

천연망간산화물과 버네사이트에 의한 1-Naphthol의 제거 특성 비교

이두희 · 한윤이 · 강기훈* · 신현상†

서울산업대학교 · *대림산업(주)

(2009년 4월 10일 접수, 2009년 4월 28일 채택)

A Comparative Study on the Removals of 1-Naphthol by Natural Manganese Oxides and Birnessite

Doo-Hee Lee · Yooni Harn · Ki-Hoon Kang* · Hyun-Sang Shin†

Department of Environmental Engineering, Seoul National University of Technology · *Dealim Industrial Inc.

ABSTRACT : In this study, four natural Mn oxides (NMO₁-NMO₄) was characterized using x-ray diffraction, scanning electron microscopy, and their removal efficiency for 1-naphthol (1-NP) in aqueous phase, using batch reactor, was investigated. The results were compared with one another and a synthetic manganese oxide, birnessite. The NMOs have a various Mn minerals including pyrolusite (β-MnO₂), cryptomelane (α-MnO₂) as well as birnessite (δ-MnO₂) depending on their sources, which results in different removal efficiencies (removals, kinetics) and reaction types (sorption or oxidative-transformation). The comparative study showed that NMO₁ (electrolytic Mn oxide) have a higher removal efficiency for 1-NP via oxidative-transformation compared to birnessite. The 1-NP removals by NMOs were followed by pseudo-first order reaction, and the surface area-normalized specific rate constants (k_{surf} , L/m² · min) determined were in order of NMO₁ (3.31×10^{-3}) > δ-MnO₂ (1.48×10^{-3}) ≈ NMO₃ (1.46×10^{-3}) > NMO₂ (0.83×10^{-3}) > NMO₄ (0.67×10^{-3}). From the solvent extraction experiments with the Mn oxide precipitates after reaction, it was observed that the oxidative-transformation rates of 1-NP were in order of NMO₁ ≈ δ-MnO₂ > NMO₃ > NMO₄ ≫ NMO₂, and the analysis of HPLC chromatogram and UV-Vis. absorption ratios (A₂₅₄, A₂₆₆) on the supernatant confirmed that the reaction products were oligomers formed by oxidative-coupling reaction. Results from this study proved that natural Mn oxide (except NMO₂) used in this experiment can be effectively applied for the removal of naphthols in aqueous phase, and the removal efficiencies are depending on the surface characters of the Mn oxides.

Key Words : Natural Manganese Oxides, Surface Character, 1-Naphthol, Oxidative-transformation, Removal Efficiency

요약 : 본 연구에서는 망간원석을 포함한 4종의 천연망간산화물(NMO₁ · NMO₄)을 대상으로 물질특성(결정상, 표면형태)과 1-naphthol (1-NP)에 대한 제거반응 특성을 회분식 실험을 통하여 수행하였고, 그 결과를 버네사이트에서의 결과와 비교 · 분석하였다. 천연망간산화물은 출처에 따라 버네사이트(δ-MnO₂)외에도 크립토멜란(α-MnO₂), 연망간석(β-MnO₂) 등의 다양한 표면 특성을 동시에 가지고 있었으며, 이러한 표면 특성으로 인해 제거효율(제거율, 반응속도) 및 제거반응(흡착 또는 산화-변환제거)에서 차이를 보였다. 특히, NMO₁(전해망간산화물)은 버네사이트에 비교해서도 우수한 1-NP의 산화-변환 제거효율을 보임을 알 수 있었다. 망간산화물에 의한 1-NP의 제거는 모두 유사-일차속도 식을 따랐으며, 각 망간산화물의 비표면적으로 표준화하여 얻은 속도상수(k_{surf} , L/m² · min) 값은 NMO₁ (3.31×10^{-3}) > δ-MnO₂ (1.48×10^{-3}) ≈ NMO₃ (1.46×10^{-3}) > NMO₂ (0.83×10^{-3}) > NMO₄ (0.67×10^{-3})의 순이었다. 또한, 반응 후 침전층에 대한 용매추출실험을 통해 평가한 1-NP의 산화-변환 반응효율은 NMO₁ ≈ δ-MnO₂ > NMO₃ > NMO₄ ≫ NMO₂의 순이었으며, 반응산물은 반응여액(상등액)에 대한 HPLC 크로마토그램, UV-vis. 흡광도비(A₂₅₄, A₂₆₆) 분석을 통해 버네사이트에서와 같이 1-naphthol의 산화-결합 반응에 의한 것임을 확인하였다. 이상의 결과로부터 본 실험에 사용한 천연망간산화물(NMO₂ 제외)은 1-NP의 제거에 효과적으로 적용될 수 있으며, 반응효율은 망간산화물의 출처에 따른 표면특성에 따라 차이가 있음을 확인하였다.

주제어 : 천연망간산화물(NMOs), 결정상, 1-Naphthol, 산화-변환반응, 제거효율

1. 서론

망간산화물(manganese oxide)은 독립적인 입자의 형태나 입자의 표면에 결합된 형태로 토양 내에 광범위하게 존재하는 금속산화물로서 매우 다양한 구조를 가지고 있다.¹⁾ 이들 망간산화물들은 양론적으로 정확히 표현되지 않는 형태(non-stoichiometric)를 하고 있는 것으로 알려져 있으며,

대표적인 망간산화물로는 크립토멜란(cryptomelane, α-MnO₂), 연망간석(pyrolusite, β-MnO₂), 엔소타이트(nsutite, ρ-MnO₂), 버네사이트(birnessite, δ-MnO₂), 스피넬(spinel, λ-MnO₂) 및 하우스마나이트(husmannite, η-Mn₂O₃), 빅스비아이트(byxbyite, α-Mn₂O₃), 수망간석(manganite, η-MnOOH) 등의 다양한 종류가 알려져 있다.^{2,3)}

망간산화물은 높은 산화력을 가지고 있으며 이를 통해 자연계에 존재하는 다양한 유기물에 대한 산화제 또는 산화반응의 촉매로서의 역할을 하는 것으로 알려져 있다.^{4,5)} Shin 등⁶⁾과 Cheney 등⁷⁾은 각각 아트라진(atrazine)과 2,4-D

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

Fax: 02-971-5776

(2,4-dichlorophenoxy acetic acid) 등을 대상으로 한 망간산화물의 반응성 평가실험을 통해 이들 오염물질이 망간산화물을 매개로한 비생물학적 변환(abiotic transformation)반응을 통해 분해·제거될 수 있음을 실험적으로 입증하였다. 또한, 이러한 망간산화물은 peroxidase, laccase, tyrosinase 등과 같은 산화-환원 효소처럼 페놀 및 아닐린계 유기화합물과의 산화-공유결합 반응을 통해 휴믹물질(humic substances)과 같은 자연산 고분자 중합체를 생성하는 것으로 알려져 있다.^{8,9)} Shindo와 Huang^{1,10)}은 일반토양중에 존재하는 다양한 금속산화물을 이용한 실험으로부터 비 생물학적인 휴믹물질 형성은 주로 망간산화물에 기인하는 것으로 보고한 바 있다. 최근에는 페놀 및 아닐린계 이외에 PAHs, PCBs, Cyprodinil, 1,4-Naphthoquinone 등, 그 자체로는 망간산화물에 대해 비 반응성을 띠는 오염물질도 수산화기를 지닌 반응매개체(reactive mediator) 존재 하에서 상호결합(cross-coupling) 반응을 통해 제거될 수 있음이 보고되었다.^{11~14)} 이러한 연구결과는 망간산화물이 다양한 방향족 유기오염물질의 제거를 위한 반응여재 및 촉매로서의 활용가능성을 입증한다.

자연계에 존재하는 다양한 망간산화물 중 버네사이트(δ -MnO₂)는 산화-공유결합반응과 관련한 연구에 가장 광범위하게 사용되고 있는 망간산화물이다. 버네사이트는 토양 입자 중에 존재하는 가장 일반적인 망간산화물의 하나로서 다양한 상태의 원자가를 가지는 망간이 혼재되어 있으며, 낮은 결정성으로 인해 비표면적이 높은 특징을 가진다.²⁾ 이러한 버네사이트의 특성으로 인해 페놀화합물로부터 효과적으로 전자를 받아들임으로서 라디칼 및 퀴논 화합물을 생성하며, 이로부터 휴믹물질과 같은 중합체를 형성하게 된다.¹⁵⁾ 그러나 대부분의 기존 연구에서 사용된 버네사이트는 McKenzie²⁾에 의해 제안된 방법에 준하여 실험실에서 합성된 것으로서 대량생산에는 적합하지 않음을 알 수 있으며, 오염물질 제거를 위한 망간산화물의 공학적 응용을 위해서는 합성 망간산화물보다는 자연계에서 얻어지는 천연 망간원석을 직접 혹은 간단한 전처리 과정을 거쳐 이용하는 것이 경제성이 있다.

이에 본 연구에서는 기존의 합성망간산화물(버네사이트)과 비교한 천연망간산화물의 활용성을 평가하기 위하여 다양한 종류의 천연 망간산화물을 대상으로 물질특성(결정상, 표면적 등) 및 페놀계 유기화합물의 제거 반응 특성을 회분식 실험을 통해 조사하였다. 실험은 천연망간산화물 주입량 및 반응시간에 따른 1-naphthol (1-NP)의 제거효율을 평가하였으며, 그 결과를 기존에 널리 활용된 합성망간산화물인 버네사이트와 비교 평가하였다.

2. 실험 재료 및 방법

2.1. 실험 재료

본 실험에 사용한 1-NP은 Sigma-Aldrich사로부터 구입한 고순도(> 99.0%) 표준물질을 추가적인 정제과정 없이 사용

하였다. 1-NP 모용액은 일정량의 표준물질을 증류수에 넣고, N₂ 분위기하에서 24시간 동안 교반하여 용해시킨 후 PTFE (0.45 μ m, PALL. CO. LTd) 재질의 멤브레인 필터로 여과하고 HPLC로 농도를 결정하여 사용하였다. 본 연구에서의 1-NP은 대표적인 PAHs 화합물인 나프탈렌의 1차 분해산물로서 용해도(866 mg/L)가 높아 자연계에서 높은 이동성을 지니며, 나프탈렌에 해당하는 독성을 가진다.

천연망간산화물(natural manganese oxide, NMO)은 망간건전지의 제조 원료로 사용되는 망간원석 형태인 전해망간산화물(NMO₁)과 화학망간산화물(NMO₂) 및 천연망간산화물(NMO₃) 그리고 (주)한합(포항)에서 제공 받은 남아프리카산 망간원석을 분쇄한 천연망간산화물(NMO₄) 등을 정제 등과 같은 전처리 과정 없이 사용하였다. 국내에서 사용되고 있는 망간원석은 대부분 호주, 브라질, 몇몇 아프리카 지역의 국가들로부터 원석의 형태로 수입되고 있으며, 주로 망간건전지의 제조와 망간철(ferro-manganese, Fe-Mn) 및 규소망간(silico-manganese, Si-Mn) 합금제조를 위한 원료물질로 제철산업에서 사용되고 있다. 합성 망간산화물은 McKenzie에 의해 제시된 방법에 준하여 합성한 버네사이트(δ -MnO₂)를 사용하였다.²⁾ 합성된 버네사이트 입자는 여과한 후 잔류 시약을 제거하기 위해 초순수를 사용하여 세척한 후 동결 건조하여 고온 분말 상태로 사용하였다.

2.2. 천연망간산화물의 특성 분석

망간산화물의 결정상과 입자표면 형태는 각각 XRD와 SEM (scanning electron microscope) 등을 이용하여 분석하였다. XRD 분석은 고온 분말상태의 망간산화물 시료와 내부표준물질 Ni을 20 : 1의 비율로 섞어서 측정용 유리 셀 표면에 부착시킨 후, X-ray diffractometer (Simens, D5000)을 사용하여 수행하였다. 측정조건은 Cu-K α , 40 kV, 30 mA의 광원세기에서 step size 0.02, 주사속도 5°/min., 주사범위(2 θ)는 5°~80°이었다. SEM 분석은 건조된 분말시료를 금속 판막에 분산하여 부착시킨 후, JEC-1100E Ion Sputtering 장치를 이용 Au로 코팅시킨 후 수행하였다. 전처리된 시료는 Field Emission Gun이 장착된 JSM-6700F (JEOL LTD)을 이용하여 가속전압 10 kv, 일정 분석배율($\times 10,000$) 조건하에 측정하였다. 망간산화물의 비표면적은 Mircomeritics사(Norcross, GA)의 ASAP 2010 표면분석기를 사용하여 측정하였다. 비표면적(m²/g)은 망간산화물 분말 시료를 110°C에서 건조하고 탈기 한 후 얻은 N₂ 흡착 등온선에 대한 BET 분석을 통해 계산하였다. 얻어진 망간산화물 시료의 BET 비표면적은 Table 1과 같다.

Table 1. BET surface area of NMOs and birnessite

Sample	δ -MnO ₂	NMO ₁	NMO ₂	NMO ₃	NMO ₄
BET surface Area(m ² /g)	41.05	68.77	107.03	31.74	26.44

2.3. 회분식 실험 및 반응산물의 분리

회분식 실험을 위한 반응기는 20 mL 용량의 serum bottle를 사용하였다. 반응용액은 serum bottle에 1-NP 표준용액(40 mg/L) 20 mL을 채운 후, 일정 양의 망간산화물(0.625, 1.25, 2.5 g/L)를 첨가하여 조제하였다. 반응 용기는 테프론 재질의 격막 및 알루미늄 캡으로 완전히 밀봉한 후, 알루미늄박을 사용하여 빛의 유입을 차단한 뒤 회전교반기(FINEPCRR, AG)에서 30 rpm으로 회전 교반하였다. 반응용액은 반응 시간에 따라 주사기를 사용하여 500 µL의 분석시료를 채취하고, PTFE 재질의 0.45 µm syringe filter (PALL. Co. Ltd)를 이용하여 여과한 후 여액을 곧바로 HPLC를 사용하여 분석하였다. 회분식 실험은 각 망간산화물에 대하여 3회 반복 수행하였으며, 측정값의 평균을 결과 값으로 제시하였다. 1-NP의 표준용액 및 반응용액을 대상으로 한 예비실험 결과, PTFE 재질의 멤브레인 필터를 사용한 경우 흡착에 의한 손실이 미미한 수준(< 0.02%)임을 확인하였다.

반응산물의 분리는 반응이 종료된 반응용액을 원심분리(8,000 rpm, 15 min)하여 반응 상등액과 반응 잔류물(침전물)로 구분하여 실시하였다. 망간산화물을 포함한 침전물에 포함된 1-NP 흡착 농도 및 반응산물 분석을 위한 시료는 침전물을 약 10 mL의 증류수로 2회 세척한 후 메탄올(CH₃OH)을 첨가하여 교반한 후, 원심분리를 통해 분리하였다.

2.4. 분석 방법

각 반응물질의 잔류농도는 영린과학의 HPLC (model M930) 및 Waters사(Supelcosil LC-18DB)의 C18 46 × 150 mm (5-µm particle size) 역상컬럼을 사용하여 분석하였다. 이동상(50% acetonitrile)의 유량은 1.0 mL/min으로 하였으며, 20 µL의 시료를 주입하여 254 nm의 UV 검출기를 사용하여 분석하였다. 망간산화물에 의한 1-NP의 농도 저감이 산화-공유결합 반응에 기인한 것임을 확인하기 위한 반응여액에 대한 UV-vis 흡광분석은 Shimadzu사의 UV-1601을 사용하여, 200~700 nm의 파장 범위에서 흡광도 분석을 실시하였다. 반응 여액에 존재하는 1-NP 변환 반응산물의 농도 분포는 반응 전과 후의 상등액을 대상으로 TOC (Shimadzu, TOC-VCPH) 분석을 통하여 결정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 천연망간산화물의 결정상과 SEM 분석결과

Fig. 1은 천연 망간산화물 및 버네사이트(δ -MnO₂)에 대한 XRD 분석결과를 나타낸 것이다. 버네사이트에서는 2θ가 12.0°, 24.2°, 36.8°, 66.4°에서 약한 x-선 회절 피크를 보였다. 피크 위치는 기존 문헌에 보고된 버네사이트의 고유 결정상 피크와 일치하였다.³⁾ 한편, 천연망간산화물에서는 그림에서 볼 수 있듯이 시료에 따라 다양한 결정상 피

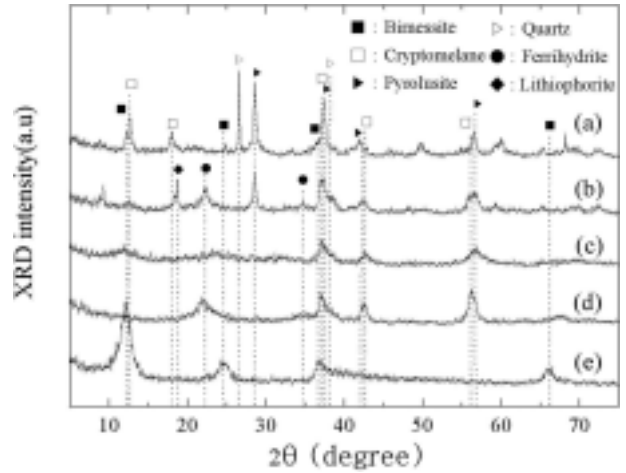


Fig. 1. X-ray powder diffraction patterns of natural and synthetic manganese oxides; (a) NMO₄, (b) NMO₃, (c) NMO₂, (d) NMO₁, (e) Birnessite.

크를 보였다. 망간원석(MnO₄)은 낮은 피크세기의 버네사이트를 포함한 크립토멜란(α -MnO₂, 12.08°, 17.8°, 28.5°, 37.0°, 42.6°)와 연망간석(β -MnO₂, 28.4°, 37.2°, 42.2°, 57.2°) 등의 주요 망간산화물 결정상 피크를 보였으며, 이외에 결정성이 높은 규소산화물(Quartz, 26.6°, 37.8°) 피크를 보였다. 한편, 그림에서 볼 수 있듯이 규소산화물과 연망간석에서는 상대적으로 예리한(sharp) 피크를 보였다. 이는 연망간석이 망간산화물 중에서 결정성(crystallinity)이 높은 물질임을 의미하며, 문헌의 결과와도 일치한다.^{17,18)} 천연망간산화물인 NMO₃의 경우에는 연망간석 이외에 철산화물(ferrihydrite, 22.1°, 34.9°) 피크를 보였으며, 9.2°, 18.1° 등에서 리튬(Li)과 알루미늄(Al)이 혼합된 형태의 망간산화물 결정상(lithiophorite, (Al,Li)MnO₂(OH)₂) 피크를 보였다. 이는 문헌의 결과와도 일치하는 것으로서, 자연에서 얻어지는 망간산화물은 주로 연망간석과 크립토멜란의 형태로 존재하며, 생성 기원에 따라 녹망간석(mangano-site, MnO), 하우스마나이트(η -Mn₃O₄) 등이 혼합된 형태를 가지는 것으로 알려진다.¹⁸⁾

한편, 망간건전지 제조 시 사용된 전해망간산화물(NMO₁)과 화학망간산화물(NMO₂)에서는 주요 망간산화물 성분으로 크립토멜란의 결정상 피크가 관찰되었으며, NMO₁의 경우 철산화물(ferrihydrite)에 해당하는 피크도 관찰되었다. 그러나 화학망간산화물(NMO₂)의 경우에는 낮은 결정성으로 인해 전체적으로 약한(weak) X-선 회절패턴을 보였다. 일반적으로 낮은 결정성의 망간산화물이 높은 비표면적을 가짐을 고려할 때, NMO₂에서 상대적으로 높은 비표면적을 지님을 의미하며 이러한 사실은 앞서 Table 1에서의 천연망간산화물의 비표면적(m²/g)의 비교결과(즉, MnO₂ (107.3) >> NMO₁ (68.8) > 버네사이트(43.4) > NMO₃ (32.7) > NMO₄ (26.4))와도 일치하였다.

Fig. 2는 SEM을 이용하여 망간산화물의 입자 표면을 관찰한 결과이다. 버네사이트는 입자가 뭉쳐진 수백 nm의

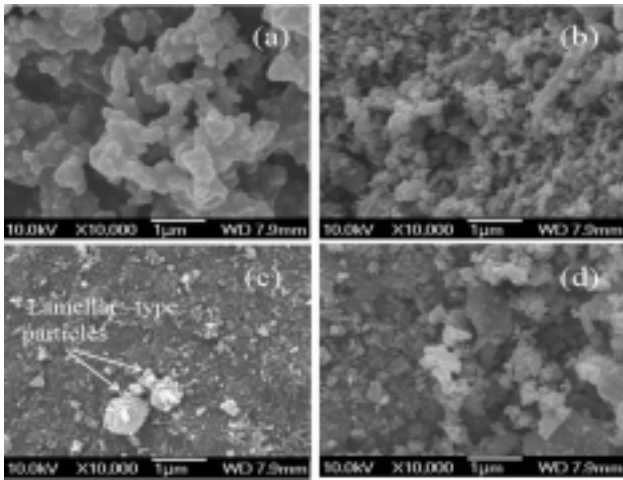


Fig. 2. SEM observation of the surface of (a) Birnessite, (b) NMO₁, (c) NMO₂, (d) NMO₄ particles at magnification X 10,000.

비결정성 입자가 관찰되었으며, 천연망간산화물은 구형의 입자(spherical-type particles)와 버섯형태의 입자(Lamellar-type particles)가 관찰되었다. 문헌에 따르면 구형과 버섯 형태의 망간산화물 입자는 각각 크립토멜란과 연망간석의 전형적인 입자형태에 해당하는 것으로 알려진다.^{6,17,18)} 이러한 사실을 토대로 천연망간산화물의 SEM 사진을 분석한 결과, NMO₁에서 관찰된 구형의 입자는 크립토멜란에 해당함을 알 수 있으며, 평균 입자크기는 100~300 nm의 범위이었다. 또한 NMO₂에서 관찰된 버섯 형태의 입자는 연망간석에 해당하며,⁶⁾ 입자크기는 대략 500~1,000 nm이었다. 한편 망간원석(NMO₄)의 경우, 비정질의 버네사이트 및 NMO₁과 NMO₂에서 관찰된 크립토멜란, 연망간석 등의 입자가 혼합되어 존재하고 있음을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 앞서 XRD 분석을 통해 얻어진 각 천연망간산화물(NMOs) 종류별 결정상 분석결과와도 일치한다. NMO₃ 시료의 입자 형태는 NMO₄와 유사하였으며, 입자크기는 100~1,000 nm 범위이었다. 이상의 X-선 회절분석과 SEM 분석결과로부터 얻은 천연망간산화물의 결정상 종류, 결정성, 비표면적 자료와의 비교 해석결과는 1-NP과의 반응특성 비교 해석에 중요한 기초자료가 된다.

3.2. 천연망간산화물의 1-NP 제거효율 평가

Table 2는 망간산화물의 1-NP 제거율 비교를 위하여 망간산화물 주입량(0.625~2.5 g/L) 및 반응시간(1 hr, 3 hr)에 따른 1-NP의 제거율 분석 실험결과를 나타낸 것이다. 망간산화물 주입량과 반응시간이 증가함에 따라 1-NP의 제거효율은 일정하게 증가하였다. 망간산화물 주입량이 0.625 g/L에서 2.5 g/L로 4배 증가함에 따라, 반응시간 1 hr 경과 후의 1-NP는 NMO₁(57.0 → >96.0%), NMO₃(42.8 → 95.7) 및 δ-MnO₂(79.7 → >99.0%)에서 대부분 제거된 반면, NMO₂(36.8 → 70.3%)와 NMO₄(22.5 → 83.8%)에서는 상대적으로 낮은 제거율을 보였다. Table 2에서 볼

Table 2. Removal rates (%) of 1-naphthol (40 mg/L) by NMOs and birnessite (0.625~2.5 g/L) at different reaction time of 1 hr and 3 hr

Mn oxides	Removals (%) of 1-naphthol					
	0.625g/L		1.25g/L		2.5g/L	
	1 hr	3 hr	1 hr	3 hr	1 hr	3 hr
NMO ₁	57.0	61.2	89.3	96.2	96.0	> 99.0
NMO ₂	36.8	27.2	44.5	38.3	70.3	66.3
NMO ₃	42.8	56.6	79.4	95.8	95.7	> 99.0
NMO ₄	22.5	25.1	48.4	74.0	83.8	99.0
δ-MnO ₂	79.7	> 99.0	> 99.0	> 99.0	> 99.0	> 99.0

수 있듯이 낮은 망간산화물 주입량(<1.25 g/L)에서는 전체적으로 버네사이트가 천연망간산화물에 비하여 제거효율이 높았다. 망간산화물 주입량 1.25 g/L를 기준으로 한 1-NP 제거율(반응시간 1 hr)은 δ-MnO₂(> 99.0%) > NMO₁(89.3%) > NMO₃(79.4%) > NMO₄(48.4%) > NMO₂(44.5%)의 순이었다. 특히, NMO₂의 경우에는 대상 물질 중 가장 높은 비표면적(107.03 m²/g)을 가짐에도 불구하고 가장 낮은 제거율을 보였다. 이러한 제거율의 차이는 천연망간산화물(NMOs)이 함유하고 있는 불순물 및 다양한 산화상태에 있는 망간 원소의 구성비나 결정상 등의 차이에 기인한다.¹⁷⁾ 앞서 XRD 및 SEM 분석 결과에서 볼 수 있듯이 천연망간산화물은 순수한 버네사이트 시료와는 달리 연망간석과 크립토멜란 등이 주를 이루며, SiO₂, Fe₂O₃ 등 금속산화물이 혼합된 형태임을 확인한 바 있다. 한편, 이러한 차이에도 불구하고 망간산화물 주입량 2.5 g/L와 반응시간 3 hr 조건에서의 1-NP 제거율은 NMO₂(66.3%)를 제외하고는 버네사이트와 천연망간산화물 모두 99.0% 이상으로 높은 값을 보였다.

망간산화물에 의한 1-NP 제거의 동역학적 특성을 평가하고자 반응시간에 따른 1-NP의 제거율을 구하였고, 그 결과를 반응 속도식에 적용하여 해석하였다. Fig. 3은 일정 망간산화물 주입량(1.25 g/L, pH 6.0)에서의 반응시간별 1-NP의 제거율(C/C₀)을 도시한 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이 망간산화물 종류에 따라 반응시간별 제거 양상이 다르게 나타났다. NMO₁은 반응 후 10분 이내에 급속한 1-NP 제거율(90.2%)을 보인 후 평형상태에 도달하였으며, NMO₂는 반응 초기(5분)에 급속한 제거율(50.1%)을 보인 후 반응 60분에서 제거율이 약 45%로 다시 낮아지는 경향성을 보였다. NMO₃와 NMO₄에서는 버네사이트와 같이 반응시간에 따라 1-NP이 완만하게 감소하는 제거특성을 보였다. Fig. 3의 실험결과를 토대로 반응시간에 대한 ln(C/C₀)의 선형회귀분석을 실시하였고, 그 결과는 Fig. 4에 도시하였다. 모든 망간산화물에서의 회귀분석의 결정계수(r²) 값은 0.965~0.998로서 높은 선형 회귀율을 보였다. 이로부터 천연망간산화물에 의한 1-NP의 제거가 버네사이트에서와 같이 유사-1차 반응식(pseudo-1st order reaction)에 부합함을 알 수 있으며, 유사-1차 반응속도 상수, k

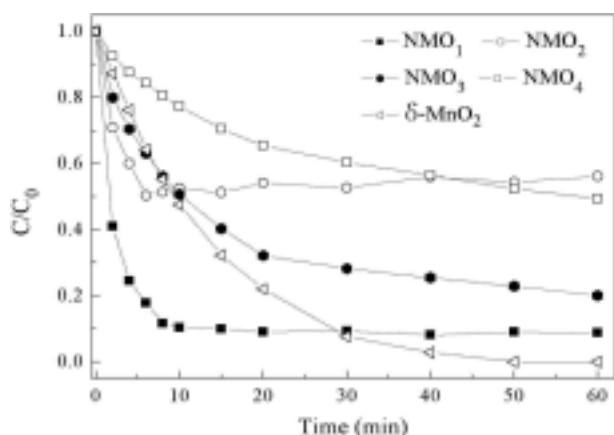


Fig. 3. Disappearance of 1-naphthol in aqueous suspension by NMOs and birnessite; experimental conditions: 40 mg/L 1-naphthol, 1.25 g/L manganese oxide loading in 20 mL at 20°C and pH 5.0, in the dark.

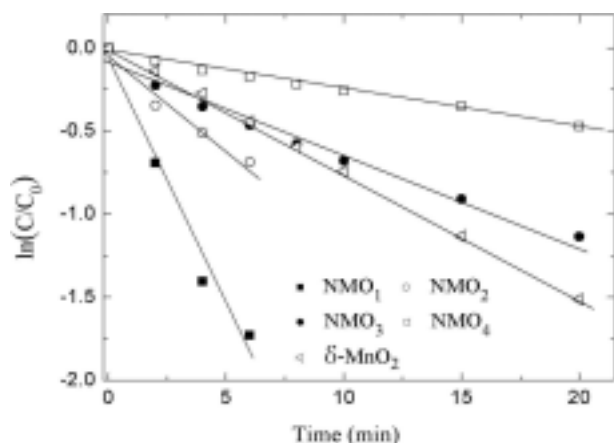


Fig. 4. Pseudo-first order disappearance of 1-naphthol by NMOs and birnessite (same experiment as Fig. 3).

Table 3. Summary of kinetic constants and half-lives for the removals of 1-naphthol by NMOs and birnessite (1.25 g/L)

Mn minerals	1-naphthol(40 mg/L)				
	NMO ₁	NMO ₂	NMO ₃	NMO ₄	δ-MnO ₂
<i>k</i> (min ⁻¹)	0.285	0.111	0.058	0.022	0.076
<i>r</i> ²	0.975	0.965	0.976	0.991	0.998
<i>t</i> _{1/2} (min)	2.43	6.24	11.95	31.5	9.12
<i>k</i> _{surf} ^a (L/m ² · min)	3.31×10 ⁻³	0.83×10 ⁻³	1.46×10 ⁻³	0.67×10 ⁻³	1.48×10 ⁻³

^aNormalized to NMOs and birnessite surface areas presented in Table 1

(min⁻¹) 값을 결정하였다. Table 3은 망간산화물 종류별 유사-1차 반응상수 및 이에 해당하는 반감기(half-life)를 정리한 것이다.

한편, 망간산화물에 의한 1-NP의 흡착 또는 산화-변환반응은 망간산화물 입자의 표면에서 일어나는 표면반응이라는 점에서 망간산화물 입자의 표면적은 반응 동역학적 측면에서 중요한 반응 제어 인자이다.¹⁹⁾ 따라서 앞서 얻은 망간산화물 종류별 유사-1차 반응상수(*k*, min⁻¹)를 망간산

화물 입자의 비표면적(m²/g, in Table 1)으로 표준화(normalized)함으로써 비표면적 표준화 반응속도 상수(*k*_{surf}, L/m² · min)를 구하여¹⁶⁾ Table 3에 제시하였다. 그 결과, 각 망간산화물의 비표면적 표준화 반응속도 상수(*k*_{surf}) 값은 NMO₁ (3.31×10⁻³) > δ-MnO₂ (1.48×10⁻³) ≈ NMO₃ (1.46×10⁻³) > NMO₂ (0.83×10⁻³) > NMO₄ (0.67×10⁻³)의 순으로 나타났다. 천연망간산화물 중 NMO₁이 버네사이트에 비하여 2배 이상의 높은 표준화 속도상수를 보였으며, NMO₃는 버네사이트와 유사한 값을 보였다. 한편, NMO₂의 경우에는 상대적으로 높은 비표면적(107.03 m²/g)에 기인한 빠른 초기 제거율을 보이거나 속도상수(*k*_{surf}) 및 제거율은 가장 낮게 나타났다. 이는 앞서 XRD 분석결과에서 확인한 바와 같이 NMO₂에서의 상대적으로 낮은 결정성으로 인해 비표면적은 넓으나 실질적으로 1-NP와 반응할 수 있는 망간산화물 반응자리가 적기 때문이며, 1-NP의 제거가 산화-변환 반응보다는 단순 표면흡착에 기인한 것으로 판단된다.²⁰⁾

3.3. 천연망간산화물에 의한 1-NP의 제거특성과 반응 생성물 평가

망간산화물에 의한 유기물의 제거는 흡착과 산화-공유 결합에 의한 중합체 생성 및 CO₂로의 무기화 반응 등의 산화-변환 반응이 관여하는 것으로 알려졌다.²⁰⁻²²⁾ 이에 본 연구에서는 앞서 얻은 제거효율 분석 결과를 토대로 천연망간산화물에 의한 1-NP의 제거에 있어서 어떠한 반응이 주로 관여하는지를 평가하기 위하여 반응 침전물에 대한 1-NP 추출을 통한 흡착량 평가 및 반응여액에 대한 HPLC 분석과 UV-Vis 분석을 통한 반응생성물의 특성을 조사하였다. Fig. 5는 1-NP (40 mg/L)과의 반응이 완료된 망간산화물(2.5 g/L) 침전물을 대상으로 한 메탄올(CH₃OH) 추출실험을 통해 얻은 1-NP 흡착량을 토대로 얻은 결과로서, 각각 반응 상등액에 존재하는 미 반응 1-NP 농도(□), 침전층의 망간산화물 표면에의 흡착 제거 농도(▨) 및 망간산화물에 의한 산화-변환 제거 농도(■) 등으로 구분하여 상대적인 분율(%)을 제시한 것이다. 여기서 망간산화물에 의한 산화-변환 농도는 1-NP 초기농도(40 mg/L)에서 망간산화물에의 흡착량과 여액에 존재하는 미반응 1-NP 농도를 빼어줌으로서 결정한 값이다. 메탄올 추출 실험 결과, NMO₁과 버네사이트 침전물 시료에서는 1-NP이 검출되지 않았으나, NMO₂, NMO₃, NMO₄ 시료에서는 각각 20.9, 10.3, 16.2 mg/L의 1-NP이 검출되었다. 이러한 결과는 Fig. 4에서 볼 수 있듯이 NMO₁에서는 버네사이트에서와 같이 1-NP의 대부분이 산화-변환 반응으로 제거된 반면, NMO₃에서는 산화-변환에 의한 제거(71%) 이외에 약 25%의 1-NP은 흡착에 의해 제거되었음을 알 수 있다. 한편, NMO₂에서는 전체 약 38.2%의 제거율 중 흡착에 의한 제거가 30%로 대부분을 차지하며, 기존에 버네사이트를 대신하는 천연망간산화물 활용연구에서 흔히 사용된 망간원석(NMO₄)의 경우에서도 전체 1-NP 제거율(74%) 중 산화-변환 반응에 의한 제거는 44%에 불과함을 알 수 있다.

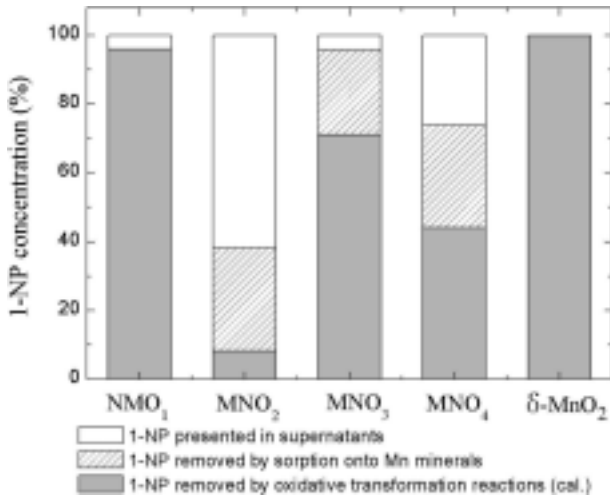


Fig. 5. 1-NP concentrations in the supernatants and removed by the reaction with MnOs and birnessites shown as 1-NP residues in supernatants (□), sorption removed (▨) and removed by oxidative-transformation (■); experimental conditions: 40 mg/L 1-naphthol, 2.5 g/L manganese oxide loading in 20 mL at 20°C and pH 5.0, 3 hr reaction time in the dark.

이러한 결과는 천연망간산화물의 경우 출처에 따른 물질 특성의 차이에 따라 산화-변환 반응과 흡착에 의한 제거 반응 효율이 다를 수 있음을 의미하며, 산화-변환 제거 반응을 위한 버네사이트의 대체 소재로서의 천연망간산화물을 활용할 경우, 최종 제거 형태를 고려한 반응결과의 해석 및 활용방안 제시가 필요할 것으로 판단된다.

천연망간산화물(NMO₁)에 의한 1-NP의 산화-변환 제거 특성을 조사하기 위하여 반응시간에 따라 채취한 반응여액(상등액)에 대한 HPLC 분석을 수행하였고, 그 결과는 버네사이트에서의 결과와 함께 Fig. 6에 제시하였다. 그림에서 보는 바와 같이 천연망간산화물과 버네사이트 모두에서 시간이 지나면서 머무름 시간(RT) 4.98 min.에서의 1-NP 피크가 감소하면서 반응 40분 후에는 RT 1.02, 2.92, 4.08

min 등에서 반응산물 피크가 관찰되었다. Fig. 6(b)는 NMO₁에 대한 결과로서 본 연구에서 사용한 다른 천연망간산화물 시료에서도 피크세기의 차이는 보였으나 동일한 RT에서의 피크 생성을 보였다. 한편, 생성된 반응산물은 앞서 본 연구실에서 버네사이트를 대상으로 수행한 1-NP 제거 연구¹⁴⁾에서의 LC-MS 분석결과, 분자량 400~1000 daltons의 친수성 고분자 물질(NPPs, naphthol polymerized products) (RT 1.02 min.), 2개 또는 3개 분자의 1-NP 중합체(oligomer) (RT 2.92 min.) 및 1,4-NPQ (1,4-naphthoquinone, RT 4.08 min.) 등에 해당한다. 이러한 결과는 천연망간산화물에서 생성되는 1-NP의 산화-변환 산물의 형태는 버네사이트에서와 유사함을 의미한다. 한편, 차이점으로는 버네사이트의 경우 1-NP이 제거되면서 산화-공유결합에 의한 친수성 고분자 중합체 피크(NPPs)가 크게 나타난 반면, 천연망간산화물에서는 상대적으로 매우 적은 피크증가 경향을 보였다. 이러한 천연망간산화물에서의 반응여액 중 상대적으로 낮은 NPPs의 존재는 망간산화물 표면의 생성물 흡착과 불용성의 중합체 생성의 증가 및 산화-분해 반응에 의한 CO₂로의 무기화 반응 등이 우세한 영향으로 해석할 수 있다.^{20,21)} Shin과 Cheney¹⁷⁾ 및 Shin 등⁶⁾은 4가지 종류의 합성망간산화물(크립토멜란 I, II, 연망간석, 버네사이트)을 이용한 아트라진(atrazine) 제거 실험을 통해 생성되는 반응 부산물의 양은 버네사이트에서 가장 높으며, 반응 시 발생하는 CO₂의 양은 크립토멜란 > 연망간석 > 버네사이트 순임을 밝힌 바 있다.^{6,17)} 이러한 결과는 버네사이트가 꽤높게 화합물과의 반응시 중합체 생성을 효과적으로 유발하며, 분해반응은 크립토멜란에서 우세함을 의미한다. 본 연구에서의 천연망간산화물이 앞선 XRD와 SEM 분석결과 버네사이트를 포함한 크립토멜란, 연망간석 등을 주요 결정상으로 포함함을 고려할 때 중합체 형성을 통한 고분자화 반응이외에도 산화-분해를 통한 제거 반응이 효과적으로 일어나고 있음을 의미한다.

한편, Fig. 6의 HPLC 분석으로 확인된 반응여액 중의 반응산물이 버네사이트에서와 유사하게 천연망간산화물에

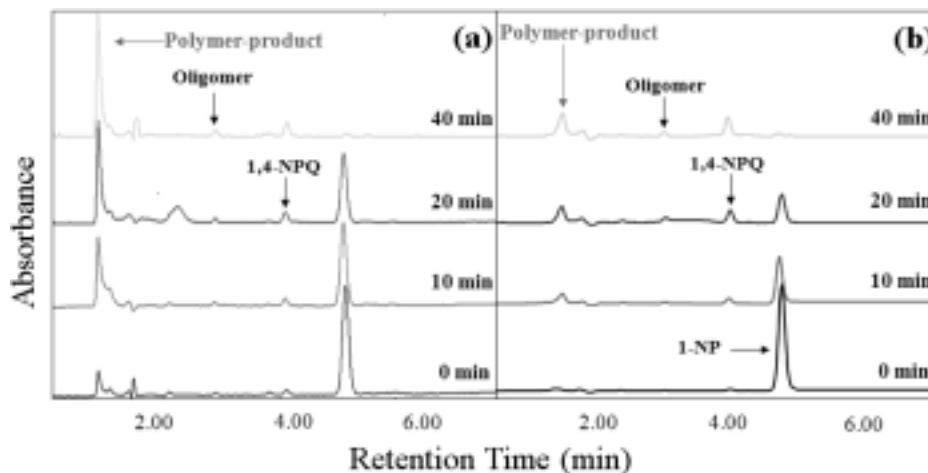


Fig. 6. HPLC chromatograms of 1-NP and its reaction products by (a) δ-MnO₂ and (b) NMO₁ with respect to time(0~40 min.); experimental conditions: 40 mg/L 1-naphthol, 1.25 mg/L Mn minerals, pH 5.0 and 20°C in the dark.

의한 산화-공유결합 중합체임을 확인하기 위해 최종 반응 여액(40 min)에 대한 UV-Vis 분광분석을 실시하였고, 각 망간산화물에 대하여 얻은 결과는 Fig. 7에 나타내었다. 비교를 위해 1-NP 표준용액(40 mg/L, pH 5)의 UV-Vis. 스펙트럼을 함께 제시하였다. 1-NP 표준용액의 흡광도 스펙트럼에서는 λ_{max} 295 nm에서 1-NP 분자의 주요 발색기인 벤젠 치환체의 1차 흡수대(E2-band)에 의한 특성 피크를 보여준다.²³⁾ 반면 망간산화물과의 반응 후 1-NP이 제거되면서 λ_{max} 295 nm에서의 흡광도가 감소하고, 400~700 nm에서의 흡광도가 증가함을 확인할 수 있다. 가시광선 영역에서의 이러한 흡광도는 벤젠고리가 공액결합(conjugated bonding)의 형태로 연결되면서 흡수대가 장파장으로 이동되면서 나타나는 현상으로서,²⁴⁾ 천연망간산화물 역시 버네사이트에서와 같이 1-NP의 산화-공유결합에 의한 중합체가 형성되고 있음을 입증한다. 한편, Kang 등²⁵⁾은 1-NP의 산화-공유결합 반응 경로로서 1-NP의 버네사이트에 의한 1,4-dihydroxynaphthalene과 1,4-NPQ로의 변환에 의한 자체결합 및 상호결합(cross-coupling) 반응을 제시한 바 있다. Table 4는 이러한 1-NP의 제거 및 중합체로의 변환과정을 정량적으로 비교하기 위하여 1-NP에 해당하는 295 nm와 반응산물에 의한 400~700 nm 영역에서의 흡광도 비($A_{2/4}$, $A_{2/6}$)를 나타낸 것이다. $A_{2/4}$ 와 $A_{2/6}$ 는 각각 295 nm에 대한 400 nm에서의 흡광도비 및 295 nm에 대한 600 nm에서의 흡광도비를 나타낸다. 한편, 휴믹물질과 같은 자연유기물의 경우, 250~300 nm 영역에 대한 600~700 nm 영역흡광도비가 휴믹화도(humification) 지표로 흔히 활용되며, 흡광도비가 낮을수록 휴믹화도가 높은 것으로 알려진다.²⁶⁾ Table 4에서 보는 바와 같이 순수한 1-NP에서의 흡광도비, $A_{2/4}$ 와 $A_{2/6}$ 는 1350이었으나 망간산화물과의 반응 후에는 각각 4.90과 6.13(NMO_1), 5.32, 6.38(버네사이트) 등으로 200배 이상 감소하였음을 알 수 있다. 또한, 망간원석(NMO_4) 및 천연망간산화물(NMO_3)에서도 10.5~11.0범위의 낮은 흡광도 비를 나타냈다. 반면, NMO_2 에서의 흡광도 비는 133.3으로 상대적으로 높은 값을 보였다. 이는 NMO_2 의 경우 상대적으로 산화-공유결합 반응성이 낮음을 의미하는 것으로서, 앞서 Fig. 5에서의 흡착제 거울 비교 결과와도 일치한다. Shindo와 Haung¹⁹⁾은 망간산화물을 이용한 다카페놀(polyphenols)의 산화-변환 반응 실험에서 반응용액에 가시광선의 영역에서의 흡수($A_{400\sim600}$)에 의한 연한갈색(light brown)의 색도를 띠는 “갈색화 현상”을 관찰하고, 이러한 현상이 토양 환경 중에서 망간산화물에 의한 자연산 고분자 유기물인 휴믹물질이 형성되는 주요과정의 하나임을 제안한 바 있다.¹⁾ 따라서 이상의 천연망간산화물(NMO_3)에 의한 1-NP 반응생성물을 대상으로 얻은 UV-Vis. 스펙트럼 분석 결과는 1-NP이 버네사이트에서와 같이 산화-공유결합반응에 의해 변환 제거되었음을 입증하며, 천연망간산화물 종류별 비교 결과로부터 흡착에 의한 제거반응 우세할수록 중합반응 능력이 적게 나타남을 알 수 있었다.

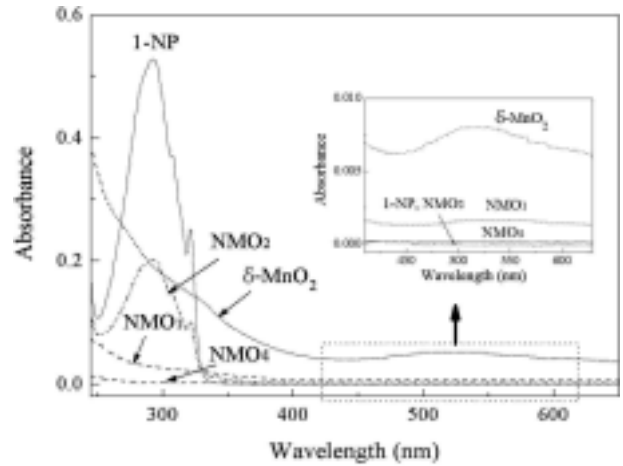


Fig. 7. UV-vis. absorption spectra of 1-naphthol and its reaction products by NMDs and birnessite after 1 hr reaction time; experimental conditions: 40 mg/L 1-naphthol, 1.25 mg/L Mn minerals, pH 5.0 and 20 °C in the dark.

Table 4. UV-vis. absorption ratios for 1-naphthol and its reaction products by NMOs and birnessite

Samples	A295	A400	A600	Absorbance ratio	
				$A_{2/4}^a$	$A_{2/6}^b$
1-naphthol	1.350	0.001	0.001	1350	1350
NMO_1	0.049	0.010	0.008	4.90	6.13
NMO_2	0.533	0.004	0.004	133.3	133.3
NMO_3	0.011	0.001	0.001	11.0	11.0
NMO_4	0.021	0.002	0.002	10.5	10.5
δ - MnO_2	0.676	0.127	0.106	5.32	6.38

^aabsorbtion ratio of 295 nm to 400 nm

^babsorbtion ratio of 295 nm to 600 nm

4. 결론

본 연구는 페놀계 화합물의 산화-변환 제거를 위한 반응여재로서 천연망간산화물의 활용성을 평가하기 위한 기초연구로서 천연망간산화물과 버네사이트의 물질특성 및 1-naphthol 제거특성을 비교·조사하였으며, 다음과 같은 연구결과를 얻었다.

- 1) X-선회절과 표면분석 결과, 천연망간산화물은 출처에 따라 버네사이트(δ - MnO_2)를 포함한 크립토펜라이트(α - MnO_2)와 연망간석(β - MnO_2) 등의 다양한 표면특성을 가지고 있음을 확인하였다. 특히, 망간원석(NMO_4)은 앞서 언급한 망간산화물 결정상이외에 규소화합물과 ferrihydrite, lithiophorite 등이 혼합된 표면특성을 보였다.
- 2) 망간산화물 주입량과 반응시간이 증가함에 따라 1-NP의 제거효율은 일정하게 증가하였다. 특히, 망간산화물 주입량 2.5 g/L, 반응시간 3 hr 이상에서는 NMO_2 (66.3%)를 제외하고는 버네사이트와 천연망간산화물 모두 1-NP (40 mg/L, pH 5)에 대하여 99.0% 이상의 높은 제거율을 보였다.

다. 이러한 천연망간산화물에 의한 1-NP의 제거는 버네사이트에서와 같이 유사-1차 속도식을 따랐으며, 반응속도상수(k, min^{-1})를 비표면적(m^2/g)으로 표준화하여 얻은 비표면적 표준화 속도상수($k_{\text{surf}}, \text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{min}$) 값을 도출하였다.

3) 천연망간산화물에 의한 1-NP의 제거는 표면특성에 따라 산화-변환 반응이외에 흡착반응이 관여하고 있었다. 전해망간산화물(NMO₁)에서는 버네사이트와 같이 대부분의 1-NP이 산화-변환 반응을 통해 제거된 반면, 혼합 결정상인 망간원석(NMO₄)의 경우 1-NP 제거에 흡착(41%)과 산화-변환(59%) 반응이 복합적으로 작용하였다.

4) 반응여액(상등액)을 대상으로 한 HPLC 크로마토그램 분석을 통해 천연망간산화물에 의해 생성되는 1-NP의 산화-변환 반응산물은 버네사이트에서와 유사함을 확인하였고, UV-Vis. 흡광도비(A_{2/4}, A_{2/6}) 측정을 통해 생성된 반응산물이 1-NP의 산화-결합 반응에 의한 것임을 입증할 수 있었다.

이상의 연구를 통해 천연망간산화물은 출처에 따라 다양한 표면특성을 가지며 naphthol 화합물의 제거반응 특성(흡착, 산화-제거, 산화-결합 반응 등)에 차이가 있음을 알 수 있었다. 본 연구에서의 천연망간산화물(NMO₂ 제외)은 1-NP의 제거에 적용가능하며, 특히, NMO₁(전해망간산화물)은 버네사이트와 같이 naphthol 화합물의 산화-변환 제거 능력이 우수한 망간소재임을 확인하였다.

참고문헌

1. 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).
2. McKenzie, R. M., "The synthesis of birnessite, cryptomelane, and some other oxides and hydroxides of manganese," *Miner. Mag.*, **38**, 493~502(1971).
3. Julien, C. M., Massot, M., and Poinsignon, C., "Lattice vibrations of manganese oxides; Part 1. Periodic structure," *Spectrochim. Acta Part A*, **60**, 689~700(2004).
4. Wang, M. C. and Huang, P. M., "Significance of Mn(IV) oxide in the abiotic ring cleavage of pyrogallol in natural environments," *Sci. Total Environ.*, **113**, 147~157(1992).
5. Ukrainczyk, L. and McBride, M. B., "Oxidation of phenol in acidic aqueous suspensions of manganese oxides," *Clays Clay Miner.*, **40**, 157~166(1992).
6. Shin, J. Y., Buzgo, C. M., and Cheney, M. A., "Mechanochemical degradation of atrazine adsorbed on four synthetic manganese oxides," *Colloids Surf., A: Physicochem. Eng. Aspects*, **172**, 113~123(2000).
7. Cheney, M. A., Sposito, G., McGrath, A. E., Criddle, R. S., "Abiotic degradation of 2,4-D (dichlorophenoxyacetic acid) on synthetic birnessite: a calorimetric

- method," *Colloids Surf. A*, **107**, 131~140(1996).
8. 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. Bollag, W. B. McGill, A. L. Pake eds.), CRC Press, Boca Raton, FL, pp. 299~310(1995).
9. Naidja, A., Huang, P. M., and Bollag, J.-M., "Comparison of reaction products from the transformation of catechol catalyzed by birnessite or Tyrosinase," *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **62**, 188~195(1998).
10. Shindo, H. and Huang, P. M., "Significance of Mn(IV) oxide in abiotic formation of organic nitrogen complexes in natural Environment," *Nature (London)*, **308**, 57~58(1984).
11. Weber, Jr., W. J. and Huang, Q., "Inclusion of persistent organic pollutants in humification processes: direct chemical incorporation of phenanthrene via oxidative coupling," *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 4221~4227(2003).
12. Kang, K.-H., Dec, J., Park, H., and Bollag, J.-M., "Effect of phenolic mediators and humic acid on cyprodinil transformation in the presence of birnessite," *Water Res.*, **38**(11), 2737~2745(2004).
13. 전선영, 백제우, 신원식, 고석오, "천연망간산화물에 의한 클로로페놀의 산화결합생성물을 매개로 한 다환방향족화합물(PAH) 오염물의 고정화 효과," *한국지하수토양환경학회지*, **10**(5), 45~51(2005).
14. 임동민, 이두희, 강기훈, 신현상, "망간산화물에 의한 1-Naphthol의 산화-결합 반응에 따른 반응산물 연구," *대한환경공학학회지*, **29**(9), 989~996(2007).
15. 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).
16. 임동민, 강기훈, 신현상, "망간산화물을 이용한 1-Naphthol의 산화-제거 연구," *대한환경공학학회지*, **28**(5), 535~542(2006).
17. Shin, J. Y. and Cheney, M. A., "Abiotic transformation of atrazine in aqueous suspension of four synthetic manganese oxides," *Colloids Surf., A: Physicochem. Eng. Aspects*, **242**, 85~92(2004).
18. Ouvrard, S., Donato, P., Simonnot, M. O., Ghanbaja, B. J., Alnot, M., Duval, Y. B., Lhote, F., Barres, O., and Sardin, M., "Natural manganese oxide: Combined analytical approach for solid characterization and arsenic retention," *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **69**(11), 2715~2724(2005).
19. Shindo, H. and Huang, P. M., "Catalytic effect of manganese(IV), iron(III), Al, and Si oxides on the forma-

- tion of phenolic polymers,” *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **48**, 927~934(1984b).
20. McBride, M. B., “Adsorption and oxidation of phenolic compounds by iron and manganese oxides,” *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **51**, 1466~1472(1987).
 21. 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).
 22. 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).
 23. 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).
 24. Silverstein, R. M. and Webster, F. X., *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 6th Ed., John Wiley & Sons(1997).
 25. Kang, K. H., Lee, D. H., and Shin, H. S., “Reaction kinetics and transformation products of 1-naphthol by Mn oxide-mediated oxidative-coupling reaction,” *J. Hazard. Mat.*, **165**, 540~547(2009).
 26. Stevenson, F. J., *Humus Chemistry*, John Wiley and Sons, New York, 303~324(1994).