

다이옥신의 환원적 탈염화 분해 경로와 독성 변화예측을 위한 LFER 모델

김지훈 · 장윤석[†]

포항공과대학교 환경공학부

(2008년 6월 11일 접수, 2009년 2월 27일 채택)

Prediction of Pathway and Toxicity on Dechlorination of PCDDs by Linear Free Energy Relationship

Ji-Hun Kim · Yoon-Seok Chang[†]

School of Environmental Science and Engineering, Pohang University of Science and Technology

ABSTRACT : Reductive dechlorination of polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs) and its toxicity change were predicted by the linear free energy relationship (LFER) model to assess the zero-valent iron (ZVI) and anaerobic dechlorinating bacteria (ADB) as electron donors in PCDDs dechlorination. Reductive dechlorination of PCDDs involves 256 reactions linking 76 congeners with highly variable toxicities, so is challenging to assess the overall effect of this process on the environmental impact of PCDD contamination. The Gibbs free energies of PCDDs in aqueous solution were updated to density functional theory (DFT) calculation level from thermodynamic results of literatures. All of dechlorination kinetics of PCDDs was evaluated from the linear correlation between the experimental dechlorination kinetics of PCDDs and the calculated thermodynamics of PCDDs. As a result, it was predicted that over 100 years would be taken for the complete dechlorination of octachlorinated dibenzo-p-dioxin (OCDD) to non-chlorinated compound (dibenzo-p-dioxin, DD), and the toxic equivalent quantity (TEQ) of PCDDs could increase to 10 times larger from initial TEQ with the dechlorination process. The results imply that the single reductive dechlorination using ZVI or ADB is not suitable for the treatment strategy of PCDDs contaminated soil, sediment and fly ash. This LFER approach is applicable for the prediction of dechlorination process for organohalogen compounds and for the assessment of electron donating system for treatment strategies.

Key Words : Dioxins, Reductive Dechlorination, Toxic Equivalent Quantity (TEQ)

요약 : 영가철과 혐기성 미생물을 이용한 환원적 탈염화반응을 통한 다이옥신 처리 능력을 평가하기 위해, 자유에너지 선형관계 (linear free energy relationship)를 이용하여 다이옥신의 탈염화에 의한 농도 및 독성변화 예측 모델을 최초로 정립하였다. 수용액 상에 존재하는 다이옥신류의 깁스자유에너지는 기존 문헌의 열역학적 계산결과를 범밀도함수이론(density functional theory)을 이용한 계산 수준으로 보정하였으며, 보정된 깁스자유에너지와 실험을 통해 얻은 탈염화 반응속도 상수와와의 선형관계를 통해 다이옥신의 탈염화 반응 256개에 대한 반응속도상수를 예측하였다. 본 모델을 통해 탈염화에 의해 변화하는 다이옥신 류 76종에 대한 시간 별 농도를 계산할 수 있다. 8염화다이옥신(Octachlorinated dibenzo-p-dioxin, OCDD)이 완전히 탈염화되어 dibenzo-p-dioxin (DD)로 탈염화되기까지는 100년 이상의 반응시간이 필요하였으며, 독성등가값(toxic equivalent quantity, TEQ)의 경우 탈염화가 진행되면서 초기농도의 10배 이상까지 증가하는 것으로 밝혀졌다. 이를 통해, 다이옥신의 처리를 위해서는 좀 더 빠른 탈염화 반응속도를 갖는 다른 전자공여 시스템을 사용하거나, 환원적 탈염화-라디칼 산화와 같은 복합 연계처리가 필요함을 알 수 있다. 본 논문을 통해 제시된 예측 기법은 다이옥신뿐 아니라 다른 할로겐화 화합물의 탈염화 예측과 여러 전자공여 시스템에 대한 평가에 적용이 가능하다.

주제어 : 다이옥신, 환원적 탈염화, 독성등가 값(TEQ)

1. 서론

다이옥신은 polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs, Fig. 1(a)) 76종, poly-chlorinated dibenzofuran (PCDFs, Fig. 1(b)) 135종을 총칭하는 화합물군을 의미한다. 다이옥신은 주로 열공정을 통해 합성되며 소각, 화학공정, 매립장 침출수, 산업폐수 등을 통해 환경으로 배출된다.¹⁾ 하지만 다이옥신은

구조적으로 안정하고, 치환되어있는 염소에 의해 생물독성을 보여 난분해성 오염물질로 분류되어 있다.²⁾ 특히 2, 3, 7, 8번 탄소 위치에 염소가 치환된 다이옥신 이성질체 들은 환경 중 존재하는 다양한 독성 오염물질 중에 매우 유독하여 WHO, EPA 등에서는 독성 등가계수(Toxic equivalent factor, TEF)를 적용한 독성 농도(Toxic equivalent quantity, TEQ)로 규제되고 있다. 따라서 환경에 배출된 다이옥신을 독성이 없는 물질로 처리하기 위한 열분해, 소각, 생물학적 산화/환원, 화학적 산화/환원 등 많은 제거 기술들이 연구 되고 있다.^{3~5)} 이러한 처리 기술 중 생물학적,

[†] Corresponding author

E-mail: yschang@postech.ac.kr

Tel: 054-279-2281

Fax: 054-279-8299

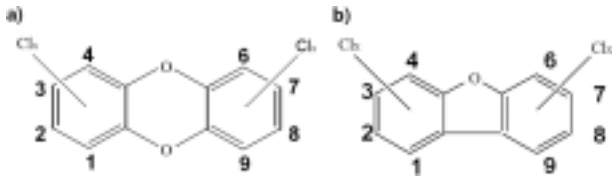


Fig. 1. Structure of a) polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs), b) poly-chlorinated dibenzofuran(PCDFs).

화학적 환원을 이용한 탈염화 처리법의 경우 에너지 투입 없이 현장처리(in-situ)가 가능하다는 점에서 다이옥신으로 오염된 토양, 저질, 비산재 처리에 유리하다. 최근 혐기미생물, 영가전기금속등을 전자공여체로 이용하여 다이옥신을 비롯한 염화유기물을 환원상태에서 탈염화할 수 있다고 보고되고 있다.⁵⁻⁷⁾

하지만 다이옥신의 염소가 제거되어 고염화물에서 저염화물로 변환될 경우 오히려 TEQ 값이 증가할 위험이 있다. 따라서 다이옥신의 탈염화 반응경로를 정량적으로 예측하는 연구가 탈염화 처리법을 실제 복원, 처리에 적용하기 위하여 반드시 선행되어야 한다. Huang과 Dolfing은 다이옥신의 열역학적 데이터를 이용하여 모든 다이옥신 75종의 깃스자유에너지를 구하고, 다이옥신의 이성질체 사이에서 발생할 수 있는 깃스자유에너지 차이를 계산하여 다이옥신의 탈염화 경로를 예측하였다.⁹⁻¹⁰⁾ 본 연구팀에서는 영가철(zerovalent iron, ZVI)을 전자공여체로 사용하여 1,2,3,4,-TCDD를 탈염화하고 반응속도 및 경로를 측정하였으며, 탈염화경로가 Huang의 예측 경로와 일치함을 밝힌바 있다.⁶⁾ 하지만 기존의 예측방법은 다이옥신의 물리화학적 특성에 대한 실험값이 제한되어 있어, 같은 homologue의 경우 수용액상의 용해도와 증기압이 동일하다고 가정하였고, semi-empirical 방법을 이용하여 계산 값이 정확하지 않다. 또한 정성적으로 다이옥신의 탈염화 반응경로를 예측할 수 있지만, 탈염화에 따른 정량적인 이성질체의 변화는 계산이 불가능하여 TEQ의 변화는 알 수 없다는 단점이 있다.

자유에너지 선형 관계(Linear free energy relationship, LFER)는 열역학적 데이터와 반응속도간의 관계규명에 사용되어 왔다. Tratnyek은 정량적 구조반응관계(Quantitative Structure Activity relationship, QSAR)를 이용하여 염화 유기물의 화학적 탈염화 반응속도와 열역학적 데이터 사이의 상관관계를 통해 탈염화 반응의 예측이 가능함을 밝혔다.¹¹⁾ 다이옥신의 탈염화에 대한 본 연구팀의 kinetics값과 Huang의 thermodynamics값의 상관관계규명을 통해, 최종적으로 다이옥신의 탈염화에 따른 농도변화를 이성질체 수준까지 예측하고, 독성변화를 파악할 수 있다.

본 논문에서는 Huang이 계산한 다이옥신의 열역학적 데이터를 양자역학적 계산 결과로 보정하여 오차를 줄이고, 다이옥신의 탈염화 반응속도 실험결과값과의 상관관계를 구하였다. 이를 통해 전체 다이옥신의 탈염화 반응에 대한 256개 반응속도 값을 계산하였으며, 계산된 반응속도를 이용하여 다이옥신의 탈염화 반응에 의한 이성질체 농도 및

TEQ의 변화를 예측하였다.

2. 이론적 배경 및 연구 방법

2.1. 수용액상의 깃스자유에너지 계산

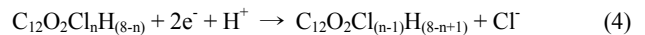
표준 상태, 이상 기체상의 깃스자유에너지($\Delta_f G_{\text{gas}}^0$)는 범 밀도함수이론(density functional theory, DFT)를 이용하여 계산된 다이옥신 분자의 엔탈피($\Delta_f H_{\text{g}}^0$)와 엔트로피(S_{g}^0)값과 구성 원자의 엔트로피(S_{i}^0) 값을 이용하여 구할 수 있으며(식 (1)), Lee에 의해 BL3LYP/6-31G**수준에서 계산된 데이터를 본 논문에 사용하였다.¹²⁾ $\Delta_f G_{\text{gas}}^0$ 는 다시 식 (2), 식 (3)을 통해 이상기체상에서 응축상($\Delta_f G_{\text{cond}}^0$), 수용액($\Delta_f G_{\text{solution}}^0$)상의 깃스자유에너지로 차례로 변환 가능하다. 다이옥신의 증기압(P)은 열역학적 계산을 통해 얻어진 Li의 데이터를 이용하였고,¹³⁾ 수용액상에서 다이옥신의 용해도는 BL3LYP/6-31G* 레벨에서 DFT에 의해 계산된 Xie의 데이터를 활용하였다.¹⁴⁾ 본 연구에서는 다이옥신의 탈염화가 수용액상에서 반응된다고 가정하였고, PCDFs를 제외한 PCDDs 이성질체 76종의 수용액상의 깃스자유에너지($\Delta_f G_{\text{i}}^0$, $i = 1 \sim 76$)를 재계산하였다.

$$\Delta_f G_{\text{g}}^0 = \Delta_f H_{\text{g}}^0 - T[S_{\text{g}}^0(\text{compound}) - \sum S_{\text{i}}^0(\text{elements})] \quad (1)$$

$$\Delta_f G_{\text{cond}}^0 = \Delta_f G_{\text{g}}^0 + RT \ln(P/P^0) \quad (2)$$

$$\Delta_f G_{\text{solution}}^0 = \Delta_f G_{\text{cond}}^0 - RT \ln(\gamma_i \frac{m_{\text{icond}}}{m_{\text{i}}}) \quad (3)$$

다이옥신의 전자전달(electron transfer) 메커니즘을 이용한 탈염화 반응은 두 개의 전자와 수소이온이 다이옥신 분자에 결합되면서 염소이온이 여기되는 식 (4)로 표현할 수 있다. 이 반응에 대한 반응물과 생성물 사이의 깃스 자유에너지 변화는 식 (5)로 계산될 수 있다. 식 (3)을 통해 계산된 76종 PCDDs의 깃스자유에너지와 반응에 관여하는 전자(e^- , 0 kJ/mol), 수소이온(H^+ , 39.9 kJ/mol), 염소(Cl^- , -131.2 kJ/mol)의 깃스자유에너지를 대입하여, 다이옥신 이성질체 사이에서 발생할 수 있는 256개 반응에 대한 깃스에너지차($\Delta_f G_{\text{n}}^0$, $n = 1 \sim 256$)를 계산하였다.



$$\Delta_f G^0 = \sum \Delta_f G^0(\text{products}) - \sum \Delta_f G^0(\text{substrates}) \quad (5)$$

표준상태(298.15 K, 100 kPa, pH 7)에서 깃스자유에너지차는 Thauer에 의해 제시된 경험식에 의해 식 (6)과 같이 산화환원 전위차(ΔE_{n}^0 , $n = 1 \sim 256$)로 표현할 수 있다.¹⁵⁾

$$\Delta E^0 = (\Delta_f G^0 / -0.193) - 414 \quad (6)$$

2.2. 자유에너지 선형관계를 이용한 환원전위와 반응 속도 사이의 관계식 도출

탈염화 반응물 S가 탈염화되어 분해 산물 P₁, P₂가 생성될 경우 S의 1차 분해속도상수 k₀은 각각 P₁, P₂의 생성 속도 k₁, k₂로 분리될 수 있으며, k₀은 k₁과 k₂의 합으로 나타난다(Fig. 1(a), 식 (7)-(8)). 이때 모든 탈염화 반응은 전자 전달 반응을 통해 이루어지며, 염소 원자는 하나씩만 제거된다고 가정하였다.

$$-\frac{dS}{dt} = k_0 \cdot S = (k_1 + k_2) \cdot S \tag{7}$$

$$k_1 + k_2 = k_0 \tag{8}$$

이때 k₁, k₂는 반응물 S의 농도에 의한 1차반응으로 표현할 수 있고, 식 (9)로 표현가능하다. 식 (7)과 식(9)를 이용하여 특정시간 t에서의 P₁, P₂의 농도는 식 (10)과 같이 나타낼 수 있으며, 이를 통해 P₁, P₂사이의 존재비 α, β는 반응 속도 k₁, k₂와 비례함을 알 수 있다(Fig. 1(b), 식 (10)). 탈염화 반응 실험을 통해 분해산물의 비율 α, β와 속도 상수 k₀은 측정가능하며, 식 (8)과 식 (10)을 이용하여 k₁, k₂를 계산할 수 있다.

$$-\frac{dP_1}{dt} = k_1 \cdot S, \quad -\frac{dP_2}{dt} = k_2 \cdot S \tag{9}$$

$$P_{1,t} : P_{2,t} = \frac{k_1}{k_0} S_0 (1 - e^{-k_0 t}) : \frac{k_2}{k_0} S_0 (1 - e^{-k_0 t}) = k_1 : k_2 = \alpha : \beta \tag{10}$$

일반적으로, 반응물이 전이상태로 전환되는데 필요한 자유에너지는 반응 단계 중 일정 구간에서 생성물로 전환되는데 필요한 자유에너지와 선형적으로 비례함이 알려져 있고, 전이상태로의 전환에 필요한 에너지는 반응속도의 함수로 표현할 수 있다. 따라서 반응속도와 자유에너지 사이의 선형 관계를 정립할 수 있다. Tratnyek은 이러한 자

유에너지선형관계를 이용하여, 염화 유기물의 탈염화반응의 반응속도와 산화환원전위 사이의 상관관계 모델을 제시하였으며, 일반적인 염화유기물의 경우 탈염화속도(k_n)의 Log 값은 산화환원전위(E_n⁰)과 선형관계에 있음을 밝혔고 식 (11)과 같이 나타내었다.¹⁶⁾

$$\text{Log}(k_n) = \alpha \cdot E_n^0 + \beta \tag{11}$$

PCDDs의 탈염화 반응속도상수(실험결과)와, 식 (6)에서 얻은 탈염화 반응의 산화환원전위차(E_n⁰, 계산결과)는 식 (11)을 통해 선형관계를 가정할 수 있으며, 상수 α, β값은 회귀모델을 통해 얻을 수 있다. 식 (11)와 E_n⁰ (n=1~256)을 이용하여 최종적으로 모든 탈염화 반응의 반응속도상수(k_n, n=1~256)를 예측할 수 있다.

2.3. 반응속도를 이용한 탈염화 부산물 농도 예측방법

이성질체 i의 시간 t에서의 농도(C_{i,t}, I=1~76)는 고염화물에서 탈염화되어 생성된 이성질체 i의 농도와 저염화로 탈염화되어 제거된 이성질체 i의 농도와의 차이를 적분하여 구할 수 있다. 예를 들어, 시간 t에서 2,3,7,8-TCDD의 농도는 식 (12)을 통해 구할 수 있다. 여기서 C_{55,t-1}는 시간 (t-1)에서의 1,2,3,7,8-PeCDD의 농도이며, k₉₉는 1,2,3,7,8-PeCDD가 2,3,7,8-TCDD로 탈염화되는 반응속도상수이다. 마찬가지로, C_{49,t}는 시간 t에서 2,3,7,8-TCDD의 농도이며, k₁₂₉는 2,3,7,8-TCDD가 2,3,7-TricCDD로 탈염화되는 반응속도 상수이다.

$$C_{49,t} = \int_0^t (C_{55,t-1} e^{k_{99}} - C_{49,t} e^{k_{129}}) \tag{12}$$

본 연구에서는 다이옥신 76종에 대한 농도식을 식 (12)와 같이 모두 세웠으며, 이를 이용하여 탈염화 반응의 진행에 의한 다이옥신류의 농도변화를 모두 계산할 수 있는 예측모델을 수립하였다. 독성등가농도(Toxic equivalent quantity, TEQ)의 변화를 예측하기 위해 독성등가계수(Toxic equi-

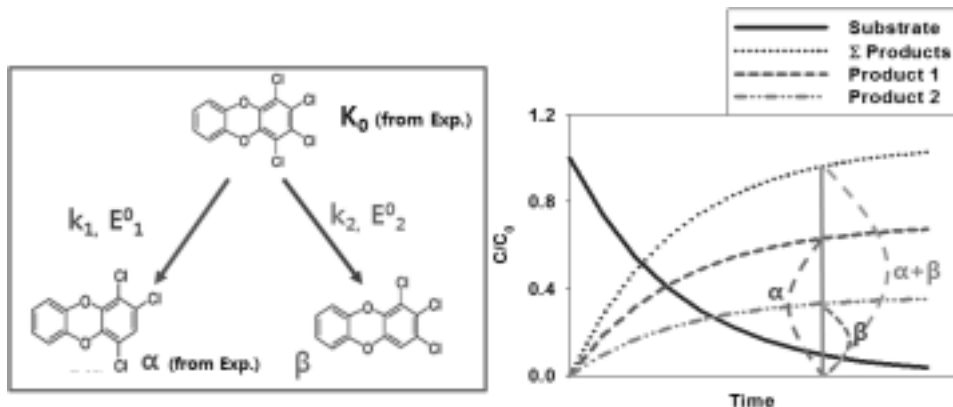


Fig. 2. a) Dechlorination of 1,2,3,4-TCDD to 1,2,3-, 1,2,4-TricCDD, b) Profile of first order kinetics for dechlorination of substrate and accumulation of dechlorinated products.

valent factor, TEF)를 계산된 다이옥신의 농도에 곱하여 TEQ 값을 계산하였다. 본 연구에서는 i-TEF 값을 계산에 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 수용액상 다이옥신의 산화환원전위

Lee가 계산한 PCDDs의 표준상태 이상기체상의 깃스자유에너지와 Li와 Xie의 PCDDs의 증기압 및 수용액상의 용해도 값을 이용하여, PCDDs 이성질체 76종에 대한 수용액상의 깃스자유에너지를 계산하였다. 그 다음 이를 이용하여 다이옥신의 256개 탈염화반응에 대한 산화환원전위차를 계산하였다. 그 결과, 가장 큰 산화환원전위차는 OCDD와 1,2,3,4,6,7,9-HpCDD 사이의 전위차로 나타났고 염소치환수가 적을수록 전위차는 낮아지는 경향을 보였다. 하지만 1,2,3,4,6,9-HxCDD, 1,2,3,4,7,8-HxCDD, 1,2,3,4-TCDD와 같은 이성질체들은 염소치환수가 상대적으로 적어도 높은 산화환원전위차를 보였다. 이 이성질체들은 한 쪽 벤젠고리에 모든 염소가 결합되어 전자밀도가 한 쪽 벤젠고리로 치우침에 따라, 상대적으로 양쪽에 염소가 분산되어 전자밀도가 분산된 이성질체보다, 전자를 쉽게 받을 수 있어 큰 산화전위차를 보이는 것으로 추정된다. 따라서 이러한 이성질체들은 큰 산화전위차에 따라 탈염화 분해속도가 빨라질 수 있어, 환경중에 존재하는 농도가 낮을 것으로 판단된다. 최저 산화환원전위는 2-MCDD와 DD 사이로 계산되었고, 1,7-DiCDD, 1,8-DiCDD 등의 2 염화다이옥신이 낮은 전위차를 보였다. 이를 통하여 환경 중 PCDDs가 탈염화 분해될 경우, 탈염화 반응에 상대적으로 안정한(깃스자유에너지차이가 적은) 1,7-DiCDD, 1,8-DiCDD 등이 분해과정에서 축적될 수 있음을 예측할 수 있다.

본 연구를 통해 계산된 다이옥신의 탈염화 반응의 산화환원전위차는 Huang이 예측한 값에 비하여 20~40 mV 정도 더 크게 나타났다(Table 1, Fig. 3). 하지만 산화환원전위차의 절대값은 LFER과정에서 회귀되므로 크게 중요하지 않고, 이성질체별 산화환원전위차의 상대적인 차이가 탈염화 반응 경로를 예측하는 중요한 변수로 작용한다. 몇몇 이성질체의 경우 본 연구에서 계산된 산화환원전위차는 Huang이 예측한 값과 상당히 다른 결과를 나타냈다. 모든 계산결과에서 독성 등가값을 갖는 2,3,7,8 번에 염소가 치환된 다이옥신 이성질체들은 탈염화 반응의 주 경로는 아니었다. 하지만 OCDD에서 1,2,3,4,6,7,9-HpCDD와 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD 사이의 산화환원전위차가 Huang의 예측에서는 473.2 mV와 410.5 mV로 그 차이가 60 mV 이상이었지만, 본 연구의 계산결과는 539.13 mV와 518.94 mV로 20 mV 차이밖에 나지 않았다. 따라서 본 연구의 예측결과를 따를 경우 OCDD의 탈염화로 나타날 수 있는 두 Hepta-CDD 이성질체 중 TEF 값을 갖는 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD의 농도가 Huang의 데이터에 의해 예측된 농도보다 더 높아질 수 있다.

Table 1. Maximum and minimum redox potential evaluated by Kim and Huang & Dolfing

	In this study (By Kim)			By Huang & Dolfing ^{a)}		
	Substrate	Product	E ⁰ (mV)	Substrate	Product	E ⁰ (mV)
Maximum Potential	OCDD	1234679	539.13	123469	123469	516.2
	123469	12469	529.18	1234	124	491.9
	123478	12478	526.11	OCDD	1234678	473.2
Minimum Potential	18	1	350.77	18	2	298.1
	27	2	347.5	12347	1234	294.9
	2-MCDD	DD	340.88	12346	1234	292.9

^{a)} Referenced from (9), (10)

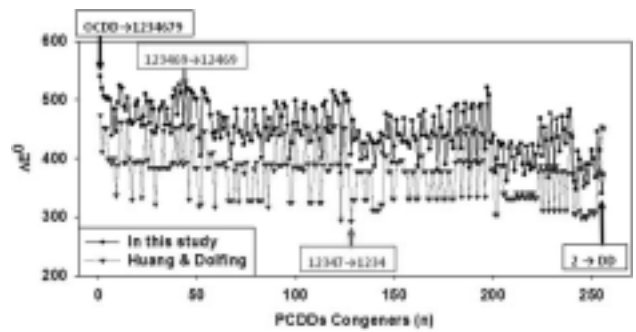


Fig. 3. Redox potentials of dechlorination reaction of PCDDs evaluated by Kim and by Huang.

3.2. PCDDs의 탈염화반응속도와 산화환원전위차의 상관관계

수소화붕소 환원법으로 합성된 나노영가철을 전자공여체로 이용하여 OCDD, 1,2,3,4-TCDD, 2,3,7,8-TCDD를 대상으로 환원적탈염화 반응속도를 측정된 결과를 활용하였다.⁶⁾ OCDD는 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD, 1,2,3,4,6,7,9-HpCDD 두 종의 이성질체가, 1,2,3,4-TCDD는 1,2,3-TriCDD, 1,2,4-TriCDD 두 종의 이성질체가 첫 번째 탈염화 반응물로 각각 생성되며, 초기 반응물의 K_{obs}값은 식 (8)과 식 (10)을 이용하여 각각의 탈염화 반응물에 대한 반응속도 상수 값(k₁, k₂, k₁₉₇, k₁₉₈)으로 분리하였다. 2,3,7,8-TCDD의 경우 2,3,7-TriCDD만이 탈염화 반응물로 생성되며 2,3,7,8-TCDD의 K_{obs} 값은 바로 k₁₂₉로 사용하였다.

정확한 QSAR 모델을 정립하기 위해서는 모델을 세우기 위한 training set과 모델을 검증하기 위한 validation set에 사용할 수 있는 충분한 data set의 확보가 중요하다. 하지만 다이옥신의 분해실험이 까다롭고, 반응속도가 느려 많은 실험결과를 확보하기에 무리가 있어, 본 연구에서는 단순한 선형 상관관계 (n=5)를 구하였다. 그 결과 본 연구를 통해 얻은 산화환원전위차(E⁰_n)와 탈염화 반응물의 반응속도 상수(k_n)는 0.9631의 R²값을 보여 비교적 정확한 모델을 얻을 수 있었다(Fig. 4(a)). 상대적으로 Huang의 전위차 계산 결과와는 0.6474의 R²값을 보여(Fig. 4(b)), 다이옥신의 열역학적 데이터를 양자역학적 계산값으로 보정한 결과 좀 더 정확한 데이터를 얻은 것으로 판단된다. 이렇게 얻은 상관관계식과 탈염화반응의 산화환원전위차(E⁰_n,

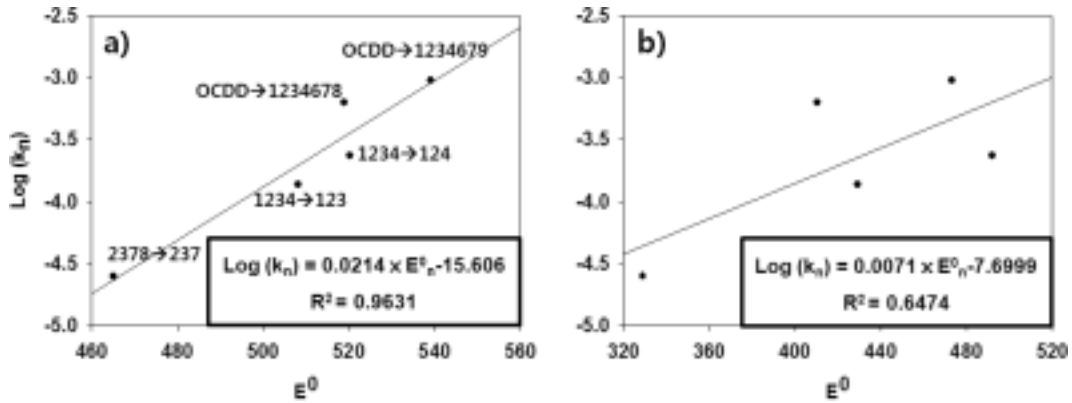


Fig. 4. Linear correlation between experimental dechlorination first-order rate constants (k_n) and redox-potential of PCDDs (E^0_n) calculated by (a) Kim and (b) Huang.

$n = 1 \sim 256$)를 이용하여 PCDDs의 탈염화 반응속도 (k_n , $n = 1 \sim 256$)를 예측하였다.

3.3. OCDD의 탈염화에 의한 이성질체 변화 예측

PCDDs 탈염화 반응의 반응속도 상수 예측 값(K_n , $n = 1 \sim 256$)을 이용하여 특정시간에서의 PCDDs 이성질체 각각의 농도($C_{i,t}$, $i = 1 \sim 76$, 1시간 단위)를 계산하였으며, 이를 이용하여 다이옥신의 탈염화에 따른 농도변화를 예측할 수 있는 프로그램을 제작하였다. 이 프로그램은 본 연구를 통해 세운 모델(Kim Model)과 Huang(Huang Model)의 데이터에서 세워진 모델을 이용하여 다양한 초기농도 조건에서 76개 이성질체의 시간 별 농도 변화 예측이 가능하다.

OCDD의 탈염화의 경우, PCDDs에서 일어날 수 있는 256개 탈염화반응이 모두 나타날 수 있기 때문에, 본 연구에서는 OCDD를 예측모델에 이용하였다. OCDD를 초기농도 1,000 ng에서 탈염화 반응을 시작할 경우의 homologue profile을 Fig. 5(a)(Kim model)와 Fig. 5(b)(Huang model)에 비교하였다. Kim model 사용 결과 OCDD는 4개월 이내에, Hepta-CDD의 경우 6개월 이내에 초기 OCDD농도의 99% 이상이 저염화물로 탈염화되지만, 모든 OCDD의 염소가 제거되어 DD로 변환되는데까지는 200년 이상 걸리는 것으로 나타났다. Huang model의 경우 초기 OCDD농도의 99% 이상 탈염화까지 OCDD는 1년 6개월, HpCDD는 1년 2개월이 필요하여 Kim model에 비해 좀더 많은 시간이 소요되었지만, 저염화물의 탈염화 반응속도가 빨라 DD로 99% 변환까지는 75년 정도로 더 빨랐다. 두 모델 모두 OCDD가 나노영가철을 이용할 경우 완전히 탈염화시키기 까지 70~200년 이상의 시간이 소요되는 것으로 예측하였으며, 이는 나노영가철이 다이옥신의 완전 탈염화에 는 적절하지 않음을 의미한다.

다이옥신을 탈염화할 수 있는 혐기성미생물인 *dehalococcoides* sp. strain CBDB1의 경우 나노영가철에 비해 더 느린 탈염화 속도를 보였으며,⁷⁾ 이와 유사한 탈염화 혐기 미생물들의 탈염화 속도도 크게 다르지 않다.⁸⁾ 최근 Pd/Fe bimetal을 이용할 경우 단일 영가철보다 다이옥신의 탈염

화속도를 10^3 배 이상 증가하였고,⁶⁾ 영가 아연(zero valent zinc) 또한 비슷한 다이옥신 탈염화 속도를 보였다고 보고된 바 있다.¹⁷⁾ 또한 단일 미생물이 아닌 혼합미생물군을 사용할 경우 더 빠른 속도로 탈염화 하였다는 보고가 있어,^{18,19)} 현재 모델에 사용된 반응속도 데이터보다 더 빠른 반응속도 데이터를 사용할 경우 완전한 탈염화까지 소모되는 시간은 줄어들 수 있다.

3.4. OCDD의 탈염화에 의한 독성변화(TEQ) 예측

Fig. 5에서 예측된 PCDDs 이성질체 중 TEF 값을 갖는 OCDD, 1,2,3,4,7,8,9-HpCDD, 1,2,3,6,7,8-, 1,2,3,7,8,9-, 1,2,3,4,7,8-HxCDD, 1,2,3,7,8-PeCDD, 2,3,7,8-TCDD에 대한 TEQ 변화량을 예측하였다. 위 모델링에서 OCDD (TEF = 0.001) 1,000 ng를 초기농도로 입력하였기 때문에 초기 독성농도는 1 ng TEQ에서 시작되었다. 그 결과 OCDD에서 탈염화 반응이 진행될수록 TEF 값이 더 높은 이성질체들이 생성되면서 독성농도가 1.1년 후 최대 11.8배까지 증가하였다가, 다시 독성이 없는 저염화물로 탈염화되면서 점차 감소하여 34.8년 이후 다시 초기 독성농도인 1 ng TEQ 이하로 감소하는 것으로 예측되었다(Fig. 6(a)). Huang model 또한 독성농도가 점차 증가하여 반응 개시 후 1.7년 후 최대 19.4 배까지 독성농도가 증가하였다가, 14.3년 후 1 ng TEQ 이하로 감소하는 것으로 예측되었다(Fig. 6(b)). 두 모델 모두 다이옥신이 영가철 혹은 탈염화 혐기미생물에 의해 환원적으로 탈염화 될 경우 독성농도가 오히려 증가하는 것으로 예측되었으며, 초기 독성농도로 회복되는데 까지 10~30년 이상 오랜 시간이 필요한 것으로 나타났다.

다이옥신을 분해할 수 있는 호기 미생물의 경우 특정 HxCDD 이성질체를 제외하고 Penta-CDD 이상의 고염화물은 처리가 불가능하고, 저염화 다이옥신의 경우 고염화 다이옥신에 비해 상대적으로 산화분해가 빠르다.^{4,5)} 따라서 고염화물의 처리에는 환원적 탈염화 반응이 적절하고, 저염화물에서는 산화처리가 적절하므로 다이옥신 오염 토양, 비산재, 저질토의 독성 저감을 위해서는 영가철, 단일 탈염화혐기미생물 등의 단독 처리보다는 “bimetal을 이용한

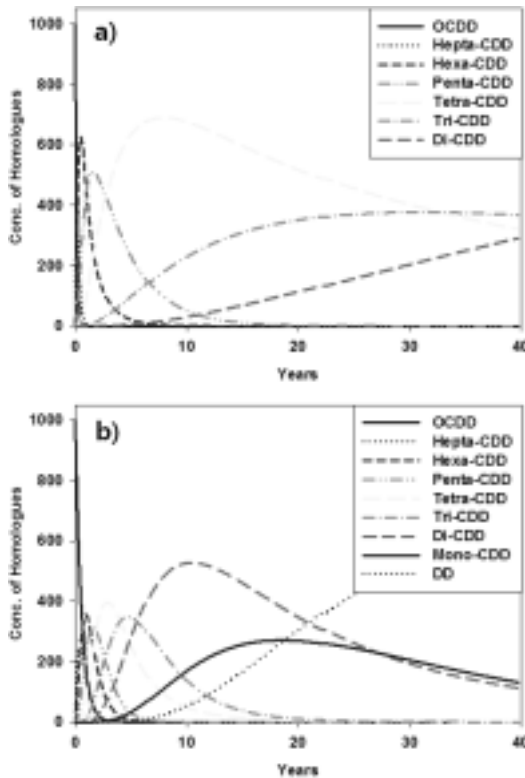


Fig. 5. Predicted homologue profiles of OCDD (initial conc. = 1,000 ng) dechlorination a) by Kim's model and b) by Huang's model.

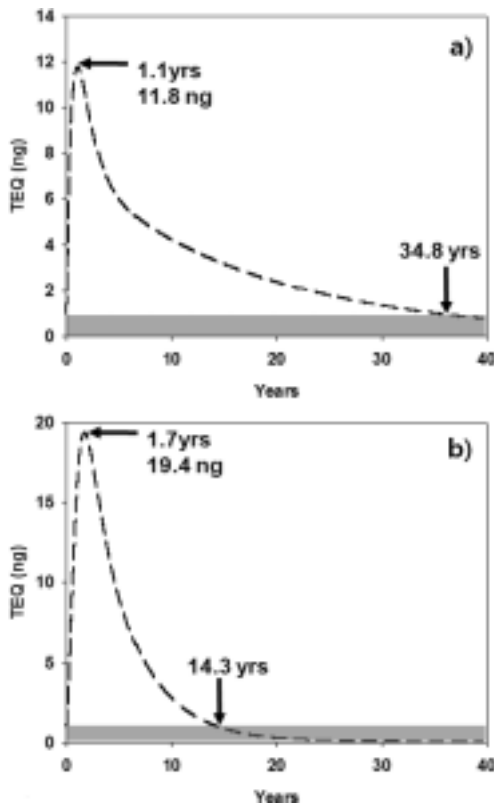


Fig. 6. Predicted TEQ change of OCDD (initial TEQ = 1 ng) dechlorination a) by Kim's model and b) by Huang's model.

탈염화 처리-호기미생물에 의한 산화처리” 등의 연계처리를 통해 다이옥신의 효과적인 처리방법을 개발하는 것이 바람직하다.

4. 결론

본 연구를 통해 다이옥신의 화학적 특성 등을 예측할 수 있는 화학적 계산 결과와 분해 실험 결과를 결합하여 다이옥신의 탈염화 분해 과정을 정량적으로 모사할 수 있었다. 결론적으로 다이옥신의 처리를 위해서는 현재까지 보고된 영가철과 혐기미생물의 탈염화 반응속도로는 완전한 탈염화를 통한 다이옥신의 독성 저감까지 30년 이상의 처리 기간 필요한 것으로 예측되었다. 따라서 다이옥신의 처리를 위해서는 좀더 빠른 탈염화 반응속도를 갖는 다른 전자공여 시스템을 사용하거나, 환원적 탈염화-라디칼 산화와 같은 복합 연계처리가 필요함을 알 수 있다.

본 논문을 통해 제시된 예측 기법은 화학적 데이터가 충분할 경우 다이옥신뿐만 아니라 이와 유사한 Polychlorinated biphenyls (PCBs), Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs)와 같은 다른 할로겐화 화합물에 적용이 가능하며, 실험데이터가 충분할 경우 여러 전자공여 시스템에 대한 평가가 가능하다. 또한 다이옥신의 초기농도 설정이 가능하며, 오염도양, 비산재 등의 탈염화 처리과정에 대한 모델링이 가능하다. 하지만 예측 모델의 정확성을 위해서는 좀더 많은 다이옥신 이성질체에 대한 탈염화 실험이 추가되어 예측 모델에 대한 검증과정이 수반되어야 한다.

사사

본 연구는 환경부 “토양·지하수오염방지기술개발사업”, 및 학술진흥재단 “BK 21 Korea”, (주)POSCO의 지원을 받아 수행되었습니다.

참고문헌

1. Lee, S. J., Choi, S. D., Jin, G. Z., Oh, J. E., Chang, Y. S., and Shin, S. K., “Assessment of PCDD/F risk after implementation of emission reduction at a MSWI,” *Chemosphere*, **68**(5), 856~863(2007).
2. Halden, R. U. and Dwyer, D. F., “Biodegradation of dioxin-related compounds: A review,” *Bioremediation J.*, **1**(1), 11~25(1997).
3. Jin, G. Z., Lee, S. J., Kang, J. H., Chang, Y. S., and Chang, Y. Y., “Suppressing effect of goethite on PCDD/F and HCB emissions from plastic materials incineration,” *Chemosphere*, **70**(9), 1568~1576(2008).
4. Nam, I. H., Hong, H. B., Kim, Y. M., Kim, B. H., Murugesan, K., and Chang, Y. S., “Biological removal of polychlorinated dibenzo-p-dioxins from incinerator fly ash by *Sphingomonas wittichii* RW1,” *Water Res.*, **39**(19),

- 4651~4660(2005).
5. Nam, I. H., Kim, Y. M., Schmidt, S., and Chang, Y. S., "Biotransformation of 1,2,3-tri- and 1,2,3,4,7,8-hexachlorodibenzo-p-dioxin by *Sphingomonas wittichii* strain RW1," *Appl. Environ. Microbiol.*, **72**(1), 112~116(2006).
 6. Kim, J. H., Tratnyek, P. G., and Chang, Y. S. "Rapid Dechlorination of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins by Bimetallic and Nanosized Zerovalent Iron," *Environ. Sci. Technol.*, **42**, 4106~4112(2008).
 7. Bunge, M., Adrian, L., Kraus, A., Opel, M., Lorenz, W. G., Andreesen, J. R., Go?Risch, H., and Lechner, U., "Reductive dehalogenation of chlorinated dioxins by an anaerobic bacterium," *Nature*, **421**(6921), 357~360(2003).
 8. Adriaens, P., Fu, Q., and Grbic-Galic, D., "Unavailability and transformation of highly chlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in anaerobic soils and sediments," *Environ. Sci. Technol.*, 2252~2260(1995).
 9. Huang, C. L. I., Keith Harrison, B., Madura, J., and Dolfing, J., "Gibbs free energies of formation of PCDDs: Evaluation of estimation methods and application for predicting dehalogenation pathways," *Environ. Toxicol. Chem.*, **15**(6), 824~836(1996).
 10. Dolfing, J. and Harrison, B. K., "Gibbs free energy of formation of halogenated aromatic compounds and their potential role as electron acceptors in anaerobic environments," *Environ. Sci. Technol.*, **26**(11), 2213~2218(1992).
 11. Tratnyek, P. G., Weber, E. J., and Schwarzenbach, R. P., "Quantitative structure-activity relationships for chemical reductions of organic contaminants," *Environ. Toxicol. Chem.*, **22**(8), 1733~1742(2003).
 12. Lee, J. E., Choi, W., and Mhin, B. J., "DFT calculation on the thermodynamic properties of polychlorinated dibenzo-p-dioxins: Intramolecular Cl-Cl repulsion effects and their thermochemical implications," *J. Phys. Chem. A*, **107**(15), 2693~2699(2003).
 13. Li, X. W., Shibata, E., and Nakamura, T., "Thermodynamic prediction of vapor pressures for polychlorinated dibenzo-p-dioxins, polychlorinated dibenzofurans, and polybrominated dibenzo-p-dioxins," *Environ. Toxicol. Chem.*, **24**(9), 2167~2177(2005).
 14. Yang, G., Zhang, X., Wang, Z., Liu, H., and Ju, X., "Estimation of the aqueous solubility (-lgSw) of all polychlorinated dibenzo-furans (PCDF) and polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDD) congeners by density functional theory," *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, **766**(1), 25~33(2006).
 15. Thauer, R. K., Jungermann, K., and Decker, K., "Energy conservation in chemotrophic anaerobic bacteria," *Bacteriological Reviews*, **41**(1), 100~180(1977).
 16. Kolossov, E. and Stanforth, R., "The quality of QSAR models: Problems and solutions," *SAR and QSAR in Environmental Research*, **18**(1-2), 89~100(2007).
 17. Wang, Z., Huang, W., Fennell, D. E., and Peng, P., "Kinetics of reductive dechlorination of 1,2,3,4-TCDD in the presence of zero-valent zinc," *Chemosphere*, **71**(2), 360~368(2008).
 18. Ballerstedt, H., Hantke, J., Bunge, M., Werner, B., Gerritse J., Andreesen, J. R., and Lechner, U., "Properties of a trichlorodibenzo-p-dioxin-dechlorinating mixed culture with a Dehalococcoides as putative dechlorinating species," *FEMS Microbiol. Ecol.*, **47**(2), 223~234(2004).
 19. Liu, F. and Fennell, D. E., "Dechlorination and detoxification of 1,2,3,4,7,8-hexachlorodibenzofuran by a mixed culture containing Dehalococcoides ethenogenes strain 195," *Environ. Sci. Technol.*, **42**(2), 602~607(2008).