

Research
Water Pollution Control—Article

DNAN 的高级氧化过程研究

苏海磊^a, Christos Christodoulatos^a, Benjamin Smolinski^b, Per Arienti^b, Greg O'Connor^b, 孟晓光^{a,*}

^a Center for Environmental Systems, Stevens Institute of Technology, Hoboken, NJ 07030, USA

^b US Army RDECOM-ARDEC, Picatinny, NJ 07806, USA

ARTICLE INFO

Article history:

Received 26 April 2018

Revised 2 December 2018

Accepted 4 June 2019

Available online 12 August 2019

关键词

2,4-二硝基茴香醚

高级氧化技术

废水处理

光催化

摘要

2,4-二硝基茴香醚 (DNAN) 是用于替代2,4,6-三硝基甲苯 (TNT) 的钝感炸药的一种重要成分。为了研究初始pH和过氧化氢 (H₂O₂) 剂量对DNAN降解动力学和降解途径的影响, 开展了DNAN的光催化H₂O₂氧化实验。结果显示, 初始pH为4~7且H₂O₂剂量为1500~4500 ppm, 使用UV/H₂O₂处理浓度为250 ppm的DNAN溶液时, DNAN的降解服从零级反应动力学。但是, 当H₂O₂剂量为750 ppm时, DNAN的降解服从一级反应动力学。结果表明, DNAN易于被UV/H₂O₂氧化降解。当H₂O₂剂量为1500 ppm且初始pH为7时, 3 h内DNAN浓度从250 ppm降到1 ppm以内; 但3 h内总有机碳 (TOC) 和总碳 (TC) 浓度从100 ppm降到70 ppm以下, 9 h后降到5 ppm以下, 说明生成了其他有机化合物。这些中间产物氧化为CO₂的速度慢于DNAN的氧化速度。UV/H₂O₂氧化过程中, 生成的CO₂释放到空气中, 因为溶液pH迅速降低到3左右。9 h的UV/H₂O₂处理后, DNAN中的N绝大多数转化为硝态氮。研究表明, UV/H₂O₂氧化是处理DNAN废水的有效技术。

© 2019 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

1. 引言

2,4-二硝基茴香醚 (2,4-dinitroanisole, DNAN) 是炸药合成中取代2,4,6-三硝基甲苯 (2,4,6-trinitrotoluene, TNT) 的钝感炸药的重要成分之一, 也可以用于合成染料和杀虫剂[1]。近年来, DNAN的生产、运输、储存和使用逐渐增多, 过程中产生了大量的含DNAN的工业废水。因此, DNAN的环境行为和影响也受到了越来越多的关注。

室温下DNAN在水中的溶解度很低, 约为276 mg·L⁻¹, 浓度较高时会吸附在颗粒或有机质上形成针状晶体[2]。研究表明, DNAN对藻类、水蚤类动物和鱼类等水生生物有一定的毒性, 对土壤中的蚯

蚓有致死效应[3-5]。对老鼠的毒性实验显示, DNAN的急性毒性 (LD₅₀ = 199 mg·kg⁻¹) 比TNT (LD₅₀ = 794~1320 mg·kg⁻¹) 还要强[6]。另外, DNAN的降解产物, 如2,4-二硝基苯酚和亚硝酸根等, 毒性比DNAN更大。其次, DNAN在废水中会产生持久性的黄色, 必须在污水的预处理阶段中去除。

目前, 关于DNAN的环境归趋和行为表征, 以及厌氧和好氧条件下的生物转化研究较少。通过文献综述和实验工作, 有学者研究了DNAN的相对敏感性、化学相容性和热力学性质等[6]。

高级氧化过程 (AOP) 是处理含硝基芳香化合物废水的最有效方法之一。AOP通过产生自由基 (OH·), 在适当的条件和充分的接触下, 将目标污染物矿化为

* Corresponding author.

E-mail address: xmeng@stevens.edu (X. Meng).

CO₂ [7]。紫外线光解结合H₂O₂氧化是一种重要的高级氧化技术, 广泛用于处理含硝基芳香化合物的废水[8]。H₂O₂价格便宜, 容易获得, 且光解后产生的羟基自由基可以降解污染物。研究表明, UV/H₂O₂是一种可以有效降解和矿化多种有机化合物的处理方法[9–13]。

目前, 已有学者开展了使用Fenton氧化[1]、生物和非生物转化[14–18]、碱性水解[19–20]和双金属还原[21]等方法降解DNAN的研究。但使用UV/H₂O₂氧化DNAN的研究很少[22]。研究显示, 光氧化是DNAN降解的主要机制, 生成的主要含氮物质是硝酸根和亚硝酸根, 以及少量的2,4-二硝基苯酚[22]。有学者总结评估了含有DNAN等钝感炸药成分废水的工业过程处理技术[23], 认为降解过程的设计最优条件和操作参数需要进一步研究确定。本研究的目标是, 研究UV/H₂O₂高级氧化处理含DNAN废水的可行性, 并确定DNAN降解的最优化条件, 包括H₂O₂剂量和初始pH。研究对含DNAN废水的处理提供基本的技术指导。

2. 实验材料和实验方法

将试剂级的DNAN固体(C₇H₆N₂O₅, 纯度为98%, Sigma Aldrich LLC., USA)溶解于自来水中制备DNAN溶液。考虑到室温下DNAN在水中的溶解度约为260 ppm, 实验过程中制备的DNAN溶液浓度为250 ppm。DNAN氧化降解实验中使用的紫外灯为LSE Lighting UV Bulb (254 nm, 13 W for Pura 1GPM 10-212 UV10 UV11), 以及30%的H₂O₂溶液(试剂级, Thermo Fisher Scientific Inc., USA)。另外, 使用氢氧化钠溶液调节DNAN溶液(试剂级, Thermo Fisher Scientific Inc., USA)的pH。

使用UV/H₂O₂氧化DNAN的实验在1000 mL烧杯(内径为8.9 cm, 高18.7 cm)中进行。UV灯固定在烧杯中上部, 且大部分位于液面下。使用一个3 cm长的磁力搅拌器搅拌溶液。搅拌过程中, 紫外线的强度约为4500 lx。为了确定DNAN处理的最佳条件, 开展了一系列不同H₂O₂剂量水平(1500 ppm、2250 ppm、3000 ppm和4500 ppm, pH固定为7)和不同初始pH(4、5、6和7, H₂O₂剂量为1500 ppm)的批处理实验。每组实验使用800 mL初始浓度约为250 ppm的DNAN溶液(35 ppm DNAN-N)。将DNAN溶液暴露于紫外灯下9 h, 同时不停搅拌。降解过程中每隔特定的时间间隔取样25 mL用

于分析。统计分析前对数据进行正态检验。

溶液中DNAN浓度的分析使用高效液相色谱(Varian Inc., USA; 配备ProStar 410自动采样器和330 UV-vis PDA探测器), 色谱柱为Dionex Acclaim™ 120 C18 (15 μm, 4.6 mm × 250 mm, Thermo Fisher Scientific Inc., USA)。洗脱液为等度乙醇和水按70:30体积比的混合液。泵的流速是1 mL·min⁻¹, 分析波长为284 nm, 样品注射体积为10 μL。实验条件下, DNAN的洗脱时间为4.9 min。

样品中总氮(total-N)和亚硝态氮(NO₂-N)的测定使用紫外分光光度计(DR2800, Type LPG422.99.00012, 15 V, 30 V·A, HACH, USA)。H₂O₂的浓度使用H₂O₂试剂盒测定(Model HYP-1, HACH, USA)。硝态氮(NO₃-N)的测定使用离子色谱(Dionex, Thermo Fisher Scientific Inc., USA), 色谱柱为阴离子分离柱AS16。总有机碳(TOC)和总碳(TC)的测定使用Phoenix 8000 UV-过硫酸钠 TOC分析仪, 配有TOC进样器(Rosemount Dohrmann Model 183)和TOC软件(Teledyne Tekmar Company, USA)。TOC和TC的标线浓度范围为0.1~20 ppm。

3. 结果和讨论

3.1. H₂O₂ 剂量对 DNAN 去除动力学的影响

4种不同H₂O₂剂量水平下DNAN的去除动力学如图1所示。由图1可以看出, DNAN的去除速率明显依赖于H₂O₂剂量, 表明H₂O₂剂量对DNAN降解有显著的影响。在1500~3000 ppm的H₂O₂剂量范围内, DNAN的降解速率随着H₂O₂剂量的增加而增加。这是由于增加的H₂O₂剂量可以促进羟基自由基的生成, 从而加速DNAN的降解过程。然而, 关于一些有机化合物的光降解研究结果显示, 过量的H₂O₂很可能作为羟基自由基的捕获剂, 从而降低降解速率[24–26]。从图1中可以看出, H₂O₂剂量为4500 ppm时, DNAN的去除速率比3000 ppm时慢, 表明过量的H₂O₂会降低DNAN的降解速率。因此, 可以得出结论, 过量H₂O₂的存在会与DNAN竞争羟基自由基(·OH), 从而降低DNAN的降解速率。

研究结果显示, 在实验采用的H₂O₂剂量范围内, DNAN的初始浓度为250 ppm时, DNAN降解的最优H₂O₂剂量是3000 ppm。另外, 较高的H₂O₂剂量会导致工业应用中产生较高的处理费用。并且, 处理后的溶液

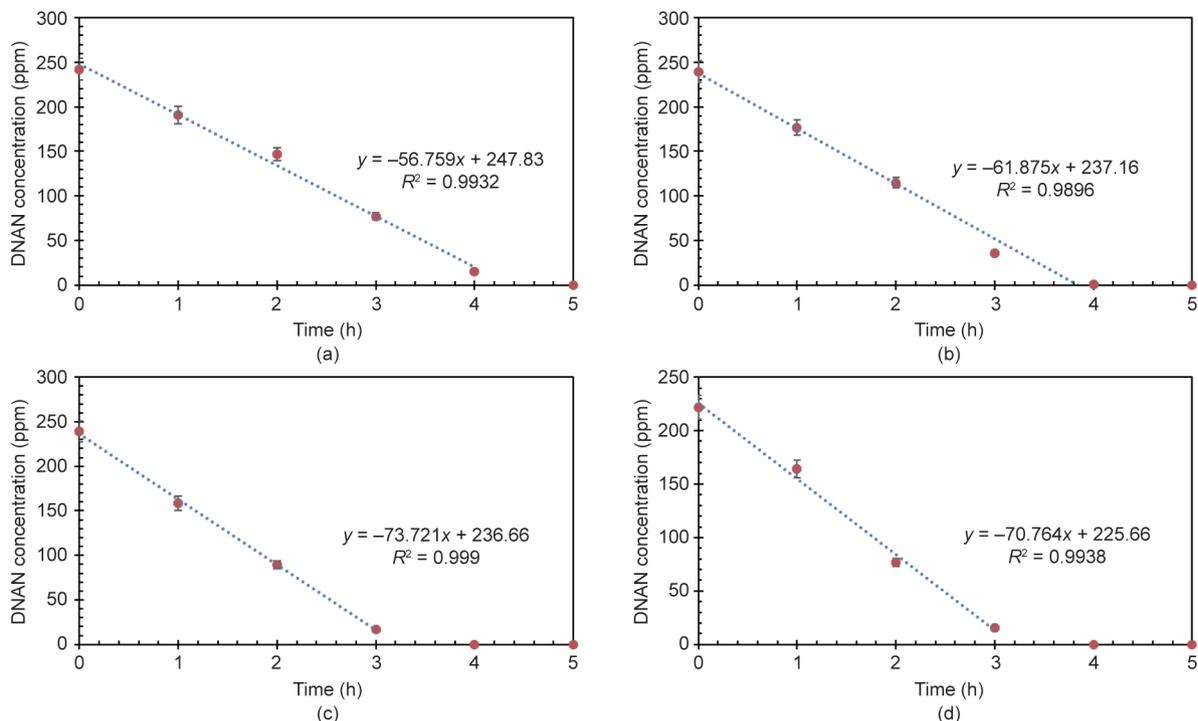


图1. 不同H₂O₂剂量（1500 ppm、2250 ppm、3000 ppm和4500 ppm）条件下DNAN的降解动力学，初始DNAN浓度约为250 ppm，初始pH约为7，13 W紫外线。

中剩余的H₂O₂还需要去除以防治环境污染。因此，最优化DNAN溶液处理中需要的H₂O₂剂量非常重要。

研究结果显示，在本研究中采用的实验条件下，DNAN的降解过程服从零级反应动力学，速率常数如表1中所示。该零级反应动力学不同于文献中报道的太阳光和紫外线下DNAN降解的类一级反应动力学[22]，且本研究中的降解速率明显更快。造成这种差别的原因很有可能是本研究中H₂O₂的存在加速了DNAN的降解过程。对DNAN降解动力学进行线性回归，结果如图1所示。降解过程结束后的点不用于线性回归。

使用较低的H₂O₂剂量（750 ppm）处理DNAN溶液，DNAN的去除动力学如图2所示。由图可知，DNAN的降解动力学服从类一级反应动力学。由图1和图2可知，足量的H₂O₂存在时，DNAN容易被UV/H₂O₂氧化降解，且DNAN的氧化速率不受DNAN浓度的影响。有文献报道了其他有机污染物的高级氧化过程服从零级反应动力学[27]。

图3给出了1500 ppm H₂O₂条件下，DNAN降解过程（9 h）中H₂O₂和TOC的变化情况。尽管DNAN的降解过程在5 h内结束（图1），但是TOC降低95%以下需要9 h（图3）。考虑到1500 ppm的H₂O₂经过9 h的反应后完全被消耗，这个剂量水平适合于氧化处理初始浓度为250 ppm的DNAN溶液。

表1 DNAN降解动力学的零级速率常数（ k_0 ）

H ₂ O ₂ (ppm)	pH	k_0 (h ⁻¹)	R ²
1500	7	56.76	0.9932
2250	7	61.88	0.9896
3000	7	73.72	0.999
4500	7	70.76	0.9938
1500	4	53.74	0.9905
1500	5	56.12	0.9889
1500	6	74.99	0.9717
1500	7	75.84	0.9812



由公式（1）计算可得，假设所有的H₂O₂都用于将DNAN氧化成硝酸盐和CO₂，那么完全氧化250 ppm的DNAN需要730 ppm的H₂O₂。在本研究的实验条件下，只有部分消耗的H₂O₂用于氧化DNAN及其降解产物，所以实际消耗的H₂O₂多于730 ppm。

3.2. 初始 pH 对 DNAN 去除动力学的影响

除了H₂O₂剂量之外，还研究了初始pH对DNAN降解的影响。为了研究初始pH对DNAN降解过程的影响，进行了4、5、6和7等几个不同初始pH的批处理实验，H₂O₂的剂量设定为1500 ppm。在4种不同初始pH条件下，DNAN的去除动力学如图4所示。结果表明，实验

条件下, DNAN的降解服从零级反应动力学, 速率常数如表1所示。对DNAN的降解动力学进行线性回归, 回归的结果如图4所示。进行线性回归时, 降解过程结束后的点没有用于回归。

从图4可知, DNAN溶液的初始pH在一定程度上影

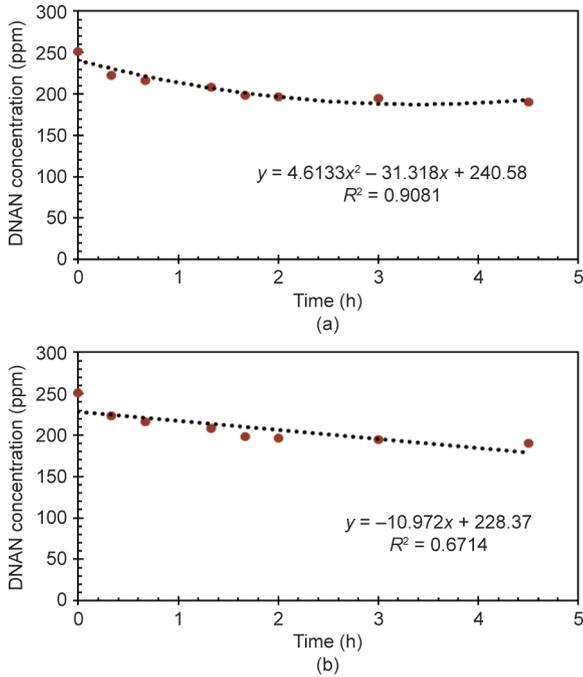


图2. H_2O_2 剂量为7500 ppm时的DNAN降解动力学, 初始DNAN浓度约为250 ppm, 初始pH约为7, 13 W紫外线。

响DNAN的降解过程。在研究的pH范围内 (pH 4~7), pH越高, DNAN的降解速率越快。当pH大于7时, DNAN在碱性溶液中会发生碱性水解, 是一种不同的降解过程[19–20]。尽管如此, 与 H_2O_2 剂量相比, 初始pH对DNAN降解速率的影响是比较轻微的。关于水中DNAN光转化的研究表明, 溶液pH的差异 (pH 6.5~8.0) 对DNAN的降解速率有轻微的影响[22]。考虑到DNAN配置溶液的原始pH约为7, 认为pH = 7是DNAN氧化的最佳初始pH条件, 不需要调节pH也基本不会影响DNAN的降解效率。

不同 H_2O_2 剂量和初始pH条件下, 氧化过程中pH的变化如表2和表3所示。结果显示, 不管初始pH和

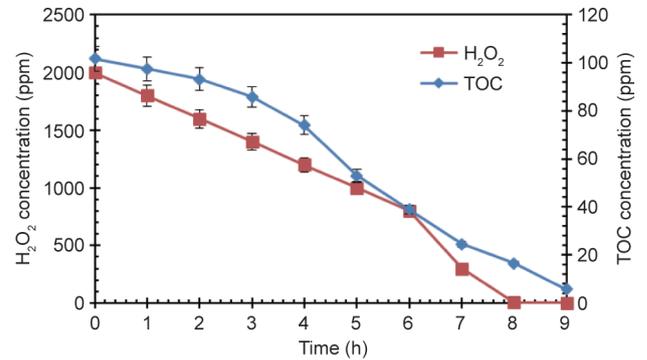


图3. DNAN降解过程中 H_2O_2 和TOC的变化情况 (250 ppm DNAN, 1500 ppm H_2O_2)。初始pH约为7, 13 W紫外线。

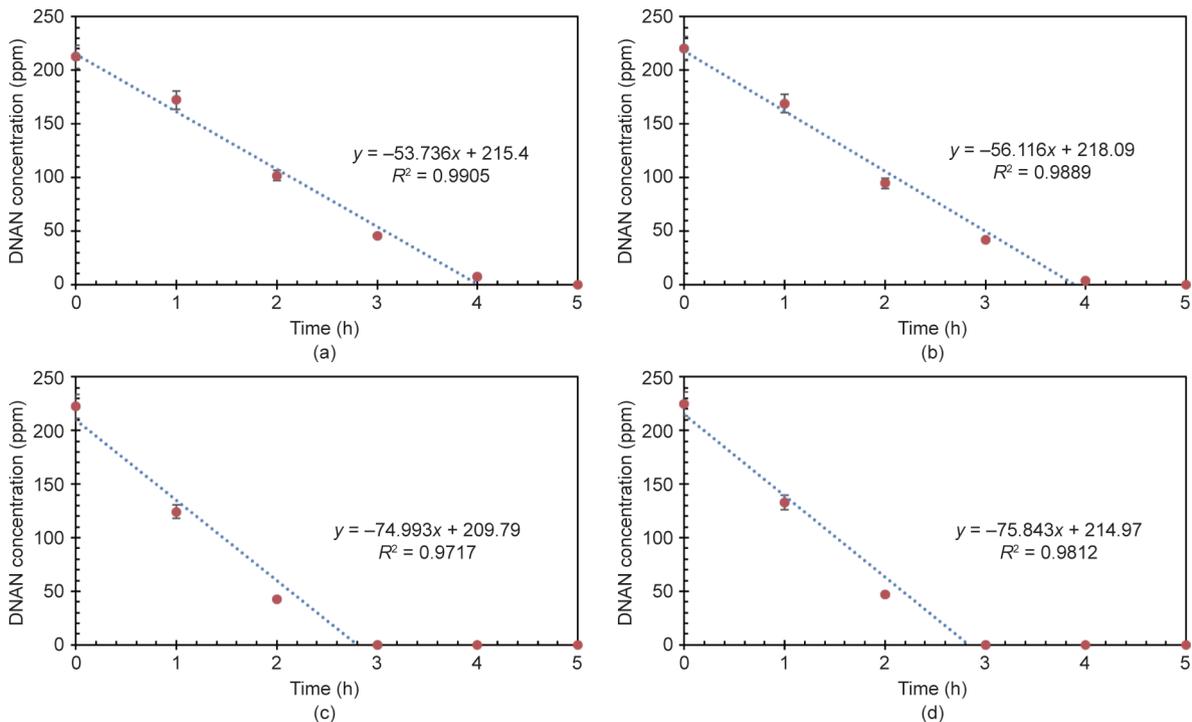


图4. 不同初始pH条件下DNAN的去除动力学, 初始DNAN浓度约为250 ppm, 1500 ppm H_2O_2 , 13 W紫外线。(a) pH = 4; (b) pH = 5; (c) pH = 6; (d) pH = 7。

表2 DNAN降解过程中pH的变化

Time (h)	pH value			
	Initial pH = 4	Initial pH = 5	Initial pH = 6	Initial pH = 7
0	3.50	4.80	6.10	7.07
1	2.76	2.90	2.53	2.82
2	2.21	2.27	2.03	2.08
3	2.00	1.98	1.81	1.84
4	1.83	1.80	1.75	1.80
5	1.73	1.75	1.77	1.80
6	1.71	1.74	1.84	1.91
7	1.73	1.76	1.96	2.02
8	1.75	1.78	1.91	1.99
9	1.77	1.81	1.86	1.93

Initial DNAN concentration = 250 ppm, 1500 ppm H₂O₂, 13 W UV light.

表3 不同H₂O₂剂量下DNAN降解过程中pH的变化

Time (h)	pH value			
	1500 ppm H ₂ O ₂	2250 ppm H ₂ O ₂	3000 ppm H ₂ O ₂	4500 ppm H ₂ O ₂
0	8.46	8.12	7.76	7.57
1.33	6.04	5.81	3.53	3.65 ^a
2	5.43	4.59	2.92	2.42
3	3.61	3.24	2.65	2.08
4	2.98	2.72	2.68	1.93
5	2.78	2.66	2.71	1.93

Initial DNAN concentration = 250 ppm, initial pH ≈ 7, 13 W UV light.

^a Measured at 1 h.

H₂O₂剂量条件如何, DNAN的氧化过程中pH都迅速降低, 且降解过程结束后维持在2左右的水平。这表明, DNAN降解会产生一些酸类物质, 很可能是硝酸等。

3.3. DNAN 降解过程中氮浓度的变化

为了确定DNAN的氧化产物, 除了分析DNAN-N外, 还测量了降解过程中其他几类含氮化合物的浓度, 包括总氮、氨氮、亚硝态氮和硝态氮等。

图5中的结果显示, DNAN的降解过程中产生硝酸根和亚硝酸根, 但没有检测到氨氮。亚硝态氮(NO₂-N)的含量很低, 且在DNAN降解过程结束后消失, 表明NO₂-N是一种主要的中间产物。DNAN降解生成的亚硝态氮会迅速被氧化为硝态氮。降解过程中, 硝态氮(NO₃-N)浓度持续增加, 且最终的NO₃-N浓度与最初的DNAN-N浓度非常接近。这表明NO₃-N是最终产物, 且几乎所有的DNAN-N都转化成为NO₃-N, 与UV/H₂O₂处理其他硝基芳香化合物类似[8,28]。这些研究结果与文献报道的使用UV光解DNAN的研究一致[22], 说明光氧化是污水中DNAN降解的一种有效处理技术。

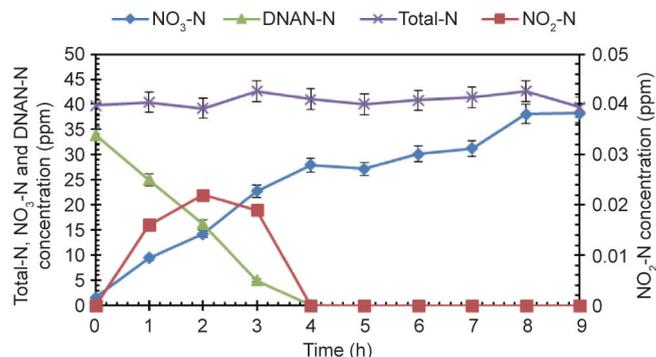


图5. DNAN降解过程中氮浓度的变化情况, 初始pH为7, 1500 ppm H₂O₂, 13 W紫外线。

另外, 由图6可以看出, DNAN的降解过程中, 总氮(total-N)的浓度基本保持不变, 表明此过程中没有气态的含氮化合物生成。同时, 在初始pH为4~7的范围内, 含氮化合物的浓度变化趋势相似。然而, 较高的初始pH条件下, DNAN-N的浓度减少更快, 硝态氮的浓度增加较快, 因为较高的初始pH促进了DNAN的降解过程。处理9 h后, 硝态氮的浓度稍低于总氮, 表明仍有少量的含氮有机物存在。同样, 图7显示, 处理9 h后

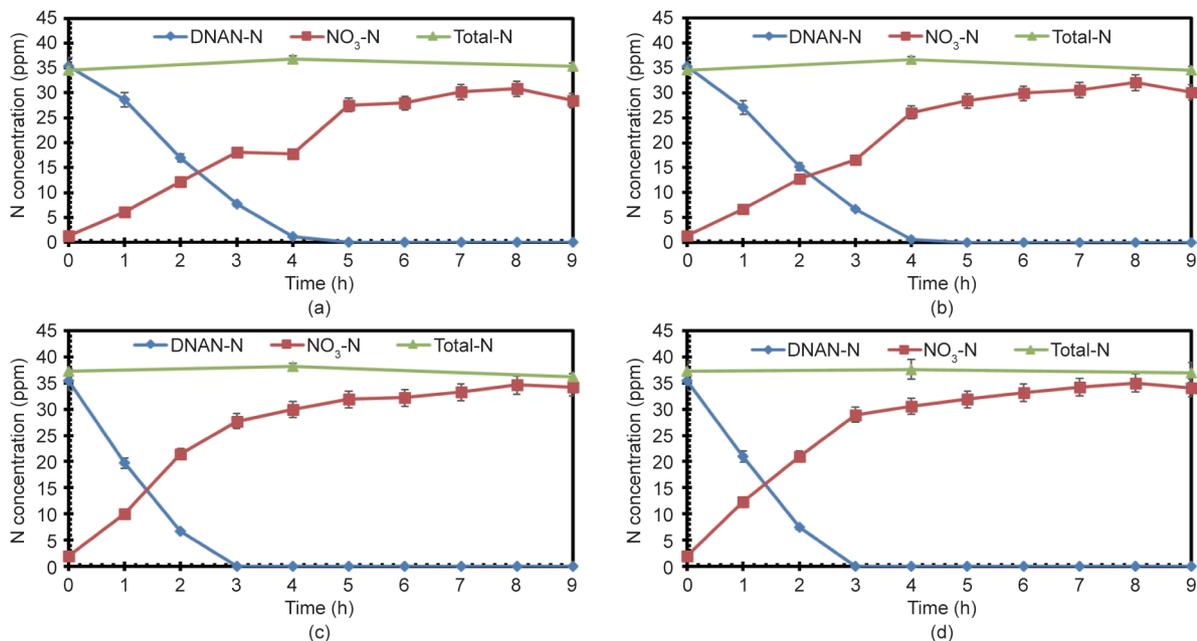


图6. 不同初始pH条件下DNAN降解过程中氮浓度的变化情况，初始DNAN浓度为250 ppm，1500 ppm H₂O₂，13 W紫外线。

的TOC大约为5 ppm，也表明反应后的溶液中还有一小部分的含氮有机物。这很有可能是因为，随着降解过程的进行H₂O₂逐渐消耗（图3），剩余的H₂O₂不足以将剩余的含氮有机物氧化成为硝态氮和CO₂。

3.4. DNAN 降解过程中碳浓度的变化

在DNAN的降解过程中，测量总有机碳（TOC）和总碳（TC）的浓度变化，来研究含碳化合物的变化趋势，结果如图7所示。由图可以看出，DNAN的降解过程中，TOC的浓度与TC的浓度基本一样，且它们的浓度随着DNAN的降解逐渐降低。这表明，DNAN的降解过程中生成了气态碳（CO₂），且溶液中没有碳酸盐或碳酸氢盐。如前文所讨论，当DNAN的氧化过程开始后，氧化过程中pH迅速降低，且DNAN降解过程结束后pH最终维持在2左右的水平。这表明DNAN降解产生了酸类物质（硝酸），也解释了处理后溶液中没有碳酸根或碳酸氢根的原因。

研究结果显示，使用UV/H₂O₂处理的方式，可以实现DNAN的完全碳化，处理9 h后TOC和TC的浓度都降到5 ppm左右。由于DNAN的降解过程在4 h内完成，所以DNAN先转化为其他有机化合物，再进一步降解。DNAN的部分降解过程与2,4-二硝基甲苯在UV/H₂O₂下的降解途径一致，先生成相对分子质量较小的羧酸，再进一步氧化成CO₂ [29]。这也解释了DNAN降解过程结束后溶液pH有一个轻微上升的趋势。

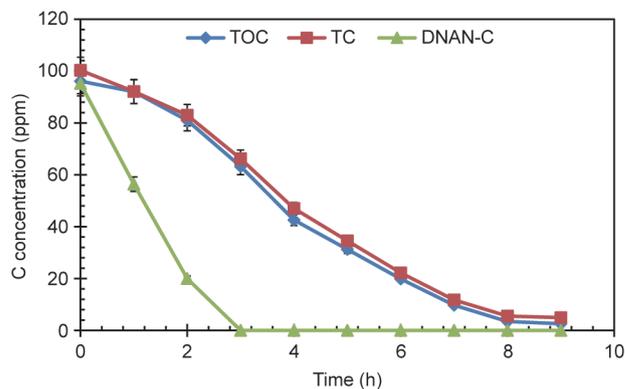


图7. 不同初始pH条件下DNAN降解过程中碳浓度的变化情况，初始DNAN浓度为250 ppm，1500 ppm H₂O₂，13 W紫外线。

图6显示，相比DNAN降解结束后，DNAN降解过程中硝酸根的增加速度更快，说明DNAN降解的早期阶段先脱掉硝基。当DNAN降解结束后，约77%的氮转化为硝态氮，表明还有约23%的氮以硝基有机物形式存在。同时，图7显示，此时还有65%的TOC存在于溶液中，表明DNAN降解过程中硝化过程要快于碳化过程。

4. 结论

研究结果表明，UV/H₂O₂氧化是一种处理溶液中DNAN的有效技术。绝大部分的DNAN可以被氧化为二氧化碳和硝酸根。在氧化过程中，总氮的浓度保持不变，

说明没有生成气态的含氮化合物 (NO, N₂O, N₂, NH₃)。亚硝酸根是主要中间产物。DNAN的氧化降解速率主要受H₂O₂剂量和初始pH的影响。对于浓度为250 ppm的DNAN溶液来说, 1500 ppm的H₂O₂和初始pH为7是最优降解条件。

致谢

作者感谢独立的同行评议者和编辑委员会的富有洞察力的评论和建设性的批评。

Compliance with ethics guidelines

Hailei Su, Christos Christodoulatos, Benjamin Smolinski, Per Arienti, Greg O'Connor, and Xiaoguang Meng declare that they have no conflict of interest or financial conflicts to disclose.

References

- [1] Shen J, Ou C, Zhou Z, Chen J, Fang K, Sun X, et al. Pretreatment of 2,4-dinitroanisole (DNAN) producing wastewater using a combined zero-valent iron (ZVI) reduction and Fenton oxidation process. *J Hazard Mater* 2013;260:993–1000.
- [2] Boddu VM, Abburi K, Maloney SW, Damavarapu R. Thermophysical properties of an insensitive munitions compound, 2,4-dinitroanisole. *J Chem Eng Data* 2008;53(5):1120–5.
- [3] Dodard SG, Sarrazin M, Hawari J, Paquet L, Ampleman G, Thiboutot S, et al. Ecotoxicological assessment of a high energetic and insensitive munitions compound: 2,4-dinitroanisole (DNAN). *J Hazard Mater* 2013;262:143–50.
- [4] Kennedy AJ, Laird JG, Lounds C, Gong P, Barker ND, Brasfield SM, et al. Interand intra-species chemical sensitivity: a case study using 2,4-dinitroanisole. *Environ Toxicol Chem* 2015;34(2):402–11.
- [5] Liang J, Olivares C, Field JA, Sierra-Alvarez R. Microbial toxicity of the insensitive munitions compound, 2,4-dinitroanisole (DNAN), and its aromatic amine metabolites. *J Hazard Mater* 2013;262:281–7.
- [6] Davies PJ, Provatas A. Characterisation of 2,4-dinitroanisole: an ingredient for use in low sensitivity melt cast formulations. Report. Edinburgh: Weapons Systems Division Report; 2006.
- [7] Ayoub K, Van Hullebusch ED, Cassir M, Bermond A. Application of advanced oxidation processes for TNT removal: a review. *J Hazard Mater* 2010;178(1–3):10–28.
- [8] García Einschlag FS, Lopez J, Carlos L, Capparelli AL, Braun AM, Oliveros E. Evaluation of the efficiency of photodegradation of nitroaromatics applying the UV/H₂O₂ technique. *Environ Sci Technol* 2002;36(18):3936–44.
- [9] Cater SR, Stefan MI, Bolton JR, Safarzadeh-Amiri A. UV/H₂O₂ treatment of methyl tert-butyl ether in contaminated waters. *Environ Sci Technol* 2000;34(4):659–62.
- [10] Kruithof JC, Kamp PC, Martijn BJ. UV/H₂O₂ treatment: a practical solution for organic contaminant control and primary disinfection. *Ozone Sci Eng* 2007;29(4):273–80.
- [11] Stefan MI, Bolton JR. Reinvestigation of the acetone degradation mechanism in dilute aqueous solution by the UV/H₂O₂ process. *Environ Sci Technol* 1999;33(6):870–3.
- [12] Trapido M, Hirvonen A, Veressina Y, Hentunen J, Munter R. Ozonation, ozone/UV and UV/H₂O₂ degradation of chlorophenols. *Ozone: Sci Eng* 1997;19(1):75–96.
- [13] Wu C, Linden KG. Degradation and byproduct formation of parathion in aqueous solutions by UV and UV/H₂O₂ treatment. *Water Res* 2008;42(19):4780–90.
- [14] Hawari J, Monteil-Rivera F, Perreault NN, Halasz A, Paquet L, Radovic-Hrapovic Z, et al. Environmental fate of 2,4-dinitroanisole (DNAN) and its reduced products. *Chemosphere* 2015;119:16–23.
- [15] Khan F, Pal D, Ghosh A, Cameotra SS. Degradation of 2,4-dinitroanisole (DNAN) by metabolic cooperative activity of *Pseudomonas* sp. strain FK357 and *Rhodococcus imtechensis* strain RKJ300. *Chemosphere* 2013;93(11):2883–8.
- [16] Olivares C, Liang J, Abrell L, Sierra-Alvarez R, Field JA. Pathways of reductive 2,4-dinitroanisole (DNAN) biotransformation in sludge. *Biotechnol Bioeng* 2013;110(6):1595–604.
- [17] Perreault NN, Manno D, Halasz A, Thiboutot S, Ampleman G, Hawari J. Aerobic biotransformation of 2,4-dinitroanisole in soil and soil *Bacillus* sp. *Biodegradation* 2012;23(2):287–95.
- [18] Richard T, Weidhaas J. Biodegradation of IMX-101 explosive formulation constituents: 2,4-dinitroanisole (DNAN), 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one (NTO), and nitroguanidine. *J Hazard Mater* 2014;280:372–9.
- [19] Salter-Blanc AJ, Bylaska EJ, Ritchie JJ, Tratnyek PG. Mechanisms and kinetics of alkaline hydrolysis of the energetic nitroaromatic compounds 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) and 2,4-dinitroanisole (DNAN). *Environ Sci Technol* 2013;47(13):6790–8.
- [20] Sviatenko L, Kinney C, Gorb L, Hill FC, Bednar AJ, Okovytyy S, et al. Comprehensive investigations of kinetics of alkaline hydrolysis of TNT (2,4,6-trinitrotoluene), DNT (2,4-dinitrotoluene), and DNAN (2,4-dinitroanisole). *Environ Sci Technol* 2014;48(17):10465–74.
- [21] Koutsospyros A, Pavlov J, Fawcett J, Strickland D, Smolinski B, Braida W. Degradation of high energetic and insensitive munitions compounds by Fe/Cu bimetal reduction. *J Hazard Mater* 2012;219–220:75–81.
- [22] Rao B, Wang W, Cai Q, Anderson T, Gu B. Photochemical transformation of the insensitive munitions compound 2,4-dinitroanisole. *Sci Total Environ* 2013;443:692–9.
- [23] Felt D, Johnson JL, Larson S, Hubbard B, Henry K, Nestler C. Evaluation of treatment technologies for wastewater from insensitive munitions production. Phase 1: technology down-selection. Report. Vicksburg: US Army Engineer Research and Development Center; 2013.
- [24] Chen QM, Yang C, Goh NK, Teo KC, Chen B. Photochemical degradation of 1,3-dinitrobenzene in aqueous solution in the presence of hydrogen peroxide. *Chemosphere* 2004;55(3):339–44.
- [25] Goi A, Trapido M. Hydrogen peroxide photolysis, fenton reagent and photo-fenton for the degradation of nitrophenols: a comparative study. *Chemosphere* 2002;46(6):913–22.
- [26] Rodríguez M, Kirchner A, Contreras S, Chamarro E, Esplugas S. Influence of H₂O₂ and Fe(III) in the photodegradation of nitrobenzene. *J Photochem Photobiol A* 2000;133(1–2):123–7.
- [27] Burrows WD, Schmidt MO, Chyrek RH, Noss CI. Photochemistry of aqueous nitroguanidine. Report. Frederick: US Army Biomedical Research and Development Laboratory; 1988.
- [28] Goi A, Trapido M. Comparison of advanced oxidation processes for the destruction of 2,4-dinitrophenol. *Proc Estonian Acad Sci Chem* 2001;50(1):5–17.
- [29] Ho PC. Photooxidation of 2,4-dinitrotoluene in aqueous solution in the presence of hydrogen peroxide. *Environ Sci Technol* 1986;20(3):260–7.