Journal of the Korean Chemical Society
2003, *Vol. 47, No. 4*
Printed in the Republic of Korea

단 신

오존산화반응에서 페놀류의 반응성

이종팔* · 성락창† · 이성식‡ · 박현석#
동아대학교 자연과학대학 화학과
†동아대학교 공과대학 환경공학과
‡동아대학교 공과대학 화학공학과
#부산광역시 상수도사업본부
(2003. 4. 28 접수)

Reactivity of Phenols in Ozone Oxidation Reaction

Jong-Pal Lee*, Nak-Chang Sung†, Sung-Sik Lee‡, and Hyun-Seok Park#
Department of Chemistry, Dong A University, Pusan 604-714, Korea
†*Department of Chemical Engineering, Dong-A University, Pusan 604-714, Korea*
‡*Department of Environmental Engineering, Dong-A University, Pusan 604-714, Korea*
#*Pusan Waterworks Headquarters*
(Received April 28, 2003)

주제어: 오존산화반응, 환경호르몬물질, *o*-quinone, OH라디칼

Keywords: Ozone Oxidation Reaction, Endocrine Disruptor, *o*-Quinone, OH radical

서 론

전세계적으로 산업이 고도화됨에 따라 현재 사용되고 있는 화학물질의 종류와 배출량이 증가하여 상수원수의 오염문제가 심각하게 대두되고 있다. 인간이 지금까지 만들어낸 화학물질은 약 10여 만종에 이르며, 낙동강유역에 현재 가동중이거나 조성중인 산업단지, 농공단지 외에 약 27개 수계로의 환경호르몬 물질로 의심되는 특정오염물질 유입 유무가 의문시되고 있다.

우리 나라의 경우[1] 내분비계장애물질에 대한 국민의식 · 소비 형태조사, 생태영향 및 환경 잔류 실태를 전국적으로 실시하여, 체계적인 특정 유해물질 관리와 중 · 장기 연구사업계획을 수립중이다. 전국 43개 수계에서 37개 물질 군에 대한 조사결과 다이옥신을 제외하고 13개 물질이 검출되었으며, 검출빈도가 높은 순서로는 비스페놀-A(100%), 노닐페놀(100%), 4-*n*-펜틸페놀(100%), 4-*n*-헵틸페놀(93%), DBP(54%)이었고 최고 검출 농도는 각각 0.97, 5.88, 0.36, 0.06, 3.63 μg/l로 나타났다.

물 속에 존재하는 유기물질 및 무기물질의 오존산화반응에 관한 연구는 Hoigné[2,3] 등에 의해 많이 연구된 바 있다. 특히 페놀의 오존 산화반응 메카니즘에 관한 연구도 많이 이루어져 있으나 최근 산업발전에 따라 오염 가능성이 높은 내분비장애물질에 대한 오존산화반응에 관한 연구[4]는 국내외적으로 아직도 부족한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 현재 조사중인 환경호르몬물질 중 비스페놀-A 등 7여종을 선정하여 오존 및 과산화수소/오존과 산화 반응시켰으며, 이때 페놀류 환경호르몬물질의 산화반응속도를 측정하여 반응성을 비교하였다.

실험 및 기기

환경호르몬물질 중 7여종의 페놀류를 선정하여 오존처리 및 오존/과산화수소처리인 고도산화처리(AOP)에 의한 산화 반응속도를 측정하여 반응성을 비교하였다. 오존반응속도를 측정하는 방법은 일정농도의 환경호르

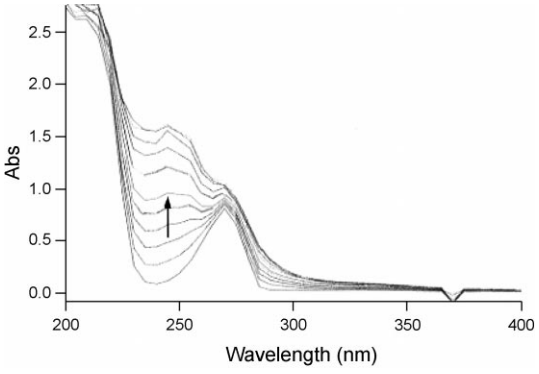


Fig. 1. UV spectral change for ozone reaction of phenol.

본 물질을 유리로 제작된 1L 오존반응조에 넣고 3.06~0.96 g/hr 용량의 소형오존발생기에서 일정농도로 발생되는 오존을 주입하였다. 이때 반응온도는 항온조에서 16 °C, 30 °C로 각각 일정하게 유지시켰고, 시료용액의 pH는 NaOH로 10.0, 9.0, 8.0, 7.0이 되도록 조절하였다. 반응기질인 페놀류 농도는 5 mg/L로 하였고, 과산화수소수는 반응기질과 동일한 농도로 투입한 후 3 mg/L의 오존가스를 연속적으로 반응시켰으며, 일정시간 간격으로 시료를 채취한 후 UV/vis spectrophotometer로 일정파장에서의 흡광도 변화를 측정하였다. pH 8.0, 16 °C에서 페놀의 오존반응에 대한 흡광도 변화를 *Fig*. 1에 나타내었다.

모든 반응물질에 대한 중심파장을 *Fig*. 1과 같이 얻었고, 이로부터 일정파장에서 측정한 흡광도 변화를 식(1)의 Guggenheim식[5]에 적용하여 유사일차반응 속도상수(k_{obs})를 구하고 상대적 반응성을 비교하였다.

$$\ln=\frac{A_o-A_t}{A_\infty-A_o}=k_{obs}t \qquad (1)$$

식 (1)에서 A_o는 일정파장에서 t=0일때의 흡광도이며, A_t와 A_∞는 각각 반응시간 t와 반응이 끝나는 시간(t_∞)에서의 흡광도이다.

오존반응장치는 간이오존발생기와 반응조, 배오존가스 제거장치, 항온조로 이루어져 있다. 오존발생기로부터 발생되는 오존을 유리로 제작한 1 L 반응조에서 환경호르몬물질과 반응시키며, 잉여오존은 기상용 입상활성탄이 채워진 배오존제거장치에서 완전히 제거시켰다.

결과 및 고찰

페놀류의 오존반응성

반응시간에 따른 페놀의 오존반응에 대한 흡광도 변화를 *Fig*. 2에 나타내었다. *Fig*. 2에서 보는 바와 같이 반응초기에는 흡광도가 증가하다가 일정시간 후에는 감소함을 볼 수 있다. 이와 같은 현상은 페놀의 오존 산화반응이 반응하는 오존의 농도에 따라 다른 반응 메카니즘으로 진행됨을 의미한다. 따라서 본 반응에서는 오존의 초기 산화반응 단계의 반응속도를 비교하기 위하여 이들 자료로부터 페놀류의 오존 및 오존/H_2O_2 반응에 대한 유사일차반응 속도상수(k_{obs})를 구하여 *Table* 1에 나타내었다.

페놀의 산화반응 메카니즘은 Eisenhauser 등[6,7] 이 제안한 바와 같이 첫 단계에서 페놀(I)의 ortho 위치에 오존이 삽입되며 형성된 *o*-dihydroxybenzene(II) 으로부터 *o*-quinone(V) 이 형성되는 산화반응으로 진행한다고 하였다.

또한, Stein과 Weiss 등[8]은 페놀의 산화반응의 최종 생성물이 *o*-quinone(IV)임을 정량적 실험으로 제시하였다.

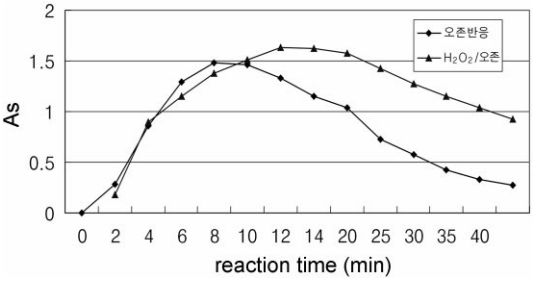
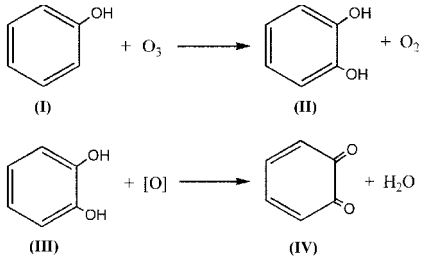


Fig. 2. Absorbance variation for the ozone and H_2O_2/ozone reaction of phenol.

Table 1. The rate constants (k_{obs}) for the reaction of phenols with ozone and H_2O_2/ozone at 16° and 30 °C

Phenols	10^3*rate constant (s^{-1})			
	O_3		O_3/H_2O_2	
	16°C	30°C	16°C	30°C
Phenol	0.605	1.28	0.273	1.32
2,4-dichlorophenol	1.15	9.55	0.796	10.5
4-octylphenol	3.09	10.6	1.84	10.3
Bisphenol-A	10.9	---	9.11	---
4-t-butylphenol	25.4	---	19.6	---
4-nonylphenol	---	---	23.0	20.9
4-heptylphenol	---	---	8.33	5.87



따라서 본 반응에서도 오존이 초기 단계에서 삽입반응이 일어날 것으로 예상되며, 초기흡광도의 증가를 *o*-quinone의 형성 반응속도로 보고 반응속도상수를 구하였으며, 이들 반응속도상수로 부터 상대적 반응성을 비교하였다.

Table 1에서 보는 바와 같이 동일 반응기질 농도를 비교할 때 반응온도가 높을수록 반응속도가 증가하였고, 반응성이 큰 물질일수록 오존단독 반응과 오존/H_2O_2 반응을 비교할 때 거의 속도 차이가 없음을 볼 수 있었다. 이와 같은 현상은 오존단독반응에서는 삽입반응이 우세하게 일어나는 것으로 판단되며, 오존/H_2O_2 반응에서는 OH라디칼이 형성되어 ortho-위치의 수소와 치환반응이 동시에 일어날 것으로 예상되고 저온에서는 OH라디칼에 의한 치환반응이 우세하게 작용되어 온도가 올라갈수록 치환반응보다 오존에 의한 삽입반응이 더 잘 진행되기 때문인 것으로 사료된다.

또한, 2,4-디염화페놀은 페놀보다 반응성이 훨씬 높음을 알 수 있고, 알킬페놀의 경우는 알킬기의 탄소수가 많아질수록 반응속도가 증가하고 있음을 볼 수 있다. 이는 반응기질의 극성은 감소하지만 측쇄가 길수록 벤젠고리의 전자밀도를 감소시켜 오존삽입반응이 쉽게 일어나는 것으로 예상된다.

한편 페놀유도체들의 동일한 반응기질농도, 일정온도에서 반응속도를 비교하면, 4-*t*-butylphenol>bisphenol-A>4-nonylphenol>4-octylphenol>2,4-dichlorophenol>4-heptylphenol>phenol 순으로 작용기가 없는 phenol의 반응성이 가장 낮게 나타났으며, 4-t-butylphenol과 bisphenol-A는 반응성이 너무 커서 30 °C에서는 반응속도측정이 불가능하였다.

Chrostowski 등[9]이 보고한 바에 의하면 페놀은 다른 유기물질에 비해 오존에 대한 반응성은 대체로 크다고 하였으며, 산화제의 종류에 따라 다양한 생성물의 형성된다고 하였다. 따라서 페놀을 제외한 치환기가 붙은 페놀류 환경호몬물질은 오존반응중 복잡한 부생성물이 형성될 것으로 예상되며, bisphenol-A 등은 아직 정확한 메카니즘이 밝혀지지 않았으므로 이에 대한 연구가 지속적으로 이루어져야 할 것으로 생각된다.

pH의 영향

페놀은 넓은 pH범위에 걸쳐 쉽게 산화되고 pH가 높을수록 다른 물질들보다 산화가 더 잘 일어나며, 오존산화분해반응에서는 가장 적절한 pH가 11.8임이 보고된 바 있다.[10,11] 이와 같이 높은 pH에서, 오존은 산소로 쉽게 분해 될 뿐아니라 페놀의 산화반응도 우세하게 작용하는 것으로 알려지고 있다. 따라서 본 연구에서는 pH 변화에 따른 다른 페놀류 환경호르몬 물질들의 오존반응성을 비교해 보기 위해 pH값 7.0에서 10.0까지 범위에서 오존반응을 시켜 그 결과를 *Table* 2와 *Fig.* 3에 나타내었다.

페놀과 마찬가지로 다른 페놀류 에서도 오존반응 속도상수는 pH가 높을수록 증가함을 알 수 있다. 이는 페놀용액의 pH가 증가함에 따라 페놀의 ortho와 para위치에 전자밀도가 증가되어 오존에 의한 반응속도가 빨라지는 것으로 예측된다.[7] 그러므로 페놀류의 초기 산화반응도 페놀과 유사한 반응메카니즘으로 진행될 것으로 예상된다. 즉, 낮은 pH에서는 반응성이 낮아 반응

Table 2. Rate constants for the ozone reaction of phenols in different pH at 30 °C

Phenols	10^3*rate constant(s^{-1})			
	pH			
	7.0	8.0	9.0	10.0
Phenol	0.470	1.28	3.90	7.68
2,4-dichlorophenol	1.25	9.55	12.0	19.4
4-nonylphenol	15.9	23.0	25.3	---
4-octylphenol	2.20	1.06	12.3	21.8

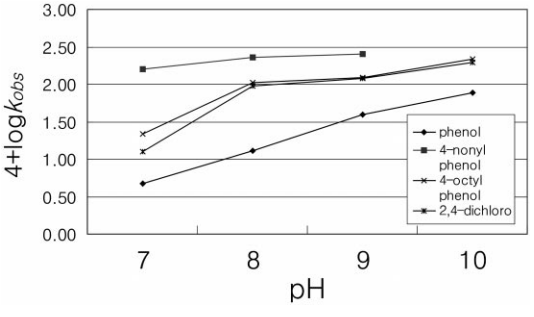


Fig. 3. Plots of logk_{obs} vs. pH for the ozone reaction of phenols.

속도가 느림으로, 오존의 삽입반응에 의해 주로 2-hydroxyphenol(catachol)이 형성될 것으로 예상되는 반면, 높은 pH에서는 오존 산화 반응성이 증가하여 *o*-quinone이 형성될 것으로 추정된다.

이상과 같이, 페놀류의 오존 산화반응이 반응온도가 높을수록 오존 단독반응 보다 오존/과산화수소반응의 반응속도가 증가하고, pH가 높을수록 유리하게 진행됨을 알 수 있었다. 이와 같은 결과는 페놀류의 산화반응이 반응온도 와 pH가 증가할수록 OH라디칼 형성을 유리하게 하여 초기반응이 오존 삽입반응보다 라디칼반응으로 진행될 것으로 예상된다. 이상과 같은 과정으로 진행되는 페놀의 초기 산화반응을 쓰면 식 (2), (3)과 같이 일전자 페놀 산화반응에 의해 phenoxy 라디칼이 형성되거나, 페놀에 OH라디칼이 부가되어 물이 제거됨으로 phenoxy 라디칼이 생성되어 진행될 것으로 예상된다.

$$X\text{-}C_6H_5OH \xrightarrow{-e} [XC_6H_4O\cdot \leftrightarrow \cdot C_6XH_4OH] \quad (2)$$

$$C_6H_5OH + HO\cdot \rightarrow [HO\text{-}C_6H_5\text{-}OH] \rightarrow C_6H_5O\cdot + H_2O \quad (3)$$

결 론

본 연구에서는 현재 널리 사용되고 있는 고도처리에 의한 페놀류 환경호르몬물질들의 제어특성 및 이에 따른 기초 자료를 확보하기 위하여 phenol, 2,4-dichlorophenol, bisphenol-A, alkylphenol 등을 오존 및 오존/H_2O_2 시스템에서 반응시켰고, 다음과 같이 그 반응성을 비교한 결과를 얻었다.

1. 페놀류 환경호르몬 물질의 전반적인 오존반응성을 비교해 보면 4-t-butylphenol>bisphenol-A>4-nonylphenol>4-octylphenol>2,4-dichlorophenol>4-heptylphenol>phenol 순으로 작용기가 없는 페놀의 반응성이 가장 낮게 나타났으며, 알킬페놀의 경우 alkyl기의 사슬이 가장 긴 4-nonylphenol의 반응성이 더 높게 나타났다.

2. 오존/H_2O_2 반응의 경우 낮은 반응온도에서 오히려 과산화수소에 의한 반응성이 감소됨을 볼 수 있는데 이는 낮은 반응온도에서 라디칼반응보다 산소원자의 삽입반응이 더 잘 일어나는 것으로 사료된다.

3. 높은 pH에서는 페놀의 ortho, para위치에 전자밀도가 증가되어 오존의 공격속도가 빨라져 오존산화 반응성이 더 증가하는 것으로 예측되며, pH가 낮은 쪽에서는 오존삽입반응이 더 우세하게 작용되는 것으로 예측된다.

이 논문은 2001학년도 동아대학교 학술연구비 지원에의하여 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

인 용 문 헌

1. 환경부, "내분비계장애물질(환경호르몬) 조사·연구 결과", 2000.
2. Hoigné, J. and Bader. H. *Water Res.* **1983a**, *17*, 173-183.
3. Hoigné, J. and Bader. H. *Water Res.* **1983b**, *17*, 185-194.
4. 摺池一料, 素富功, 西川歡弘, "內分泌攪亂作用か疑われるいくつかの化學 物質の促進 酸化 處理", Proceeding of 8th. Annual Conference on Ozone Science and Technology, in Japan, Kagoshima, 1999.
5. Guggenheim, E. A. *Phil. Mag.* **1926**, *2*, 538.
6. Eisenhauer, H. R., *J. Water Poll. Control Fed.* **1968**, *40*, 11:1887.
7. Eisenhauer, H. R., , *J. Water Poll. Control Fed.* **1964**, *36*, 9:1116.
8. Stein, G., and Weiss, J., *J. Chem. Soc.*, **1951**, 3265.
9. Chrostowski, P. C., Dietrich, A. M.and Suffet. I. H. *Water Res*. **1983,** *17*, 1627-1633.
10. Cleary, E.J., and Kinney, J.F. Proc. 6th Int. Waste Conf., Purdue Univ. Ext. Ser. **1959**, 26:1958.
11. Hall, D.A. and Nellist, G.R., *J. Appl. Chem.* **1959**, 9:565.
12. Taylor, W. I. and Battersby. A. R. *Oxidative Coupling of Phenols*, New York, **1967**.