

## 수질-P12      철(Fe)화합물에 의한 Hexachloroethane의 분해반응 메카니즘과 반응속도론에 관한 연구

김성국<sup>1</sup>, 현병욱, 윤선희, 이갑두, 박상원  
계명대학교 환경과학과, <sup>1</sup>대구지역환경기술개발센터

### 1. 서론

산업의 고도화로 염소계 유기 화합물이 유기용매로서 대량생산하게 되었으며, 그 사용량이 매년 증가함에 따라 토양과 지하수를 광범위하게 오염시켰다. 이들 화합물은 휘발성 유기 용매로 비중이 물보다 높은 소수성 물질이며, 맹독성, 돌연변이 유도체 물질로서 생물학적/화학적 분해가 매우 어렵고 반감기가 매우 길다. 특히 토양이나 지하수에 유입될 경우 소량의 농도에도 토양의 부식물질에 부착되어 지하수의 광범위한 지역을 오염키며, 장기간 동안 지하수/토양에 농축된다. 인간의 건강을 해치는 이들 화학물질의 대부분은 공업지역, 상업지역과 농업지역에서 유출되며, 그 외 불법투기, 처분, 매립으로 발생하는 침출수등의 발생에서 고농도의 할로젠계 유기용매가 지표층으로 유출되어 오염시키고 있다.<sup>1),2)</sup> 이러한 주요 염소계 탄화수소화합물로는 Carbon Tetrachloride(CCl<sub>4</sub>), Hexachloroethane(C<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>), Pentachloroethane(C<sub>2</sub>HCl<sub>5</sub>), Tetrachlorethene(C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>)와 1,1,1-Trichloroethane(1,1,1-C<sub>2</sub>HCl<sub>3</sub>)등이 있다. 이들 화합물들은 화학/생물학적 반응에 의해 Chloroform(CHCl<sub>3</sub>), Methylene chloride(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), cis-,trans-1,2-dichloroethene(cis-, trans-1,2-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), vinyl chloride(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>Cl), 1,1-dichloroethane(1,1-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>)등의 또 다른 염소계 화합물의 형태로 변환하게 된다.<sup>3),4)</sup> 할로젠계 지방족 화합물(halogenated aliphatic compound)은 화학적/생물학적 매개물이 없는 수용액상에서 치환반응과 탈수소할로젠화반응(Dehydrohalogenation)을 한다면 일반적으로 이들 반응은 매우 느리며, 수일(days)에서 수년(years)의 반감기(half-live)를 가진다. 일반적으로 단일 염소계 또는 브롬계 알칸 화합물은 25℃에서 약 1개월 정도의 반감기를 가지며 가수분해된다. 그러나 다중 염소계 또는 브롬계 알칸 화합물은 반감기가 길며 거의 가수분해 반응을 하지 않는다. 할로젠계 치환기의 종류와 수에 따라 탈할로젠화반응에 상당한 영향을 준다.

이 연구에서는 자연계에 광범위하게 존재하는 Fe<sup>0</sup>, FeS와 FeS<sub>2</sub>광물질로써 C<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>을 환원시켜 유기 용매가 분해되는 반감기를 줄이고 무해한 성분으로 분해시키는 것을 목적으로 하며 이 반응에 대한 분해반응 메카니즘과 반응속도론에 대해서 실험을 하였다.

### 2. 재료 및 실험방법

실험에 사용된 시약은 carbon tetrachloride(99.5% Aldrich), chloroform(99.5% Aldrich) dichloromethane(99.5% Aldrich), hexachloroethane(99.5% Aldrich), pentachloroethane (99.9%Sigma), tetrachloroethylene(99.9%Aldrich), trichloroethylene(99.5%

Sigma), cis-dichloroethylene(99.5% Sigma), Sodium sulfide 9-hydrate, ctystal,(J. T. Baker), pentane(GC analysis, 99% Aldrich)의 특급시약을 사용하였다. 그리고 pH조절을 위해 HNO<sub>3</sub>와 NaOH(특급시약, 일산)을 사용하였으며, pH조절 buffer 시약으로는 tris(hydroxymethyl)aminomethane(tris)와 Tris-HCl(Sigma)을 사용하였다. 철광물질(Fe<sup>0</sup>, FeS, FeS<sub>2</sub>)은 순도 99%의 Wards Natural Science Establishment사의 원석을 사용하였다. 철광물질(Fe<sup>0</sup>, FeS, FeS<sub>2</sub>)시료의 공기 중 산화를 최소화하기위해서 99.9% 고순도 N<sub>2</sub> 가스가 채워진 polyethene glove bag속에서 막자사발을 이용하여 분쇄하였다. 분쇄한 시료는 170~200mesh체로 선별하여 N<sub>2</sub>가스가 충전된 50ml vial에 밀봉시켜 사용하였다. 실험에 사용되는 증류수는 탈염된 3차 증류수를 N<sub>2</sub>가스로 2시간이상 환류(bubbling)하여 산소를 제거한 후 사용하였다.( $<10^{-5}$ M O<sub>2</sub>)

### 3. 결과 및 고찰

Fe광물질에 의한 C<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>의 분해반응은 CCl<sub>4</sub>와 달리 여러 반응경로로 환원적 분해반응을 한다. Fig. 1은 혐기성 조건에서 Fe 광물질에 의한 C<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>의 모든 분해 가능한 반응 메카니즘을 나타낸 것이다.<sup>5)</sup> C<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>에 대한 분해 반응 경로는 환원적 β-제거반응과 수소첨가 반응으로 C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> 와 C<sub>2</sub>HCl<sub>5</sub>으로 탈염소화 반응을 한다. 그리고 C<sub>2</sub>HCl<sub>5</sub>는 탈수소염소화 반응과 환원적 β-제거반응으로 C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>와 C<sub>2</sub>HCl<sub>3</sub>로 분해된다. C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> 와 C<sub>2</sub>HCl<sub>3</sub> 는 2가지 반응 경로로 최종 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>의 분해반응을 가정 할 수 있다. 첫째 C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>는 C<sub>2</sub>HCl<sub>3</sub> 와 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>의 두 가지 경로의 분해반응을 가정할 수 있고, 둘째 C<sub>2</sub>HCl<sub>3</sub>는 *trans*-1,2-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, *cis*-1,2-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 와 1,1-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>의 3가지 화합물로 분해되는 경로와 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>으로 분해되는 것을 가정 할 수 있다. Fig. 2는 혐기성 조건에서 0.35 g/43 ml FeS에 의한 150.3 μM C<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> 초기 농도에 대해서 반응 시간의 변화에 따른 환원적 분해 반응 결과이다. 반응 시간에 따라 C<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>의 초기 농도는 감소되었으며, 분해반응 생성물로 C<sub>2</sub>HCl<sub>5</sub>, C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>HCl<sub>3</sub> 와 *cis*-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>가 생성되었다. C<sub>2</sub>HCl<sub>5</sub>는 반응 시간 초기에 소량의 환원 생성물로 생성되었으며 5시간 반응 이후에서는 완전히 사라졌다. 환원 생성물인 C<sub>2</sub>HCl<sub>5</sub>는 탈수소염소화반응과 수소첨가 반응으로 C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> 와 C<sub>2</sub>HCl<sub>3</sub>로 분해된 것으로 사료된다. 반응 시간의 경과에 따라 C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> 생성물이 증가하였으며, 대부분 C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> 생성물로 분해되었다. 그리고 15시간 반응에서 C<sub>2</sub>HCl<sub>3</sub> 와 18시간 반응에서 *cis*-1,2-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 화합물이 소량의 농도로 생성되었으며, C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>와 C<sub>2</sub>HCl<sub>3</sub>의 환원적 분해반응 생성물이다. *trans*-1,2-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>와 1,1-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>는 분해 생성물로 나타나지 않았다. 50시간 이상의 반응에서 C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>의 생성물은 조금 감소되는 반면 C<sub>2</sub>HCl<sub>3</sub> 와 *cis*-1,2-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>의 생성물은 증가하였다.

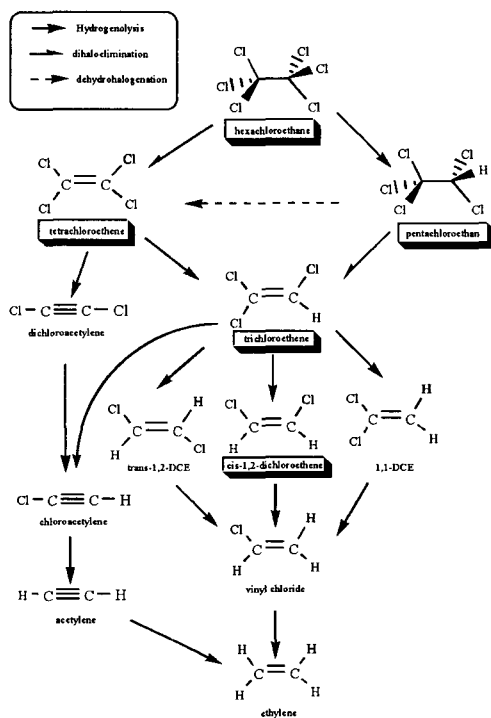


Fig.1 Observed pathways for reaction of the hexachloroethane with Fe-minerals

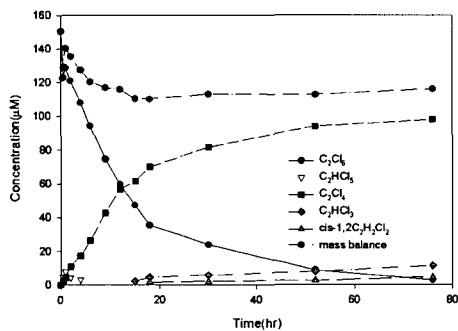


Fig.2 Reduction of 150.3  $\mu$ M of Hexachloroethane(C<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>) in 0.35g FeS and 0.1M Tris-buffer at pH 7.50. The products observed were pentachloroethane (C<sub>2</sub>HCl<sub>5</sub>), tetrachloroethene(C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>),trichloroethene(C<sub>2</sub>HCl<sub>3</sub>) and cis-dichloroethene(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

참 고 문 헌

- Pohl L. R., Bhooshan, B., Whittaker, N. F., and Phosgene, K., *A metabolite of chloroform. Biochem. Biophys. Res. Commun.* **1977**, *79*, 84-691.
- Fan, A. M., *Trichloroethylene : water contamination and health risk assessment*, p. 55-92. In G. W. Ware, *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*. Spronger-Verlag, New York, NY. **1988**.
- Barbash, J. and Roberts, P. V., *Volatile organic chemical contamination of ground water resources in the U. S.*, *J. Water Poll. Control Feder*,**1986**, *58*, 343-348.
- Verschueren, K., *Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals*. Van Nostrand Reinhold Co. New York., **1983**.
- William A. A., William, P. B., and Roberts, L., *Polychlorinated ethane reaction with zero-valent zinc : pathways and rate control*, *J. Contamont Hydrology*, **1999**, *40*, 183-200.