

ORIGINAL ARTICLE

## 열적활성화된 과황산에 의한 염화페놀의 산화분해특성 연구

손지민 · 권희원 · 황인성<sup>1)</sup> · 김정진<sup>2)</sup> · 김영훈\*

안동대학교 환경공학과, <sup>1)</sup>부산대학교 토목환경공학과, <sup>2)</sup>안동대학교 지구환경과학과

### A Study on Oxidative Degradation of Chlorophenols by Heat Activated Persulfate

JiMin Son, Hee-Won Kwon, Inseong Hwang<sup>1)</sup>, Jeong-Jin Kim<sup>2)</sup>, Young-Hun Kim\*

Department of Environmental Engineering, Andong National University, Andong 36729, Korea

<sup>1)</sup>Department of Civil and Environmental Engineering, Pusan National University, Busan 46241, Korea

<sup>2)</sup>Department of Earth and Environmental Sciences, Andong National University, Andong 36729, Korea

#### Abstract

Oxidative degradation of phenol, three monochlorophenols (2-chlorophenol, 2-CP; 3-chlorophenol, 3-CP; 4-chlorophenol, 4-CP), four dichlorophenols (2,3-dichlorophenol, 2,3-DCP; 2,4-dichlorophenol, 2,4-DCP; 2,5-dichlorophenol, 2,5-DCP; 2,6-dichlorophenol, 2,6-DCP), and two trichlorophenols (2,4,5-trichlorophenol, 2,4,5-TCP; 2,4,6-trichlorophenol, 2,4,6-TCP) was conducted with heat activated persulfate. As the number of chlorinations increased, the reaction rate also increased. The reaction rate was relatively well fitted to the zero-order kinetic model, rather than the pseudo-first order kinetic model for the reactions at 60°C, which can be explained by insufficient activation of the persulfate at 60°C, and the oxidation reaction of 2,4,6-TCP at 70°C was relatively well fitted to the pseudo-first order kinetic model. The oxidation reaction rate generally increased with increase of persulfate concentration in the solution. 2,6-dichloro-2,5-cyclohexadiene-1,4-dione was found as a degradation product in a GC/MS analysis. This compound is a non-aromatic compound, and one chlorine was removed. This result is similar to the result of previous studies. The current study proved that heat activated persulfate activation could be an alternative remediation technology for phenol and chlorophenols in soil and groundwater.

**Key words** : Persulfate, Oxidation, Heat activation, Chlorinated organic compounds

#### 1. 서론

난분해성 인공화합물은 지난 100여 년 동안 다양한 산업활동을 통하여 생활환경으로 다량 유입되었으며, 현재에도 다양한 매체에 축적되어 있다. 난분해성 인공화

합물 가운데 페놀은 다수의 유출사고를 통하여 많이 알려진 오염물질이다(ATSDR, 1999; Czaplicka, 2004). 페놀은 벤젠고리에 수산화기가 치환된 방향족 탄화수소이며, 염화페놀은 페놀에 염소이온이 치환된 구조를 가진다. 염화페놀은 미국 환경보호청 및 유럽연합에서

Received 14 November, 2019; Revised 20 November, 2019;

Accepted 4 December, 2019

\*Corresponding author: Young-Hun Kim, Department of Environmental Engineering, Andong National University, Andong 36729, Korea

Phone : +82-54-820-5818

E-mail : youngkim@andong.ac.kr

The Korean Environmental Sciences Society. All rights reserved.

© This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

지정한 주요한 오염물질에 속해 있으며 염화폐놀은 염소 이온의 치환수와 부차위치에 따라서 19개의 동족체(3종의 일염화폐놀, 6종의 이염화폐놀, 6종의 삼염화폐놀, 3종의 사염화폐놀, 1종의 오염화폐놀)를 가지고 있으며, 각각의 이성질체마다 독성 및 물리화학적 특성에 차이가 있다(ATSDR, 1999; Ryu, 2012). 염화폐놀은 살충제, 살균제, 제초제의 원료로 사용되고 있으며, 방부제의 역할도 가능하다. 염화폐놀의 체내 흡수경로는 노출경로에 따라 다양하다. 섭취에 의한 위장관계 흡수, 호흡을 통한 호흡기계 흡수, 접촉에 의한 피부흡수가 1차적 흡수경로가 될 수 있다. 체내에 흡수된 염화폐놀은 경로에 따라 독성발현 종류와 정도에 차이를 가질 수 있으며, 알려진 독성영향은 유전적 변질, 신경계 손상, 생식기능 저하, 발작, 호흡곤란, 두통 등이 있다. 염화폐놀은 자체로도 큰 독성을 가지나, 다른 화합물질과의 상호반응으로 인하여 독성의 강화(potential) 또는 상승작용(synergism)을 초래할 수 있으므로 노출에 큰 주의가 요구된다(Kim, 1998; Michalowicz et al., 2009; Mamma et al., 2018).

환경에 유출된 염화폐놀은 생물학적으로 분해될 수 있다. 호기성 분해반응은 산소분자가 전자수용체로 작용을 한다. 4-CP의 경우 *Alcaligenes*, *Rhodococcus* 등의 미생물에 의한 호기성 분해반응이 보고되었다. 혐기성 분해는 산소분자 외의 다른 물질( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{H}^+$ , S,  $\text{Fe}^{3+}$ , 유기화합물 등)이 전자수용체로 작용을 하고 메탄생성 미생물에 의해 분해가 가능한 것으로 알려져 있다. 하지만 생물학적 분해는 토착미생물 중에 대한 의존성이 크고 장기간의 처리가 요구된다는 것이 한계점으로 작용한다(Lee et al., 2003; Czaplicka, 2004; Huling and Pivetz 2006; Michalowicz et al., 2009).

염화폐놀의 경우 토양오염물질로도 잘 알려져 있다. 토양오염의 경우 다양한 복원방법에 의해 처리가 가능하나 우리나라와 같이 인구밀도가 높고 토지이용도가 높은 경우에는 빠른 복원기술이 선호된다. 원위치 화학적 산화법(In-Situ Chemical Oxidation, ISCO)은 지난 수십년간 토양 지하수오염복원에 주요한 현장적용기술로 활용되어져왔다. ISCO에 사용되는 산화제는 과망간산( $\text{MnO}_4^-$ ), 과산화수소( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), 과황산( $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ )이 대표적이며(ITRC, 2005; Huling and Pivetz 2006; Diaz Kirmserm et al., 2010; Tsitonaki, 2010; Mora et al., 2011), 산화제에 따라 지중반응에 차이가 있다. 과망간

산의 경우 토양환경에서 화학적 안정성이 상대적으로 높아 오염물질과의 접촉효율이 우수하나, 낮은 산화력과 좁은 범위의 오염물질에 대한 적용성을 가진다. 과산화수소는 촉매반응을 통하여 수산화라디칼( $\text{OH}^\bullet$ )을 발생시킬 수 있으며, 강력한 산화력을 가지는 수산화라디칼에 의하여 폭 넓은 오염물질에 대하여 신속한 분해를 기대할 수 있다. 그러나 토양 내에 다량 존재하는 전이금속과 반응하여 자분해(self-decomposition) 비율이 높으며, 활성종인 수산화라디칼의 짧은 수명으로 인하여 오염물질과의 접촉효율이 매우 낮다. 과황산은 가장 최근에 현장적용되었으며, 지중에서 기존 산화제들의 한계점을 보완할 수 있다. 과황산은 활성화 반응을 통하여 황산라디칼( $\text{SO}_4^{\bullet-}$ )을 발생시키며, 발생된 활성종은 과망간산에 비하여 다양한 오염물질에 대하여 높은 반응성을 보여준다. 아울러 수산화라디칼과 비교하여 향상된 안정성을 기대할 수 있다. 또한 지중에서 과황산은 과산화수소에 비하여 안정적으로 거동할 수 있으므로, 개선된 자분해 특성을 기대할 수 있다. 최근 과황산을 이용한 토양 지하수 오염복원기술의 개발이 다수 진행되고 있으며, 다양한 오염물질에 대한 적용성과 활성화 기술 등 관련된 다양한 연구가 발표되고 있다(Oh et al. 2010; Wang et al., 2019; Hou et al., 2020).

과황산 활성화반응을 통하여 생성되는 황산라디칼은 과황산에 비해 보다 높은 반응성과 산화력을 갖게 되며, 이에 유기오염물질을 강력하게 산화분해 할 수 있다. 과황산의 활성화 반응은 다양한 방법을 통하여 유도될 수 있으며, 열, 자외선, 염기, 전이금속 등이 대표적인 활성화 방법이다. 이 가운데 토양환경에서는 열, 염기, 전이금속 속의 의한 방법이 활용 될 수 있다. 자외선, 전자빔, 감마선 등 광학장치를 이용하는 활성화 방법은 토양 내에서 구현하는데 큰 한계가 있다. 2가철과 같은 전이금속을 이용한 활성화법이 높은 현장적용성을 가지며, 관련된 다수의 연구가 발표되었다(Huang et al., 2009; Zhao et al., 2010). 그러나 주입되는 2가철과 과황산의 빠른 반응에 의한 과황산 과소모 문제로 인하여 EDTA와 같은 킬레이트제를 함께 주입하여 반응성을 저감시키는 등의 연구개발도 함께 진행되고 있다. 열을 이용한 활성화 방법은 반응대상 매질을 50~80°C 이상으로 가열하여야 하기 때문에 에너지가 소요되나 이론적으로 전이금속 활성화법에 비해 활성종으로의 전환효율이 높고 국부적 가열에

다른 에너지 절감 및 과황산 소모를 예방할 수 있다.

따라서 본 연구에서는 난분해성인 염화페놀에 대하여 열적활성화된 과황산을 이용하여 산화분해특성을 평가하였으며, 아울러 염화페놀의 화학적 구조에 따른 반응성을 평가하기 위하여 페놀과 9종의 염화페놀류를 대상으로 활성화 조건에 따른 산화분해특성을 분석하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 재료 및 실험방법

실험에 사용한 분해대상물질은 phenol(99%), 2-CP(99%), 3-CP(98%), 4-CP(99%), 2,3-DCP(98%), 2,4-DCP(99%), 2,5-DCP(98%), 2,6-DCP(99%), 2,4,5-TCP(98%), 2,4,6-TCP(98%)이며 모두 Sigma-Aldrich로부터 구입하였다. 과황산은 물에 높은 용해도를 가지는 과황산나트륨( $\geq 98\%$ , Sigma-Aldrich)을 사용하였으며, 분석용매로 n-hexane(95%, J.T.Baker)을 사용하였다. 실험에 사용된 모든 시약은 추가 정제 없이 사용되었다.

### 2.2. 실험 방법

실험은 250 mL 부피의 갈색병을 반응용기로 사용하였으며, 테프론 코팅된 mininert valve를 이용하여 휘발분의 유출을 최소화하였다. 항온수조를 이용하여 반응용기를 가열하였으며, 온도는 목표온도에서  $\pm 1^\circ\text{C}$  내에서 조절하였다. 대상오염물질이 주입된 반응용기를 중탕으로 가열하여 반응용기 내 용액이 목표온도에 도달한 때에 과황산을 주입하였으며, 이 때를 반응시작점으로 하였다. 활성화 온도에 따른 염화페놀 분해특성을 평가하기 위하여 50-80°C 조건에서 과황산 활성화를 유도하였다. 또한 과황산의 농도에 따른 분해특성을 평가하기 위하여 과황산의 농도를 2.5-20 mM로 달리하여 실험을 진행하였다. 시료는 유리주사기를 이용하여 채취하였으며, n-hexane을 이용하여 1:1로 혼합한 뒤 추출하여 분석시료로 하였다.

### 2.3. 분석방법

총 10종의 페놀 및 염화페놀은 모두 가스크로마토그래피(7890A, Agilent)를 이용하여 정량분석하였다. 검출기는 불꽃이온화검출기(FID)를 사용하였으며, 컬럼은 HP-5 (30 m X 320  $\mu\text{m}$ , J&W)를 사용하였다. 운반가스로 질소(20 mL/min)를 사용하였으며, splitless 조건으

로 분석하였다. 오븐온도는 60°C에서 2분간 머무른 후 110°C까지 분당 8°C로 승온하였으며, 110°C에서 2분간 머무르게 하고 150°C까지 분당 10°C로 승온하였고 150°C에서 2분간 머무른 후 분석하였다. 산화반응 후 부산물은 가스크로마토그래피-질량분석기(5977A, Agilent)를 이용하여 정성, 정량 분석하였으며, 크로마토그램의 스펙트럼은 데이터베이스와 비교하여 일치도가 95% 이상 되는 경우로 한정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 과황산 열 활성화에 의한 페놀 및 염화페놀류의 분해 특성

열적활성화된 과황산에 의한 염화페놀의 분해특성을 확인하기 위하여 60°C로 활성화된 과황산을 이용하여 각 대상물질의 산화반응을 유도하였다. 0.6 mM의 페놀은 10 mM의 산화제에 의해 비교적 빨리 분해되었으며 2시간이 경과하였을 때 약 80% 이상의 분해효율을 얻게 되었다. 반응속도는 120분 동안 일관된 경향을 보였으며 0차반응 또는 1차반응에 가까운 경향을 보이고 있다. 과황산이 주입되지 않은 대조군 시료의 경우 휘발 등에 의한 손실이 1%이하로 나타나고 있어 그래프에 나타난 분해는 대부분 과황산의 활성화에 의한 것임을 알 수 있다. 페놀류의 산화반응에서 수소이온이 제거된 phenoxide가 과황산을 활성화할 수 있다는 보고가 있으나 이는 반응용액의 pH가 충분히 높아 음이온으로 존재할 경우로 본 연구에서는 반응시작 전 용액의 pH가 약 6.69이었으며 반응이 진행되면서 pH가 3-4정도의 산성용액으로 변화되어 phenoxide에 의한 활성화 반응은 가능성이 매우 낮은 것으로 판단된다(Ahmad, M., 2013).

페놀의 분해조건과 동일한 상태에서 염소가 1개 치환되어 있는 3종의 일염화페놀, 2-CP, 3-CP, 4-CP의 분해 실험을 수행하였다. 3종의 일염화페놀은 페놀의 분해속도에 비해 다소 빠른 반응성을 보이고 있으며 90분 또는 120분에 완전히 분해된 것을 알 수 있다. 각각의 일염화페놀은 염소의 위치만 다른 이성질체로 과황산 활성화에 의한 산화분해에서 염소의 치환위치가 반응에 미치는 영향을 조사하고자 하였다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 반응속도의 차이는 크지 않으나 3-CP>4-CP>2-CP의 순으로 분해속도가 빠르며 이는 분자량이 같은 이성질체라도

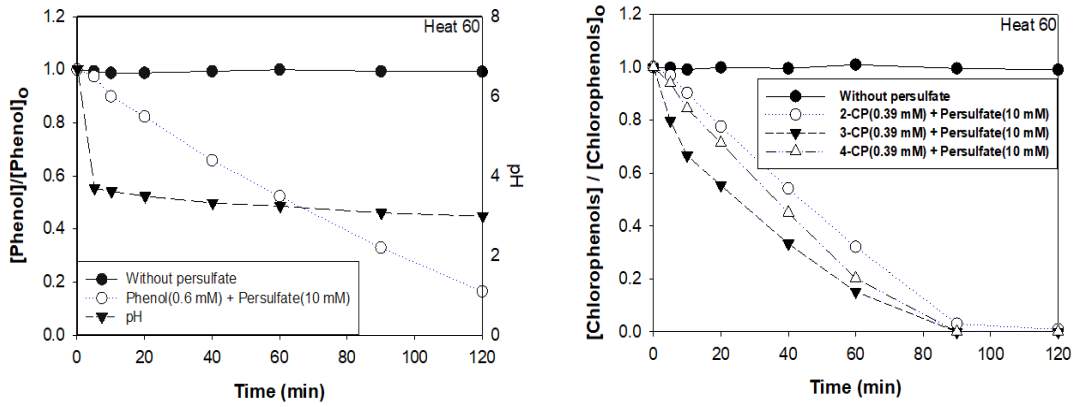


Fig. 1. Oxidative degradation of phenol and monochlorophenols by the heat activated persulfate.

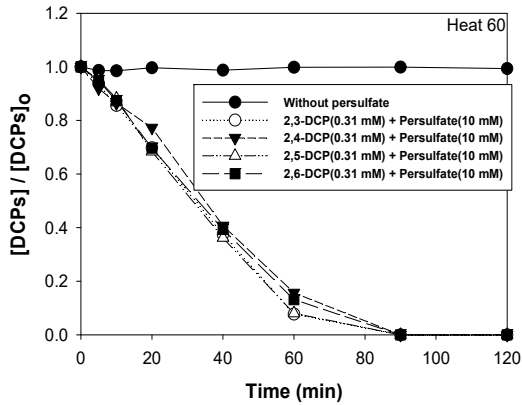


Fig. 2. Oxidative degradation of dichlorophenols by the heat activated persulfate.

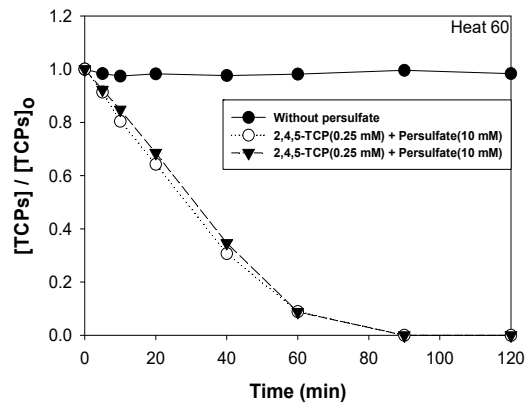


Fig. 3. Oxidative degradation of trichlorophenols by the heat activated persulfate.

염소의 위치에 따른 구조적 차이가 반응속도에 다소 영향을 미칠 수 있음을 보여준다. 염소의 위치가 분자 내 전자배치 및 전자밀도에 영향을 미치고 이에 라디칼과의 반응성에 영향을 미칠 수 있음을 보여준다. 단일 벤젠고리 내에 2개의 작용기(-OH, -Cl)가 동시에 존재 할 때 각 작용기의 위치에 따라 공격대상이 되는 탄소에서 전자밀도가 달라지게 된다. 본 연구결과는 2개의 작용기가 인접해 있는 경우 보다 서로 떨어져 위치한 경우에 보다 반응성이 높다는 것을 보여준다.

이염화페놀의 산화분해 특성을 확인하기 위해 2,3-DCP, 2,4-DCP, 2,5-DCP, 2,6-DCP에 대하여 상기 실험과 동일한 조건에서 산화분해 반응을 유도하였으며, 그 결과는 Fig. 2과 같다. 4종의 이염화페놀은 반응시간

60분이 경과하였을 때 약 90% 정도가 분해되었으며 90분이 경과하였을 때 99% 이상이 분해되어 페놀 및 일염화페놀에 비해 반응속도가 빠른 것을 알 수 있다. 4종의 이성질체간 반응속도 차이는 크지 않으나 2,5-DCP가 상대적으로 높은 반응속도를 보이는 것으로 나타났다.

2종의 삼염화페놀의 과황산 산화분해 결과는 Fig. 3과 같다. 삼염화페놀의 분해속도는 페놀과 일염화페놀과 비교하여 다소 빠른 것으로 관찰되었으며, 이염화페놀과는 유사한 분해속도를 보여준다. 2,4,5-TCP와 2,4,6-TCP는 반응속도에서 큰 차이를 보여주지 않으며, 이에 실험된 삼염화페놀 이성질체 간의 반응속도 차이는 무시가능한 것으로 확인된다.

과황산에 의한 분해반응의 경우 반응속도는 반응용액에

**Table 1.** Comparison of the kinetic constants for phenol and chlorophenols

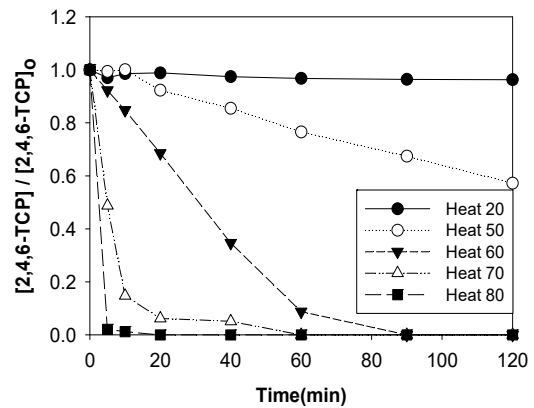
Chemicals	Zero order reaction		Pseudo-first order reaction	
	K(M·S <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	K(S <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
Phenol	0.007	0.9918	0.014	0.9755
2-CP	0.011	0.9977	0.035	0.8704
3-CP	0.013	0.938	0.029	0.9876
4-CP	0.013	0.9984	0.026	0.9689
2,3-DCP	0.016	0.9996	0.041	0.9163
2,4-DCP	0.014	0.9931	0.030	0.95
2,5-DCP	0.016	0.9971	0.041	0.9275
2,6-DCP	0.015	0.9978	0.033	0.9532
2,4,5-TCP	0.015	0.9909	0.039	0.962
2,4,6-TCP	0.016	0.9978	0.039	0.9398

존재하는 분해대상물질의 농도에 비례하는 유사1차반응으로 해석하는 것이 보통이나 본 연구의 결과를 유사1차반응과 영차반응에 모두 적용한 결과 Table 1과 같이 영차반응에 의해 보다 잘 설명되는 것을 알 수 있다. 영차반응을 적용할 경우 3-CP를 제외한 9종의 모든 페놀 및 염화페놀에서 결정계수(R<sup>2</sup>)가 0.99이상으로 나타났으며 유사일차반응을 적용한 경우 2-CP를 제외하면 0.91-0.98의 결정계수를 가진다. 유사1차반응보다 영차반응에 보다 잘 맞는 경우는 오염물질의 농도보다 생성되는 반응성물질의 농도가 충분하지 않는 경우이다. 즉 본 연구의 경우 활성화 온도를 60℃로 유지하여 과황산은 충분히 주입하였으나 활성화되어 만들어진 라디칼이 충분하지 않는 경우를 예상할 수 있으며 이는 활성화 온도를 충분히 높여 활성종의 농도가 높은 경우 유사1차반응에 보다 적합할 것이라는 예상이 가능하며 다음 장에 설명된 활성화 온도가 증가한 경우 영차반응에서 벗어나는 결과와 일치한다. Mora 등에 의해 수행된 열적활성화에 의한 페놀의 분해를 위한 선행연구에서 열적활성화 온도를 70℃로 유지했을 때 제거속도는 일차반응에 잘 맞는 것으로 보고하고 있다(Mora, et al., 2011).

### 3.2. 활성화 온도에 따른 2,4,6-TCP의 분해 효율

활성화 온도가 증가하면 활성화 속도가 증가하고 그에 따라 분해속도도 증가할 수 있다. 과황산의 활성화 온도를 50℃에서 80℃까지 증가시키면서 2,4,6-TCP의 분해반응을 유도하였다. 활성화 온도가 증가함에 따라

2,4,6-TCP의 분해속도는 증가하는 것을 알 수 있으며, 이때 영차 및 일차 반응속도상수는 Table 2와 같이 산출되었다. 50℃와 60℃의 경우 앞서 설명한 바와 같이 영차반응에 가깝고, 70℃에서 진행된 반응은 유사1차반응에 가깝다. 이는 산화반응을 유도하는 라디칼 등 활성종이 충분히 발생될 경우 반응물질의 농도에 비례하는 1차반응이 될 수 있으나 반응종의 발생속도에 비해 반응물질의 양이 많을 경우 영차반응에 가깝게 됨을 알 수 있다.

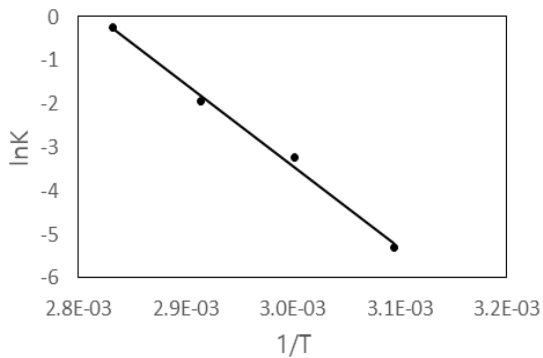
**Fig. 4.** Oxidative degradation of trichlorophenols by activated persulfate at varied temperature.

각 활성화 온도에 따른 반응속도를 Arrhenius 식에 대입하여 활성화에너지를 계산할 수 있으며(식 1), 본 연구 결과에서 활성화에너지는 155.9 KJ/mole로 산출되었다.

**Table 2.** Comparison of the kinetic constants at varied temperature

Temp.	Zero order reaction		Pseudo-first order reaction	
	K(M·S <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	K(S <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
50	0.004	0.992	0.005	0.995
60	0.016	0.998	0.039	0.940
70	0.044	0.791	0.142	0.957
80	4.979	0.999	0.774	0.999

Ma 등에 의해 수행된 페놀의 열적활성화된 과황산에 의한 산화반응에서 활성화에너지를 계산하였으며 본 연구와 유사한 139.7 KJ/mol의 값을 보고하였다(Ma, et al., 2017). Chen 등에 의한 diclofenac의 과황산에 의한 분해연구에서도 본 연구와 유사한 활성화에너지, 157.63 KJ/mol이 보고되었다(Chen et al., 2015).

**Fig. 5.** Correlation between rate constant and temperature (Arrhenius plot).

$$\ln k = \ln A - EA/RT \quad (1)$$

A - the Arrhenius constant,

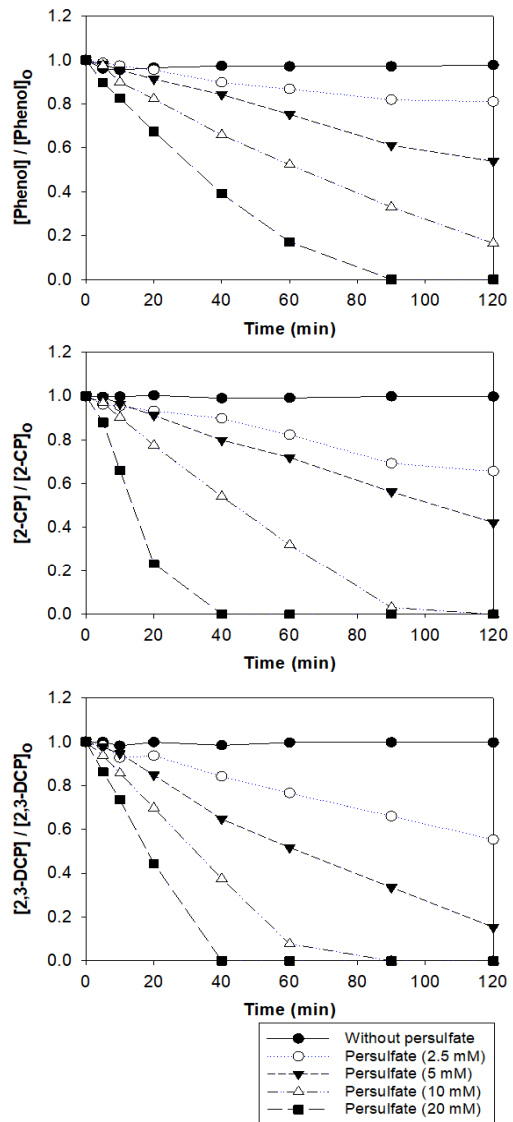
EA - the activation energy (KJ mol<sup>-1</sup>),

R - the universal gas constant (8.314 KJ mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>),

T - the temperature (K).

### 3.3. 과황산주입량에 따른 염화페놀의 분해 효율

과황산의 열적활성화반응은 이론적으로 과황산 분자로부터 2개의 라디칼을 생성하여 높은 활성화 효율을 가지며, 온도가 높을수록 빠른 활성화 반응에 의한 향상된 분해속도를 기대할 수 있다. 그러나 토양 및 지하수환경에 적용하는 경우, 높은 온도를 유지할수록 비용적 부담이 증대되며, 아울러 가해지는 열에 의한 2차 오염이 발생

**Fig. 6.** Degradation of phenol, 2-CP, and 2,3-DCP at varied persulfate concentration, activated at 60°C.

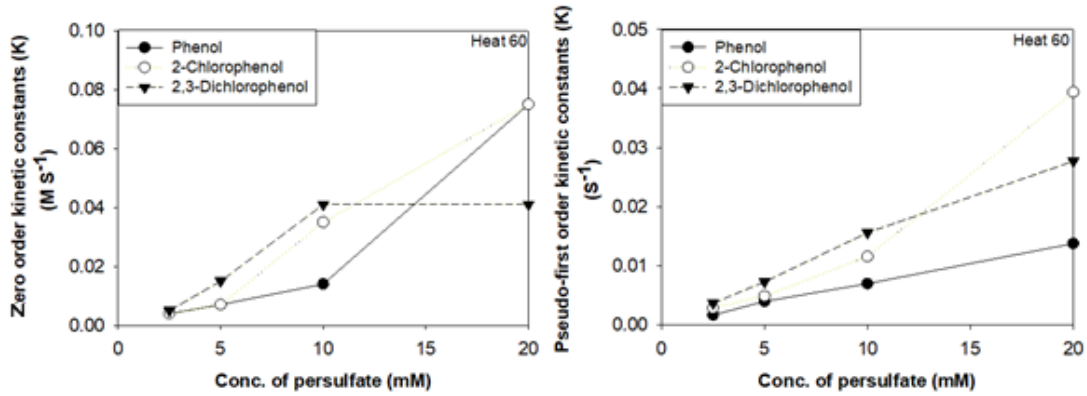


Fig. 7. Comparison of the kinetic constants for phenol, 2-CP, and 2,3-DCP at varied persulfate concentration.

될 수 있다. 이 경우 산화반응의 속도를 증가시키기 위해서 활성화 온도를 높이는 것 이외에 과황산 주입량을 증가시켜 반응속도를 향상시킬 수 있다. 본 연구에서는 과황산의 농도에 따른 반응속도 향상효과를 확인하고자 페놀, 2-CP, 2,3-DCP를 대상으로 2.5-20 mM의 과황산을 주입하여 분해실험을 수행하였다. Fig. 6과 같이 과황산 주입농도가 증가됨에 따라 반응속도가 향상되는 것이 확인되었다. 산화제의 농도를 2.5 mM 에서 20 mM까지 증가시킬 경우 영차반응 속도상수는 8.2-18배, 유사1차 반응 속도상수는 7-13배 증가하였다.

### 3.4. 분해산물 및 분해메커니즘 분석

유기오염물질을 화학적으로 분해할 때 오염물질의 제거속도도 중요하지만 오염물질이 분해되어 다시 생성되는 생성물질의 종류 및 독성도 매우 중요하다. 대부분의 산화반응은 유기물질에 카르복실산 등 산소를 첨가하는 결과를 얻게 되며 물에 대한 용해성을 증가시킨다. 과황산 활성화 반응에서 발생하는 황산라디칼은 용액의 pH가 높을 경우 수산화라디칼이 우점종이 되며, 이에 반응 특성 및 반응생성물도 다르게 나타날 수 있다. 본 연구에서 2,4,6-TCP를 과황산 산화반응에 따른 부산물을 추적하였다. 채취된 반응용액을 n-hexane으로 추출하여 GC/MS로 정성분석하였다. 분석결과 Fig. 8과 같이 2,6-dichloro-2,5-cyclohexadiene-1,4-dione이 검출되었으며, 이는 페놀에 케톤기가 생성된 반응 중간단계 물질임을 알 수 있다. 반응이 진행됨에 따라 2,4,6-TCP는

산화되어 감소되며 2,6-dichloro-2,5-cyclohexadiene-1,4-dione의 피크는 점차 증가하였다가 다시 감소하는 것이 확인되었다. 이 외의 부산물은 확인되지 않았다. 2,4,6-TCP를 대상으로 한 선행연구에서 보고된 반응생성 물질은 반응시간에 따라 다양하게 확인되며, 본 연구에서 검출된 2,6-dichloro-2,5-cyclohexadiene-1,4-dione을 포함한다(Xu, et al. 2013; Luo, et al. 2016). 이외에도 2,4,6-TCP의 탈염소 반응에 의해 중간 생성물로 benzoquinone이 발생될 수 있으며(Wang et al., 2019), 페놀이 중간 분해산물로 검출되기도 하였다(Guo et al., 2016). 본 연구와 선행연구결과를 종합하면 염화페놀류는 과황산 산화반응에서 2,6-dichloro-2,5-cyclohexadiene

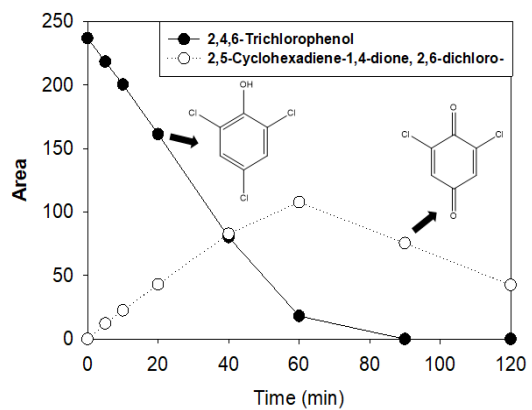


Fig. 8. Oxidative degradation of 2,4,6-TCP and production of 2,6-dichloro-2,5-cyclohexadien-1,4-dione.

-1,4-dione 등의 중간생성물질을 생성하고, 방향족 고리가 파괴된 다음 최종적으로 이산화탄소와 물로 분해되는 것을 알 수 있다.

#### 4. 결론

과황산을 이용한 토양 및 지하수의 원위치 산화적 공법은 신속하고 효율적인 복원 공법으로 주목받고 있다. 과황산은 또한 최근 수년간 고도산화공법 가운데 가장 많은 연구가 수행된 산화제이기도 하다. 국내외적으로 다양한 오염물질의 과황산에 의한 분해연구가 발표되고 있으며 본 연구에서는 페놀 및 염화페놀, 이염화페놀, 삼염화페놀 등 총 10종의 물질에 대해 과황산의 열적활성화법을 이용해 분해특성을 연구하였으며 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1) 페놀 및 9종의 염화페놀류는 과황산의 열적활성화에 의해 수 시간 이내에 효과적으로 분해되는 것이 확인되었다.

2) 염화페놀류의 경우 페놀에 비해 산화분해 속도가 증가되며, 치환된 염소의 수가 증가할수록 반응속도가 증가하는 경향이 있다. 60°C에서 활성화된 과황산에 의한 반응에서 반응속도는 유사일차반응보다 영차반응에 의해 보다 정확하게 설명되며 이는 온도가 낮을 때 활성화반응이 느려 라디칼 등 반응성물질의 생산이 빠르지 않은 것이 원인으로 판단된다.

3) 2,4,6-TCP를 이용한 온도별 산화반응을 통하여 계산된 활성화에너지는 약 155 KJ/mole이며, 이는 선행연구와 유사한 수준이다.

4) 분해산물에 대한 조사에서 1개의 염소가 제거되고, 방향성이 제거된 생성물인 2,6-dichloro-2,5-cyclohexadiene-1,4-dione이 검출되었으며 이는 산화반응에 의한 산소 추가 및 탈염소반응을 증명하였다.

#### 감사의 글

본 연구는 환경산업기술원의 연구비 지원(KEITI 2019002480004)으로 수행되었습니다.

#### REFERENCES

- Ahmad, M., Teel, A. L., Watts, R. J., 2013, Mechanism of persulfate activation by phenols, *Environ. Sci. Tec.*, 47, 5864-5871.
- ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry), 1999, Public health statement chlorophenols.
- Chen, J., Qian, Y., Liu, H., Huang, T., 2015, Oxidation degradation of diclofenac by thermally activated persulfate: implication for ISCO, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 23(4), 3824-3833.
- Czaplicka, M., 2004, Sources and transformations of chlorophenols in the natural environment. *Scie. Total. Environ.*, 322, 21-39.
- Diaz Kirmserm, E. M., Martire D. O., Gonzalez, M. C., Rosso, J. A., 2010, Degradation of the herbicides clomazone, paraquat, and glyphosate by thermally activated peroxydisulfate, *J. Agric. Food Chem.*, 58(24), 12858-12862.
- Guo, Y., Wang, S., Li, Y., Xiao, H., Guan, J., Su, R., Yuan, H., Gao, G., Liang, B., 2016, Degradation of 2,4,6-trichlorophenol in photo-sulfate system: mineralization and pathways, 3rd International Conference on Smart Materials and Nanotechnology in Engineering(SMNE 2016), China.
- Hou, X., Zhan, G., Huang, X., Wang, N., Ai, Z., Zhang, L., 2020, Persulfate activation induced by ascorbic acid for efficient organic pollutants oxidation, *Chem. Eng. J.*, 382, 122355.
- Huang, Y. F., Huang, Y. H., 2009, Identification of produced powerful radicals involved in the mineralization of bisphenol A using a novel UV-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Fe(II,III) two-stage oxidation process, *J. Hazard. Mater.*, 162(2-3), 1211-1216.
- Huling, S. G., Pivetz, B. E., 2006, In-situ chemical oxidation, EPA, Engineering Issue, 600/R-06/072.
- ITRC (Interstate Technology & Regulatory Council), 2005, Technical and regulatory guideline, Technical and regulatory guidance for in situ chemical oxidation of contaminated soil and groundwater, 2nd ed., <http://www.itrcweb.org>.
- Kim, Y. H., 1998, Degradation of phenol using immobilized microorganism, Master's dissertation, Chonnam National University, Gwangju, Korea.
- Lee, E. S., Franklin, W. S., Woo, N. C., 2003, A Review of in situ chemical oxidation scheme using potassium permanganate for groundwater remediation, *J. Geo. Soc. Korea*, 39(3), 413-421(9).



- Luo, C., Jiang, J., Ma, J., Pang, S., Liu, Y., Song, Y., Guan, C., Li, J., Jin, Y., Wu, D., 2016, Oxidation of the odorous compound 2,4,6-trichloroanisole by UV activated persulfate: Kinetic, products, and pathways, *Water Res.*, 96, 12-21.
- Ma, J., Li, H., Chi, L., Chen, H., Chen, C., 2017, Changes in activation energy and kinetics of heat-activated persulfate oxidation of phenol in response to changes in pH and temperature, *Chemosphere*, 189, 86-93.
- Manna, S., Gopakumar, D. A., Roy, D., Saha, P., Thomas, S., 2018, Nanobiomaterials for removal of fluoride and chlorophenols from water. *New Polymer Nanocomposites for Environment Remediation*, vol. 20, 1st ed., Elsevier Inc., USA, 487-798.
- Michalowicz, J., Majsterek, I., 2009, Chlorophenols, chlorocatechols and chloroguaiacols induce DNA base oxidation in human lymphocytes (in viro). *Toxicology.*, 268(3), 171-175.
- Mora, V. C., Rosso, J. A., Mártire, D. O., Gonzalez, M. C., 2011, Phenol depletion by thermally activated peroxydisulfate at 70°C, *Chemosphere*, 84(9), 1270-1275.
- Oh, S. K., Kang, S. G., Chiu, P. C., 2010, Degradation of 2,4-dinitrotoluene by persulfate activated with zero-valent iron, *Sci. Total Environ.*, 408, 3464-3468.
- Ryu, S. J., 2012, Clonig, overexpression and purification of chlorophenol monooxygenase and their structural and functional analysis, Master's dissertation, Konkuk University, Seoul, Korea.
- Tsitonaki, A., Petri, B., Crimi, M., Mosbk, H., Siegrist, R. L., Bjerg, P. L., 2010, In situ chemical oxidation of contaminated soil and groundwater using persulfate, A Review, *Environ. Sci. Technol.*, 40(1), 55-91.
- Wang, X., Hu, J., Chen, Q., Zhang, P., Wu, L., Li, J., Liu, B., Xiao, K., Liang, S., Huang, L., Hou, H., Yang, j., 2019, Synergic degradation of 2,4,6-trichlorophenol in microbial fuel cells with intimately coupled photocatalytic-electrogenic anode, *Water Res.*, 156, 125-135.
- Wang, Z., Chen, G., Patton, S., Ren, C., Liu, J., Liu, H., 2019, Degradation of nitrilotris-methylenephosphonic acid (NTMP) atiscalan via persulfate photolysis: implications on desalination concentrate treatment, *Water Res.*, 159, 30-37.
- Xu, L., Yuan, R., Guo, Y., Xiao, D., Cao, Y., Wang, Z., Liu, J., 2013, Sulfate radical-induced degradation of 2,4,6-trichlorophenol: A de novo formation of chlorinated compounds, *Chem. Eng. Jour.*, 217, 169-173.
- Zhao, J. Y., Zhang, Y. B., Quan, X., Zhao, Y. Z., 2010, Sodium peroxydisulfate activation by heat and Fe (II) for the degradation of 4-CP, *Huan Jing Ke Xue*, 31(5), 1233-1238.

- 
- Undergraduate. Ji-Min Son  
Department of Environmental Engineering, Andong National University  
cjk3119@hanmail.net
  - Researcher. Hee-Won Kwon  
Department of Environmental Engineering, Andong National University  
heewon0424@gmail.com
  - Professor. In-Seong Hwang  
Department of Civil and Environmental Engineering, Pusan National University  
ihwang@pusan.ac.kr
  - Professor. Jeong-Jin kim  
Department of Earth and Environmental Sciences, Andong National University  
jjkim@andong.ac.kr
  - Professor. Young-Hun kim  
Department of Environmental Engineering, Andong National University  
youngkim@andong.ac.kr