Fenton 반응에서 생긴 Ferric hydroxyl complexes, $Fe(OH)^{2+}$들은 UV에 의하여 광분해 되어 Fe^{2+}와 hydroxyl 라디칼을 생성한다. 반응식은 식 (Eq. 2.13)와 같다.

$$Fe(\text{III})(OH)^{2+} + hv \rightarrow Fe(\text{II}) + OH\cdot \qquad \text{(Eq. 2.13)}$$

Photo-Fenton 반응은 기존의 Fenton 반응 또는 UV/H_2O_2 공정보다 더 많은 양의 hydroxyl 라디칼을 생성할 수 있어서 더 효율적으로 유기물을 산화시킬 수 있다. 그리고 (Eq. 2.13) 같이 UV에 의해 Fe^{3+}로부터 Fe^{2+}가 계속 생성되면 과산화수소가 계속 존재할 경우엔 (Eq. 2.12)와 같이 hydroxyl 라디칼을 지속적으로 생성할 수 있다는 장점이 있어서, Fenton 반응과 함께 처리하기 힘든 유기오염물질에 대한 효과적인 공정이라 할 수 있다 (김일규, 2012).

3. 실험 재료 및 방법

3.1. 실험재료

3.1.1. 사격장 토양

본 연구에서는 경기도 연천군에 위치한 사격장에서 채취한 토양을 사용하였다. 채취한 토양은 상온 (25℃)에서 일주일 간 풍건하였고, 10번 체(2mm 이하)를 사용하여 토양에 함유한 큰 입자와 기타물질을 제거하여 시료를 균일하게 혼합하였다. 체거름을 통해 얻은 사격장 토양의 물리화학적 성질은 Table 3.1. 와 같다.

Table 3.1. Physicochemical properties of the soil

Property	Value
Texture	Sandy loam
Sand	69.0 %
Silt	18.2 %
Clay	12.8 %
Cation exchange capacity	15.48 cmol/kg
Fractional organic carbon contents (f_{oc})	0.56 %
Water holding capacity	16 %

3.1.2. TNT 용액

TNT 용액은 인공적으로 제조하였다. TNT는 아세토나이트릴과 같은 유기용매에 매우 잘 녹기 때문에 다량의 TNT를 녹여서(60 g/L in acetonitrile) 냉장 보관하였으며, 시험용 TNT 용액은 미리 준비한 TNT 용액을 3차 증류수에 희석하여 약 3일 정도 교반하였다. 교반 기간은 물에 쉽게 녹지 않는(130 mg/L in water) TNT의 성질을 고려하여 결정하였다.

Table 3.2. Characteristic of initial TNT solution

Characteristics	TNT solution
pH	6.32
TNT (mg/L)	50
Temperature (℃)	18~20

3.1.3. TNT 오염토양

TNT가 녹아 있는 유기용매를 사용하여 토양 중량의 최대 15%가 넘지 않도록 용매의 부피를 조절하여 토양을 오염시키고, 암실에 보관하여 상온 (25℃)에서 하루 동안 휘발 및 건조시켰다. 그리고 TNT 오염토양의 농도는 최대 100 mg/kg으로 고정하여 실험을 수행하였다.

3.1.4. TNT 오염 철 산화물 제거토양

3.1.4.1. 철산화물의 제거

토양 내 존재하는 철산화물을 제거하는 방법은 Mehra & Jackson에 의해 고안된 Citrate-bicarbonate-dithionite Method (CBD method)를 사용했으며, 이 과정을 간략히 기술하면 다음과 같다. 5 g의 토양을 50 mL conical tube에 담은 뒤, 0.3 M의 $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$(sodium citrate) 40 mL와 1 M의 $NaHCO_3$(sodium carbonate) 5 mL를 넣고 water bath에서 용액의 온도가 75~80℃가 유지될 때까지 가열한다. 그리고 1 g의 $Na_2S_2O_4$(sodium dithionite)를 첨가하고 약 1분간 혼합한 후, 다시 water bath에서 75~80℃의 온도를 유지하며 철산화물을 제거한다. 최종적으로 철산화물 제거에 사용된 용액이 토양에 남아있는 것을 방지하기 위하여 40 mL의 3차 증류수로 2~3회 세척 후, 원심분리기로 토양만 분리해내어 상온에서 풍건시켰다.

3.1.4.2. 철산화물의 제조

본 연구에서는 철산화물 종류에 따른 TNT의 분해 현상을 알아보기 위해서 Magnetite(자철석), Ferrihydrite, Goethite를 제조하여 분해실험을 진행하였다. Magnetite는 국내 한솔교육사에서 나온 제품을 사용했으며 토양에 잘 섞일 수 있게 가루로 분쇄하여 사용하였다.

Ferrihydrite의 제조법은 다음과 같다. 40 g의 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$(iron(III) nitrate)를 500 mL의 증류수와 1 M의 KOH(potassium hydroxide) 330 mL에 녹이고 pH를 7~8의 범위로 조절한다. 그리고 이 용액을 16,000 g, 10분의 조건에서 원심 분리하여 분리된 고체를 2~3일 정도 투석한 후, 고체를 약 이틀 정도 동결 건조 시켜 상온에서 보관한다.

Goethite의 제조는 1925년 Bohm에 의한 제조법을 참고하였다. $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$를 2차 증류수에 녹여 만든 1 M의 $Fe(NO_3)_3$(ferric nitrate)용액 100 mL와 5 M의 KOH 180 mL를 2 L의 부피플라스크에 넣고 교반하고, 2차 증류수로 메스업한다. 그리고 70℃에서 60시간 동안 보관한 후, 용액을 16,000 g, 10분의 조건에서 원심 분리하여 분리된 고체를 50℃에서 3일 정도 건조하여 상온에서 보관한다.

3.2. 실험장치 및 방법

3.2.1. 빛의 세기와 매질에 따른 TNT의 분해 양상 관찰

본 연구의 batch 형 TNT 광분해 실험을 위해 실험 장치의 구성은 다음과 같다. 광원은 실제 태양광의 자외선을 모사하기 위해 352 nm의 15W Ultraviolet(UV) lamp를 사용하였다. 그리고 높이 조절이 가능한 높이 1m 이동식 선반으로 높낮이를 조절하면서 TNT 샘플이 받는 빛의 세기를 조절하였다. 또한, TNT 샘플이 균일한 세기의 자외선에 의한 영향을 알아보기 위해 선반 사이에 검은천을 이용하여 칸막이를 설치하였으며, 암실을 형성하여 다른 외부의 빛은 모두 차단하였다. 실험 장치는 Fig. 3.1. 와 같다.

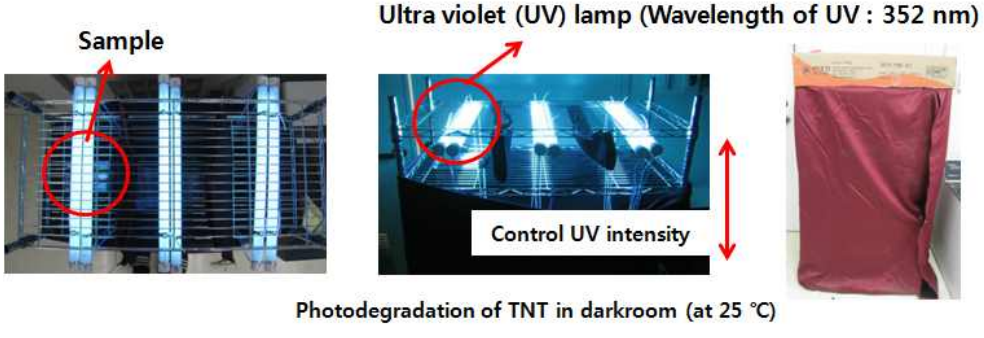


Fig. 3.1. Darkroom setup used in the present study.

3.2.2. 광분해

3.2.2.1. 물에서의 광분해

실험은 3.1.2.에서 제조한 TNT 용액을 50 mL borosilicate tube에 담아 자외선을 조사하여 수행하였다. TNT 용액의 농도 범위는 최소 0.5 ~ 최대 50 mg/L 이며, 샘플링 간격은 광원의 세기에 따라 조절하였다. 실험은 TNT가 모두 분해될 때까지 진행하였다 (최대 36시간).

3.2.2.2. 토양에서의 광분해

토양에서의 분해실험은 3.1.3.에 설명되어 있는 토양을 사용하였으며, TNT 오염 토양은 직경 20 cm의 borosilicate 재질의 petri-dish에 두께가 약 1 mm 정도가 되게 토양을 깔고 실험을 진행하였다. 토양의 수분 함량은 50%, 100%가 되게 조절하였으며, 샘플링은 실험 시작 후, 1, 3, 7, 10일 째에 수행하였다.

3.2.3. 철산화물의 존재와 종류에 따른 TNT의 분해 양상 관찰

본 연구에서 사용한 사격장 토양은 철산화물이 함유된 토양으로 철산화물과 철산화물의 종류가 TNT 분해에 미치는 영향을 알아보기 위하여 암실에서 분해 실험을 수행하였다. 토양에서의 분해 실험은 3.1.4.에 설명되어 있는 철산화물 제거토양을 사용하였으며, 3.1.4.1.과 같이 제조된 철산화물을 전체 중량의 5%만큼 첨가하여 고르게 분포할 수 있도록 잘 섞은 후, water holding capacity만큼의 수분을 지속적으로 첨가하며 TNT 분해실험을 수행하였다. 샘플링은 실험 시작 후, 1, 3, 7, 10일 째에 수행하였다.

3.2.4. Lime처리에 따른 TNT의 분해 양상 관찰

토양에서의 분해 실험은 3.1.3.에 설명되어 있는 토양을 사용하였으며, $Ca(OH)_2$ (lime)을 전체 중량의 5%만큼 첨가하여 고르게 분포할 수 있도록 잘 섞은 후, water holding capacity만큼의 수분을 지속적으로 첨가하며 TNT 분해실험을 수행하였다. 샘플링은 실험 시작 후, 1, 3, 7, 10일 째에 수행하였다.

3.3. 분석 방법

3.3.1. 토양 내의 TNT 추출

본 연구에서는 US EPA SW-846 Method 8330을 이용하여 토양에 존재하는 TNT를 추출하였다. 이 방법은 TNT 오염토양 2 g과 10 mL의 acetonitrile(ACN)를 Teflon tube에 담고, 초음파 분해기에서 18시간 추출한다. 그리고 $CaCl_2$ (Calcium chloride)를 이용하여 염석(salting out)한 후, 0.45 ㎛ syringe filter로 여과하여 분석을 준비한다. SW-846 Method 8330으로 추출할 수 있는 화약물질들은 Table 3.3. 와 같다.

Table 3.3. US EPA designed 14 explosive compounds

Compound	Abbreviation	CAS No
Octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine	HMX	2691-41-0
Hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine	RDX	121-82-4
1,3,5-Trinitrobenzene	1,3,5-TNB	99-35-4
1,3-Dinitrobenzene	1,3-DNB	99-65-0
Methyl-2,4,6-trinitrophenylnitramine	Tetryl	479-45-8
Nitrobenzene	NB	98-95-3
2,4,6-Trinitrotoluene	2,4,6-TNT	118-96-7
4-Amino-2,6-dinitrotoluene	4-Am-DNT	19406-51-0
2-Amino-4,6-dinitrotoluene	2-Am-DNT	35572-78-2
2,4-Dinitrotoluene	2,4-DNT	121-14-2
2,6-Dinitrotoluene	2,6-DNT	606-20-2
2-Nitrotoluene	2-NT	88-72-2
3-Nitrotoluene	3-NT	99-08-1
4-Nitrotoluene	4-NT	99-99-0

3.3.2. TNT 농도 분석

TNT는 separation module(Waters 2690, Waters., 미국)과 photodiode array detector(Waters 996, Water., 미국)이 장착된 고성능액체크로마토그래피(HPLC)와 Shiseido (150 x 4.6 mm, RP C18 column) 컬럼을 사용하여 분석하였다. HPLC의 분석 조건은 Table 3.4. 과 같다.

Table 3.4. Operation conditions of high performance liquid chromatograph for determining TNT concentrations

Parts	Conditions
Column	Shiseido (150 x 4.6 mm, RP C18 column)
Injection volume	20 μm
Initial column temperature	30°C
Flow rate of carrier fluid	1.5 mL/min
Isocratic elution condition	70% methanol : 30% water
Analysis wavelength	Analysis wavelength
TNT detection time	3.5~4.0 min

4. 실험 결과 및 고찰

4.1. TNT 분해 모델 결정

일반적으로 화합물의 분해속도는 pseudo 1차 반응에 의해서 결정된다. Pseudo 1차 반응은 화합물의 분해에 두 가지의 인자가 관여해도 겉보기에 1차 반응으로 관측할 수 있는 반응을 나타낸다. 즉, 분해 속도 상수는 두 가지 인자에 의해 비례하는 것이 아니라 한 가지 인자에 의해서만 비례한다. 반응식은 (Eq. 4.1)과 같다.

$$\frac{d[C]}{dt} = -k_p[C_0] \qquad \text{(Eq. 4.1)}$$

여기서, C = chemical concentration (mg/L)

C_0 = initial chemical concentration (mg/L)

k_p = pseudo first-order rate constant (1/unit of time)

t = time

4.1.1. 광분해

화합물이 빛에 의해 변형될 때, 그 과정을 직접적인 광분해라고 하며, 기존의 연구들은 2.2.1.에 설명한 것과 같이 들뜬 상태에서의 에너지와 반응 경로를 정의하였다. 빛을 흡수한 화합물은 불안정한 들뜬상태가 되는데 바닥상태와 들뜬상태 간의 차이는 화합물이 흡수한 에너지와 같으며, 이 에너지는 화합물을 산화 또는 환원시키고, 결합을 끊는 역할을 한다. (Eq. 4.2)은 태양광에 의한 화합물 광분해 속도상수를 나타낸다.

$$k_d = 2.303\Phi \sum \varepsilon_\lambda \cdot Z_\lambda \qquad \text{(Eq. 4.2)}$$

여기서, k_d = direct photolysis rate constant (1/day)

Φ = the quantum yield (independent of wavelength)

ε_λ = molar absorption coefficient (L/mol · cm) at wavelength λ

Z_λ = photon flux (photons/cm^2 · day) over a 1 nm interval centered at wavelength λ

(Eq. 4.2)에서의 Z_λ은 화합물에 도달하는 빛의 파장을 중심으로 1 nm 간격에서의 빛의 양을 나타내었다. 반면 (Eq. 4.3)는 태양광에 의한 합물 광분해 속도상수를 나타내며, Z_λ는 빛의 파장을 중심으로 한 파장 전영역에서의 하루 평균 일사량을 나타낸다.

$$k_{d(solar)} = \Phi \sum \varepsilon_\lambda \cdot L_\lambda \qquad \text{(Eq. 4.3)}$$

여기서, k_d = direct photolysis rate constant (1/day)

Φ = the quantum yield (independent of wavelength)

ε_λ = molar absorption coefficient (L/mol · cm) at wavelength λ

L_λ = average daily solar photon flux irradiance (mmol photons/cm^2 · day) over wavelength interval $\Delta\lambda$ centered at wavelength λ

따라서 (Eq. 4.2), (Eq. 4.3)에 의해서 화합물에 조사되는 빛의 일사량이 일정할 경우, 직접적인 광분해는 pseudo 1차반응식을 따른다고 할 수 있다.

4.1.2. 염기성 가수분해

염기성 조건에서 TNT의 가수분해속도는 염기의 농도와 TNT 농도에 따라 달라진다. 따라서 TNT 가수분해에 대한 2차 반응식은 (Eq. 4.4)와 같이 표현될 수 있다.

$$\frac{dC_{TNT}(t)}{dt} = -k_2 C_{TNT} C_{OH^-} \qquad \text{(Eq. 4.4)}$$

여기서, C_{TNT} = TNT concentration (mg/L)

C_{OH^-} = hydroxide ion concentration (mg/L)

k_2 = second-order rate constant (1/unit of time)

t = time

염기성 가수분해의 경우, C_{OH^-}가 C_{TNT}보다 매우 많은 조건이기 때문에 pH 11이상의 조건에서는 C_{OH^-}는 일정하다고 가정하고 (Eq. 4.4)은 (Eq. 4.5) 같이 다시 표현될 수 있으며, (Eq. 4.5)는 (Eq. 4.1)과 같은 의미를 지닌다.

$$\frac{dC_{TNT}(t)}{dt} = -k_p C_{TNT} \qquad \text{(Eq. 4.5)}$$

여기서, C_{TNT} = TNT concentration (mg/L)

k_p = pseudo first-order rate constant (1/unit of time)

t = time

4.2. TNT 분해

4.2.1. 광분해

4.2.1.1. 물에서의 광분해

TNT의 초기 농도가 광분해 속도 상수에 미치는 영향을 Fig. 4.1.과 Table 4.1.에 나타내었다. 실험의 조건은 UV의 세기는 0.8 mW/cm^2 이었으며, TNT 용액의 pH는 6.3 ± 0.15이다.

광분해 속도 상수는 TNT의 초기 농도가 0.5 1, 5. 10, 20, 50 mg/L에서 5.7 x 10^{-3}, 3.9 x 10^{-3}, 4.3 x 10^{-3}, 4.3 x 10^{-3}, 3.7 x 10^{-3}, 1.9 x 10^{-3} min^{-1} 거의 일정하였다 (Table 4.1.). 즉, UV의 세기가 일정한 경우, 초기 농도에 관계없이 광분해 속도 상수는 일정하며, 반감기는 각각 분해시켜야 할 TNT의 양이 다르기 때문에 초기 농도가 높을수록 길어진다. 그리고 초기 농도가 50 mg/L인 용액을 암실에 둔 경우, 시간이 지나도 초기 농도를 유지하는 결과를 통해, TNT는 빛이 존재하는 경우에만 분해가 되며, 중성의 용액 (pH 6.32)에서 자발적인 TNT 가수분해는 일어나지 않는다고 볼 수 있다.

Table 4.1. Rate constants at different initial concentration of TNT

	TNT initial concentration (mg/L)					
	0.5	1	5	10	20	50
R	5.7 x 10^{-3}	3.9 x 10^{-3}	4.3 x 10^{-3}	4.3 x 10^{-3}	3.7 x 10^{-3}	1.9 x 10^{-3}

반면 UV의 세기가 증가할수록 분해 속도 상수는 증가하는 것으로 나타났다. (Fig. 4.2.). TNT 초기 농도에 관계없이 0.12 mW/cm^2, 1.2 mW/cm^2, 4.2 mW/cm^2 의 빛의 세기에서 분해 속도 상수는 약 7.9 x 10^{-5}, 3.18 x 10^{-3}, 1.76 x 10^{-2} min^{-1}이다. 이를 통해서 TNT의 광분해는 시간과 계절에 따라 다른 분해 속도를 보인다고 예상할 수 있다.

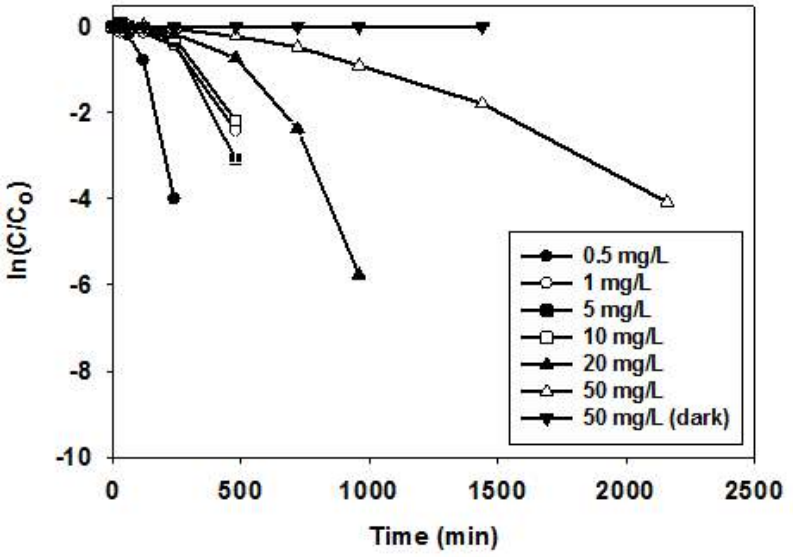


Fig. 4.1. TNT photodegradation in various initial TNT concentration (UV intensity : 0.8 mW/cm^2)

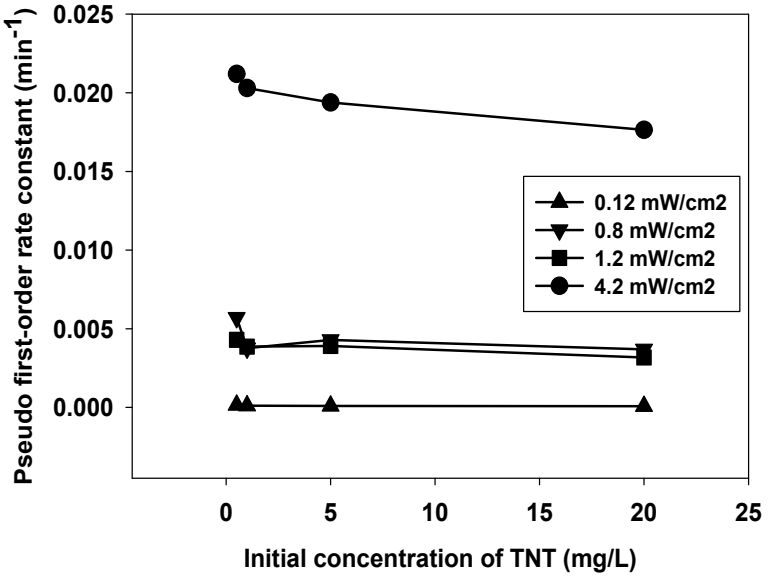


Fig. 4.2. Change of degradation rate constant at various UVA intensity

또한, 광분해가 진행될수록 TNT 용액의 pH는 TNT 농도 감소에 비례해서 낮아졌다 (Fig. 4.3., Fig. 4.4.). 용액 속의 pH가 낮아진 것은 크게 두 가지 이유로 설명할 수 있다. 첫 번째는 광분해 과정에서 옥살산, 아질산, 질산 등과 같은 산이 생성되어 pH를 낮출 수 있고, 두 번째는 물의 hydroxyl ion(OH^-)이 광분해 반응에 참여하여 소모되었을 경우이다. 본 연구에서는 두 가지 가능성에 대해서 모두 알아보고자 하였다. 하지만 산 생성에 대해서는 기존 연구에서 제시되었던 산을 가스크로마토그래피(GC)로 측정한 결과, 문헌에서 제시했던 결과를 얻을 수 없었다. 그래서 OH^- 소모에 의한 TNT 분해가 이루어졌다고 판단한다. 이에 대한 결과는 Appendix B.에 포함되어 있다.

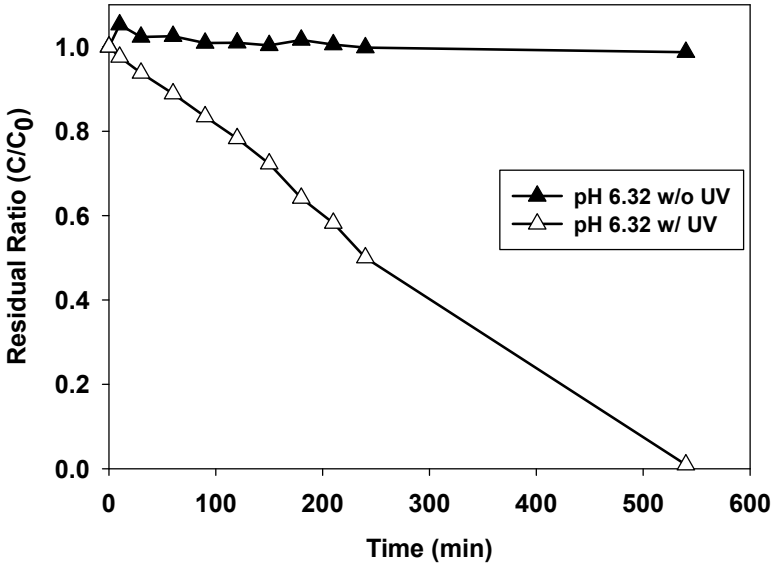


Fig. 4.3. Change of TNT concentration (UV intensity : 4.2 mW/cm^2)

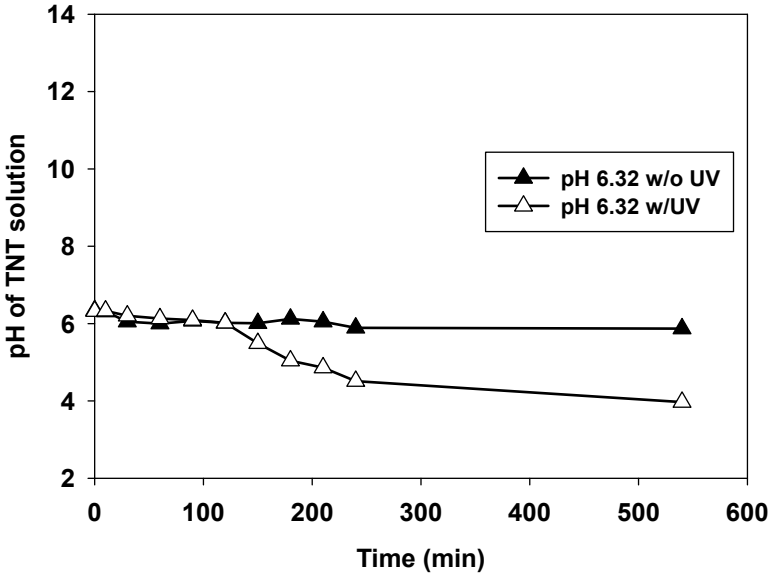


Fig. 4.4. pH change of TNT solution (UV intensity : 4.2 mW/cm^2)

자외선 램프에 의한 TNT의 분해가 실제 태양광에 의해서도 똑같이 발생하는지 알아보기 위해 날씨가 맑은 날 야외에서 TNT 분해 실험을 수행하였다. 실험 당시(오전 10시), 태양광의 자외선 A의 세기는 약 1.25 mW/cm^2 이었으며, 일몰까지 최대 2.0, 최소 0 mW/cm^2 이었다. 그리고 대조군으로 실험실 내 TNT 분해실험을 위한 자외선 램프의 세기는 1.9~2.0 mW/cm^{2}를 유지하였다. 그 결과는 Fig. 4.5.와 같다. 구름이 낀 흐린 날의 자외선의 세기는 거의 0에 가까웠으며, TNT의 분해 또한 거의 일어나지 않았다. 하지만 맑은 날 태양광에 의한 TNT 분해 속도는 실험실 내 비슷한 세기의 자외선 램프에 의한 분해 속도와 거의 유사하였으며, 일몰 후에는 태양의 고도가 낮아짐에 따라 자외선의 세기가 약해져서 분해가 잘 일어나지 않았다. 이러한 결과를 통해, TNT의 분해는 태양광에 의해서도 쉽게 일어날 뿐만 아니라, 자외선의 세기에 따라 분해속도가 달라지기 때문에 계절별로도 분해 속도의 차이가 있을 거라 판단된다.

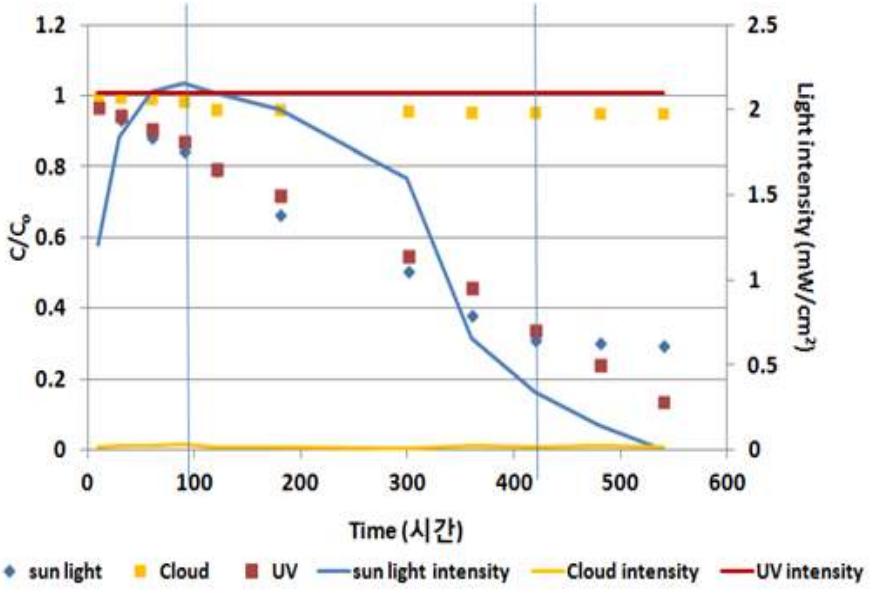


Fig. 4.5. TNT photodegradation test on outdoor tests

4.2.1.2. 토양에서의 광분해

Fig. 4.6.는 시간에 따른 토양에서의 TNT 광분해 현상을 나타내며, UV의 세기는 4.2 mW/cm^2 이다. 2.2.1.2.에서 언급했던 것과는 달리 TNT는 손실은 UV가 존재하는 경우에만 발생한다고 생각된다.

UV를 쬐지 않고 암실에 둔 토양의 경우, 시간에 따른 오염농도가 동일하기 때문에 승화에 의한 TNT의 손실은 없다고 볼 수 있다. 하지만 빛이 있는 경우 Table 4.2.의 결과를 통해 광분해에 이용가능한 물은 없다고 판단되고, 따라서 토양 내의 오염물질은 UV에 의해 분해가 되었다고 사료된다. 토양 내 TNT의 분해는 Fig. 4.6.와 TNT 광분해 부산물인 TNB의 생성으로부터 확인할 수 있다 (Fig. 4.7.).

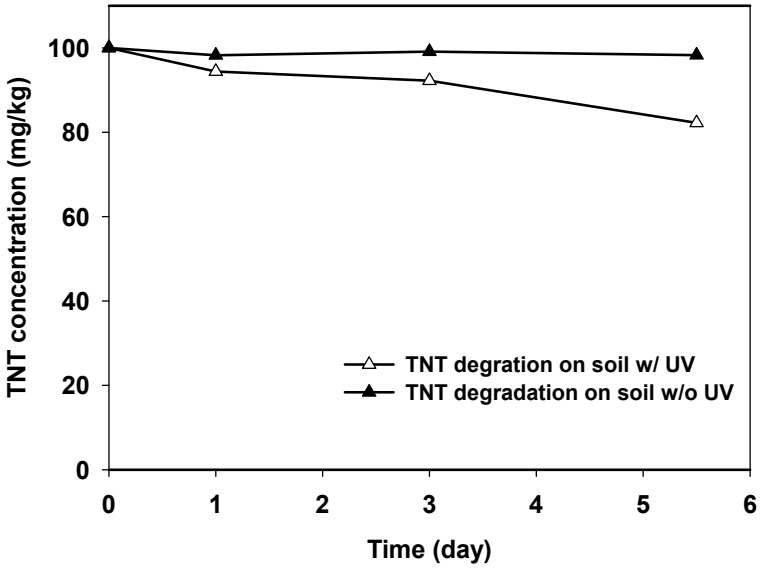


Fig. 4.6. Comparison of TNT photodegradation on soil (4.2 mW/cm^2)

Table 4.2. Change of soil mass under UV irradiance (4.2 mW/cm^2)

	Time (day)		Remained percent (%) for initial mass
	Initial	5.5	
Soil mass (g)	20.0021	19.9557	99.9428

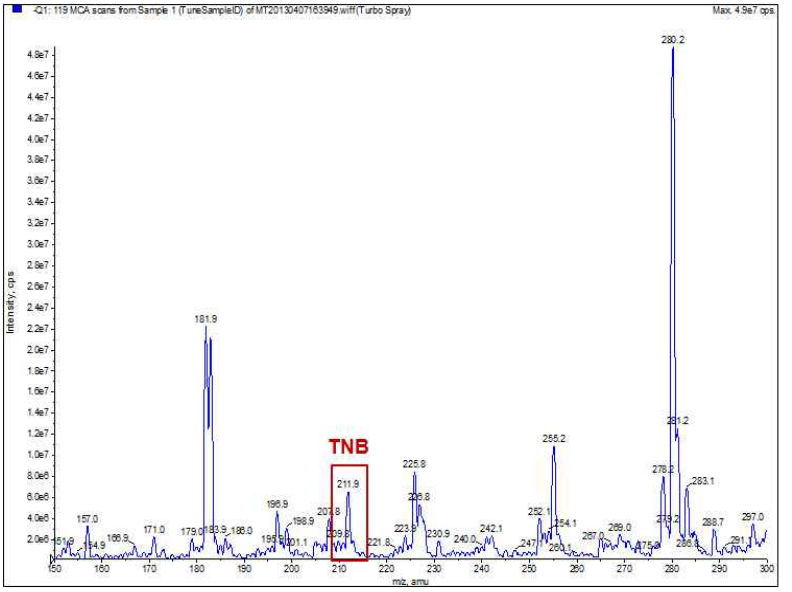


Fig. 4.7. Identification of TNT intermediates on photodegradation

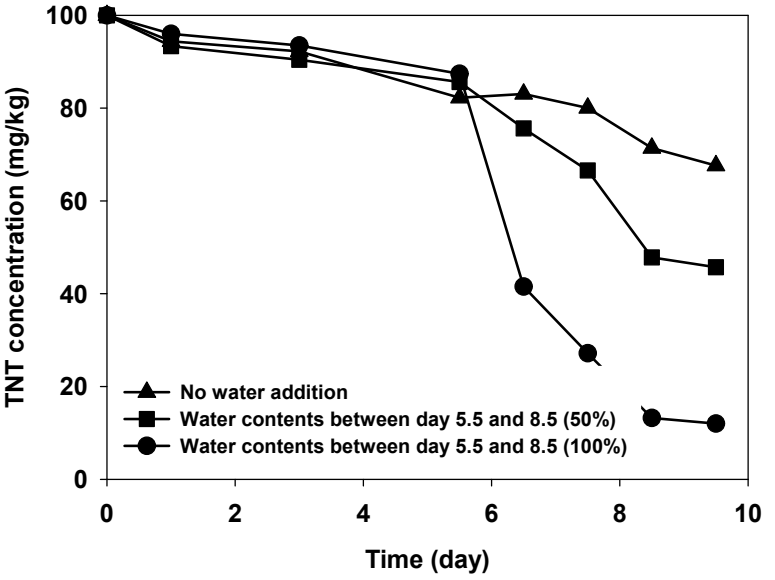


Fig. 4.8. TNT photodegradation on soil with various soil water content

토양에서의 광분해는 물에서보다 약 1,000배 정도 느리게 일어나기 때문에 토양 내의 수분 함량을 조절해가며 TNT 분해현상을 관찰하였다. 토양의 수분함량이 50%일 경우 TNT 분해 속도는 약 7배, 100%는 약 21배 빨라지며, 토양 내 존재하는 물이 광분해를 촉진시킨다는 것을 알 수 있다 (Fig. 4.8.).

토양에서의 광분해가 상대적으로 더디게 일어나는 원인은 i) 토양 입자의 간섭으로 인한 광분해 효율 저하 와 ii) TNT의 흡착으로 인해 빛과의 반응성 저하 등에 의한 것이라 판단된다.

추가적으로 closed system에서 태양광에 의한 TNT 분해와 open system에서의 TNT 분해를 알아보았다. closed system은 플라스틱 용기에 100 mg/kg으로 오염된 토양을 얇게 깔고 용기 위를 투명한 비닐로 덮어 비의 유입을 막고, 오로지 태양광에 의한 영향을 볼 수 있게 만들어졌으며, exposed system은 비닐을 씌우지 않고 태양광과 비의 유입을 허용하게 만들어졌다. 그 결과는 Fig. 4.9.와 같다.

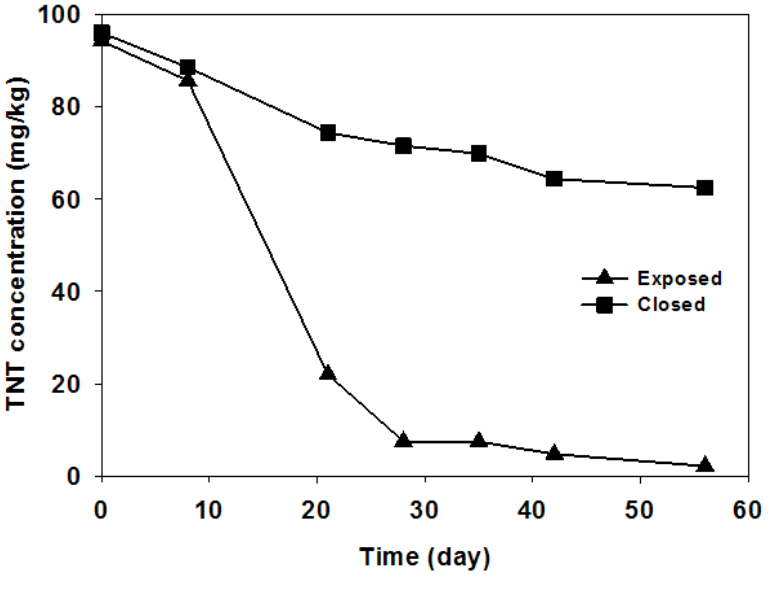


Fig. 4.9. Effect of iron oxide for TNT degradation on soil

Closed sample의 경우, 일부 빛에 의한 분해와 승화에 의해서 토양 내 오염물질이 감소되는 것으로 생각되며, exposed sample은 강우에 의해서 TNT 오염농도가 많이 감소되는 것을 알 수 있었으며, 이는 비에 의해서 씻겨 내려갔거나 젖은 상태에서 빛에 의한 광분해가 일어났다고 생각된다.

4.2.2. 철산화물에 의한 분해

철산화물에 따른 영향을 알아보기 위해 토양 내 존재하는 철산화물을 Citrate Bicarbonate Dithionite (CBD) method에 따라 제거하고 암실에서 토양 내 TNT 농도 변화를 알아보았다. 토양 내 수분은 water holding capacity를 유지하였다.

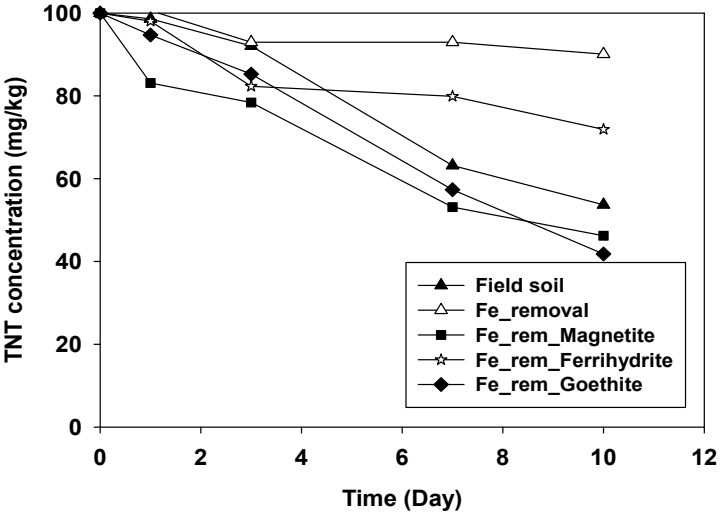


Fig. 4.10. Effect of iron oxide for TNT degradation on soil

Fig. 4.10.는 철산화물 존재여부에 따른 토양에서의 TNT 분해를 나타낸다. Field 토양의 철산화물 함량은 약 3.5 %이며, 분해 속도는 철산화물이 없을 때에 비해 약 6배 정도 빠른 것으로 확인되었다. 이는 토양 내 수분과 반응한 철산화물이 TNT 분자를 환원시키면서 분해시키는 것으로 생각되며, 철산화물이 없는 경우 TNT는 분해가 쉽지 않을 뿐만 아니라 빛도 없기 때문에 분해 속도가 매우 더딘 것으로 보인다. 또한, 철산화물의 종류에 따라서 TNT 분해율이 차이가 남을 알 수 있는데, 비결정형광물로 알려진 Ferrihydrite가 Magnetite 또는 Goethite와 같은 결정형광물보다 상대적으로 반응성이 낮기 때문에 TNT 분해에 상대적으로 효과적이지 못한 것으로 판단되었다.

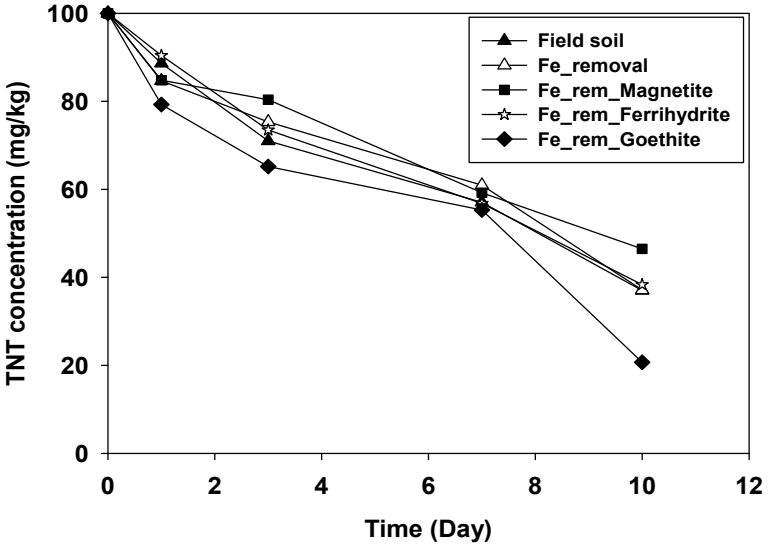


Fig. 4.11. Effect of iron oxide for TNT degradation on soil at 1.2 mW/cm^2 of UV irradiance

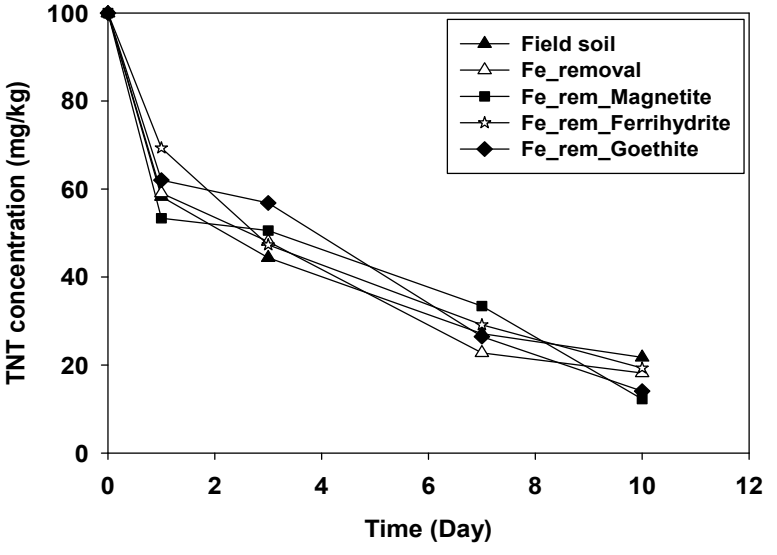


Fig. 4.12. Effect of iron oxide for TNT degradation on soil at 4.2 mW/cm^2 of UV irradiance

Fig. 4.11.과 Fig. 4.12.은 추가적인 실험으로 UV가 존재한 경우에도 TNT 분해가 철산화물에 의해 영향을 받는지 알아보았다. 그 결과는 Table 4.3.에 나타내었다. UV가 존재하는 경우, TNT는 철산화물의 유무 또는 종류에 관계없이 거의 동일한 속도로 분해되는 것을 알 수 있었다. 토양 내의 물이 존재할 경우 TNT는 물에 용해되게 되는데 이 때, 철산화물에 의한 환원보다는 UV에 의한 광분해가 더 우선적으로 발생하기 때문에 UV에 의한 영향이 큰 것으로 판단된다.

Table 4.3. Pseudo first-order rate constants at various experimental

Soil	Condition		
	0 mW/cm^2	1.2 mW/cm^2	4.2 mW/cm^2
Field soil	6.10×10^{-2}	9.44×10^{-2}	1.72×10^{-1}
Fe oxide removal	1.11×10^{-2}	9.05×10^{-2}	1.90×10^{-1}
Magnetite	8.21×10^{-2}	7.64×10^{-2}	1.97×10^{-1}
Ferrihydrite	3.44×10^{-2}	9.16×10^{-2}	1.74×10^{-1}
Goethite	8.27×10^{-2}	1.35×10^{-1}	1.96×10^{-1}

4.2.3. 염기성 가수분해

4.2.3.1. 토양에서의 염기성 가수분해

Fig. 4.13.는 lime 처리량에 따른 TNT 분해를 나타낸다. 본 연구에서 참고한 lime의 최대 처리량인 5%는 미군 육군 공병대 (USACE)에서 권장하는 양으로서 실제 현장에서도 빈번하게 사용되고 있다. 오염물질의 분해율은 예상했던 대로 lime 처리를 많이 할수록 높게 나타났다. 토양 중량의 약 1%, 5%의 lime을 사용한 경우 총 40, 90%의 TNT가 분해된 것을 알 수 있다.

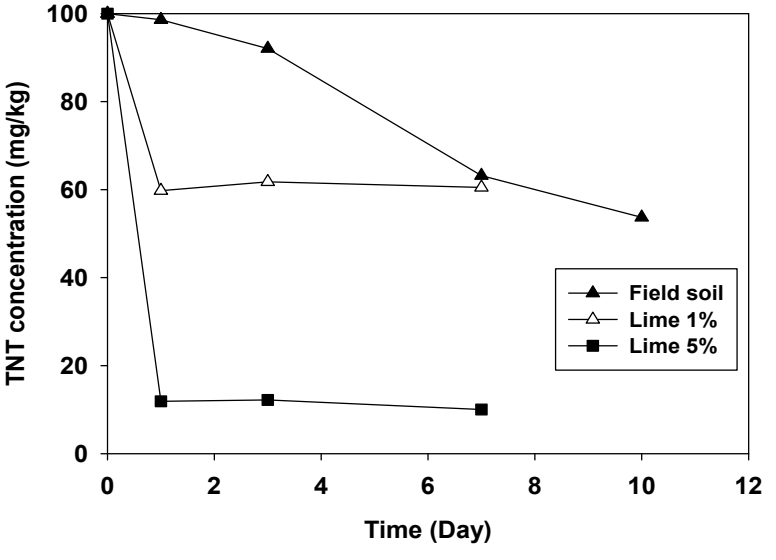


Fig. 4.13. Effect of hydroxide ion (lime) on TNT degradation

Table 4.4. Pseudo first-order rate constants with lime treatment

Soil	Lime amount		
	0 %	1 %	5 %
Rate constant	6.10×10^{-2}	9.29×10^{-2}	4.16×10^{-1}

4.2.3.2. 물에서의 염기성 가수분해와 광분해 속도 비교

Table 4.5.는 4.2.1.에서 언급했던 TNT 광분해를 pH 별로 수행하여 염기성 가수분해와의 분해속도를 비교하고, TNT 분해에 빛과 pH 중 어느 인자가 더 영향을 미치는지를 나타낸다.

pH 조건은 2, 4, 6.32, 9, 11, 12, 13으로 나누어 광분해실험을 수행하였으며, 염기성 가수분해의 경우 일반적으로 pH 11 이상에서 염기성 가수분해가 일어나기 때문에 pH 11, 12, 13을 대상으로 실험을 하였다. 빛에 의해 분해되는 경우나 염기성 조건에서 분해되는 경우 반응 후, pH가 감소하기 때문에 TNT 분해 시, OH^-의 소모를 가정하였다. 그리고 OH^-의 농도는 수용액의 반응 전 후의 pH를 측정하여 계산하였고, 그 식은 Eq. 4.1과 같다.

$$pH = -\log[H^+] \qquad \text{(Eq. 4.1)}$$

초기 pH가 11~13인 경우 50 mg/L (약 220μM)의 TNT 용액의 염기성 가수분해속도는 매우 빠르며 [OH^-] 소모 (μM) / TNT 분해(μM)는 약 11~13 정도였다. 따라서 pH 9~10에서는 초기 [OH^-]의 농도가 10~100 (μM)이기 때문에 염기성 가수분해가 일어나기 힘든 조건이라 생각된다. 또한, pH 11 (UV+Alkali 또는 Alkali)에서의 분해 실험에서 [OH^-] 소모 (μM) / TNT 분해(μM) 의 비교를 통해서 빛은 TNT 분해에 약 61% OH-는 약 39% 기여한다는 것을 알 수 있었다 (Fig. 4.14). 또한, 초기 pH가 2~9일 때, TNT 분해에 대한 OH^-의 소모는 더 높은 pH의 조건에서보다 많은 영향을 미치지는 않지만 광분해가 더 잘 일어날 수 있는 환경을 제공한다고 할 수 있다. pH가 낮을 때, TNT 분해에 대한 OH^-의 소모율이 낮은 것은 초기 [OH^-] 농도가 낮기 때문에 그 결과도 낮은 것처럼 보이는 것이라 사료된다.

따라서 이와 같은 결과를 통해, 초기 pH 2~9에서의 광분해 시, pH의 감소는 OH^-의 감소 또는 4.2.1.1.에서 언급했던 organic acid 생성에

의한 것이라 판단된다.

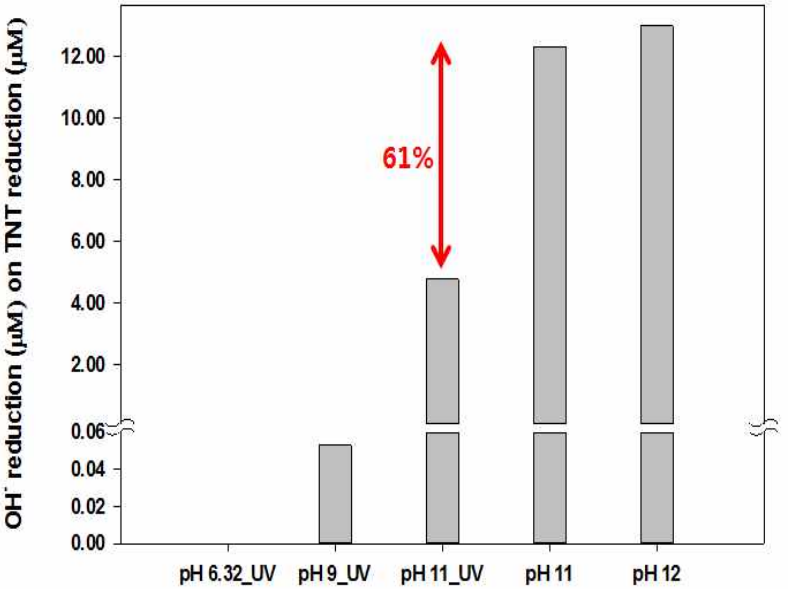


Fig. 4.14. OH^- reduction (μM) on TNT reduction (μM)

Table 4.5. Change of TNT concentration and pH on various experiment conditions

분해 조건	초기 pH	초기 [OH^-] (μM)	반응 후 pH	[OH^-] 소모 (μM)	TNT 변화 (μM)	TNT 분해 (μM)	[OH^-] 소모 /TNT 분해	K (min^{-1})
UV	2	1.00E-06	2.01	2.36E-07	220 → 155.43	64.57	3.65E-09	0.0004
UV	4	1.00E-04	3.62	4.95E-05	220 → 36.53	183.47	2.70E-07	0.0007
UV	6.32	2.10E-02	3.97	2.08E-02	220 → 15.17	204.83	1.02E-04	0.0025
UV	9	1.00E+02	4.17	11.22	220 → 8.08	211.92	0.05	0.0046
UV + Alkali	11	1.00E+04	10.1	874.11	220 → 43.84	182.74	4.78	0.0079
Alkali	11	1.00E+04	10.75	437.66	220 → 185.18	35.54	12.31	0.0009
Alkali	12	1.00E+05	11.78	2188.88	220 → 41.58	168.43	12.99	0.0090
Alkali	13	1.00E+06	12.98	2224.46	220 → 0	220.14	10.10	0.0635

4.3. K^+ 처리 후의 TNT 분해

4.3.1. 광분해

Fig. 4.15.는 potassium(K^+) ion의 처리가 TNT 광분해에 미치는 영향을 나타낸다. 실험 조건은 다음과 같다. 토양과 물의 비율은 중량비로 하여 1:5로 하고 K^+의 처리는 토양 질량의 0, 1. 5%로 조절하여 24시간 동안 암실에서 흡착실험을 진행하였다. 그 후, UV 세기가 4.2 mW/cm^2인 조건에서 24시간 동안 분해실험을 진행하였다. 그 결과, TNT는 5 %의 K^+가 주입되었을 때, 분해가 잘 되지 않았다. TNT의 광분해가 K^+ 처리에 영향을 받는 이유는 다음 두 가지와 같다. K^+ 처리에 의해 토양 입자로의 TNT의 흡착은 증진되어 토양과의 결합이 강해지게 되고, 이는 토양 입자의 간섭에 의한 입자상 TNT의 광분해 효율이 저해되는 결과를 가져올 수 있다. 또한 오염물질의 광분해는 주로 토양에서 물로 용해된 TNT에 의해서 일어나는데, K^+의 처리가 토양으로부터 물로의 TNT의 용해를 막는 역할을 하기 때문에 TNT가 물 속에 상대적으로 적게 존재하여 전체적인 광분해 효율이 낮아진다고 생각된다.

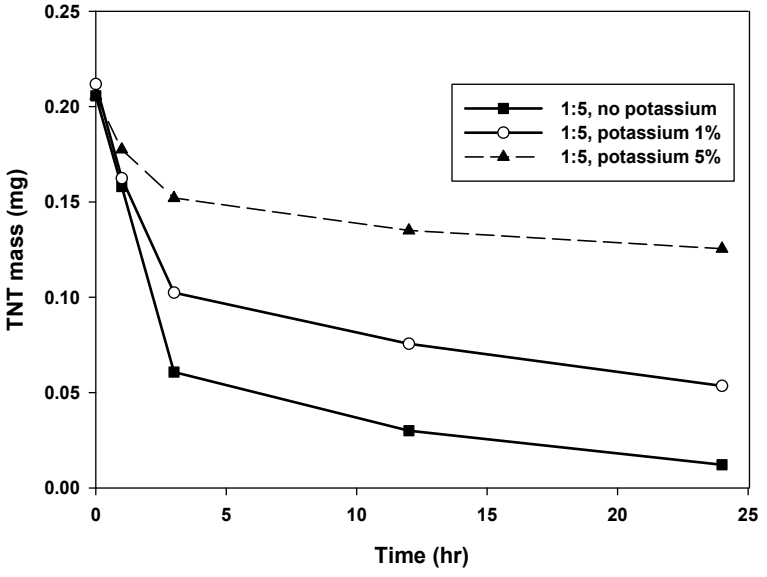


Fig. 4.15. Change of degradation efficiency after K^+ application

4.3.2. 철산화물에 의한 분해

Fig. 4.16.는 potassium(K^+) ion의 처리가 철산화물에 의한 TNT 분해에 미치는 영향을 나타낸다. Field 토양의 철산화물은 약 3.5%였으며, K^+를 처리한 양에 따라 TNT 분해율을 알아본 결과, 1%, 5%일 때 약 20%, 10%로 K^+의 처리가 철산화물에 의한 오염물질의 분해를 억제한다는 것을 알 수 있었다. 또한, TNT 분해 효율에 대한 철산화물의 영향은 K^+ 적용에 따라 분해 속도 상수가 K^+ 0, 5%일 때, 각각 6.10×10^{-2}, 1.17×10^{-2}로 최대 6배 차이가 났으나, UV가 있을 때는 각각 1.72×10^{-1}, 1.26×10^{-1}로 약 1.5배의 차이만을 보이는 것으로 나타났다 (Table 4.6.).

Table 4.6. Pseudo first-order rate constants at various experimental

Soil	Conditions		
	0 mW/cm^2	1.2 mW/cm^2	4.2 mW/cm^2
Field soil	6.10×10^{-2}	9.44×10^{-2}	1.72×10^{-1}
Field soil (K^+ 1%)	2.45×10^{-2}	7.78×10^{-2}	1.55×10^{-1}
Field soil (K^+ 5%)	1.17×10^{-2}	7.59×10^{-2}	1.26×10^{-1}

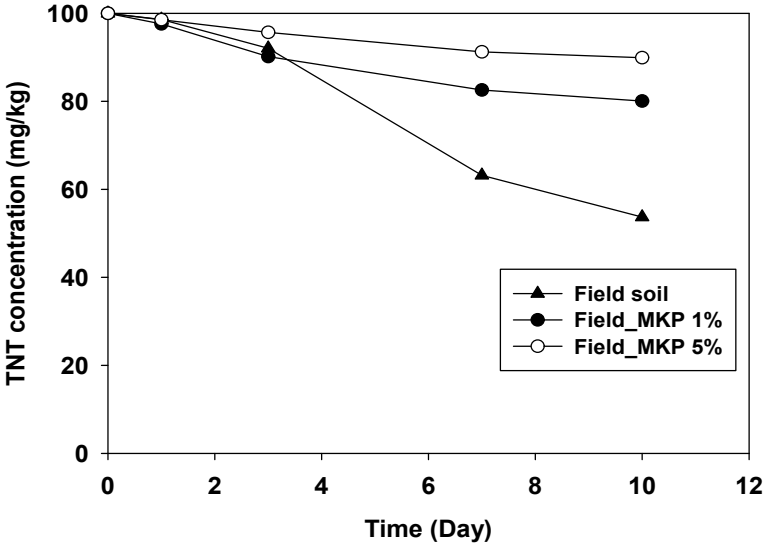


Fig. 4.16. Effect of iron oxide for TNT degradation on soil after K^+ application

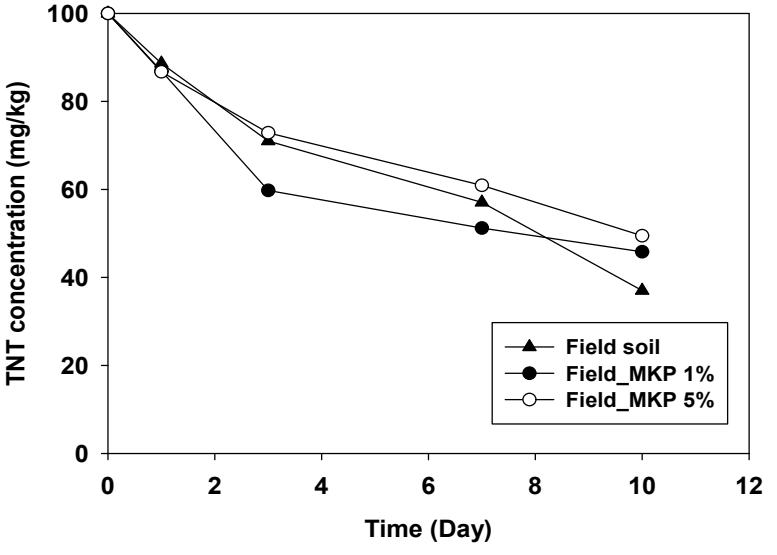


Fig. 4.17. Effect of iron oxide for TNT degradation on soil at 1.2 mW/cm^2 of UV irradiance after K^+ application.

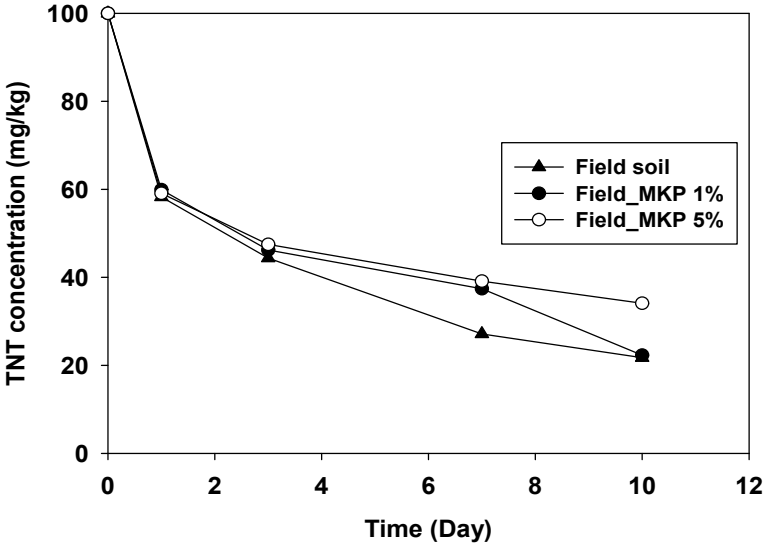


Fig. 4.18. Effect of iron oxide for TNT degradation on soil at 4.2 mW/cm^2 of UV irradiance after K^+ application.

4.3.3. 염기성 가수 분해

Fig. 4.19.는 potassium(K^+) ion의 처리가 lime에 의한 TNT 분해에 미치는 영향을 나타낸다. K^+ 처리를 하지 않았을 때, lime 1, 5%에 대한 TNT 분해율이 40, 90%인데 비해, K^+를 한 경우 분해율은 27, 80%로 감소하였다. 상대적으로 빛 또는 철산화물에 비해 빠른 분해효율을 가지는 lime에 의한 염기성 가수분해 또한 TNT 흡착증가에 따라 분해가 덜 되는 경향을 나타냈다.

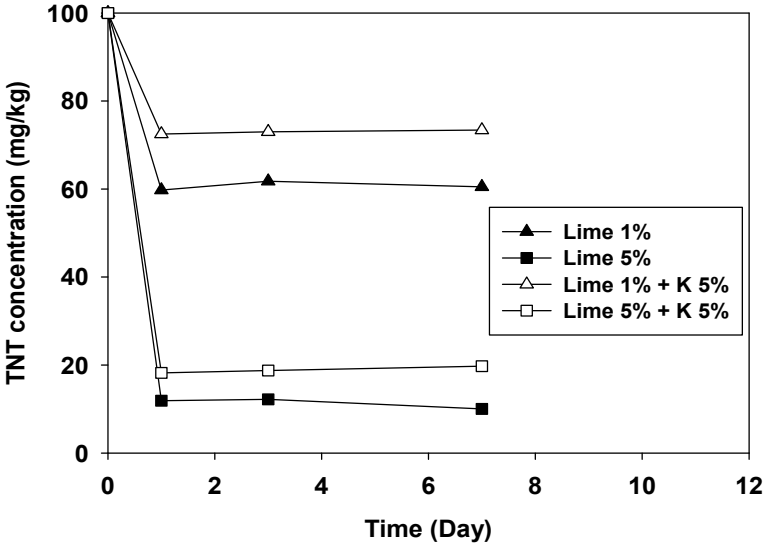


Fig. 4.19. Change of degradation efficiency after K^+ application in case of lime treatment

5. 결론

본 연구에서는 사격장 내 TNT 오염토양이 자연분해 되는 과정과 TNT 확산방지를 위해 처리되는 monopotassium phosphate가 오염토양의 자연분해 감소에 미치는 영향을 확인하였다. 본 연구를 통해 얻은 결과를 요약하면 다음과 같다.

(1) 태양광을 모사한 자외선램프를 이용한 TNT 광분해 실험에서 TNT는 물 속에서 굉장히 빠른 분해 속도를 보였다. 같은 빛의 세기에서는 오염농도에 관계없이 거의 비슷한 분해속도를 가지는 것을 알 수 있었다. 하지만 빛의 세기가 강할수록 분해속도 또한 빨라졌다. 빛이 존재하지 않을 때, 중성의 오염용액에서 TNT의 가수분해는 일어나지 않음을 확인하였다.

(2) 토양에서의 광분해는 물에 비하여 굉장히 더디게 일어났는데 기존의 연구결과와는 다르게 본 연구에서의 빛이 있는 경우 토양에서의 TNT 분해는 승화에 의한 손실은 없고 오로지 빛에 의한 것으로 확인되었다. 토양에서의 느린 광분해는 TNT 흡착 또는 토양입자에 의한 간섭효과 때문인 것으로 추정된다. 하지만 토양 내의 수분함량을 증가시켰을 때에는 분해속도가 매우 빨라졌다. 이는 물이 들어감으로써 토양입자에 의한 간섭효과를 저해하거나, 토양에 존재하는 TNT가 물에 녹아 결국 물에 존재하는 TNT가 분해된 것으로 사료된다.

(3) Water holding capacity만큼의 물이 존재하는 토양에서의 철산화물에 의한 오염물질 환원여부를 알아보기 위해 철산화물을 CBD method 따라 제거 후, 분해실험을 진행하였다. 그 결과, 철산화물을 제거한 토양에서는 약 3배 정도 분해가 느리게 일어났으며, 초기 농도의 약 10% 정도의 TNT 손실을 나타냈다. 또한,

철산화물의 종류에 따른 분해의 차이를 알아본 결과, Ferrihydrite와 같은 비결정형 광물이 TNT 분해에 상대적으로 영향을 적게 미치는 것으로 나타났다. 철산화물에 의한 영향은 빛이 있는 경우, 점차 약해지는 것으로 보아 TNT 분해에는 빛의 존재 여부가 다른 인자보다 조금 더 우선시 되는 것으로 판단된다.

(4) K^+의 처리가 TNT 자연분해효율에 미치는 영향을 알아보기 위해 광분해 및 철산화물에 의한 분해 그리고 염기성 가수분해에 대한 추가실험을 진행하였다. 광분해는 주로 물에서 확연하게 나타나기 때문에 토양과 물의 비율을 1:5로 하여 K^+ 처리 여부에 따른 분해 실험을 수행하였다. TNT는 K^+ 처리가 많이 될수록 토양에 더 잔류하는 것으로 나타났고, 이는 K^+에 의해 TNT가 강하게 흡착이 되어 토양 내에서 분해가 되기 힘든 상태이거나 물로 용해되는 비율이 줄어 전체적인 분해효율이 떨어진다고 사료된다. 철산화물과 lime에 의한 분해효과 또한 K^+의 처리에 의해 저해를 받았는데, 흡착증진으로 인해 이용가능하지 않는 부분 (non available fraction)은 철산화물과 같은 다양한 기작에 의해서 분해되기가 어렵기 때문이라 생각된다.

이상, 자외선을 이용하여 TNT를 분해시킴에 있어 TNT가 분해되는 기작 및 부산물을 확인하고, 이를 통해 목적으로 하는 K^+ 주입에 의한 광분해 및 다른 기작(철산화물, lime)에 의한 분해 감소를 확인하였다. 본 연구 결과, 화약류로 오염된 군 사격장 부지에서 자외선에 의해서 TNT의 분해가 일어날 수 있으며, 토양의 수분함량, 철산화물 등이 TNT 감소에 영향을 미치는 것을 밝혔다. 또한. K^+ 주입이 이러한 영향인자에 의한 TNT 분해속도를 최소 3~10배 정도 느리게 할 수 있음을 확인하였다. 따라서 monopotassium phosphate를 살포해서 TNT의 토양으로의 흡착 증가 유도는 TNT 광분해를 저해하는 것으로 나타났으며,

본 결과는 향후 군 사격장부지의 화약류 정화 및 관리 매뉴얼을 확립하는데 그 의미가 있다고 할 수 있다.

참 고 문 헌

기상청 (2011) 지구대기감시보고서, 기상청 기후과학국 기후변화감시센터, 1-229

김수명 (1998) 난분해성 유기오염물의 화학적 산화를 위한 Photo-Fenton-반응의 기초 연구, Journal of Korean Society of Environmental Engineers, 20(10), 1385-1394

김일규 (2012) Degradation of 2-Chlorophenol in the aqueous phase by a Photo-Fenton Process, Journal of Korean Society of Water and Wastewater, 26(6), 779-786

Ayoub, K., van Hullebusch, E., Cassir, M., Bermond, A. (2010) Application of advanced oxidation processes for TNT removal: A review, Journal of Hazardous Materials, 108(3), 10-28

Balmer, M. E., Goss, K-U., Schwarzenbach, R. P. (2000) Photolytic transformation of organic pollutants on soil surfaces-An experimental approach, Environmental Science and Technology, 34(7), 1240-1245

Boyd, S. A., Sheng, G., Teppen, B. J., Johnston, C. T. (2001) Mechanisms for the adsorption of substituted nitroenzenes by smectite clays, Environmental Science and Technology, 35(21), 4227-4234

Burlinson, N. E., Sitzmann, M. E., Glover, D. J., Kaplan, L. A. (1979) Photochemistry of TNT and related nitroaromatics: Part III. NSWC/WOL TR 78-198. Silver Spring, MD: Naval Surface Weapons

Center.

David, H. W., Ronald, J. S., Howard, C. B., Harold, S. J., David, C. L. (1983) Acute toxicity of LAP wastewater and 2,4,6-trinitrotoluene, U.S. Army Medical Bioenginerring Research and Development Laboratory

Elizabeth, P. B., David, H. R., Wayne, R. M., David, L. P. (1989) Organic explosives and related compounds: Environmental and health considerations, U.S Army biomedical research & development laboratory

Hwang, S., Bouwer, E. J., Larson, S. L., Davis J. L. (2004) Decolorization of alkaline TNT hydrolysis effluents using UV/H_2O_2, Journal of Hazardous Materials, 108(2), 61-67

Ince, N. H., Apikyan, I. G. (2000) Combination of activated carbon adsorption with light enhanced temperature chemical oxidation via hydrogen peroxide, Water Research, 34, 4169-4176

Kunz, R. R., Gregory, K. E., Aernecke, M. J., Clark, M. L., Ostrinskaya, A. (2012) Fate dynamics of environmentally exposed explosives traces, The Journal of Phyical Chemistry, 116, 3611-3624

Li, H., Teppen, B. J., Laird, D. A., Johnston, C. T., Boyd, S. A. (2004) Geochemical modulation of persticide sorption on smectite clay, Environmental Science and Technology, 38(20), 5393-5399

Liou, M. J., Lu, M. C., Chen, J. N. (2004) Oxidation of TNT by photo-fenton process, Chemosphere, 57(9), 1107-1114

Litter, Marta I. (2005) Introduction to photochemical advanced

oxidation processes for water treatment, The Handbook of Environmental Chemistry Part II, 325-366

Mabey, W. R., Baraze, Tse. A., Mill, T. (1983) Photolysis of nitroaromatics in aquatic systems, 1. 2,4,6-trinitrotoluene, Chemosphere, 12(1), 3-16

March, M. (1992) Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms and Structure, Wiley 4th ed, 652

Martel, R., Mailloux, M., Gabriel, U., Lefebvre, R., Thiboutot, S., Ampleman, G. (2009) Behaviour of energetic materials in ground water at an anti-tank range, ournal of Environmental Quality, 38, 75-92

Nahen, M., Bahnemann, D., Dillert, R., Fels, G. (1997) Photocatalytic degradation of trinitrotoluene: reductive and oxidative pathways, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 110(2), 191-199

Parson, S. A., Williams, M. (2004) Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment, IWA publishing, 1-6

Pennington, J. C., Patrick, W. J. (1990) Adsorption and desorption of 2,4,6-trinitrotoluene by soils, Journal of Environmental Quality, 19, 559-567

Pennington, J. C., Brannon, J. M. (2002), Environmental fate of explosives, Thermochim Acta, 384(1), 163-172

Qasim, M., Honea, P., Fredrickson, H., Furey, J. (2005a) A comparative study of energies and other properties of TNT and related compounds, 5th Southern School of Computational Chemistry

Qasim, M., Honea, P., Fredrickson, H. (2005b) Comparative study of reaction mechanisms of TNt and selected analogues using free radical generators and alkaline: hydrolysis, 2nd DoD Sustainable Ranges Initiative

Rosenblatt, D. H., Burrows, E. P., Mitchell, W. R., Parmer, D. L. (1989) Organic explosives and related compounds. The Handbook of Environmental Chemistry, O. Hutzinger, ed., 3, Part G, 195-234
Sandus, O. (1972) Reactions of aromatic nitrocompounds. I . Photochemistry, NTIS, AD-753n 923, 1972, 1-46

Semple, K. T., Morriss, W. J., Paton, G. I. (2003) Bioavailability of hydrophobic organic contaminants in soils: fundamental concepts and techniques for analysis, European Journal of Soil Science, 54, 809 - 818

Sheremata, T. W., Thiboutot, S., Amplemanm, G., Paquet, L., Halasz, A., Hawari, J. (1999) Fate if 2,4,6-trinitrotoluene and its metabolites in natural and model soil systems, Environmental Science and Technology, 33(22), 4002-4008

Thomas, F. J., Judith, C., Pennington, J. C., Thomas, A. R., Thomas, E. B., Paul, H. M., Marianne, E. W., Alan, D. H., Nancy, M. P., Louise, V. P., Charlotte, A. H., Eric, G. W. (2001) Characterization of explosives contamination at military firing ranges, Engineer Research and Development Center, USACE, ERDC/EL TR 01-5, 1-37

US EPA. (1998) Health advisory for hexahydor-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (RDX) criteria and standard division, Office of Drinking Water

Abstract

The influence on photodegradation by TNT sorption enhancement with monopotassium phosphate treatment

Sangsoon Im
Civil and Environmental Engineering
The Graduate School
Seoul National University

Energetic compounds such as 2,4,6-Trinitrotoluene (TNT) are major contaminants in military firing ranges. They need to be taken care of not only because they are soil pollutants posing risk to human beings but also because they are released into the surrounding environment exhibiting adverse impact to ecosystem. K^+ application could produce persistent contaminants as well as control mobility of TNT and it can affect to TNT photolysis by sunlight.
In this study, degradation mechanism and mechanism were studied by site specific characteristics (sunlight, soil iron oxide, lime treatment). and TNT sorption enhancement by K^+ application.

The combined effect of sunlight (i.e, UV) and soil water on TNT degradation was investigated. In aqueous solution, complete TNT degradation was achieved within less than 1 day, and the degradation rate increased with increasing UV intensity; 9.5×10^{-5}, 3.91×10^{-3}, and

1.94×10^{-2} min^{-1} at 0.12, 1.2, and 4.2 mW cm^{-2}, respectively. In air-dried soil, however, degradation of soil-sorbed TNT was negligible at 0.12 and 1.2 mW cm^{-2} and about 20% degradation was observed at 4.2 mW cm^{-2} for 5.5 days. Comparing to the degradation rate of 1.94×10^{-2} min^{-1} at 4.2 mW cm^{-2} in aqueous phase, TNT degradation rate in soil (i.e., 2.38×10^{-5} min^{-1}) was about 1,000 times slower. Interestingly, TNT degradation in soil was enhanced with the addition of water. In the soil samples which received water after 5.5 d of experiment to maintain the ratio of soil to water at 1:0.5 (w/v) and 1:1, TNT degradation increased to 53 and 87%, respectively during the four more days of photodegradation at 4.2 mW cm^{-2}. For the same period, the soil samples that water was not added showed only an additional 10% TNT degradation. The results indicate that TNT photodegradation was interference with TNT sorption and soil particles.

The sorption enhancement effect of K^+ application was investigated. In K^+ applied soil, TNT remained 2~10 times more than no K^+ soil and photodegradation rate in K^+ soil was about 4 times slower. The results indicate that K^+ application could produce persistent contaminants as well as control mobility of TNT and it can affect to TNT photolysis by sunlight.

keywords : 2,4,6-trinitrotoluene, TNT photolysis, TNT reduction, Alkaline hydrolysis, TNT sorption, TNT byproduct
Number **: 2011-23400**

Appendix A
토양 내 2,4,6-trinitrotolune (TNT) 흡착에 미치는 monopotassium phosphate (KH_2PO_4) 주입량의 영향

A.1. 배경

사격장 부지에서의 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) 및 납에 의한 복합 오염은 최근 환경적 문제로 대두되고 있다. 이러한 오염물질은 사격장 부근에 위치한 수계로 이동하여 인체와 접촉할 수 있기 때문에 토양에서 주변 수계로의 오염물질 이동을 저감하는 방안이 필요하다. 사격장 부지에서 TNT를 처리하기 위한 기존 정화방법에는 lime의 적용이 있다. Lime은 TNT를 분해시키고, 납 등의 중금속과 침전물을 형성하는 작용을 하 지만, 적용 후 토양의 알칼리화로 인해 생태계에 악영향을 미치는 단점이 있다. 선행 연구결과에 따르면, potassium ion (K^+)이 과량으로 존재할 때, clay surface로의 화약류 흡착이 증가되고, 인산염(PO_4^{3-})은 중금속과 결합하여 불용성 금속인산염을 생성해 중금속의 이동성을 저감시킨다고 알려져 있다. Potassium ion과 인산염의 화학적 특성을 이용하면, 토양의 pH를 변화시키지 않으면서 동시에 TNT와 납을 처리하는 원위치 관리기술을 개발할 수 있을 것으로 생각된다. 이를 위하여 화약류와 중금속으로 오염된 사격장 부지 토양에 monopotassium phosphate (KH_2PO_4)를 처리하는 관리기술 및 그 기작에 대한 연구가 활발히 진행 중이다.

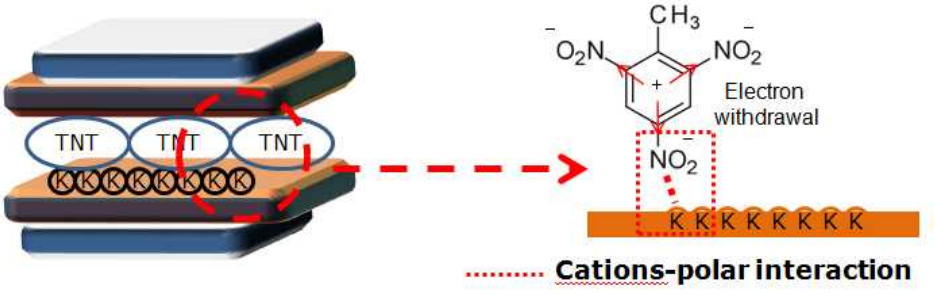


Fig. A.1. Scheme of cation-polar interaction on TNT sorption

A.2. 목적

본 연구에서는 흡착된 K^+ 와 흡착된 TNT 농도 간의 상관관계를 파악하여 TNT 흡착 특성을 확인하고, 강우를 모사한 상황이 K^+으로 처리된 토양에서의 TNT 흡착에 미치는 영향을 알아본다.

A.3. 실험 재료 및 방법

Potassium ion에 따른 TNT의 흡착특성을 알아보기 위해 K+가 각기 다른 비율로 치환된 토양을 제조하였다. 사격장에서 채취한 토양 6 g에 토양 질량의 0, 1, 5, 10% 만큼의 KH_2PO_4를 넣고 33 mL의 D.I water를 주입하여 30분 동안 교반 후, 20,000g에서 10분 간 원심분리하고 상등액을 버린 후 하루 건조시켜 토양표면의 양이온을 K+로 치환하였다. 일정 비율로 포화된 토양 1 g에 20 mL TNT 용액(1.6, 3.2, 4.8, 6.4, 8.0 mg/L)을 각각 주입하여 24시간 동안 흡착을 유도하고, 그 후 원심분리하여 얻은 상등액을 0.45 ㎛ 필터로 여과하여 TNT 농도를 HPLC (High performance liquid chromatography)로 분석하였다.

A.4. 실험 결과 및 고찰

A.4.1. K^+과 TNT 흡착의 상관관계

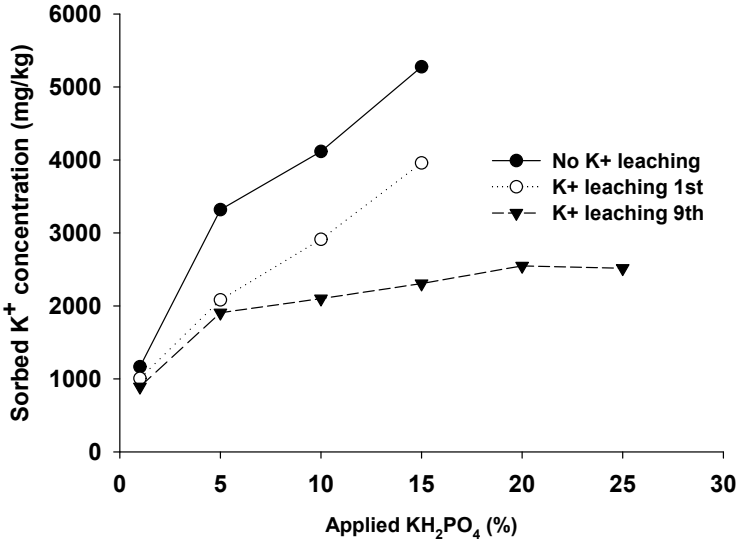


Fig. A.2. Sorbed potassium concentration by applied KH_2PO_4

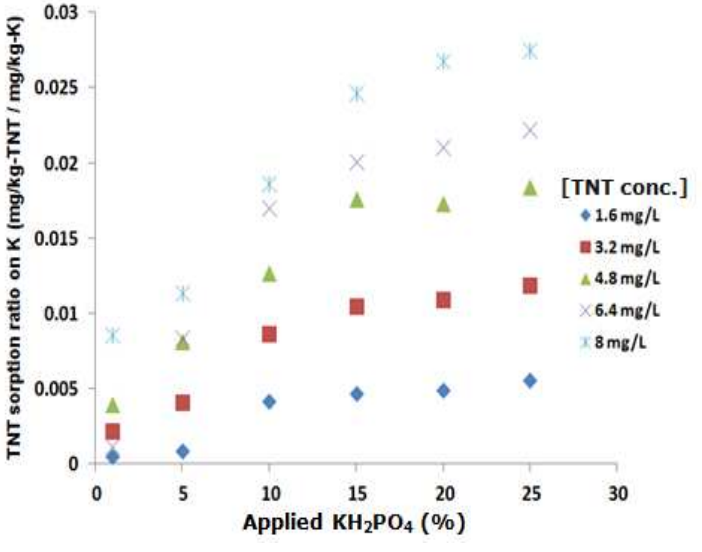


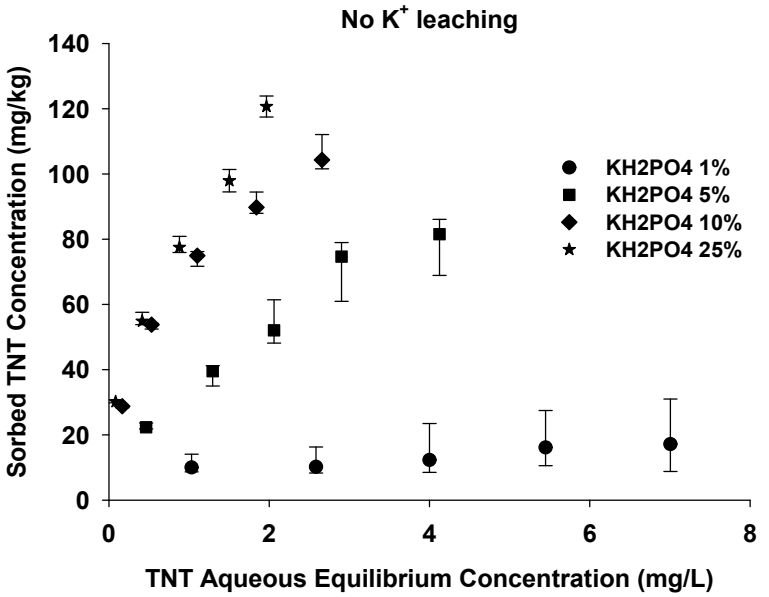
Fig. A.3. TNT sorption ratio on K^+

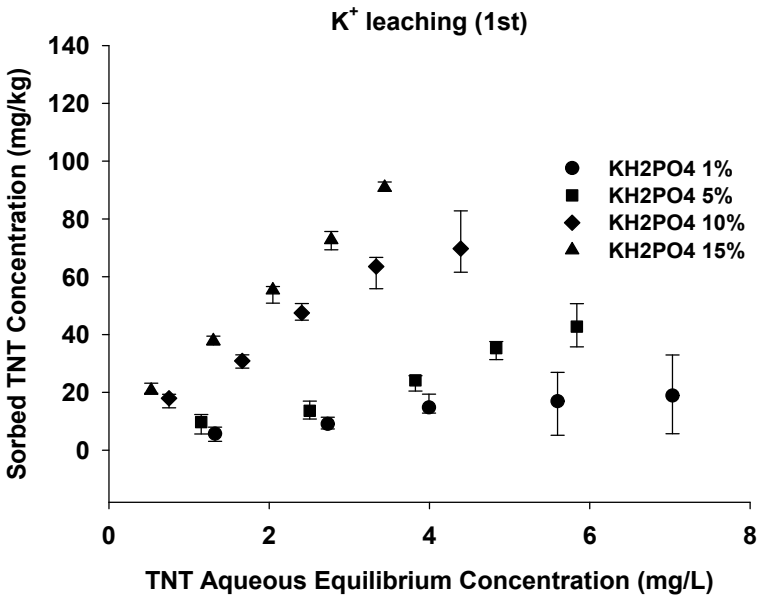
흡착된 K^+의 농도에 대한 TNT 흡착률은 KH_2PO_4가 일정량(토양 중량의 약 15%) 적용되었을 때까지 증가하다가 그 이상의 적용되었을 경우에는 증가하지 않는다. 따라서 TNT 흡착은 토양 내에 존재하는 K+의 농도에 영향을 받는다고 생각된다.

A.4.2. 강우를 모사한 상황이 K^+으로 처리된 토양에서의 TNT 흡착에 미치는 영향

Table A.1. Freundlich TNT sorption coefficient by K^+ washing

KH_2PO_4 dose (%)	Leaching time		
	Zero	1st	9th
1	10.42	4.66	5.74
5	35.08	6.59	6.41
10	69.04	21.41	14.25
15	-	33.36	20.76
20	-	-	21.83
25	84.92	-	25.16


No K+ leaching
Sorbed TNT Concentration (mg/kg)
TNT Aqueous Equilibrium Concentration (mg/L)
KH2PO4 1%
KH2PO4 5%
KH2PO4 10%
KH2PO4 25%
0
20
40
60
80
100
120
140
0
2
4
6
8


K+ leaching (1st)
Sorbed TNT Concentration (mg/kg)
TNT Aqueous Equilibrium Concentration (mg/L)
KH2PO4 1%
KH2PO4 5%
KH2PO4 10%
KH2PO4 15%
0
20
40
60
80
100
120
140
0
2
4
6
8

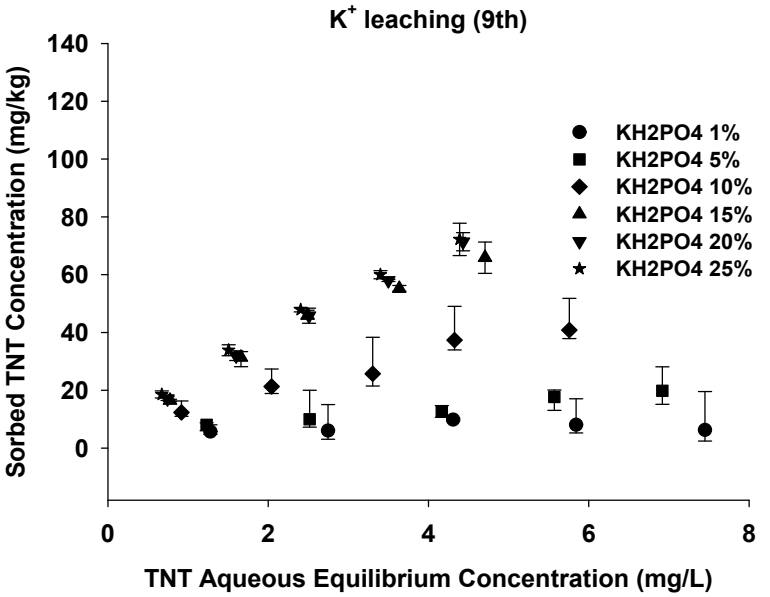


Fig. A.4. Change TNT sorption concentration by leaching times

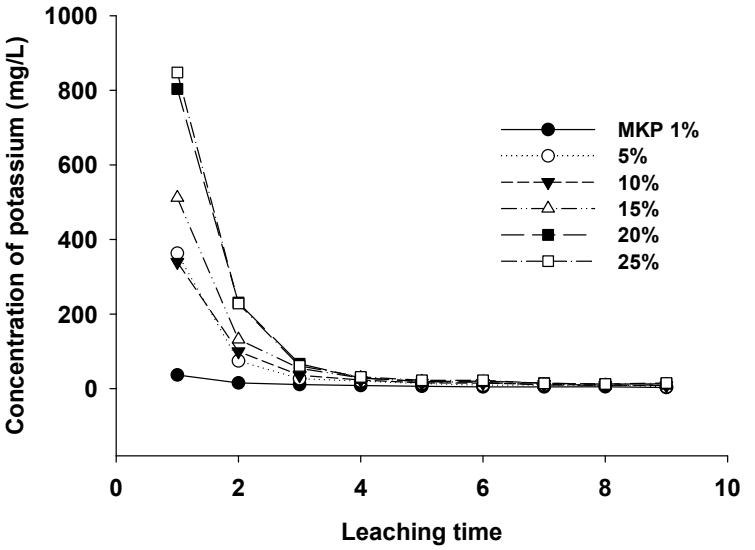


Fig. A.5. Leached K^+ concentration from soil by ion chromatography

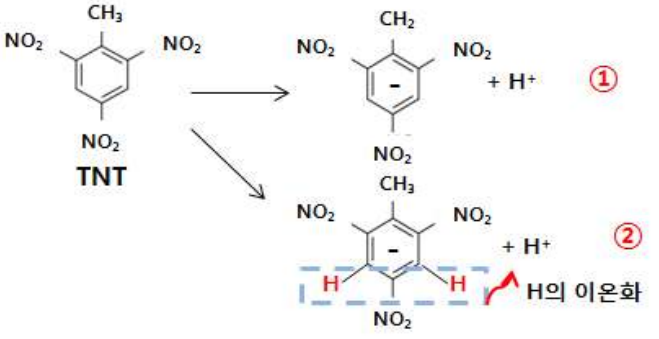
토양 leaching 횟수는 TNT 흡착량에 큰 영향을 주었다 (Table A.1.). Leaching 횟수가 증가할수록 TNT 흡착계수는 감소하는 경향을 보였으며, 이는 토양 내에 존재하는 K^+이 세척되었거나 (Fig. A.5.) 흡착된 K^+가 leaching 과정에서 행하진 강한 원심분리 조건에 의하여 탈착이 되었을 수 있다고 생각된다.

이러한 결과를 바탕으로 강우를 모사한 현상은 토양 내에 존재하는 K^+의 양 뿐만 아니라 TNT 흡착에도 강한 영향을 줄 수 있다고 할 수 있다.

Appendix B. 2,4,6-trinitrotolune (TNT)의 예상 분해경로

물에 의한 TNT의 이온화

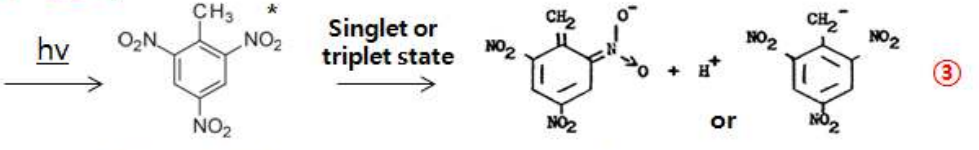
▪ TNT로부터 부산물이 생성되는 과정 예상



메틸기의 수소가 떨어져 나와서
약산을 띄는 TNT 용액이 형성되거나

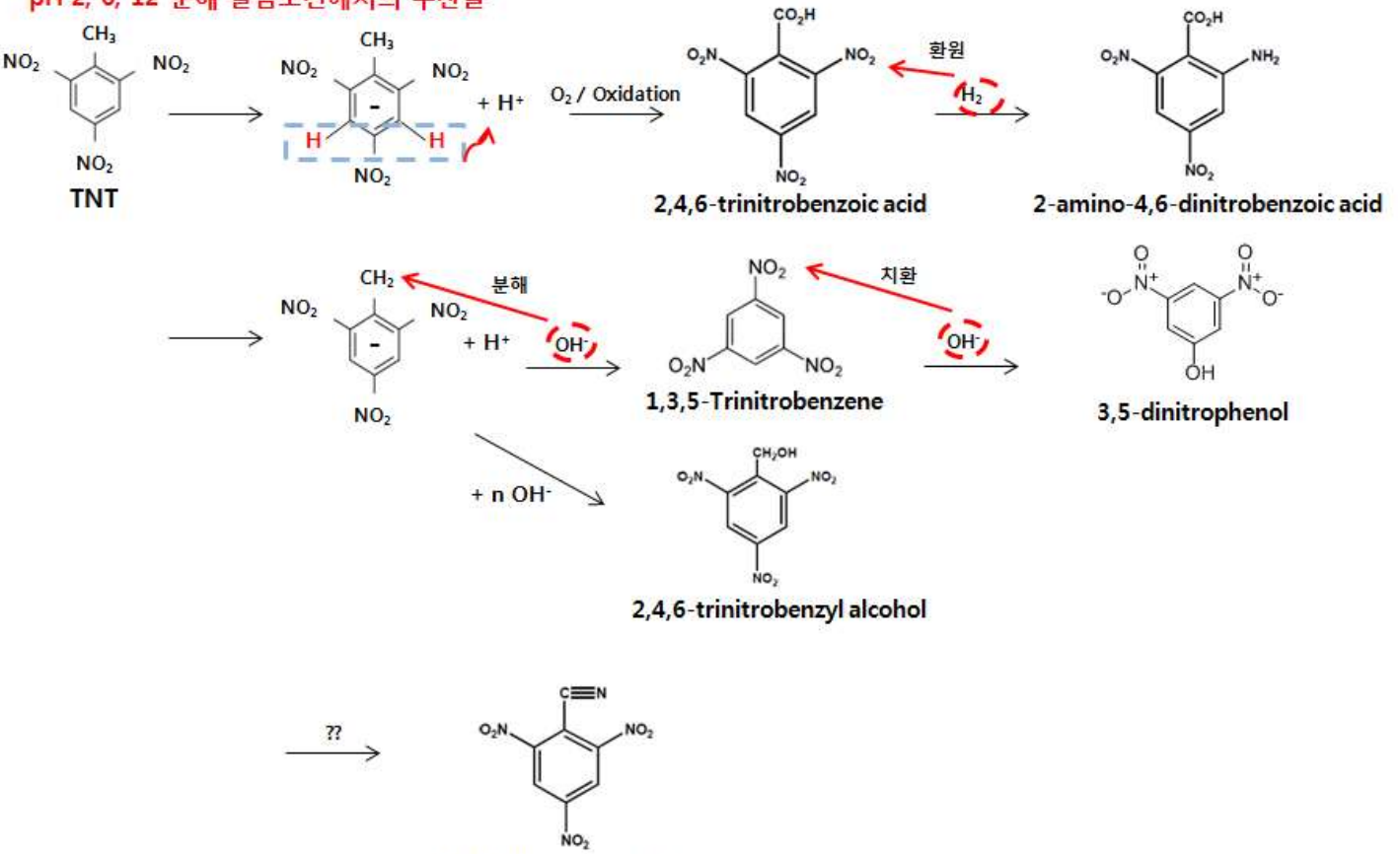
전기 음성도가 강한 나이트로기가 벤젠링의 전자를 끌어당겨 벤젠링 내부의 전자밀도가 낮아져, 상대적으로 전기음성도가 약한 H^+가 전자를 내놓으면서 TNT가 이온화

빛에 의한 TNT의 이온화



(Excited) TNT*

A^-, conjugate base

TNT는 물에 녹아 이온화 되거나, 빛에 의해 이온화 될 때, 다양한 구조를 나타낼 수 있다. 그리고 예를 들어 ①, ②, ③ 번과 같은 구조로부터 매우 다양한 형태의 TNT 부산물이 생성될 수 있다.

pH 2, 6, 12 분해 실험조건에서의 부산물