

철 광물에 의한 염소계 유기화합물의 환원적분해

김성국* · 박상원

계명대학교 환경대학교 환경학부

Reductive degradation of Chlorinated compounds by using Iron Minerals

Sung-Kuk Kim* · Sang-Won Park

Faculty of Environmental Science and Engineering Keimyung university

ABSTRACT

Chlorinated and nitroaromatic compounds are non-degradable substances that are extremely toxic and are known to be carcinogens and mutation causing agents. Moreover, the half-lives of substances such as carbon tetrachloride, hexachloroethane and nitroaromatic compounds are several decades. In this study, the optimal conditions to detoxify chlorinated compounds by the reductive degradation were investigated. The following results were obtained in the reductive degradation of CCl_4 , C_2Cl_6 , C_2HCl_5 , C_2Cl_4 , and C_2HCl_3 by using Fe, FeS and FeS_2 as mediators. CCl_4 was reduced to CH_2Cl_3 and CH_2Cl_2 in anaerobic conditions when FeS was used as a mediator. While the reduction of CCl_4 to CHCl_3 was rapidly proceeded, the reduction of CHCl_3 to CH_2Cl_2 was occurred slowly. Further reduction to CH_3Cl was not observed. Unlike CCl_4 , C_2Cl_6 was degraded to C_2HCl_5 , C_2Cl_4 , C_2HCl_3 and *cis*-1,2- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ by complicated pathways such as hydrogenolysis, dehalo-elimination and dehydrohalogenation. A small amount of C_2HCl_5 was detected only in the early stages of the reduction. However, majority of the C_2Cl_6 was reduced to C_2Cl_4 . *cis*-1,2- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ was the only product among other possible isomers.

Key words : Dechlorination, Reductive degradation, Carbon tetrachloride, Hexachloroethane

요 약 문

염소계 및 니트로계 유기 화합물은 발암물질 또는 돌연 변이성 유발물질로 인체에 매우 유독한 물질로 알려 져있다. 특히 사염화탄소, 헥사클로로에탄 또는 니트로계 방향족 화합물은 자연계에서 분해되는 반감기는 수십 년이 걸린다. 이 연구에서는 염소계 유기화합물의 환원적 분해반응으로 무독화하는 것을 목적으로 한다. Fe^0 , FeS와 FeS_2 를 반응 매개물로 이용해서 CCl_4 , C_2Cl_6 , C_2HCl_5 , C_2Cl_4 와 C_2HCl_3 의 환원적 분해반응에서 다음과 같은 결과를 얻었다. CCl_4 는 FeS를 반응 매개물로 혐기성 조건에서 CHCl_3 와 CH_2Cl_2 로 환원적 분해반응을 하였다. CCl_4 에서 CHCl_3 으로 환원반응은 매우 빠르게 일어나는 반면 CHCl_3 에서 CH_2Cl_2 로 분해되는 반응속도는 매우 느리게 일어났다. C_2Cl_6 는 CCl_4 와 달리 복잡한 반응 경로로 환원적 분해 반응을 하였으며, 수소첨가 반응, 탈염소제거반응과 탈수소탈염소화반응으로 C_2HCl_5 , C_2Cl_4 , C_2HCl_3 와 *cis*-1,2- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ 의 환원 생성물로 분해되었다. 반응 초기에 소량의 C_2HCl_5 생성물이 확인되었으며, 대부분 C_2Cl_4 으로 환원반응 하였다. 특히 C_2HCl_3 에서 환원반응 생성물로 *cis*-1,2 $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ 만이 생성물로 나타났고, *trans*-1,2- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ 또는 1,1- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ 은 생성물로 나타나지 않았다.

주제어 : 탈염소화반응, 환원적분해반응, 사염화탄소, 헥사클로로에탄

*Corresponding author : sk6922@detec.or.kr

원고접수일 : 2003. 12. 9 게재승인일 : 2004. 2. 26

질의 및 토의 : 2004. 9. 30 까지

1. 서 론

산업의 고도화로 염소 치환기를 가진 유기 화합물이 유가용매로서 대량생산하게 되었으며, 그 사용량이 매년 증가함에 따라 토양과 지하수를 광범위하게 오염시키고 있다. 이들 화합물은 휘발성 유기 용매로 비중이 물보다 큰 소수성 물질이며, 맹독성, 돌연변이 유도체 물질로서 생물학적 및 화학적 분해가 매우 어렵고 반감기가 대단히 긴 특성이 있다^{1,2)}. 특히 토양이나 지하수에 유입 될 경우 소량의 농도에도 토양의 부식물질에 부착되어 지하수의 광범위한 지역을 오염시키며, 장기간 동안 지하수와 토양에 농축된다. 인간의 건강을 해치는 이들 화학물질의 대부분은 공업지역, 상업지역과 농업지역에서 유출되며, 그 외 불법투기, 처분, 매립으로 발생하는 침출수 등에서 고농도의 할로젠계 유기용매가 지하수로 유입되어 오염시키고 있다³⁾. 독성 물질인 할로젠계 지방족 화합물은 한 개 또는 2개 탄소원자에 염소 또는 브롬 치환기를 가진 유기화합물이며, 이들은 주로 세탁소나 반도체 공장에서 세척용 용매로 이용되고 있다.

이들 화합물 중에서 염소 치환기를 가진 대표적인 유기 화합물 종류는 tetrachloromethane, hexachloroethane, pentachloroethane, tetrachlorethene와 1,1,1-trichloroethane 등이다. 이들 화합물 대부분이 토양이나 지하수를 오염시키는 주된 물질들이다. 주요 염소계 탄화수소화합물로는 tetrachloromethane(CCl₄), hexachloroethane(C₂Cl₆), pentachloroethane(C₂HCl₅), tetrachlorethene(C₂Cl₄)와 1,1,1-trichloroethane(1,1,1-C₂HCl₃) 등이 있다. 이들 화합들은 화학적 및 생물학적 반응에 의해 chloroform(CHCl₃), dichloromethane(CH₂Cl₂), *cis*-, *trans*-1,2-dichloroethene(*cis-trans*-1,2-C₂H₂Cl₂), chloroethene(C₂H₃Cl), 1,1-di-chloroethane(1,1-C₂H₄Cl₂) 등이 또 다른 염소계 화합물의 형태로 변환하게 된다⁴⁾. 할로젠계 지방족 화합물(halogenated aliphatic compound)은 화학적 및 생물학적 매개물이 없는 수용액상에서 치환반응과 탈수소 할로젠화반응(Dehydrohalogenation)을 한다면 일반적으로 이들 반응은 매우 느리게 일어나며, 수개월(months)에서 수십 년(decades)의 반감기(half-lives)를 가진다.

일반적으로 단일 염소계 또는 브롬계 알칸 화합물은 25에서 가수분해되는 반감기는 약 1개월 정도 된다⁵⁾. 그러나 다중 염소계 또는 브롬계 알칸 화합물은 거의 가수분해 반응이 일어나지 않기 때문에 분해되는 반감기는 수십 년이 된다. 이들 할로젠 화합물의 탈할로젠화 반응 속도는 할로젠 치환기의 종류와 수에 따라 상당히 영향을 많이 받는다.

최근 많은 연구자들은 할로젠계 지방족 화합물과 니트로계 방향족 화합물을 혐기성 조건에서 화학적 매개물에 의한 환원적 분해 반응을 주요 연구 대상으로 연구하고 있다. 이는 할로젠 치환기를 많이 가진 화합물일수록 전자와 수소가 부족하여 산화반응 보다는 환원반응이 쉽게 일어나기 때문이다.

Curtis와 Reinhard⁶⁾들은 hydroquinone과 2,6-anthrahydroquinone disulfonate(AHQDS)을 반응 매개물로 이용해서 hexachloroethane이 tetrachlorethene으로 분해 됨을 확인하였다.

흑운모(biotite)와 백운모(vermiculite)를 이용해서 대표적인 다중 염소계 유기 화합물인 tetrachloromethane과 hexachloroethane을 chloroform과 tetrachlorethene로 분해 시켰다⁷⁾.

금속 광물질을 이용한 여러 유기 화합물의 환원적 분해 반응에 대한 연구가 필요한 이유는 각종 화학공업의 발달과 더불어 독성 유기 화합물질의 사용량이 증가하여 지하수나 토양오염이 심각함에도 불구하고 이들을 분해시키는 연구가 많이 되어 있지 않다. 특히 지하수나 토양에서 유해성 화학물질의 이동경로와 제어 그리고 이들 물질의 생성, 소멸에 대한 충분한 연구가 되어 있지 않다.

따라서 본 논문에서는 자연계 존재하는 철광물질(Fe⁰ FeS와 FeS₂)을 이용하여 염소계 유기용매(CCl₄와 C₂Cl₆)의 환원적 분해반응 메커니즘에 대하여 연구하였다. 이와 같은 연구는 지하수나 토양으로의 유기용매와 같은 유해성 화학물질의 확산을 막고 유기오염물질을 제거하는데 유익한 바탕자료로 이용될 수 있을 것이다.

2. 이론적 배경

2.1. Fe-H₂O 계면(Fe minerals-water interface)에서의 탈할로젠화 반응

철(Fe⁰)광물질-물 표면반응에서 철 광물질은 환원제로 작용하며, 표면 부식으로 철 이온(Fe(II))이 생성된다. 유기 화합물은 Fig. 1에 나타낸 것과 같이 2가지 가능한 반응 경로로 탈할로젠화 반응을 한다⁸⁾.

첫째 모델에서 알킬 할라이드(RX)는 소수성 표면에 흡착반응을 하여 철 표면으로부터 직접 전자를 제공받아 탈할로젠화 반응을 한다. 이 반응에서 표면 부식으로 생성된 Fe(II)이온과 RH, X⁻ 이온이 생성된다.



두 번째 모델은 수용액상에서 Fe의 부식으로부터 용해된 Fe(II)에 의해 알킬 할라이드는 탈할로젠화 반응을 한다.

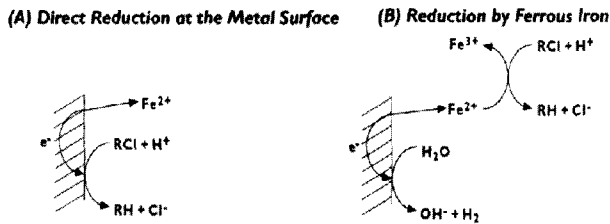
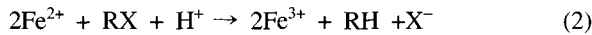


Fig. 1. Proposed pathways for reductive dehalogenation in anoxic Fe⁰-H₂O : (A) direct electron transfer from iron metal at the metal surface; (B) reduction by Fe²⁺ which results from corrosion of the metal.

일반적으로 이 반응은 매우 느리다. Fe(II)는 착물 형성이 가능한 시스템에서 리간드가 존재할 경우 환원제로서 반응 속도에 중요한 역할을 한다.



3. 실험 방법

3.1 시약 및 재료

염소계 유기 화합물의 환원적 분해반응 실험에 사용된 시약은 tetrachloromethane(99.5% Aldrich), chloroform(99.5% Aldrich) dichloromethane(99.5% Aldrich), hexachloroethane (99.5% Aldrich), pentachloroethane(99.9% Sigma), tetrachloroethene (99.9% Aldrich), trichloroethylene(99.5% Sigma), cis-dichloroethylene(99.5% Sigma), sodium sulfide 9-hydrate, crystal(J. T. Baker), pentane(GC analysis, 99.9% Aldrich) 을 사용하였다.

pH조절을 위해 HNO₃와 NaOH(특급시약, 일산)을 사용하였으며, pH조절 buffer 시약으로는 Tris(hydroxymethyl) aminomethane(Sigma)를 사용하였다.

철광물질(Fe⁰, FeS, FeS₂)은 순도 99%의 Wards Natural Science Establishment사의 원석(原石)을 사용하였다. Fe⁰, FeS와 FeS₂광물질은 공기 중 산화를 최소화하기 위해서 99.9% 고순도 N₂가스가 채워진 폴리에틸렌 글로브(polyethylene glove)에서 막자사발을 이용하여 분쇄하였다.

분쇄한 시료는 170~200 mesh체로 선별하여 N₂가스가 충전된 50 ml 앰플에 밀봉시켜 사용하였다. 실험에 사용되는 증류수는 탈염된 3차 증류수를 N₂가스로 2시간이상 환류(bubbling)하여 용존 산소를 제거시킨 후 사용하였다 (<10⁻⁵ M, O₂).

3.2 시약 용액의 제조 및 방법

전 실험과정은 산소가 없는 혐기성 조건을 만들기 위해

N₂가스로 연속적으로 주입 세척과 배출 장치가 가능한 글로브(glove)에서 수행하였다. 시료의 표준 원액(stock solution)은 증류수 1 L에 약 10 ml CCl₄를 넣고 약 12시간 동안 자석 젓개를 사용하여 충분히 포화시킨 후 2배 희석한 것을 사용하였다. 제조된 표준 원액의 초기 농도는 각각 CCl₄(220~210 M), C₂Cl₆(170~160 M), C₂HCl₅(140~130 M), C₂Cl₄(130~120 M), C₂HCl₃(180~160 M) 을 사용하였다. 실험에 사용되는 모든 앰플(ampule, 45 ml)은 실리콘 마개가 있는 빛이 차단되는 갈색 앰플을 사용하였다. 추출용 앰플(5 ml)은 Teflon마개가 부착된 투명한 유리 앰플을 사용하였다. 그리고 앰플 과 추출용 앰플은 10%-질산(HNO₃)용액으로 1차 세척한 다음 탈염 된 3차 증류수로 세척한다. 그리고 세척된 앰플은 약 110°C의 오븐에서 12시간동안 건조시킨다. 45 ml 앰플에 철 광물질(Fe⁰, FeS, FeS₂)을 각각 0.35 g씩 넣고 제조된 표준원액을 약 43 ml 넣고 밀봉한다. 밀봉된 앰플은 약 50 rpm의 일정한 속도로 교반 시켜 준다. 반응 용액은 일정한 시간마다 시료를 취하여 지용성 0.45 m 멤브레인 필터를 이용하여 여과한 후 GC 분석을 한다. pH조절은 HNO₃, NaOH 와 tris(hydroxymethyl)aminomethane을 각각 0.1 M과 1 M의 용액으로 제조하여 사용하였다. 철광물질은 수용액상에서 부식의 영향으로 pH가 변하기 때문에 pH 조절용 완충용액으로 조절한다.

3.3 분석 방법

GC 분석을 위해서 다음과 같은 방법으로 시료의 추출과 보관을 하였다. 반응 용액이 들어있는 앰플로부터 5 ml 1회용 주사기를 이용해서 용액을 추출한 후 멤브레인 필터로 여과한 1.5 ml 여액을 5 ml 추출용 앰플에 넣고 1.5 ml pentane을 첨가하여 추출한다. 그리고 약 200 rpm의 일정한 속도로 약 20분 동안 흔들어 준 후 24시간 5 냉장 보관한 후 GC 분석을 한다.

염소화 유기 화합물의 분석에 사용된 기기는 GC/ECD (HP 6890 gas chromatography/electron capture detector, Hewlett Packard, USA)를 사용하였다.

GC분석은 염소화 유기 화합물에 따라 A, B와 C 3가지 분석 조건에서 수행되었다.

CCl₄, CHCl₃와 CH₂Cl₂의 GC분석 조건으로는 오븐(oven), 주입구(injector)와 검출부(detector)의 온도는 각각 50°C, 250°C와 300°C로 설정하였으며, 오븐 온도는 50°C에서 등온으로 유지시켜 분석하였다. 분석에 사용된 칼럼(column)은 HP 19091J-433을 사용하였다(A 분석방법). C₂Cl₆, CHC₂Cl₅와 C₂Cl₄의 GC분석 조건으로는 오븐온

도를 50°C에서 분당 25°C에서 250°C까지 승온 하여 1분간 등온을 유지시킨 후 300°C까지 승온 시켰다. 주입구 온도는 250°C, 검출부 온도는 300°C로 설정하여 분석하였다(B 분석방법).

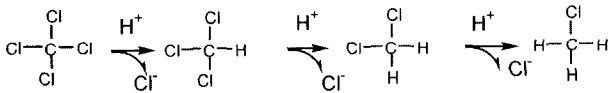
C₂HCl₃와 cis-C₂H₂Cl₂의 GC분석 조건으로는 오븐온도를 1분 동안 75°C에서 등온으로 유지시킨 후 분당 15°C에서 250°C까지 승온 하여 다시 1분간 등온을 유지시킨 후 300°C까지 승온 시켰다. 주입구 온도는 250°C, 검출부 온도는 300°C로 설정하여 분석하였다(C 분석방법).

운반가스(carrier gas)는 99.99% 고순도 N₂ 가스를 사용하였으며, 시료 주입량은 1 μl로 하였다. CCl₄, CHCl₃, CH₂Cl₂, C₂Cl₆, CHC₂Cl₅, C₂Cl₄, C₂HCl₃와 cis-C₂H₂Cl₂의 농도는 각각의 표준 시약에 대해서 4개점의 검량선을 작성하여 비교 정량 분석하였다. 그리고 주어진 GC의 분석 조건에서 각각의 표준시약에 대해 머무르는 시간(retention time)을 비교 분석하여 반응 생성물과 비교 분석하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1 사염화탄소(CCl₄)의 환원적 분해반응

사염화탄소는 아래에 나타낸 모식도와 같이 철광물질에 의한 환원반응으로 CHCl₃, CH₂Cl₂와 CH₃Cl로 단계적인 반응경로를 거쳐 환원적 분해반응을 한다⁹⁾.



철광물질에 의한 유기 용매의 환원적 분해반응은 5단계의 표면반응으로 일어나며, 다음과 같이 요약하여 나타낼 수 있다¹⁰⁾.

- 1) Bulk용액으로부터 철광물질 표면에 반응물의 이동,
- 2) 철광물질의 반응 자리에 염소화 유기용매의 흡착 (sorption),
- 3) 광물질 표면에서의 화학적 반응; 전자의 이동(electron transfer)
- 4) 생성물의 탈착 반응(desorption),
- 5) 광물질로부터 탈착반응 후 알킬 라디칼의 형성과 동시에 알킬라디칼에 양성자 첨가반응(protonation) 혐기성 조건의 철광물질-물 표면에서 CCl₄의 탈할로젠화 반응에 대한 메카니즘을 Fig. 2에 나타내었다. 철 표면은 수화작용으로 H⁺ 이온이 생성되어 일부는 H₂를 생성시키고, 일부는 ·H가 생성된다. 그리고 철 표면으로부터 Fe²⁺ 이온이 용해된다. 철 표면에서 유기 용매의 탈염소화반응의 상세한 메카니즘을 삽입(insert)에 나타내었다. CCl₄는 Fe광물질의 소수성 표면에 정전기적 인력으로 흡착되어 표면 착물을 형성한다. CCl₄는 소수성물질이기 때문에 소수성 표면

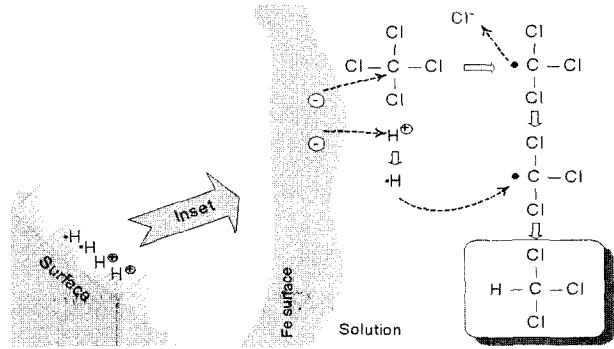


Fig. 2. Speculative scheme for the reductive dechlorination of CCl₄ by iron metal.

반응 자리에 흡착하며, 표면으로부터 2개의 전자를 제공 받은 유리된 염소이온(Cl⁻)과 유기 라디칼로 탈착 반응을 한다. 여기서 유기 라디칼은 2가지 반응 경로의 변환 반응을 가정 할 수 있다. 1) 알킬 라디칼은 다른 전자를 수용(accept)하여 카르보 음이온(carbon anion)을 형성하여 수소첨가 반응을 한다. 2) 두 유기 라디칼이 서로 결합하여 이합체 반응 생성물을 형성한다. 그러나 ·CCl₃와 ·CCl₂의 라디칼이 결합한 C₂Cl₆는 거의 일어나지 않는다¹⁰⁾. 철의 부식으로 생성된 양성자(H⁺)는 철 표면으로부터 전자를 제공받아 ·H를 형성하여 유기 라디칼에 결합하여 CHCl₃이 생성된다. 여기서 양성자는 전자 수용체로 작용하며, 철 표면 부식과 동시에 수소 라디칼 생성을 증가시켜 수소첨가반응 속도를 증가시킨다. Fe⁰에 의한 탈할로젠화 반응에서 낮은 pH영역에서 반응속도가 빠르게 일어남을 확인하였다¹¹⁾. 이는 양성자의 영향으로 Fe⁰의 표면 부식 반응 속도가 빠르게 일어나기 때문이다.

Fig. 3은 FeS를 반응 매개물로 반응 시간의 변화에 따라 CCl₄의 환원적 분해(reductive degradation)생성물을 정량 분석한 결과를 나타내었다. 207.8 μM CCl₄의 초기 농도에 대해 24시간 반응에서 9.1 μM은 반응하지 않고 남아 있는 잔류농도로 감소되었으며, 새로운 생성물인 CHCl₃은 176.0 μM이 생성되었다. 그리고 분해 생성물인 CHCl₃는 FeS와 다시 환원 반응하여 14.0 μM CH₂Cl₂로 분해 되었음을 정량적으로 확인하였다. CCl₄는 반응 52 시간 이후에 완전히 분해되어 제거되었다. CCl₄는 반응 시간 30분만에 10 M CHCl₃가 환원 생성물로 분해되었지만 CHCl₃은 24시간 반응을 경과한 후 CH₂Cl₂의 분해 반응 생성물이 나타났다. 그러나 72시간 이상의 반응에서 CH₃Cl생성물은 검출되지 않았다. 그리고 두 라디칼이 결합하여 짝지은 생성물을 형성하는 이합체 반응(dimerization) 생성물인 C₂Cl₄ 또는 C₂Cl₆와 같은 중간체 반응물은 검

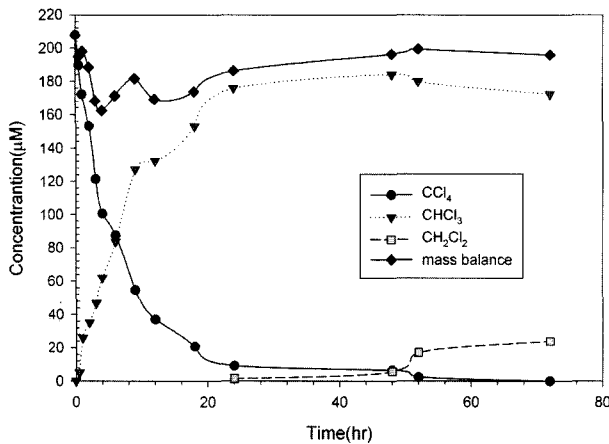


Fig. 3. Reductive degradation of carbon tetrachloride in the presence of FeS at pH 6.50.

출되지 않았다. Fig. 3에서 보는바와 같이 50시간을 경과하면서 CHCl₃의 양이 조금씩 감소되었고 CH₂Cl₂의 농도는 증가하였다. 이는 CHCl₃가 환원적 분해반응으로 CH₂Cl₂이 생성되었기 때문이다. CCl₄에서 CHCl₃의 환원반응은 Fe광물질에 표면 착물을 형성하여 표면으로부터 전자를 제공받아 염소 치환기가 제거되고 수소이온이 치환되는 수소첨가반응을 한다. 반응물과 생성물에 대한 질량 균형을 살펴보면(Fig. 3참조), 광물질 표면에 유기물이 흡착되거나 환원 생성물로 변환되는 단계를 준안정상태(meta stable)라 하며 초기 반응 시간에 질량균형이 감소되는 현상이 나타났다. 이는 일부 유기물이 환원반응이 일어나기 전에 광물질 표면에 흡착되거나 또는 새로운 환원 생성물로 변환되는 과정이기 때문에 분석되지 않았기 때문이다. CCl₄는 환원적 분해반응이 빠르게 일어나는 반면 CHCl₃의 분해반응은 매우 느리게 일어났다. 염소 치환기를 많이 가진 화합물일수록 환원적 분해 반응이 쉽게 일어나는 반면 치환기가 제거된 화합물일수록 환원적 분해 반응이 느리게 일어남을 확인하였다. 이 실험에서는 25 이하의 온도에서 저농도로 존재하는 유기 용매를 45 ml 앰플에 43 ml의 용액으로 채워져 있기 때문에 headspace의 가스 상에 대한 분석은 무시했다.

4.2 헥사클로로에탄(C₂Cl₆)의 환원적 분해반응

Fe광물질에 의한 C₂Cl₆의 분해반응은 CCl₄와 달리 여러 반응경로로 환원적 분해반응을 한다. Fig. 4는 혐기성 조건에서 Fe 광물질에 의한 C₂Cl₆의 모든 분해 가능한 반응 메커니즘을 나타낸 것이다¹²⁾.

C₂Cl₆에 대한 분해 반응 경로는 환원적 β-제거반응과 수소첨가 반응으로 C₂Cl₄와 C₂HCl₅으로 탈염소화 반응을

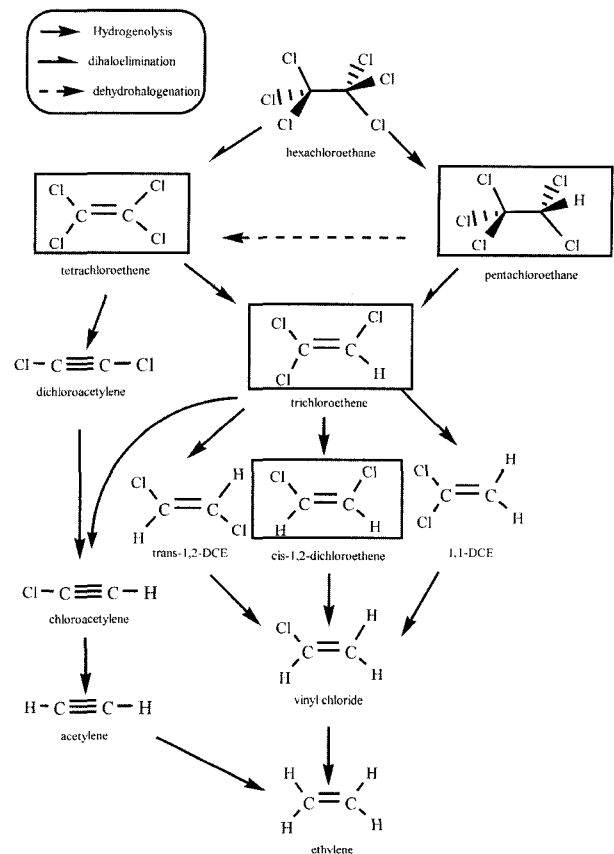


Fig. 4. Observed pathways for reaction of hexachloroethane with Fe minerals.

한다. 그리고 C₂HCl₅는 탈수소염소화반응과 환원적 β-제거 반응으로 C₂Cl₄와 C₂HCl₃로 분해된다. C₂Cl₄와 C₂HCl₃는 2가지 반응 경로로 최종 C₂H₄의 분해반응을 가정 할 수 있다. 첫째 C₂Cl₄는 C₂HCl₃와 C₂H₂의 두 가지 경로의 분해반응을 가정할 수 있고, 둘째 C₂HCl₃는 trans-1,2-C₂H₂Cl₂, cis-1,2-C₂H₂Cl₂와 1,1-C₂H₂Cl₂의 3가지 화합물로 분해되는 경로와 C₂H₂으로 분해되는 것을 가정 할 수 있다.

Fig. 5는 혐기성 조건에서 0.35 g/43 ml FeS에 의한 150.3 M C₂Cl₆ 초기 농도에 대해서 반응 시간의 변화에 따른 환원적 분해 반응 결과이다. 반응 시간에 따라 C₂Cl₆의 초기 농도는 감소되었으며, 분해반응 생성물로 C₂HCl₅, C₂Cl₄, C₂HCl₃와 cis-C₂H₂Cl₂가 생성되었다. C₂HCl₅는 반응 시간 초기에 소량의 환원 생성물로 생성되었으며 5 시간 반응 이후에서는 완전히 사라졌다. 환원 생성물인 C₂HCl₅는 탈수소염소화반응과 수소첨가 반응으로 C₂Cl₄와 C₂HCl₃로 분해된 것으로 사료된다. 반응 시간의 경과에 따라 C₂Cl₄ 생성물이 증가하였으며, 대부분 C₂Cl₄ 생성물로 분해되었다. 그리고 15시간 반응에서 C₂HCl₃와

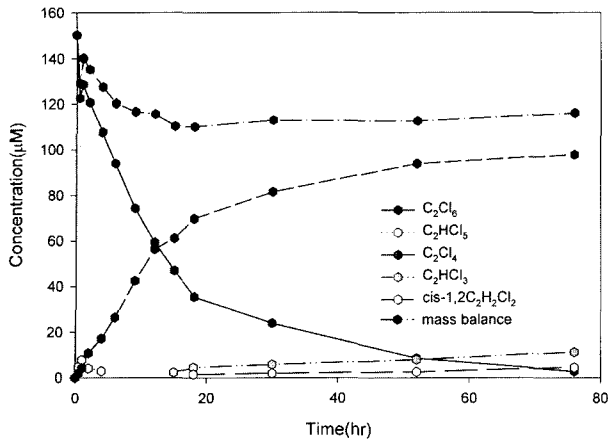


Fig. 5. Reductive degradation of Hexachloroethane in the presence of FeS at pH 6.50.

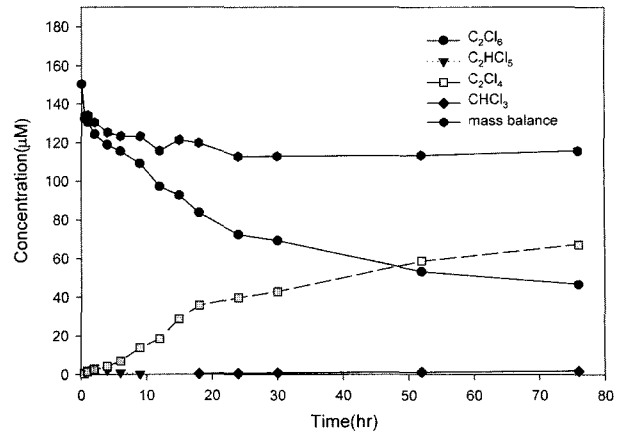


Fig. 7. Reductive degradation of Hexachloroethane in the presence of FeS₂ at pH 6.50.

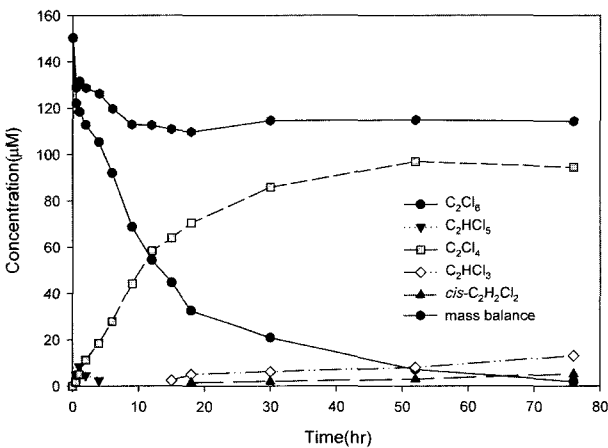


Fig. 6. Reductive degradation of Hexachloroethane in the presence of Fe⁰ at pH 6.50.

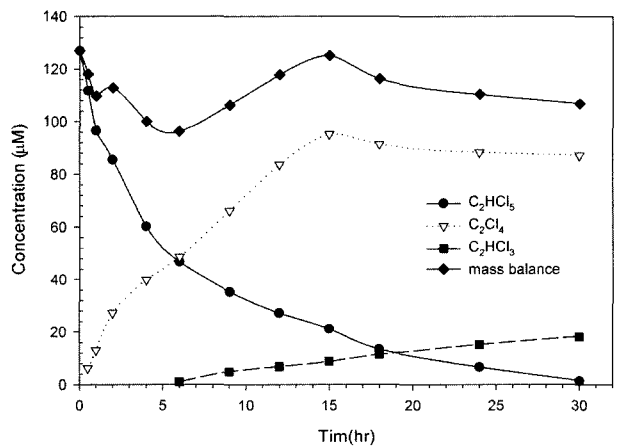


Fig. 8. Reductive degradation of Pentachloroethane in the presence of FeS at pH 6.52.

18시간 반응에서 *cis*-1,2-C₂H₂Cl₂ 화합물이 소량의 농도로 생성되었으며, C₂Cl₄와 C₂HCl₃의 환원적 분해반응 생성물이다.

trans-1,2-C₂H₂Cl₂와 1,1-C₂H₂Cl₂는 분해 생성물로 나타나지 않았다. 50시간 이상의 반응에서 C₂Cl₄의 생성물은 조금 감소되는 반면 C₂HCl₃와 *cis*-1,2-C₂H₂Cl₂의 생성물은 증가하였다.

Fig. 6은 0.35 g/43 ml Fe⁰ 존재하에서 Fig. 5와 같은 조건으로 실험한 결과 C₂Cl₆, C₂HCl₅, C₂Cl₄, C₂HCl₃와 *cis*-1,2-C₂H₂Cl₂의 분해반응 생성물로 나타났다. 이 반응에서 FeS 반응 매개물과 비교하며 반응 시간에 따라 C₂Cl₆의 초기 농도는 FeS보다 조금 빠른 속도로 감소되었으며, C₂Cl₄의 생성량은 FeS 보다 증가하였다.

Fig. 7은 35 g/43 ml FeS₂ 존재하에서 Fig. 5와 같은 실험 조건으로 실험한 결과 FeS와 Fe⁰ 보다 반응이 매우

느리게 일어났다. 초기 농도는 72시간 반응에서 약 60% 감소되었다. 그리고 C₂HCl₃와 *cis*-1,2-C₂H₂Cl₂는 분해 생성물은 나타나지 않았다.

Fig. 8은 C₂Cl₆의 분해반응에서 생성된 C₂HCl₅의 반응 경로를 알아보기 위해서 166.1 M C₂HCl₅의 초기농도에 대해서 Fig. 5와 같은 실험 조건에서 실험한 결과이다. C₂HCl₅는 대부분 C₂Cl₄로 분해되었다. 그리고 6시간 반응을 경과하면서 소량의 C₂HCl₃가 생성되었다. C₂Cl₄가 주요 반응 생성물로 나타났다는 것은 C₂HCl₅의 탈수소염소화 반응으로 일어났음을 알 수 있다. Butler¹³⁾등은 pH 8.3에서 수산기(OH⁻)와 같은 이온 물질에 의해서 C₂HCl₅는 C₂Cl₄로 분해되며, 분해 반응 속도는 전이금속이 존재하는 경우보다 더 빠르게 일어난다고 보고하였다. Vogel⁵⁾등은 높은 pH영역에서 탈수소염소화반응이 잘 일어난다고 보고하였다.

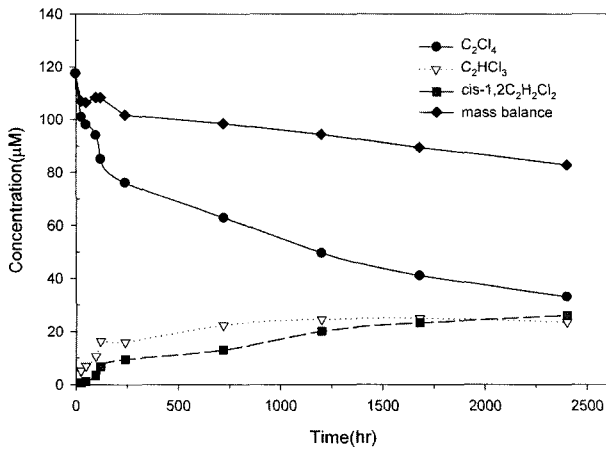


Fig. 9. Reductive degradation of tetrachloroethene in the presence of FeS at pH 6.52.

Fig. 9와 10은 C₂HCl₃와 cis-1,2-C₂H₂Cl₂의 분해반응 경로를 알아보기 위해서 Fig. 5와 같은 실험 조건에서 C₂Cl₄와 C₂HCl₃에 대해서 약 2400시간 동안 환원반응을 실험한 결과이다. 이 반응에서 소량의 C₂HCl₃와 cis-1,2-C₂H₂Cl₂가 주요 생성물로 나타났으며, C₂Cl₆와 C₂HCl₅보다 분해 반응이 매우 느리게 일어났다. 환원생성물인 C₂HCl₃와 cis-1,2-C₂H₂Cl₂는 300시간 반응 이후부터 농도의 변화가 거의 일정하다. CCl₄의 환원적 분해반응과 마찬가지로 염소 치환기가 제거될수록 환원적 분해반응이 잘 일어나지 않음을 알 수 있다.

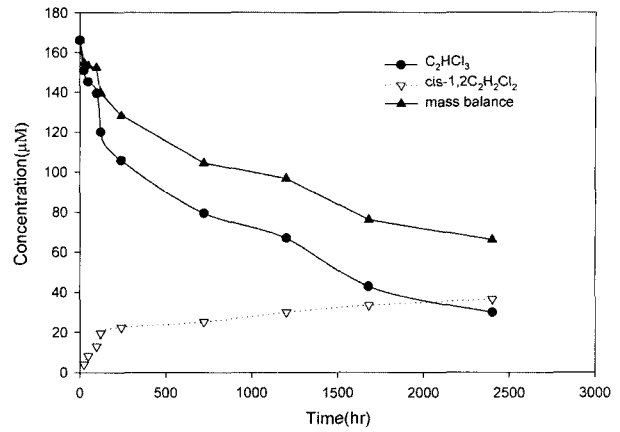


Fig. 10. Reductive degradation of trichloroethene in the presence of FeS at pH 6.50.

이 논문에서 cis-1,2-C₂H₂Cl₂는 분해 생성물로 나타났지만 C₂H₂는 분해 생성물로 검출되지 않았다. Fig. 5~10에서 보는 바와 같이 전체적으로 질량균형이 감소한 것은 Fe광물질에 반응물과 생성물의 흡착, 시료 분석과정에서 반응물과 생성물의 휘발에 의한 손실, 분석 확인되지 않은 화합물 등의 영향 때문이다.

4.3 hexachloroethane(C₂Cl₆)의 질량회수율 계산

반응물과 생성물간의 질량 회수율은 수용액상과 가스상간의 분배계수로서 보정 된다. 생성물의 질량회수율은 생

Table 1. Observed products, mass recoveries and pathways for halogenated aliphatic compounds in the presence of FeS.^a

Compound	Products	Mass recovery (as%) ^b	Pathway
C ₂ Cl ₆	C ₂ HCl ₅	5.27	Hydrogenolysis Hydrogenolysis dehaloelimination Hydrogenolysis
	C ₂ Cl ₄	64.28	
	C ₂ HCl ₃	5.36	
	cis-1,2-C ₂ H ₂ Cl ₂	1.69	
	C ₂ Cl ₆ remaining	5.83	
Total	82.43		
C ₂ HCl ₅	C ₂ Cl ₄	68.14	dehydrohalogenation dihaloelimination
	C ₂ HCl ₃	7.54	
	C ₂ HCl ₅ remaining	17.3	
	Total	92.98	
C ₂ Cl ₄	C ₂ HCl ₃	18.69	Hydrogenolysis Hydrogenolysis
	cis-1,2-C ₂ H ₂ Cl ₂	10.93	
	C ₂ Cl ₄ remaining	52.5	
	Total	82.12	
C ₂ HCl ₃	cis-1,2-C ₂ H ₂ Cl ₂	14.97	Hydrogenolysis
	C ₂ HCl ₃ remaining	47.04	
	Total	62.01	

^aUncertainties represent 95% confidence intervals.

^bRefer to the text for a description of how mass recoveries were calculated.

성물의 최대 가능한 수용액 몰농도, $C_{p, aq, max}$ 로서 실험의 최종시간에서 생성물의 수용액 몰농도를 나누고 100%를 곱하여 계산한다. 최종시간에서의 남아있는 반응물의 질량회수율은 같은 방법으로 계산된다. $C_{p, aq, max}$ 는 식 (3)과 같이 표현된다^{13,14}.

$$C_{p, aq, max} = \frac{C_{r, aq, 0}(V_{aq} + H_r V_g)}{V_{aq} + H_p V_g} \quad (3)$$

$C_{r, aq, 0}$ 는 반응물의 초기 수용액 몰농도이고, H_p 는 생성물의 헨리(Henry)상수이다. 이와 같은 계산에 이용된 Henry 상수는 약 25°C에서 실험적으로 결정된 값의 평균치이다. 이들 값은 다음과 같다.^{15,16}: C_2Cl_6 , 0.285; C_2HCl_5 , 0.0793; C_2Cl_4 , 0.764; C_2HCl_3 , 0.419; *cis*-1,2- $C_2H_2Cl_2$, 0.167; *trans*-1,2- $C_2H_2Cl_2$, 0.384; 1,1- $C_2H_2Cl_2$, 1.365; 1,1- $C_2H_2Cl_2$, 0.230; C_2H_3Cl , 1.137; C_2H_2 , 0.887; CCl_4 , 1.244; $CHCl_3$, 0.150.

C_2Cl_6 의 환원 반응생성물에 대한 반응 경로와 반응 생성물을 비교 분석하기 위해서 Fig. 5~10의 실험 데이터를 이용해서 반응물과 생성물에 대한 질량 회수율을 Table 1에 계산하여 나타내었다.

C_2Cl_6 의 분해반응에 대한 생성물의 질량회수율에서 64.28%의 C_2Cl_4 가 주요 반응 생성물로 나타났다. 그리고 C_2Cl_6 는 72시간 이상 반응에서 남아있는 질량 회수율은 5.83%이다. C_2HCl_5 의 분해반응에서는 68.14%의 C_2Cl_4 가 주요 반응 생성물로 나타났고, C_2HCl_3 는 7.54%의 질량 회수율을 나타내었다.

C_2Cl_4 와 C_2HCl_3 의 경우 질량 회수율은 18.69% C_2HCl_3 와 14.97% *cis*-1,2- $C_2H_2Cl_2$ 가 주요 생성물로 나타났다. 그러나 C_2Cl_4 와 C_2HCl_3 의 반응에서 52.5% C_2Cl_4 와 47.04% C_2HCl_3 는 2400시간 반응에서 환원적 분해반응을 하지 않은 잔류물질이다. 그리고 각 반응물에 대한 질량 회수율이 100% 이하로 나타난 것은 질량 균형의 감소와 헨리 상수를 이용한 질량 회수율의 계산에서 기인되는 부정확성 때문인 것으로 사료된다.

5. 결 론

염소계 및 니트로계 유기 화합물은 발암물질 또는 돌연변이성 유발물질로 인체에 매우 유독한 물질로 알려져 있으며, 자연계에서는 거의 분해되지 않는 난분해성 물질이다. 특히 사염화탄소와 헥사클로로에탄은 자연계에서 분해되는 반감기는 수십 년이 걸린다. 본 논문에서는 Fe^0 , FeS 와 FeS_2 는 자연계에 광범위하게 존재하는 광물질로써 소수성 물질인 염소계 유기화합물(CCl_4 , C_2Cl_6 , C_2HCl_5 ,

C_2Cl_4 , C_2HCl_3)을 환원시키는 반응 매개물로 사용하였으며 환원적 분해 반응 경로에 대하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) CCl_4 는 FeS 을 반응 매개물로 혐기성 조건에서 $CHCl_3$ 와 CH_2Cl_2 로 환원적 분해반응을 하였다. CCl_4 에서 $CHCl_3$ 으로 환원반응은 매우 빠르게 일어나는 반면 $CHCl_3$ 에서 CH_2Cl_2 로 환원반응은 매우 느리게 일어났다. 그리고 CCl_4 는 반응 52시간을 경과하면서 거의 분해되었으며, 환원반응 생성물인 CH_2Cl_2 는 더 이상 분해되지 않았다.

2) C_2Cl_6 은 CCl_4 와 달리 복잡한 반응 경로로 환원적 분해 반응을 하였다. C_2Cl_6 는 수소첨가반응, 탈염소제거반응과 탈수소탈염소화반응으로 C_2HCl_5 , C_2Cl_4 , C_2HCl_3 와 *cis*-1,2- $C_2H_2Cl_2$ 로 분해되었다. C_2Cl_6 의 반응에서 반응 초기에 C_2HCl_5 생성물로 소량 확인되었으며, 대부분 C_2Cl_4 으로 환원반응을 하였다. 반면 C_2HCl_3 와 *cis*-1,2- $C_2H_2Cl_2$ 는 반응 16시간을 경과하면서 소량 확인되었다. 특히 *cis*-1,2- $C_2H_2Cl_2$ 물질만이 환원생성물로 나타났고, *trans*-1,2- $C_2H_2Cl_2$ 또는 1,1- $C_2H_2Cl_2$ 의 이성질체 생성물은 나타나지 않았다. C_2HCl_5 에 대해서 FeS 을 반응 매개물로 환원반응 한 결과 대부분 C_2Cl_4 로 환원반응 하였고, 일부 소량의 농도로 C_2HCl_3 이 생성되었다. C_2Cl_4 와 C_2HCl_3 에 대해서 환원반응 한 결과 반응 속도는 매우 느리지만 C_2HCl_3 와 *cis*-1,2- $C_2H_2Cl_2$ 의 소량의 환원 반응 생성물이 나타났다.

3) C_2Cl_6 에 대한 반응물과 생성물에 대한 질량 회수율을 계산한 결과 C_2Cl_6 의 환원반응 생성물의 질량회수율에서 64.28%의 C_2Cl_4 가 주요 반응 생성물로 나타났다. 그리고 C_2Cl_6 는 72시간 이상 반응에서 남아있는 질량 회수율은 5.83%이다. C_2Cl_4 와 C_2HCl_3 의 경우 질량 회수율은 18.69% C_2HCl_3 와 14.97% *cis*-1,2- $C_2H_2Cl_2$ 가 주요 반응 생성물로 나타났다.

참 고 문 헌

1. Pohl L. R., Bhooshan, B., Whittaker, N. F., and Phosgene, K. "A metabolite of chloroform", *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **79**, pp. 84-91 (1977).
2. Fan, A. M., "Trichloroethylene : water contamination and health risk assessment", pp. 55-92, In G. W. Ware, *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*. Springer-Verlag, New York, NY. (1988).
3. Barbash, J., and Roberts, P. V., "Volatile organic chemical contamination of ground water resources in the U. S.", *J. Water Poll. Control Feder.* **58**, pp. 343-348 (1986).
4. Fogel, M. M., Taddeo, A. R., and Fogel, S., "Biodegradation of chlorinated ethenes by a methane-utilizing mixed culture",

- Appl. Environ. Microbiol.*, **51**, pp. 720-724 (1986).
- Vogel, T. M., Criddle, C. S., and McCarty, P. L., "Transformations of halogenated aliphatic compounds", *Environ. Sci. Technol.*, **21**(8), pp. 1023-1030 (1987).
 - Curtis, G. P., and Reinhard, M., "Reductive dehalogenation of hexachloroethane, carbon tetrachloride, and bromoform by anthrahydroquinone disulfonate and humic acid", *Environ. Sci. Technol.*, **8**(28), pp. 2393-2401 (1994).
 - Kriegman-King, M. R., and Reinhard, M., "Transformation of carbon tetrachloride in the presence of sulfide, biotite, and vermiculite", *Environ. Sci. Technol.*, **26**(11), pp. 2198-2206 (1992).
 - Wehrli, B., "Redox reactions of metal ions at mineral surfaces", *Aquatic Chemical Kinetics : Reaction rates of Processes in Natural Waters*, Ed., Stumm, M., John Wiley & Sons, Inc., pp. 311-336 (1990).
 - Vogel, T. M. and McCarty, P. L., Biotic and abiotic transformations of halogenated aliphatic compounds. Ph. D. dissertation. Department of Civil Engineering. Stanford University. Stanford, California (1988).
 - Ebersson, L., "Electron transfer reaction in organic chemistry II. An analysis of alkyl halide reduction by electron transfer reagents on the basis of the Marcus theory". *Acta Chem. Scand.*, **B41**, 533 (1982).
 - Hung, H. M., and Hoffmann, M. R., Kinetics and Mechanism of the Enhanced Reductive Degradation of CCl₄ by Elemental Iron in the Presence of Ultrasound, *Environ. Sci. Technol.*, **32**(19) pp. 3011-3016 (1998).
 - William A. A., William, P. B., and Roberts, L., "Polychlorinated ethane reaction with zero-valent zinc : pathways and rate control", *J. Contamont Hydrology*, **40**, pp. 183-200 (1999).
 - Butler, E. C. and Kim F. H., "Kinetics of the Transformation of Halogenated Aliphatic Compounds by Iron Sulfide", *Environ. Sci. Technol.*, **34**(3) (2000).
 - Burris, D. R., Delcomyn, C. A., Smith, M. H., and Roberts, A. L., *Environ. Sci. Technol.*, **30**, pp. 3047-3052 (1996).
 - Mackay, D. and Shiu, W. Y., *J. Phys. Chem.*, **10**, pp. 1175-1199 (1981).
 - Semadeni, M., Chiu, P. C. and Reinhard, M., *Environ. Sci. Technol.*, **32**, pp. 1207-1213 (1998).