

망간산화물을 이용한 1-Naphthol의 산화 제거 연구

임동민 · 강기훈* · 신현상[†]

서울산업대학교 환경공학과 · *(주)대림산업 기술연구소

(2006년 2월 22일 접수, 2006년 5월 9일 채택)

Oxidative Transformation of 1-Naphthol Using Manganese Oxide

Dong-Min Lim · Ki-Hoon Kang* · Hyun-Sang Shin[†]

Department of Environmental Engineering, Seoul National University of Technology

*Technology Research Institute, Daelim Industrial Co., Ltd.

ABSTRACT : In this study, removals of 1-naphthol by oxidative-coupling reaction using birnessite, one of natural Mn oxides present in soil, was investigated in various experimental conditions (reaction time, Mn oxide loadings, pH, etc). Removal efficiency of 1-naphthol by birnessite was high in all the experimental conditions, and UV-vis. and mass spectrometric analyses on the supernatant after reaction confirmed that the reaction products were oligomers formed by oxidative-coupling reaction. Pseudo-first order rate constants, k , for the oxidative transformation of 1-naphthol by birnessite was derived from the kinetic experiments under various amount of birnessite loadings, and using the observed pseudo-first order rate constants with respect to birnessite loadings, surface area-normalized specific rate constant, k_{surf} , was also determined to be $9.31 \times 10^{-4} (\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{min})$ for 1-naphthol. In addition, the oxidative transformation of 1-naphthol was found to be dependent on solution pH, and the pseudo-first order rate constants were increased from 0.129 at pH 10 to 0.187 at pH 4.

Key Words : 1-Naphthol, Birnessite, Mn Oxide, Oxidative-Coupling Reaction

요약 : 본 연구에서는 일반 토양 중에 존재하는 망간산화물의 하나인 버네사이트(birnessite)를 이용한 1-naphthol의 산화-공유결합 반응에 의한 제거 특성을 다양한 반응조건(반응시간, 버네사이트 주입량 및 pH 등)에서 회분식 실험을 통하여 조사하였다. 버네사이트에 의한 1-naphthol의 제거효율은 모든 반응조건에서 우수하였으며, 생성되는 반응산물은 1-naphthol의 산화-공유결합 반응에 의한 중합체임을 반응 후 상등액에 대한 UV-vis. 흡광 분석 및 질량분석기를 이용한 분자량 분석을 통해 확인하였다. 버네사이트 첨가량에 따른 1-naphthol의 산화 변환 실험 결과는 유사-일차 반응속도 식을 적용하여 반응 속도 상수, k 를 구하였으며, 이 유사-일차 속도상수를 버네사이트의 비표면적으로 표준화하여 도출한 반응속도상수(k_{surf})는 $9.31 \times 10^{-4} (\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{min})$ 이었다. 또한, 버네사이트에 의한 1-naphthol의 산화 변환 효율은 수용액의 pH에 영향을 받았으며, pH가 10에서 4로 감소하면서 유사-일차 반응속도 상수는 0.129 min^{-1} 에서 0.187 min^{-1} 로 증가하였다.

주제어 : 1-Naphthol, 버네사이트, 망간산화물, 산화-공유결합 반응

1. 서론

PAHs(polycyclic aromatic hydrocarbons)는 두 개 이상의 벤젠고리를 가지는 방향족 탄화수소로서 담배 연기에서부터 화석연료의 불완전 연소 및 오일정제, 화학물질 제조 공정, 석탄의 타르와 중유 전환과정 등의 각종 산업현장에 이르기까지 광범위한 오염원에 의해 환경 중으로 방출되어 토양, 수계 및 대기에 분포한다.¹⁾ PAHs는 naphthalene, anthracene, pyrene 등과 같이 비극성을 띠는 소수성(hydrophobic) 화합물에서 최근 들어 관심의 대상이 되고 있는 이들의 분해산물을 포함하는 극성-이온성 화합물에 이르기 까지 다양하게 존재한다.²⁾ 이들 PAHs는 낮은 농도에서도 독성이 강하며,

대부분 발암물질로도 알려져 있어 미국 EPA에 의해 주요 토양 오염물질로 분류되고 있다.³⁾ 이러한 PAHs는 난분해성이어서 오랫동안 토양에 잔존하면서 먹이사슬을 통해 고농도의 독성 화합물을 인체에 축적시키고 지하수 오염을 유발하여 수질에까지 그 영향을 미칠 수 있어 이에 대한 대처가 요구된다.

1-naphthol은 대표적인 소수성 PAHs 화합물인 naphthalene의 주요 분해부산물로써 염료, 의학용 플라스틱, 합성고무 및 석면 공업 등에서 배출되고 있으며, naphthalene에 상당하는 독성을 가지는 것으로 알려져 있다.⁴⁾ 또한 1-naphthol은 치환된 -OH기에 의해서 용해도가 naphthalene에 비해 매우 높아 토양 및 수 환경 내에서 오염의 용이성뿐만 아니라 이동성이 높아 오염에 의한 영향이 큰 오염물질이다. Fig. 1은 1-naphthol의 화학적 및 물리적 기본 특성을 정리하여 제시한 것이다.

[†] Corresponding author
E-mail: hyuns@snut.ac.kr
Tel: 02-970-6625

Fax: 02-971-5776

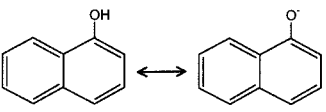
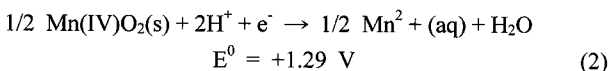
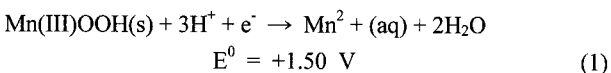
Compounds	1-Naphthol	Chemical and physical property
		$M_w(\text{g/mol})$ 144.17
		$S_w(\text{mg/L})$ 666
		$\log K_{ow}$ 2.85
		pK_a 9.34

Fig. 1. Selected physical and chemical properties of 1-naphthol.

1-naphthol은 페놀이나 페놀 유도체 화합물 등과 마찬가지로 방향족 고리에 치환되어 있는 -OH기에서의 생물학적 또는 비생물학적 산화-공유결합 반응(oxidative-coupling reaction)에 의해 중합체(polymers) 형성을 유도함으로써 제거될 수 있으며,⁵⁻⁷⁾ Bollag 등⁶⁾은 laccase, peroxidase 등과 같은 생물학적 산화-환원 효소에 의한 페놀 화합물의 지중 처리 가능성을 제시한 바 있다. 특히 Seling 등⁸⁾ 및 Parikh 등⁹⁾은 토양유기물 존재 하에서 망간산화물에 의한 페놀 화합물의 산화-변환 반응 연구를 통하여 페놀 화합물은 토양유기물에 비가역적 흡착을 통한 고정화 제거가 가능함을 보고한 바 있다. 또한 Seling 등⁸⁾은 이러한 고정화가 망간산화물에 의한 페놀 화합물 자체의 산화-공유결합 반응 및 토양 유기물과의 교차-결합(cross-coupling) 반응에 기인함을 제시한 바 있다.

특히 Aktas 등⁷⁾은 laccase에 의한 1-naphthol의 산화-공유결합 반응에 의한 변환 특성을 동역학적으로 규명한 바 있어 PAHs의 주요 분해부산물의 산화-공유결합 반응에 의한 제거 가능성을 제시한 바 있다. 그러나 laccase 등과 같은 산화-환원 효소는 보관 및 유통, 대량생산 등에 따르는 비경제성 등이 현장 적용의 한계점으로 작용하고 있다.

반면, 토양 입자 중에 가장 널리 분포하고 있는 Mn(III/IV) 산화물들은 식 (1)과 (2)에 제시된 반응을 거치면서 이들이 가지는 높은 산화력으로 인해 자연계 내에 존재하는 다양한 유기물에 대한 산화제로서 작용한다.^{6,10,11)} 버네사이트(birnessite, $\delta\text{-MnO}_2$)는 토양 내에 흔히 존재하는 다양한 망간산화물 중의 하나로서 비결정질 구조로 인하여 비교적 높은 비표면적을 가지며, 자연환경 중에 존재하는 페놀 화합물들로부터 비생물학적으로 휴믹물질(humic substances)과 같은 자연산 고분자 중합체를 생성하는 물질로 알려져 있다.^{6,12)} Shindo와 Huang¹³⁾은 일반 토양 중에 존재하는 다양한 금속산화물을 이용한 실험으로부터 비생물학적인 휴믹물질 생성에 있어서 망간산화물의 중요성을 강조한 바 있다.



본 연구에서는 망간산화물로서 버네사이트(birnessite)를 이용한 1-naphthol의 산화-공유결합 반응에 의한 제거 및 산화-공유결합에 따른 중합체 변환 과정을 회분식 실험을 통해 조사하였다. 버네사이트에 의한 1-naphthol의 동역학적 산

화-공유결합 반응 특성을 조사하기 위해 반응시간에 따른 1-naphthol의 변환효율을 측정하였고, 버네사이트 첨가량, pH 등의 반응조건에 따른 영향을 조사하였다. 또한, 1-naphthol의 산화-공유결합에 따른 중합체 생성과정을 반응산물에 대한 분자량 분석 및 반응시간에 따른 UV/vis. 분광 분석을 통하여 조사하였다. 본 연구의 주요 목적은 망간산화물에 의한 1-naphthol의 제거가 산화-공유결합에 따른 중합체 생성에 의한 것임을 제시하고, 반응조건에 따른 동역학적 반응인자를 도출함으로써 망간산화물을 이용한 1-naphthol의 중합-제거를 위한 기초 자료를 제공함에 있다.

2. 실험 재료 및 방법

2.1. 실험 재료

실험에 사용한 1-naphthol(1-NP)은 Sigma-Aldrich사로부터 고순도(99% 이상)의 표준물질을 구입하여 추가적인 정제과정 없이 조제하여 실험에 사용하였다. 버네사이트는 McKenzie에 의해 제시된 방법에 준하여 합성하였다.¹⁴⁾ 버네사이트 입자는 실험에 앞서 잔류 시약을 제거하기 위하여 초순수를 사용하여 세척하였으며, 이를 동결 건조하여 고운 분말 상태로 사용하였다. 건조된 버네사이트에 대한 FT/IR 분석결과, 다른 문헌에서 보고된 것과 동일한 930(-OH, vibration of a surface Mn⁴⁺), 1630(-COO⁻, stretching of carboxylate) 및 3450(-OH, adsorbed H₂O on birnessite) cm⁻¹에서의 버네사이트 특성 피크를 확인할 수 있었다.¹⁵⁾ Micromeritics사(Norcross, GA)의 ASAP 2010 표면적 분석기를 사용하여 분석한 합성 버네사이트의 BET 표면적은 44.37 m²/g이었으며, 입도분석계(Coulter[®] LS230, Fullerton, CA)를 이용하여 입자 크기의 분포특성을 조사한 결과 대부분의 입자들이 4.0 μm 미만으로 측정되었다.

2.2. 회분식 실험

회분식 실험을 위한 반응기는 20 mL 용량의 serum bottle을 사용하였다. 버네사이트 첨가량에 따른 동역학 반응 특성을 조사하기 위하여 반응용액은 일련의 serum bottle에 1-NP 표준용액(40 mg/L) 20 mL을 채운 후, 각각에 일정량의 버네사이트(12.5, 25, 50 mg)를 첨가하여 조제하였으며, 이를 테프론 재질의 격막 및 알루미늄 캡으로 완전히 밀봉하였다. 각 serum bottle은 알루미늄박을 사용하여 빛의 유입을 차단한 뒤 회분식 교반기(FINEPCR[®], AG)에서 30 rpm으로 회전 교반시켰다. 반응을 시작한 후 일정시간대별로 각 serum bottle로부터 500 μL 의 분석시료를 채취하고, 0.45 μm syringe filter(PTFE, PALL. Co. Ltd)를 이용하여 여과한 후 여액을 곧바로 HPLC를 사용하여 분석하였다. 1-NP 표준용액 및 반응용액을 대상으로 한 예비실험 결과, PTFE 재질의 멤브레인 필터를 사용한 경우 흡착에 의한 손실이 미미한 수준(< 0.02%)임을 확인하였다.

pH의 영향 평가 실험을 위한 반응용액은 각 serum bottle에 1-NP 표준용액(40 mg/L) 20 mL과 버네사이트 25 mg

를 주입한 후, 초기 pH를 4, 7, 10으로 조정하여 조제하였다. 반응용액의 pH는 0.1 N HCl와 0.1 N NaOH를 사용하여 조절하였다. 이후 일정시간대별로 채취한 시료에 대한 HPLC 분석을 앞선 회분식 실험과 동일한 과정을 통해 실시하였다.

모든 실험은 3회 반복 실시하였으며, 본 논문에 제시된 결과는 이들의 평균값을 나타낸 것이다.

2.3. 분석 방법

각 반응물질의 잔류 농도는 영인과학(model M930)의 HPLC 및 Waters사(Supelcosil LC-18DB)의 C18 46 × 150 mm(5- μ m particle size) 역상칼럼을 사용하여 분석하였다. 이동상(50% acetonitrile)의 유량은 1.0 mL/min으로 하였으며, 20 μ L의 시료를 주입하여 254 nm의 UV 검출기를 이용하여 분석하였다.

버네사이트에 의한 1-NP의 농도저감이 산화-공유결합 반응에 의한 것임을 확인하기 위하여 반응시간별로 얻은 반응여액에 대한 UV-vis. 분광분석 및 LC/MS 분석을 실시하였다. UV/vis. 분석은 Simadzu 사의 UV-1601을 이용하여 잔류 1-NP와 산화-공유결합 반응산물을 포함하는 반응여액을 대상으로 200-800 nm 파장 범위에서의 흡광도 변화를 조사하였다. LC/MS 분석은 CH₂Cl₂과 separate funnel을 사용하여 분리한 친수성 반응산물을 대상으로 LCQ DECA XP HPLC 및 Thermofinnigan 사(USA)의 질량분석기를 사용하여 실시

하였다. 질량 분석은 ESI method의 negative ion mode에서 분석하였으며, 분석 방법은 Table 1에 요약하여 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 망간산화물에 의한 1-Naphthol의 산화-공유결합 반응

버네사이트에 의한 1-NP의 제거 및 반응 산물의 생성을 관찰하기 위하여 반응시간에 따라 채취한 반응여액에 대한 HPLC 분석을 수행하였고, 얻어진 결과는 Fig. 2에 제시하였다. 그림에서 보는 바와 같이 머무름 시간(RT) 4.98 min.에서의 1-NP 피크가 시간이 지남에 따라 감소하면서 40분 후에는 거의 사라지는 반면, RT 1.02 min.에서의 반응산물 피크는 일정하게 증가함을 알 수 있다. 또한, 버네사이트에 의한 1-NP의 반응산물로 예측되는 피크가 반응시간별 크로마토그램의 RT 2.92, 4.08 min. 등에서 일정하게 관찰되었으나, 반응 시간에 따른 피크의 증감에는 일정한 경향성을 보이지 않았다.

HPLC 분석으로 확인된 반응산물이 버네사이트에 의한 1-NP의 산화-공유결합 중합체임을 확인하기 위하여 일정 시간별로 채취한 반응여액에 대한 UV-vis. 분광 분석을 실시하였고, 그 결과는 Fig. 3에 나타내었다. 비교를 위하여 1-NP 표준용액(40 mg/L, pH 5.0)의 UV-vis 스펙트럼을 함께 제시하였다. 1-NP 표준용액의 흡광도 스펙트럼에서의 최대흡수 파장(λ_{max}) 295 nm 피크는 1-NP 분자의 벤젠고리에 의한 특성 흡수대(E_2 -band)에 해당한다.^{16,17} 그림에서 볼 수 있듯이 반응 시간 경과에 따라 1-NP가 제거되면서 λ_{max} 295 nm에서의 흡광도가 감소하는 반면, 400~600 nm에서의 흡광도가 일정하게 증가하였다. 이 결과는 버네사이트에 의해 1-NP가 산화 제거되면서 가시광선 영역에서 흡광도를 가지는 반응산물이 일정하게 생성되고 있음을 나타낸다. 한편, 이 영역에서의 흡광도는 버네사이트의 반응에 따른 환원상태의 Mn(II)에 의하여도 나타날 수 있으므로 반응용액 중에 존재하는 Mn(II)의 농도를 측정하여 확인한 결과, 망간 농도는 ~0.02 mg/L 이하로서 전체 흡광도에 미치는 영향은 미미한 수준이었다.

Table 1. Analytical parameters for LC/MS

Parameters	LC/MS(LCQ DECA XP)
Column(Shiseido, Japan)	1 × 250 mm C18, 5 μ m
Mobile phase	A: 5% ACN, B: 95% ACN
Gradient	A : B = 100 : 0(5') - 0 : 100(40')
Flow rate(μ L/min)	50
Ionization source	ESI mode
Capillary voltage(V)	- 48
Mass scan range(Da)	0 - 1000
Source temperature($^{\circ}$ C)	27.5

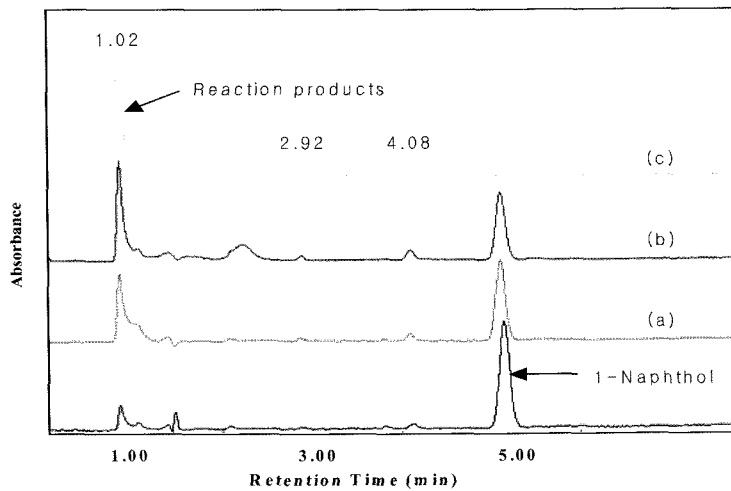


Fig. 2. HPLC chromatogram of 1-naphthol and its reaction products by birnessite with respect to time of (a) 10 min., (b) 20 min., (c) 40 min; experimental conditions: 40 mg/L 1-naphthol, 25 mg birnessite, pH 5.0 ± 0.1, and 20 $^{\circ}$ C in the dark.

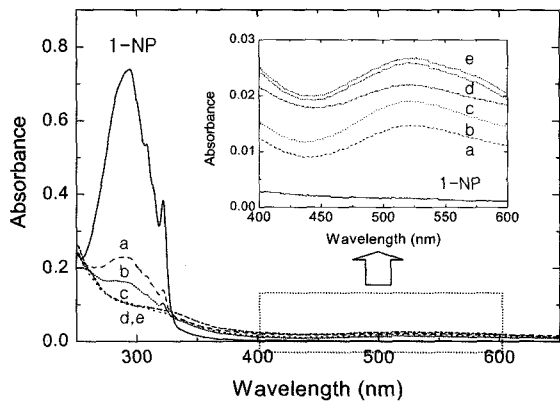


Fig. 3. UV-vis. absorption spectra of 1-naphthol and its reaction products by birnessite with respect to time of (a) 5 min, (b) 10 min, (c) 20 min, (d) 40 min, (e) 50 min.

가시광선 영역에서의 이러한 흡광도 증가는 벤젠고리가 공액결합(conjugated bonding)의 형태로 연결되면서 흡수대가 장파장으로 이동되면서 나타나는 현상으로서,¹⁷⁾ 버네사이트에 의한 1-NP의 산화-공유결합에 의해 중합체가 형성되고 있음을 입증한다. Fig. 4는 이러한 1-NP의 제거 및 중합체로의 변환과정을 정량적으로 표현하기 위하여 1-NP에 해당하는 λ_{max} 295 nm와 반응산물에 의한 400~600 nm 영역에서의 λ_{max} 인 ~525 nm에서의 흡광도비(즉, A_{525}/A_{295})를 반응시간에 따라 도식화한 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 순수한 1-NP의 흡광도비는 0.002이었으며, 반응 시간이 경과하면서 일정하게 증가하여 50분 후에는 흡광도비가 ~0.25로서 반응 전에 비해 약 100배 이상 증가함을 알 수 있다. Shindo and Haung¹³⁾ 등은 망간산화물을 이용한 다카페놀(polyphenols)의 산화-변환 반응 실험에서 반응용액이 가시광선의 흡수에 의해 연한 갈색(light brown)의 색도를 띠는 현상(“갈색화 현상”)을 관찰하고, 이러한 “갈색화 현상”이 토양 환경 중에서 망간산화물에 의해 자연산 고분자 유기물인 휴믹물질이 형성되는 주요한 과정의 하나임을 제안한 바 있다.

이상의 UV-vis 분석 결과를 토대로 반응산물의 중합체 형성 정도를 규명하고자 반응산물에 대한 LC/MS 분석을 실

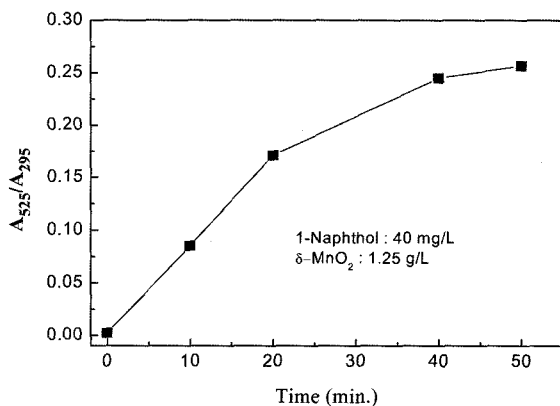


Fig. 4. UV-vis. absorption ratios(A_{500}/A_{295}) for 1-naphthol and its reaction products by birnessite with respect to reaction times.

시하였다. Fig. 5는 앞서 UV-vis. 분석시료 중 40분 반응시료의 반응여액을 CH_2Cl_2 와 separate funnel을 사용하여 분리한 친수성 성분의 반응산물을 농축하여 얻은 질량스펙트럼을 나타낸 것이다. 친수성 성분 시료에 대한 HPLC 분석 결과, 이 성분은 앞서 Fig. 2의 RT 1.02 min. 피크에 해당하는 성분임을 확인하였다. 산화-공유결합에 의해 생성되는 중합체들은 흔히 분자량이 커지면서 침전을 형성한다.^{18,19)} 본 실험의 경우 24시간 후 반응여액의 TOC(총유기탄소) 함량을 측정된 결과, 약 50%의 TOC가 침전에 의해 제거되었음을 확인하였다. 버네사이트의 경우, 산화-환원 효소를 이용하는 경우와는 달리 망간산화물 입자가 용액 중에 부유하고 있어 침전을 형성한 반응산물에 대한 관찰이 용이하지 않다. 그러나 산화-공유결합 반응에 의해 침전이 형성될 경우에도 용해성이 높은 저분자의 중합체들은 여전히 용액 중에 존재할 수 있다. Xu²⁰⁾는 horseradish peroxidase(HRP)에 의한 1-NP의 산화-공유결합 반응 실험에서 침전을 형성한 비 용해성의 반응산물의 분자량은 크기배제크로마토그래피(SEC)를 사용하여 분석한 결과 평균 분자량이 853 Da로서 naphthol-hexamere에 해당하는 중합체이며, 용액 중에 존재하는 용해성 반응산물은 MS/MS 분석을 통해 분자량(m/z) 400~600 범위의 naphthol-trimer, -tetramer 등에 해당하는 중합체를 밝힌 바 있다. 본 연구에서의 친수성 반응산물에 대한 MS 스펙트럼은 그림에서 보는 바와 같이 다양한 분자량을 지니는 중합체 물질들이 생성(m/z = 100~1000) 되었음을 보여주고 있으며, 주요 분자량 피크(m/z)인 497.2, 565.1, 723.3 등은 문헌을 토대로 판단할 때, 3분자 이상의 1-NP가 산화-공유결합되어 생성된 중합체인 것으로 판단된다.^{20,21)}

3.2. 망간산화물의 주입량에 따른 반응 동역학 인자

앞선 연구 결과를 토대로 버네사이트에 의한 1-NP의 산화-공유결합 반응의 동역학적 특성을 평가하고자 반응시간에 따른 1-NP의 제거율(C/C_0)을 반응속도 식에 적용하여 해석하였다. 주요 반응 변수로는 버네사이트의 첨가량과 pH의 영향을 조사하였다.

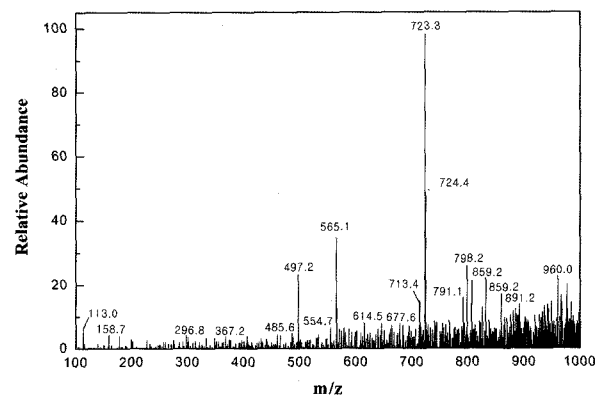


Fig. 5. LC/MS spectrum of naphthol polymerized products formed by oxidative-coupling reaction of 1-naphthol by birnessite.

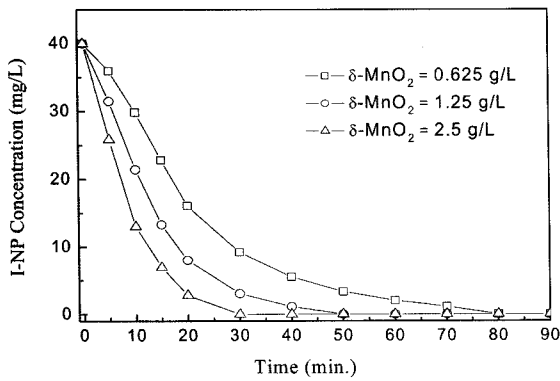


Fig. 6. Disappearance of 1-naphthol in aqueous suspension at different birnessite loadings; experimental conditions: 40 mg/L 1-naphthol, 20°C and pH 5.0, in the dark.

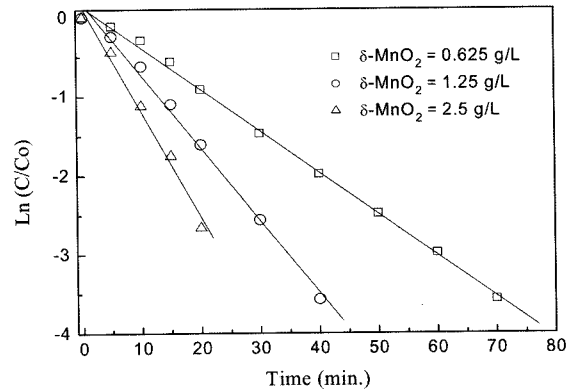


Fig. 7. Pseudo-first order disappearance of 1-naphthol at different birnessite loading (same experiment as Figure 6).

Fig. 6은 버네사이트 주입량에 따른 반응시간 별 1-NP의 제거율을 도시한 것이다. 버네사이트 주입량이 증가함에 따라 1-NP가 빠르게 제거됨을 알 수 있다. 99% 이상의 1-NP가 제거되는 반응시간을 볼 때 0.625 g/L의 버네사이트 주입량에서는 약 90분이 소요되나 2.5 g/L로 주입량이 증가하면서 동일한 제거효율을 얻는데 30분 정도가 소요되었다. Fig. 6의 실험 결과를 반응시간에 대한 $\ln(C/C_0)$ 의 선형회귀 분석을 실시하였고, 그 결과는 Fig. 7에 도시하였다. 회귀분석의 결정계수(r^2)값은 0.993~0.999로서 높은 선형 회귀율을 보였다. 이로부터 버네사이트에 의한 1-NP의 제거가 유사-일차 반응식에 부합함을 알 수 있으며, 유사-일차 반응속도 상수, k 값을 결정하였다. Table 2는 버네사이트 주입량에 따른 1-NP의 유사-일차 반응상수 및 이에 해당하는 반감기를 정리한 것이다. 버네사이트 첨가량이 0.625 g/L에서 2.5 g/L로 4배 증가하면서 반응속도 상수 값이 약 2.5배 증가하며, 반감기(half-life)는 13.2 분에서 5.3분으로 감소함을 알 수 있다.

한편, 1-NP의 산화-공유결합반응은 버네사이트 입자의 표면에서 일어나는 표면반응이라는 점에서 버네사이트 입자의 표면적은 반응 동역학적 측면에서 중요한 반응 제어 인자이다.

Table 2. Summary of kinetic constants and half-lives for the oxidative transformation of 1-naphthol by birnessite

Birnessite	1-Naphthol(40 mg/L)		
	0.625 g/L	1.25 g/L	2.5 g/L
$k(\text{min}^{-1})$	0.0525	0.0917	0.133
r^2	0.999	0.996	0.993
$t_{1/2}(\text{min})$	13.20	7.35	5.30
$K_{surf}^a(\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{min})$	9.31×10^{-4}		
Birnessite	1-Naphthol(30 mg/L) ^b		
	pH = 4	pH = 7	pH = 10
$k(\text{min}^{-1})$	0.182	0.157	0.129
r^2	0.999	0.999	0.998
$t_{1/2}(\text{min})$	3.81	4.41	5.37

^a Normalized to birnessite surface area of 44.37 m^2/g

^b Amounts of Birnessite added is 1.25 g/L

다.²²⁾ 따라서 버네사이트 첨가량 변화 실험으로부터 구한 유사-일차 반응상수들을 버네사이트 입자의 표면적으로 표준화(normalized)함으로써 보다 정량화된 결과의 해석이 가능하다. Fig. 8은 버네사이트 표면적 측정값(44.37 m^2/g)를 이용하여 버네사이트 첨가량(g/L)을 표면적(m^2/L)으로 환산한 후, 이를 유사-일차 반응상수 값에 대하여 도시한 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이 반응속도 상수(k, min^{-1})는 버네사이트 표면적과 선형 관계($r^2 = 0.984$)를 보였으며, $y = 9.31 \times 10^{-4} x + 0.03$ 의 선형 회귀식을 도출하였다. 여기서 y 는 반응속도 상수, x 는 버네사이트 표면적으로서 이 선형 회귀식은 원하는 반응속도를 유지하는데 필요한 버네사이트의 첨가량을 추정하는데 사용될 수 있다. 특히, 선형 회귀식의 기울기는 각각의 버네사이트 주입량에 대해 구한 반응상수를 1 m^2/L 의 버네사이트에 대해 표준화한 비표면적 표준화 반응 상수, $K_{surf}(\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{min})$ 가 된다. K_{surf} 값은 버네사이트 주입량에 관계없는 독립적인 변수로서의 특성을 가지며 반응물질에 대한 반응성의 정량적 평가에 보다 정확한 정보를 제공할 수 있는 동역학 인자이다.

3.3. pH에 따른 반응 동역학 인자

pH는 버네사이트 입자의 표면하전 상태 및 1-NP의 양성

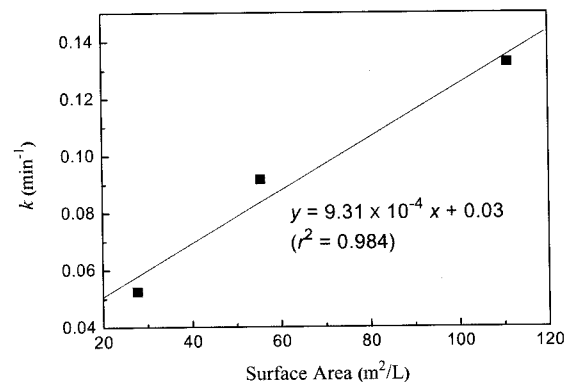


Fig. 8. Effect of birnessite surface area concentration on the pseudo-first order rate constants for the oxidative transformation of 1-naphthol.

자화 정도에 중요한 역할을 하는 반응변수이다. 망간산화물에 의한 페놀계 화합물의 산화-공유결합 반응 모델에 따르면, 산화-공유결합 반응은 일종의 표면 촉매반응이며 수산기가 망간산화물 표면의 망간원자와 결합함으로써 시작되는 것으로 가정한다.^{24,25)} 이러한 표면 반응은 반응물질의 pK_a 값과 망간산화물의 표면전하 및 수용액의 pH에 영향을 받는다.¹⁹⁾ 한편, 1-NP의 pK_a 값은 9.34이며 버네사이트의 영전하점(PZC)은 2.4~2.7의 범위를 지나는 것으로 보고된다.²⁶⁾

pH의 영향을 평가하고자 각각 pH 4, 7, 10에서 앞선 회분식 실험과 동일한 과정으로 실험하였고, 얻어진 결과는 반응시간에 대한 $\ln(C/C_0)$ 의 선형회귀 분석을 통해 Fig. 9에 도시하였다. 초기 30분까지의 구간(제거율 > 99.5%)에서 높은 선형 회귀율($r^2 = 0.998 \sim 0.999$)을 보였다. 이를 토대로 각 pH 영역에서 도출한 유사-일차 반응상수, k 및 반감기($t_{1/2}$)는 Table 2 제시하였다. 반응상수는 pH 10에서 0.129 min^{-1} , pH 7과 4에서 각각 $0.157, 0.182 \text{ min}^{-1}$ 로서, pH가 낮아질수록 증가하는 경향을 보였다. 반감기로는 각각 $3.81(\text{pH } 4) < 4.41(\text{pH } 7) < 5.37(\text{pH } 10)$ 의 순이었다. 이는 버네사이트에 의한 1-NP의 제거가 낮은 pH에서 반응속도론 적으로 더 효과적임을 나타내는 것으로서, 낮은 PZC 값을 가지는 금속산화물과 약산 유기물과의 표면 반응에서 흔히 관찰되는 결과

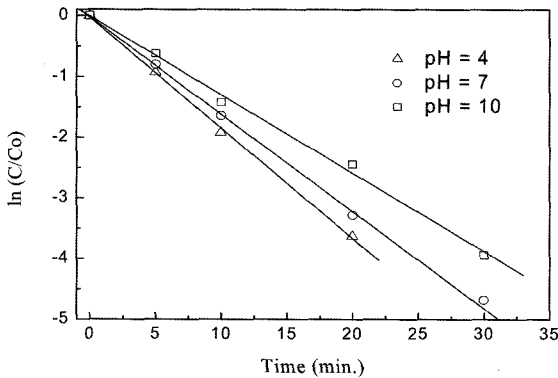


Fig. 9. Pseudo-first order disappearance of 1-naphthol at different pH; experimental conditions: 30 mg/L 1-naphthol, 25 mg birnessite loading in 20 mL and 20°C, in the dark.

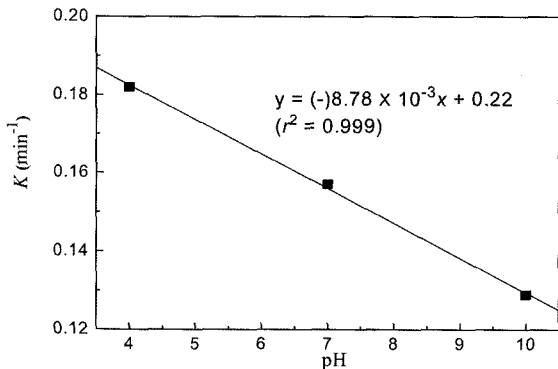


Fig. 10. Effect of pH on the pseudo-first order rate constants for the oxidative transformation of 1-naphthol by birnessite.

와도 일치한다.²⁷⁾ 즉, 본 연구에서의 pH 조건(4 - 10)에서는 버네사이트(PZC = 2.4~2.7) 입자의 표면이 음전하를 띤 상태로 존재하며, 1-NP의 경우 pH > 10에서는 -OH기의 탈 양성자화로 인해 방향족 고리가 음전하를 띤 종이 우세하며, pH < 4에서는 대부분이 해리되지 않은 분자상태의 1-NP 종으로 존재한다. 따라서 pH가 높을수록 음전하 사이의 정전기적 반발로 인한 버네사이트 입자 표면으로의 1-NP의 흡착이 저해되어 단계적으로 일어나는 산화-환원반응의 정도를 감소시킴으로서 반응속도가 감소하는 것으로 판단된다.

pH에 따른 반응속도에의 영향을 보다 정량적으로 해석하기 위하여 각 pH 영역에서 구한 유사-일차 반응상수를 pH의 함수로 도시하여 Fig. 10에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 반응속도 상수는 pH와 높은 선형 관계($r^2 = 0.999$)를 보였으며, $y = (-)8.78 \times 10^{-3} x + 0.22$ 의 선형 회귀식을 도출할 수 있었다. 이러한 선형 회귀식은 앞서 버네사이트 주입량의 결과와 함께 1-NP의 적정 처리시간 산정을 위한 반응조건 설계에 유용한 기초 자료가 될 수 있다.

4. 결론

본 연구는 자연계 내에서 페놀계 화합물의 산화-공유결합 반응을 통한 휴믹화 과정에 관여하는 것으로 알려진 망간산화물의 1-naphthol의 제거를 위한 반응여재로서의 활용 가능성을 평가한 기초 연구로서, 일반 토양에 흔히 존재하는 망간산화물인 버네사이트를 이용한 1-naphthol의 산화-공유결합에 따른 제거와 중합체 생성과정 등을 조사하였다. 버네사이트의 첨가량과 pH 등의 반응조건에 따른 1-naphthol의 동역학적 산화 변환 효율 및 분광학적 분석을 통한 반응산물의 특성 등을 규명하였다. 본 연구를 통해 얻은 연구결과를 요약하면 다음과 같다.

- 1) 반응시간에 따른 가시광선 영역(400~600 nm)에서의 흡광도 변화 분석을 통해 버네사이트에 의한 1-naphthol의 산화-공유결합에 의한 중합체 생성과정("갈색화 현상")을 정량적으로 평가 할 수 있었다. 1-naphthol에 대한 중합 반응산물의 흡광도 비(A_{525}/A_{295})가 반응시간 경과에 따라 증가하여 1-naphthol이 99% 이상 제거된 50분 반응시료에서 ~ 0.25로 반응 전(0.002)에 대해 약 100배 이상 높아졌다.
- 2) LC/MS 분석을 통해 버네사이트에 의한 1-naphthol의 산화-공유결합 반응산물은 분자량(m/z) 300~1000 범위의 중합체 물질이며, 주요한 반응산물은 497.1, 565.1, 723.3 m/z 등의 분자량을 가진 3분자 이상의 1-naphthol의 중합 생성물에 해당함을 알 수 있었다.
- 3) 버네사이트에 의한 1-naphthol의 제거 반응은 버네사이트 주입량은 증가할수록, pH가 감소할수록 증가하는 경향성을 보였다. 버네사이트에 의한 1-naphthol의 산화 변환 반응은 유사-일차 반응속도식을 따르며, 버네사이트의 주입량이 2배 증가하면 반응속도는 약 1.2배 정도 증가하였고, pH가 10 → 4로 감소함에 따라 반응속도 상수(k, min^{-1})는 0.129

→ 0.187로 증가하였다.

4) 버네사이트 주입량(g/L)을 표면적(m²/g)으로 환산한 뒤, 유사-일차 반응속도 상수(k, min⁻¹)와의 상관관계 해석을 통해 비표면적 표준화 상수, K_{surf}(L/m²·min)를 도출할 수 있었다. K_{surf}는 버네사이트 주입량에 관계없이 반응물질에 대한 반응성의 정량적 평가에 보다 정확한 정보를 제공하는 동역학 인자이다.

이상의 결과로부터 난분해성의 1-naphthol은 버네사이트에 의한 산화-공유결합 반응에 의해 제거가 가능하며 그 결과로 다양한 분자량의 중합체 반응산물이 생성됨을 확인하였다. 본 연구 결과는 토양 및 수질 복원 분야에서의 난분해성의 폐놀계 유기오염물질의 산화 제거를 위한 망간산화물의 공학적인 활용에 기초연구 자료로 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

참고문헌

1. IPCS environmental health criteria 202, "Selected non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons," *World Health Organization*, Geneva(1998).
2. Schwarzenbach, R. P., Gschwend, P. M., and Imboden, D. M., *Environmental Organic Chemistry*, Jhon Wiley & Sons, New York, USA(1993).
3. US Environmental Protection Agency, electronic source 2003, <http://www.epa.gov/ttn/atw/hlthef>.
4. Stohs, S. J., Ohia, S., and Bagchi, D., "Naphthalene toxicity and antioxidant nutrients," *Toxicology*, **180**, 97~195(2002).
5. Bollag, J. M., "Decontaminating soil with enzymes: An in situ method using phenolic and anilinic compounds," *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 1876~1881(1992).
6. Bollag, J. M., Myers, C., Pal, S., and Huang, P. M., "The role of abiotic and biotic catalysts in the transformation of phenol compounds," In *Environmental Impact of Soil Components Interactions: Natural and Anthropogenic Organics*(P. M. Haung, J. Berthelin, J. M. Boallg, W. B. McGill, A. L. Pake eds.), CRC Press, Boca Raton, FL, pp. 299~310(1995).
7. Aktas, N., Cicek, H., Unal, A. T., kibarer, G., Kolankaya, N., and Tanyolac, A., "Reaction kinetics for laccase-catalyzed polymerization of 1-naphthol," *Biores. Technol.*, **80**, 29~36(2001).
8. Seling, H., Michael Keinath, T., and Weber, W. J., "Sorption and manganese-induced oxidative coupling of hydroxylate aromatic compounds by natural geosorbents," *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 4122~4127(2003).
9. Parikh, S. J., chorover, J., and Burgos, W. D., "Interaction of phenanthrene and its primary metabolite(1-hydroxy-2-naphthoic acid) with estuarine sediments and humic fractions," *J. Contam. Hydrol.*, **72**, 1~22(2004).
10. Kang, K.-H., Dec, J., Park, H., and Bollag, J.-M., "Transformation of the fungicide cyprodinil by a laccase of *Trametes villosa* in the presence of phenolic mediators and humic acid," *Water Res.*, **36**, 200~208(2002b).
11. Bollag, J.-M., Shuttleworth, K. L., and Anderson, D. H., "Laccase-mediated detoxification of phenolic compounds," *Appl. Environ. Microbiol.*, **54**, 3086~3091(1988).
12. Sparks, D. L., *Environmental Soil Chemistry*, pp. 99~139, Academic Press Inc., California, USA(1995).
13. Shindo, H. and Huang, P. M., "Role of Mn(IV) oxide in abiotic formation of humic substances in the environment," *Nature(London)*, **298**, 363~365(1982).
14. McKenzie, R. M., "The synthesis of birnessite, cryptomelane, and some other oxides and hydroxides of manganese," *Miner. Mag.*, **38**, 493~502(1971).
15. McBride, M. B., "Oxidation of dihydroxybenzenes in aerated aqueous suspensions of birnessite," *Clay and Minerals*, **37**(4), 341~347(1989).
16. Karthikeyan, K. G. and Chorover, J., "Effects of solution chemistry on the oxidative transformation of 1-naphthol and its complexation with humic acid," *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 2939~2946(2000).
17. Silvertstein, R. M. and Webster, F. X., *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 6th Ed., Jhon Wiley & Sons(1997).
18. Majcher, E. H., Chorover, J., Bollag, J.-M., and Huang, P. M., "Evolution of CO₂ during birnessite-induced oxidation of ¹⁴C-labeled catechol," *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **64**, 157~163(2000).
19. McBride, M. B., "Oxidation of 1,2- and 1,4-dihydroxybenzenes by birnessite in acidic aqueous suspension," *Clays and Clay Minerals*, **37**, 479~486(1989).
20. Xu, F., Koch, D. E., Kong, I. C., Hunter, R. P., and bhandari, A., "Peroxidase-mediated oxidative coupling of 1-naphthol: Characterization of polymerization products," *Water Res.*, **39**, 2358~2368(2005).
21. Hesham R. El-Seedi, Shosuke Yamamura., and Shigeru, Nishiyama., "Reactivity of naphthol towards nucleophiles in anodic oxidation," *Tetrahedron*, **58**, 7485~7489(2002).
22. Agrawal, A. and Tratnyek, P. G., "Reduction of nitro aromatic compounds by zero-valent iron metal," *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 153~160(1996).
23. Pizzigallo, M. D. R., Ruggiero, P., Crecchio, C., and Mininni, R., "Manganese and iron oxides as reactants for oxidation of chlorophenols," *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **59**, 444~452(1995).
24. McBride, M. B., "Adsorption and oxidation of phenolic

- compounds by iron and manganese oxides," *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **51**, 1466~1472(1987).
25. Stone, A. T. and Mogan, J. J., "Reduction and dissolution of Mn(III) and Mn(IV) oxides by organics. 2. Survey of the reactivity of organics," *Environ. Sci. Technol.*, **18**, 617~624(1984).
26. Shindo, H. and Huang, P. M., "Catalytic effect of manganese(IV), iron(III), Al, and Si oxides on the formation of phenolic polymers," *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **48**, 927~934(1984).
27. Odziemkowski, M. S. and Gillham, R. W., "Surface redox reactions on commercial grade granular iron(steel) and their influence on the reductive dechlorination of solvent. Micro Raman Spectroscopic Studies," *213th ACS National Meeting*, April 13-17, San Francisco, California (1997).