

펜톤반응에서 pH의 변화에 따른 superoxide radical ($O_2^{\cdot -}$)의 생성

김 용 수 · 공 성 호* · 김 재 호¹

한양대학교 화학공학과, 대한석탄공사 기술연구소¹

The Rate of Superoxide Radical ($O_2^{\cdot -}$) Production in Normal Fenton's Reagent at Different pHs

Yong-Soo Kim · Sung-Ho Kong · Jae-ho Kim¹

Department of Chemical Engineering, Hanyang University, Seoul, Korea 133-791
Technical Research Institute of DaiHan Coal Corporation¹

ABSTRACT

In normal Fenton's reagent, the reductive mechanism of carbon tetrachloride (CT) with superoxide radical ($O_2^{\cdot -}$) was observed and the rate of $O_2^{\cdot -}$ production was investigated as a function of H_2O_2 concentration and pH. As pH was increased, the rate of 1-hexanol degradation was rapidly decreased from 90% (at pH 3) to 5% (at pH 11). On the other hand, more degradation of carbon tetrachloride was observed at higher pH regimes indicating Fenton's reaction is an oxidant-reductant co-existing system at neutral pHs. The rate of $O_2^{\cdot -}$ production was observed at different H_2O_2 concentrations and at different pHs. The rate increased from $(45.3 \pm 7.8) \times 10^6$ M/s to $(151.0 \pm 26.2) \times 10^6$ M/s (294mM H_2O_2) at pH11; the rate also increased from $(22.1 \pm 3.8) \times 10^6$ M/s at pH 7 to $(151.0 \pm 26.2) \times 10^6$ M/s at pH 11 with 294mM H_2O_2 . These results showed that Fenton's reagent could be applied at wide pH regimes. Especially, carbon tetrachloride, which can not be easily adsorbed to soils and then can be dissolved into groundwater causing a cancer, could be efficiently treated by Fenton's reagent.

* Corresponding author : shkong@hanyang.ac.kr

원고접수일 : 2002. 3.10 게재승인일 : 2002. 6. 2

Key Words : superoxide radical, Fenton's reagent, carbon tetrachloride, hydroxyl radicals

요 약 문

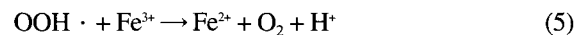
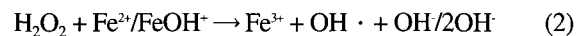
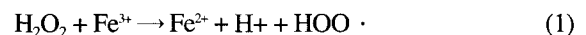
전통적인 펜톤반응에서 Superoxide radical ($O_2^- \cdot$)에 의한 사염화탄소의 환원반응을 조사하였으며 과산화수소의 농도구배와 pH의 변화에 따른 $O_2^- \cdot$ 의 생성률을 측정하였다. 펜톤반응에서 1-헥산올의 분해율은 pH가 증가함에 따라 90% (pH3)에서 5% (pH5) 급격하게 감소한 반면 사염화탄소의 분해율은 pH가 증가함에 따라서 증가하였다. 이러한 결과는 펜톤반응이 Hydroxyl radical ($OH \cdot$)의 산화반응과 $O_2^- \cdot$ 의 환원반응이 공존하는 반응임을 보이는 결과이다. $O_2^- \cdot$ 의 생성률은 pH11에서 H_2O_2 의 농도가 29.4mM에서 294mM로 증가함에 따라 $(45.3 \pm 7.8) \times 10^6$ M/s에서 $(151.0 \pm 26.2) \times 10^6$ M/s로 증가하였으며 294mM의 H_2O_2 에서 pH가 7에서 11로 증가함에 따라 $(22.1 \pm 3.8) \times 10^6$ M/s에서 $(151.0 \pm 26.2) \times 10^6$ M/s 증가하였다. 이러한 결과는 $O_2^- \cdot$ 의 환원력을 적용한 펜톤반응이 넓은 pH영역에서 적용될 수 있음을 나타내는 결과이다. 특별히 토양내 흡착력이 약하고 지하수내에 쉽게 용해될 수 있으며 독성 및 발암성물질로 알려진 사염화탄소와 같은 염소계 유기화합물의 제거에 효과적으로 적용될 수 있을 것으로 사료된다.

주제어 : 초과산화라디칼, 펜톤반응, 사염화탄소, 수산화라디칼

1. 서 론

사염화탄소는 살충제, 드라이클리닝 용매 등 여러가지 산업분야에서 폭넓게 사용되고 있으나 지하저장탱크로부터의 누출사고, 유기용매의 부적절한 처리 등으로 주변 토양 및 지하수오염의 주된 원인이 되고 있다. 사염화탄소는 지하수중 용해도가 높으며 (25°C에서 1.2 g/L) 토양입자에 잘 흡착되지 않는 특성이 있기 때문에 ($\log K_{ow} = 2.62 \sim 2.83$, 토양흡착상수 $K_{oc} = 71$) 오염원으로부터 먼 거리까지 이동할 수 있다. 또한 토양미생물에 의해서 쉽게 분해되지 않으며 잠재적인 발암성 물질이므로 매우 낮은 농도까지 제거해야 할 필요가 있다. 그 동안 많은 복원기술이 개발되었지만 기존의 복원기술은 많은 시간이 요구되는 단점을 갖고있다. 따라서 사염화탄소와 같은 할로젠화합물로 오염된 토양에 강력한 환원제를 주입함으로써 보다 효율적인 처리를 기대할 수 있으며 복원시간 단축에 따른 경제적인 효과 또한 기대할 수 있다. 그 동안 많은 연구자들은 펜톤반응을 철촉매에 의하여 촉매화된 과산화수소로부터 생성된 $OH \cdot$ 의 산화공정으로 설명하였다^{1,2)}. 한편 몇몇 다른 연구자들은 펜톤반응이 $OH \cdot$

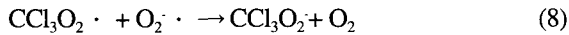
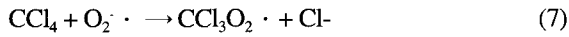
의 산화작용과 superoxide radical($O_2^- \cdot$), hydroperoxide anion(OOH)의 환원작용이 공존하는 반응임을 주장하였다³⁾. 일반적으로 펜톤반응은 철촉매가 용존된 상태로 존재하는 pH 2~4에서 가장 효율적으로 진행되는 반면 pH 4이상에서는 대부분의 철촉매가 $Fe(OH)_3$ 의 형태로 침전됨에 따라 $OH \cdot$ 이 아닌 산소와 다른형태의 중간생성물질이 생성되게된다. Walling⁴⁾은 전통적인 펜톤반응에서 H_2O_2 의 분해반응을 다음과 같이 정의하였다(Eq. 1~6).



$O_2^- \cdot$: superoxide radical, OOH : hydroperoxide anion

앞선 반응식은 펜톤반응에서 여러가지 중간생성물질이 생성될 수 있음을 나타내고 있는데 특별히 $O_2^- \cdot$ 과 OOH는 강력한 환원제로써 작용할 수 있다. Lind⁵⁾등은 OOH에 의한 diazaquinone의 환원반응에 대하여

보고하였다. Benrahmoune⁶⁾는 $O_2^{\cdot-}$ 에 의한 n-acetylcysteine 분해반응을 보고하였으며 Fukuhara⁷⁾는 nitronaphthalene의 분해반응을 보고하였다. 또한 Julian⁸⁾은 $O_2^{\cdot-}$ 에 의한 사염화탄소의 분해반응을 보고하였다(Eq. 7, 8).



본 연구에서는 펜톤반응에서 $O_2^{\cdot-}$ 에 의한 사염화탄소의 환원반응을 조사하였으며 H_2O_2 의 농도와 pH변화에 따른 $O_2^{\cdot-}$ 의 생성률을 측정하였다.

2. 실험 방법

2.1 실험재료

1-헥산올(98.5%), 과산화수소(35%), 헥산(95%), dimethylsulfoxide (DMSO)(99%)은 Junsei 에서 구입하였으며 사염화탄소(99.9%), 이소프로판올(95%), diphenylamine (DPA)(98%), nitro blue tetrasolium (NBT)(98%), dicyclohexylamine (DCA)(99%), 황산제이철(97%), potassium superoxide (KO_2), 18-crown-6 ethers은 Aldrich 에서 구입하였다. 2-메틸-2-프로판올은 OH^{\cdot} 의 스케빈저로 사용되었으며 NBT는 $O_2^{\cdot-}$ 의 스케빈저로 사용되었다. 실험에 사용된 모든 증류수는 Milli-Q 시스템에 의하여 정화된 초순수를 사용하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 $KO_2/18$ -crown-6 ethers 시스템에서 $O_2^{\cdot-}$ 에 의한 유기물질의 분해반응

Superoxide radical ($O_2^{\cdot-}$)이 존재하는 상태에서 유기물질의 분해반응을 조사하기 위해서 KO_2 과 18-crown-6 ethers를 DMSO에 2wt%로 분산시킨 용액과 유기물질 (사염화탄소, 2-메틸-2-프로판올, 1-헥산올, DPA, DCA)을 DMSO에 50 μ M/L의 농도로 용해시킨 용액을 1:1의 부피비로 혼합한 후 유기물질의 분해율을 측정하였다. 모든 실험은 25 $^{\circ}C$ 실온에서 진

행되었으며 빛에 의한 영향을 최소화하기 위해서 실험에 사용된 모든 유리병은 알루미늄호일로 감싼 후 실험하였다. 반응시간에 따른 유기물질의 분해율을 측정하기 위해서 일정시간간격으로 1N 염산용액 1ml를 주입하여 반응을 멈춘 후 가스크로마토그래피(GC)를 이용하여 잔존농도를 분석하였다. $KO_2/18$ -crown-6 ethers 시스템에서 유도된 $O_2^{\cdot-}$ 에 의한 유기물질의 분해반응을 조사하기 위해서 $O_2^{\cdot-}$ 스케빈저로 NBT를 유기물질 농도의 10배의 고농도로 주입한 후 분해율을 측정하였다.

2.2.2 펜톤반응에서 $O_2^{\cdot-}$ 에 의한 유기물질의 분해반응

전통적인 펜톤반응은 1mM의 황산제이철과 294mM의 H_2O_2 를 통해서 유도되었다. 펜톤반응에서 pH의 변화에 따른 유기물질의 산화·환원반응을 조사하기 위해서 사염화탄소와 1-헥산올의 분해율을 pH 3, 5, 7, 9, 11에서 측정하였다. 일정한 반응시간에 0.5ml의 고농도 황산용액을 주입하여 반응을 멈추고 잔존하는 유기물질은 10ml의 헥산을 주입한 후 진탕기를 이용하여 추출하였다. 사염화탄소와 1-헥산올의 농도는 GC를 이용하여 측정하였다. 펜톤반응에서 사염화탄소와 1-헥산올의 분해반응을 설명하고자 OH^{\cdot} 의 스케빈저로 2-메틸-2-프로판올을 환원제의 스케빈저로 NBT를 고농도로 주입한 후 사염화탄소와 1-헥산올의 분해율을 측정하였다. 전통적인 펜톤반응에서 유기물질의 환원분해반응이 $O_2^{\cdot-}$ 의 환원작용에 의하여 유도될 수 있음을 조사하기 위해서 pH 11에서 DPA와 DCA의 분해반응을 실시하였으며 $O_2^{\cdot-}$ 의 스케빈저로 NBT를 이용한 경쟁반응을 유도하였다. 또한 철촉매와 과산화수소 대신에 증류수를 넣은 표준실험을 동시에 진행하였다.

2.2.3 펜톤반응에서 $O_2^{\cdot-}$ 의 생성량 측정

전통적인 펜톤반응에서 $O_2^{\cdot-}$ 의 생성량을 측정하기 위해서 사염화탄소와 $O_2^{\cdot-}$ 의 스케빈저로 NBT를 사용하여 경쟁반응을 유도하였다. 사염화탄소의 초기농도는 25 μ M로 스케빈저로 사용된 NBT의 초기농도는

250 μ M로 조정 한 후 사염화탄소의 분해율을 측정하였다. pH의 변화에 따른 $O_2^{\cdot -}$ 의 생성량 변화를 측정하기 위하여 pH를 7, 9, 11로 변화를 두어서 사염화탄소의 분해율을 측정하였으며, 과산화수소의 농도변화에 따른 $O_2^{\cdot -}$ 의 생성량 변화를 측정하기 위하여 pH 11에서 과산화수소의 농도를 29.4mM, 147mM, 294mM로 변화를 두어서 사염화탄소의 분해율을 측정하였다.

2.3 분석

추출액내 잔존하는 사염화탄소의 농도를 분석하기 위해서 0.53 μ m(i.d.) \times 30m HP-5 capillary column 과 전자 포착 검출기 (electron capture detector)가 장착된 HP-6890 GC를 사용하여 분석하였으며 2-메틸-2-프로판올, DCA, DPA, 1-헥산올의 분석은 불꽃 이온화 검출기 (flame ionization detector)를 사용하여 분석하였다. 주입구의 온도는 260 $^{\circ}$ C로 검출기의 온도는 300 $^{\circ}$ C로 유지시켰으며 초기 오븐의 온도는 50 $^{\circ}$ C, 승온속도는 15 $^{\circ}$ C/min 그리고 최종온도는 300 $^{\circ}$ C로 조정하였다. 사염화탄소의 환원과정에서 생성되는 염소 이온의 농도는 Fisher account chloride ion electrode (Fisher Co., USA)를 사용하여 측정하였으며 pH의 측정은 Orion pH meter 600A (Orion Co., USA)을 사용하였다. 과산화수소의 농도는 spectronic 20⁺ (Milton Roy, USA)를 사용하여 TiSO₄ spectrometry법으로 측정되었다.

3. 실험결과 및 분석

3.1 KO₂/18-crown-6 ethers 시스템에서 $O_2^{\cdot -}$ 에 의한 유기물질의 분해반응

Figure 1은 반응시간에 대한 여러가지 유기물질(사염화탄소, 2-메틸-2-프로판올, 1-헥산올, DPA, DCA)의 분해율을 보이고 있다. 60min동안 환원성이 강한 사염화탄소($k_e = 1.6 \times 10^{10} \text{LM}^{-1}\text{s}^{-1}$)의 경우 41%가 분해되었으며 산화성이 강한 1-헥산올($k_{OH\cdot} = 7.0 \times 10^9 \text{LM}^{-1}\text{s}^{-1}$)과 2-메틸-2-프로판올($k_{OH\cdot} = 3.3$

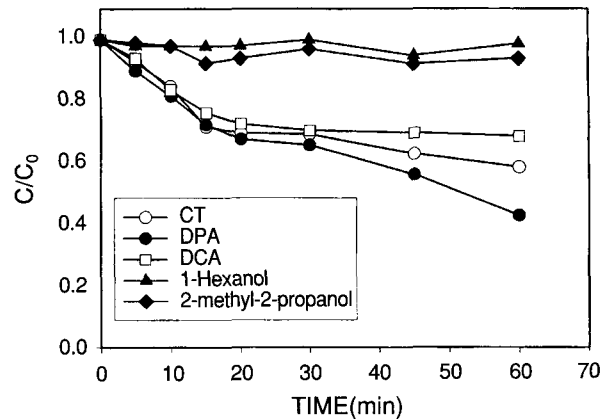


Fig. 1. Degradation rate of substrates in KO₂/18-crown-6 ether system; KO₂/18-crown-6 (1wt%/ 1wt%) in DMSO; 25 μ M of probes

$\times 10^9 \text{LM}^{-1}\text{s}^{-1}$)은 5%이하의 매우 낮은 분해율을 보였다. 반면 산화성이 강한 DPA($k_{OH\cdot} = 1.2 \times 10^{10} \text{LM}^{-1}\text{s}^{-1}$)과 DCA는 1-헥산올과 2-메틸-2-프로판올과는 달리 높은 분해율을 보였다. 60min동안 DPA는 57%가 분해되었으며 DCA는 32%의 분해율을 보였다. 이러한 결과는 $O_2^{\cdot -}$ 이 DPA와 DCA같은 아민류에 대해서 탈수산화반응을 유도할 수 있음을 나타내는 결과로 판단된다. 일반적으로 1-헥산올과 2-메틸-2-프로판올은 $OH\cdot$ 에 의하여 쉽게 분해되는 반면 $O_2^{\cdot -}$ 에 의해서는 분해되지 않는다. 반면 $OH\cdot$ 에 의하여 산화될 수 있는 DPA (Eq. 10)은 Figure 1의 결과에서 처럼 $O_2^{\cdot -}$ 에 의하여도 분해되었다. Poupko⁹등은 DPA, DCA 등의 아민류가 $O_2^{\cdot -}$ 에 의하여 분해됨을 주장하였으며 $O_2^{\cdot -}$ 에 의한 DPA의 분해반응을 다음과 같이 보고하였다(Eq. 11).

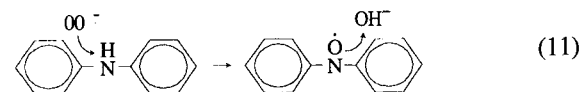
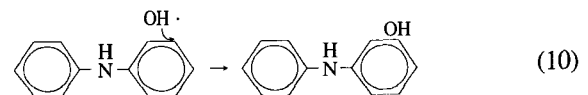


Figure 2는 $O_2^{\cdot -}$ 의 스케빈저로 NBT를 유기물질(사염화탄소, DPA, DCA)농도의 10배의 고농도로

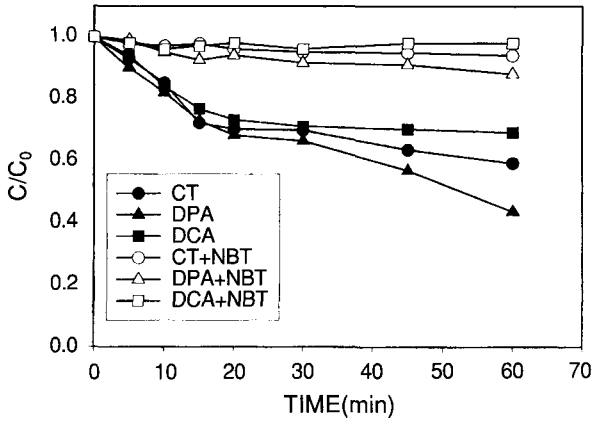


Fig. 2. Scavenging analyses in $KO_2/18$ -crown-6 ethers system; $25\mu M$ of probes; $250\mu M$ of NBT

주입한 후 분해율을 측정한 결과이다. NBT를 주입시 사염화탄소의 분해율은 급격하게 감소하였으며 이러한 결과는 사염화탄소의 분해반응이 $O_2^{\cdot-}$ 에 의한 환원반응으로 설명될 수 있음을 나타내는 결과라 하겠다. Khalil¹⁰등은 $O_2^{\cdot-}$ 이 존재하는 상태에서 구리에 의한 크롬의 환원작용을 주장하였으며 Beilski¹¹등은 nitrogen heterocycles의 분해반응을 Roberts¹²등은 사염화탄소와 클로로포름의 분해반응을 $O_2^{\cdot-}$ 의 환원작용으로 설명하였다. 또한 NBT는 DPA와 DCA의 분해율을 현저하게 감소시켰으며 이러한 결과는 $O_2^{\cdot-}$ 이 아민류의 탈수산화반응을 유도하고 있음을 나타내고 있다.

3.2 펜톤반응에서 $O_2^{\cdot-}$ 의 생성

3.2.1 펜톤반응에서 pH변화에 따른 1-헥산올과 사염화탄소의 분해반응

Figure 3은 전통적인 펜톤반응에서 pH의 변화에 따른 1-헥산올의 분해율을 나타내고 있으며 반응 중 pH변화는 없었다. pH3에서의 1-헥산올의 분해율은 60min 동안 90%의 분해율을 보였으며 pH11의 경우에는 <5%의 매우 낮은 분해율을 보였다. 이러한 결과는 펜톤반응에서 1-헥산올의 분해반응이 OH^{\cdot} 에 의한 산화작용에 의하여 유도됨을 나타내는 결과이며 pH증

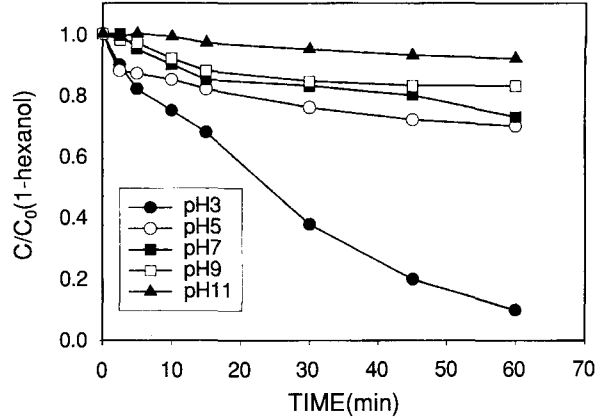


Fig. 3. Degradation rate of 1-hexanol at different pHs in Fenton's reaction ($294mM H_2O_2$ and $1mM$ ferric sulfate)

가에 따라서 OH^{\cdot} 의 생성률이 급격하게 감소함을 보이는 결과이다. Merenyi¹³등은 전통적인 펜톤반응에서 생성된 OH^{\cdot} 은 시스템에 함유되어있는 유기물질과 과산화수소에 의해서 경쟁적으로 소모될 수 있음을 주장하였으며 높은 pH영역 ($pK_a = 4.8$)에서 OH^{\cdot} 는 H_2O_2 와 반응을 통해서 $O_2^{\cdot-}$ 로 변형됨을 주장하였다 (Eq. 12,13).

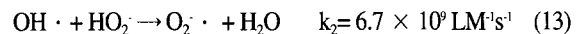
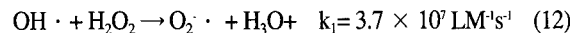


Figure 4는 pH의 변화에 따른 사염화탄소의 분해율을 나타내는데 pH3에서 사염화탄소의 분해율은 60min동안 70%였으며 pH5에서는 30%의 분해율을 보였다. 그러나 pH가 5에서 11로 증가함에 따라 사염화탄소의 분해율이 30%에서 80%로 증가함을 나타내고 있다. 이러한 결과는 pH가 증가함에 따라서 펜톤반응에서 OH^{\cdot} 이 아닌 다른 형태의 환원성 중간생성 물질이 생성됨을 나타내는 결과이다.

펜톤반응에서 산화·환원반응을 조사하기 위해서 OH^{\cdot} 의 스케빈저로 2-메틸-2-프로판올을 환원제의 스케빈저로 NBT를 사용하여 1-헥산올 과 사염화탄소의 분해율을 측정하였다. Figure 5는 pH3에서 OH^{\cdot} 의 스케빈저로 2-메틸-2-프로판올을 주입한 경우 1-헥산올의 분해율이 감소함을 보이고 있다. 이러한 결과

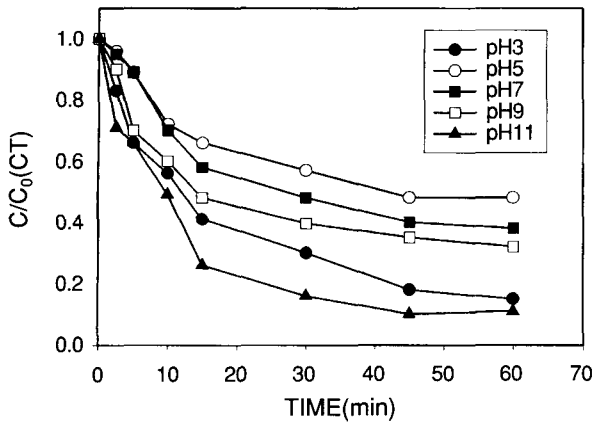


Fig. 4. Decomposition rate of CT at different pHs in Fenton's reaction (294mM H₂O₂ and 1mM ferric sulfate)

는 전통적인 펜톤반응에서 1-헥산올이 OH·의 산화분해작용에 의하여 유도됨을 나타내는 결과이다. Figure 6은 pH 11에서 환원제의 스케빈저로 NBT를 주입한 경우 사염화탄소의 분해율이 급격하게 감소하는 결과를 보이고 있다. 이러한 결과는 전통적인 펜톤반응에서 사염화탄소의 분해반응이 환원제에 의한 환

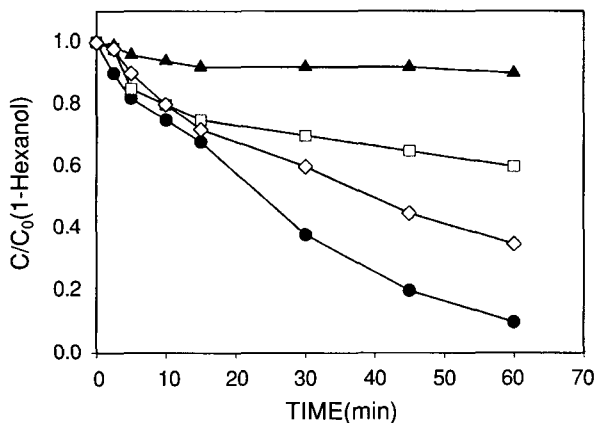


Fig. 5. 1-hexanol (1mM) degradation with and without scavengers in Fenton's reaction at pH3; (●) Fenton's reaction (294mM H₂O₂, 1mM Ferric sulfate); (▲) 100mM 2-methyl-2-propanol; (□) 10mM 2-methyl-2-propanol; (◇) 1mM 2-methyl-2-propanol

원반응으로 설명될 수 있음을 보이는 결과로 판단된다.

3.2.2 펜톤반응에서 O₂⁻·의 생성반응

앞선 Figure 4와 6의 결과는 pH11에서 전통적인 펜톤반응에서 OH·이 생성되기보다는 환원제가 생성되는 반응이 유도됨을 나타내는 결과라하겠다.

Figure 7은 pH 11에서 유도된 전통적인 펜톤반응에서 1-헥산올, 사염화탄소, DPA의 분해율을 보이고 있다. 60min이 경과된 후 사염화탄소의 90%가 분해된 반면 1-hexanol은 < 5%의 낮은 분해율을 보였다. 한편 DPA의 분해율이 동시에 측정되었는데 약 80%의 분해율을 보였다. 이러한 결과는 pH11에서 유도된 전통적인 펜톤반응에서 OH·이 아닌 DPA의 분해반응을 유도할 수 있는 중간생성물질이 존재함을 나타내는 결과라 하겠다. 전통적인 펜톤반응에서 O₂⁻·이 생성됨을 확인하기 위해서 NBT의 분해반응에서 중간생성물질인 Monoformazan (MF[•])의 생성을 확인하였다. 일반적으로 KO₂는 수용액상에서 O₂⁻·을 효율적으로 생성하는 것으로 보고되고 있다⁴⁾. 따라서 KO₂는 수용액에서 NBT가 매우 안정적인 화합물인 MF[•]

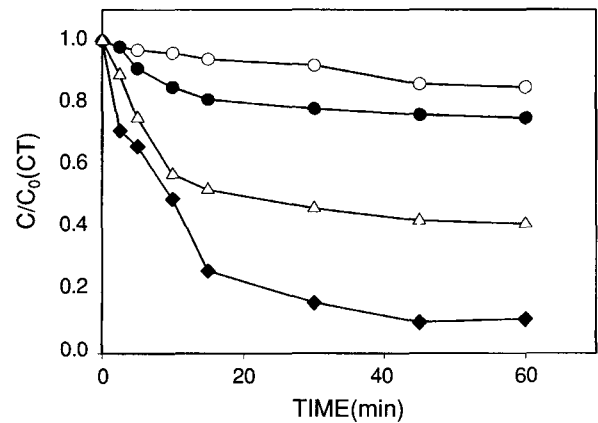


Fig. 6. CT (25µM) degradation with and without scavengers in Fenton's reaction at pH11; (◆) Fenton's reaction (294mM H₂O₂, 1mM Ferric sulfate); (△) 10mM Chloroform; (○) 250µM Chloroform

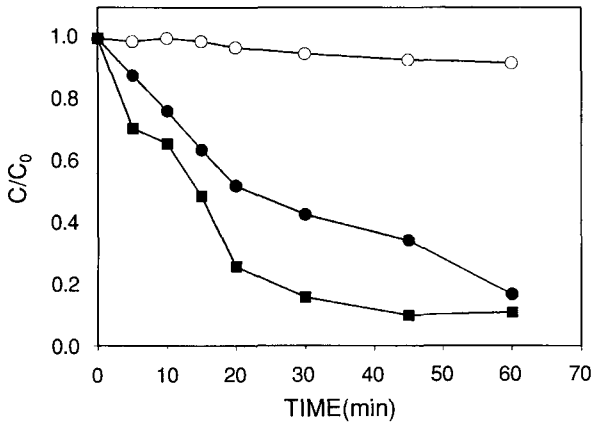


Fig. 7. Degradation rate of 1-hexanol, CT, or DPA in Fenton's reaction; pH11, 294mM H_2O_2 , 1mM Ferric sulfate, (■)CT, (●)DPA, (○)1-hexanol

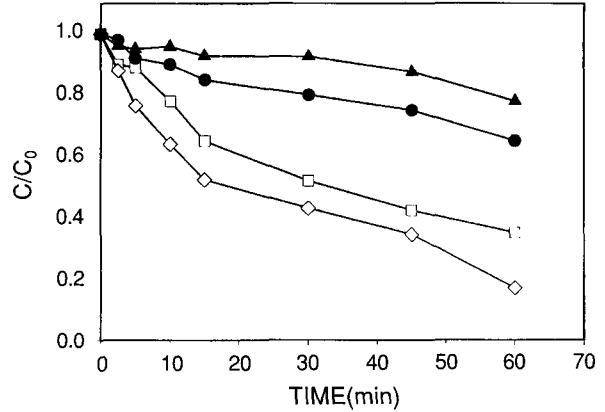


Fig. 8. Scavenging analysis on DPA; pH11, 1mM Ferric sulfate, 294mM H_2O_2 , (◇) control, (▲) 25µM NBT, (●) 250µM NBT, (□) 2.5mM NBT

로 변화되는 것을 관찰하였으며, 또한 펜톤반응에서 MF^{\cdot} 의 생성을 확인하였다. 이러한 결과는 펜톤반응에서 $O_2^- \cdot$ 이 생성됨을 나타내는 것으로 판단된다.

또한, $O_2^- \cdot$ 의 스캐빈저로 NBT를 적용한 후 사염화탄소의 분해율을 측정하였다. 초기농도가 25µM인 DPA에 스캐빈저로 NBT를 25µM, 250µM, 2.5mM로 농도구배를 두어서 주입한 후 DPA의 분해율을 측정하였다. Figure8은 NBT의 농도가 증가함에 따라 DPA의 분해율이 현저히 감소됨을 보이고 있다. 이러한 결과는 DPA의 분해반응이 $O_2^- \cdot$ 의 탈수소화반응으로 설명될 수 있음을 나타내는 결과라 하겠다.

3.3 펜톤반응에서 pH의 변화에 따른 $O_2^- \cdot$ 생성률 측정

펜톤반응에서 pH의 변화에 따른 $O_2^- \cdot$ 생성률은 Zepp¹⁴등에 의하여 제한된 $HO \cdot$ 생성률 측정방법에 기초하여 계산되었다. 본 연구에서는 $O_2^- \cdot$ 생성률은 1) $\sum k_{O_2^- \cdot S} [S] \gg \sum k_{O_2^- \cdot P} [P]$; P:사염화탄소, S: 스캐빈저, 2) $O_2^- \cdot$ 의 생성률과 소멸률이 같은 정상상태를 가정하였다.

$$V_{O_2^- \cdot} / (\sum k_{O_2^- \cdot S} [S]) = k_{\text{expt}} / k_{O_2^- \cdot P}$$

k_{expt} : 실험에 사용된 사염화탄소의 1차 속도상수 (s^{-1})

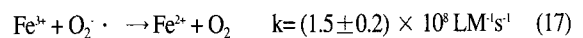
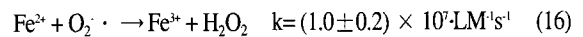
$V_{O_2^- \cdot}$: $O_2^- \cdot$ 의 생성률 (Ms^{-1})

$k_{O_2^- \cdot P}$: 사염화탄소와 $O_2^- \cdot$ 의 2차 속도상수

$k_{O_2^- \cdot S}$: 스캐빈저(NBT)와 $O_2^- \cdot$ 의 2차 속도상수

[S]: $O_2^- \cdot$ 스캐빈저의 농도 (M)

스캐빈저로 사용된 NBT이외에 펜톤반응에서 Fe^{2+} , Fe^{3+} 는 $O_2^- \cdot$ 의 스캐빈저로써 사용될 수 있다(Eq. 16, 17).



이러한 여러가지 스캐빈저가 용액내에서 존재할 수 있는 pH영역은 3이하이며 중성이상의 pH에서는 철촉매가 $Fe(OH)_3$ 의 형태로 존재하게된다. James¹⁵등은 pH 7이상에서 $O_2^- \cdot$ 의 소멸속도는 용액내에 존재하는 콜로이드 형태의 철의 양에 무관함을 주장하였으며 pH 8에서는 대부분의 Fe^{2+}/Fe^{3+} 이 침전제거됨으로써 $O_2^- \cdot$ 과 Fe^{2+}/Fe^{3+} 의 반응이 일어나지 않음을 주장하였다. 아래 Figure 9은 사염화탄소의 초기농도를 25(M, 스캐빈저로 사용된 NBT의 농도를 250(M로 조정된 후 pH의 변화에 따른 사염화탄소의 상대적인 분해율을 측정한 결과이다.

Figure 10은 pH11에서 과산화수소의 농도를 29.4mM, 147mM, 294mM로 변화를 두어서 사염

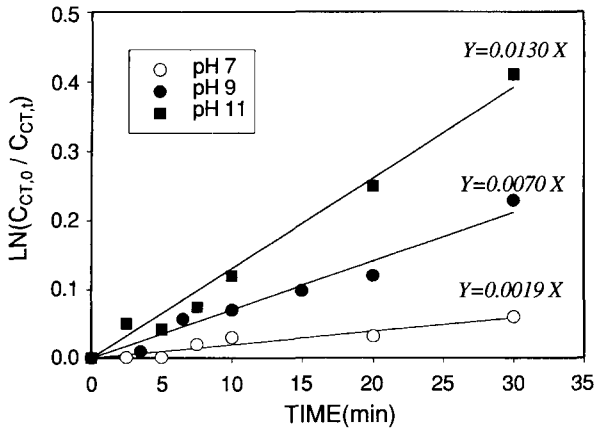


Fig. 9. Plot of [ln(CCT,0/CCT,t)] as a function of time at different pHs; 294mM H₂O₂, 1mM ferric sulfate

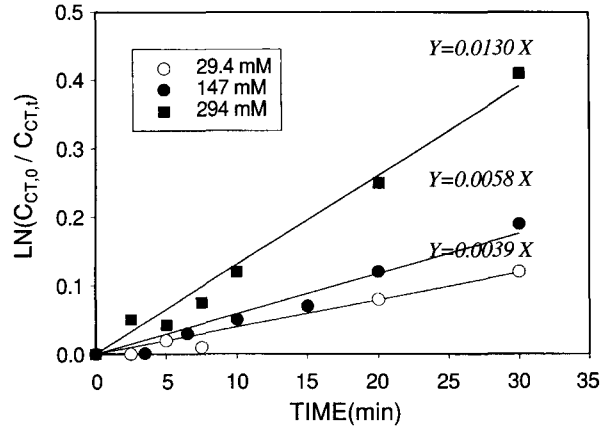


Fig. 10. Plot of [ln(CCT,0/CCT,t)] as a function of time at different H₂O₂ concentrations; pH11, 1mM ferric sulfate

화탄소의 상대적인 분해율을 측정 한 결과이다. Table 1에서는 pH의 변화 및 과산화수소의 농도변화에 따른 O₂⁻의 생성률을 보이고 있다. 펜톤반응에서 O₂⁻의 생성률은 pH11에서 H₂O₂의 농도가 29.4mM에서 294mM로 증가함에 따라 (45.3 ± 7.8) × 10⁶ M/s에서 (151.0 ± 26.2) × 10⁶ M/s로 증가하였으며 294mM의 H₂O₂에서 pH가 7에서 11로 증가함에 따라 (22.1 ± 3.8) × 10⁶ M/s에서 (151.0 ± 26.2) × 10⁶ M/s 증가하였다.

기존의 연구는 전통적인 펜톤반응에서 생성되는 OH·의 강력한 산화력을 이용하여 환원된 유기물질을 산화제거하고자 하는 연구들이 진행되어왔다. 그러나 전통적인 펜톤반응은 OH· 뿐만 아니라 O₂⁻이 함께 공존하는 반응이며 이러한 O₂⁻의 생성은 산성 pH 보다는 중성이상의 pH에서 효율적으로 생성됨을 알 수 있었다. 또한 이러한 연구결과는 사염화탄소와 같이 산

화된 유기물질의 분해작용에 전통적인 펜톤반응이 효율적으로 적용될 수 있음을 나타내는 결과라 하겠다.

4. 결 론

전통적인 펜톤반응에서 철촉매에 의하여 촉매화된 과산화수소는 pH의 변화에 따라서 OH· 뿐만 아니라 O₂⁻, HO₂⁻, HO₂ 등과 같은 여러가지 형태의 중간 생성물질이 생성될 수 있으며 O₂⁻의 생성률은 과산화수소의 농도가 29.4mM에서 294mM로 증가함에 따라서 증가하였고 pH가 7에서 11로 증가함에 따라 증가하였다. 펜톤반응에서 OH·은 pH2~4에서 가장 효율적으로 생성되는 반면 O₂⁻은 폭넓은 pH영역에서 생성됨을 알 수 있다. 이러한 결과는 O₂⁻의 환원력을 적용한 펜톤반응이 넓은 pH영역에서 적용될 수 있음을 나타내는 결과이다. 또한 O₂⁻의 생존기간은 1min으로 10⁷sec인 OH·과 비교하여 상대적으로 긴 특성을 갖기때문에 오염된 지하수 및 토양의 처리에서 보다 높은 분해율을 기대할 수 있을 것으로 보여진다. 추후 여러가지 염소계화합물의 환원분해율을 측정하고자 하며, 토양내 존재하는 철광석 및 여러가지 광물질로 촉매화된 과산화수소로부터 O₂⁻의 생성량을 측정하고자 한다.

Table 1. Rate of O₂⁻ production (10⁶mole/s) at different pHs and H₂O₂ concentrations.

	pH 7	pH 9	pH 11
294mM H ₂ O ₂	22.1 ± 3.8	80.8 ± 13.6	151.0 ± 26.2
pH 11	29.4mM H ₂ O ₂	147mM H ₂ O ₂	294mM H ₂ O ₂
	45.3 ± 7.8	67.4 ± 11.7	151.0 ± 26.2

참 고 문 헌

1. Y. Xu, *Chmosphere*, **43**, 1103 (2001).
2. E.L. Michele and A.T. Matthew, *Chemosphere*, **41**, 409 (2000).
3. R.J. Watts, B.C. Bottenberg, T.F. Hess, M.D. Jensen, and A.L. Teel, *Environ. Sci.Technol.*, **33**, 3432 (1999).
4. C. Walling and T. Weil, *J. Chem. Kinet.*, **6**, 507 (1974).
5. J. Lind, G. Merenyi, and T.E. Eriksen, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 7655 (1983).
6. M. Benrahmoune, P. Erond, and Z. Abedinzadeh, *Free Radical Biology & Medicine* **29**, 775 (2000).
7. K. Fukuhara and Y. Hara, I. Nakanishi, and N. Miyata, *Chem. Pharm. Bull.* **48**, 1532 (2000).
8. L. R. Julian and T.S. Donal, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 712 (1981).
9. R. Poupko and I. Rosenthal, *J. Phy. Chem.* **88**, 2320 (1984).
10. E. A. Khalil, L. S. David, and A.R. Flegal, *Marine Chemistry* **69**, 33 (2000).
11. B. H. Beilski, G. G. Shiue, and S. Bajuk, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 830 (1980).
12. J. L. Roberts and D. T. Sawyer, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 712 (1981).
13. G. Merenyi, J. Lind, and T. E. Eriksen, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 712 (1984).
14. R. Zepp, B. C. Faust and J. Hoigne, *Environ. Sci. Technol.* **26**, 313 (1992).
15. D. James and B. H. Bielski, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 5062 (1985).