

나노구조의 블랙-버네사이트를 이용한 퀴논계 화합물의 산화-변환 연구

A Study on the Oxidative Transformation of Quinone Compound using Nanostructured Black-birnessite

한윤이* · 최찬규* · 신현상†

Yooni-Harn* · Chan-Kyu Choi* · Hyun-Sang Shin †

*서울산업대학교 에너지환경대학원 에너지환경공학과, 서울산업대학교 환경공학과

*Department of energy, The graduate school of Energy and Environment,
Seoul National University of Technology

Department of Environmental Engineering, Seoul National University of Technology

(2010년 2월 18일 접수, 2010년 6월 4일 채택)

ABSTRACT : In this study, new manganese oxide (i.e., black-birnessite) particles with nanostructures were prepared and its physico-chemical properties and oxidative-transformation efficiency on 1,4-naphthoquinone(1,4-NPQ) in the presence of reactive mediator was investigated. The results were also compared with that of the manganese oxide (i.e., brown-birnessite) particles synthesized by classical McKenzie method. Analysis of XRD and SEM data show that the particles are a single phase corresponding to a birnessite-based manganese oxide with cotton ball-like shapes containing nanofibers. In batch experiments, removals of 1,4-NPQ by the black-birnessite follows pseudo-first-order kinetics and the rate constant values obtained are greater about 2.3 times than that of the brown-birnessite in spite of its lower surface area (41.0 vs 19.80 m²/g). The results can be explained by the higher crystallinity and nano structured features of the black-birnessite particles, which give higher reactivity for the removals of the quinone compound. HPLC analysis of the reaction products confirmed that the black-birnessites removed 1,4-NPQ through cross-coupling reaction in the presence of catechol as a reactive mediator.

Key Words : black-birnessite, brown-birnessite, nanostructure, 1,4-NPQ, oxidative-transformation reaction

요약 : 본 연구에서는 나노구조의 새로운 망간산화물 입자(즉, 블랙-버네사이트)를 합성하여 물질특성 및 1,4-naphthoquinone (1,4-NPQ)을 대상으로 반응매개체 존재 하에서의 산화-변환반응 효율을 조사하였고, 그 결과를 기존의 McKenzie 방법으로 얻은 망간산화물(즉, 브라운-버네사이트)의 결과와 비교 분석하였다. XRD 분석 결과 합성한 망간산화물 입자의 결정상은 버네사이트(δ -MnO₂)임을 확인하였으며, SEM 측정결과 입자표면은 섬유상의 구조에 의한 나노크기의 미세기공을 가진 볼모양(ball-like)의 형태를 보였다. 배치실험 결과, 나노구조의 망간산화물에 의한 1,4-NPQ 제거는 유사-1차 반응을 따랐으며 기존 망간산화물과 비교해 BET 비표면적 값이 작음(41.05 vs 19.80 m²/g)에도 불구하고 약 2.3배의 높은 속도 상수 값을 보였다. 이러한 결과는 블랙-버네사이트에서의 상대적으로 높은 결정성과 나노구조의 표면 특성에 기인한 것으로 해석되며, 블랙-버네사이트 입자가 퀴논화합물에 대하여 상대적으로 높은 반응성을 보임을 알 수 있다. 반응산물에 대한 HPLC 크로마토그램 분석 결과로부터 블랙 버네사이트 입자에 의한 1,4-NPQ의 제거는 반응 매개체인 catechol 존재 하에서의 상호-결합반응을 통한 중합체 생성을 통해 제거됨을 확인하였다.

주제어 : 블랙-버네사이트, 브라운-버네사이트, 나노구조, 1,4-NPQ, 산화-변환 반응

1. 서론

망간산화물(manganese oxide)은 독립적인 입자의 형태로 토양 내에 광범위하게 존재하는 물질로서, 토양 환경 내에서의 비생물학적(abiotic) 산화-환원반응의 매개체로서의 역할을 한다.¹⁾ 망간산화물은 양론적으로 일정한 형태를 가

지고 있지 않으나 대부분 높은 산화력($E^0 = 1.2 \sim 1.5$)을 가지며 자연계 존재하는 다양한 유기물에 대해 산화제 또는 산화반응의 촉매로서의 역할을 한다.¹⁻³⁾ 이러한 망간산화물은 peroxidase, laccase 등과 같은 산화-환원 효소처럼 페놀 및 아닐린계 유기화합물과의 산화-공유결합(oxidative-coupling) 반응을 통해 휴믹물질(humic substances)과 같

†Corresponding author : E-mail : hyuns@snut.ac.kr TEL : 02-970-6625 FAX : 02-973-2003

은 고분자 중합체를 생성하여 독성을 저감시키거나 토양 입자에의 결합에 의한 결합잔류물(bound residues) 형성을 통해 안정화·고정화 시키는 역할을 하는 것으로 알려진다.³⁻⁵⁾ 더욱이 최근에는 페놀 및 아닐린계 화합물 이외에도 PAHs, PCBs, Cyprodinil, 1,4-Naphthoquinone 등 그 자체로는 망간산화물에 대해 비반응성을 띠는 유기화합물도 수산기를 지닌 반응매개체(reactive mediator) 존재 하에서 상호결합(cross-coupling) 반응을 통해 제거 가능함을 보고하였다.⁶⁻⁸⁾ 이러한 연구결과는 망간산화물이 기존에 널리 연구된 페놀과 아닐린계의 오염물질 이외에도 다양한 종류의 방향족 유기오염물질의 제거를 위한 반응여재 및 촉매로서의 활용 가능성을 입증한다. 특히, 망간산화물 중에서도 버네사이트(birnessite, δ -MnO₂)는 토양 입자 중에 흔히 존재하는 망간산화물 결정상의 하나로서 다양한 원자의 망간(III, IV)이 혼재되어 있으며, 낮은 결정성(crystallinity)으로 인해 비표면적이 높은 특성을 지닌다.³⁾ 따라서 버네사이트는 페놀과 아닐린계 미량유해물질 및 PAHs와 PCBs 등 난분해성 유기오염물질의 산화-변환 반응을 통한 중합체 생성과 안정화, 고정화 제거를 위한 반응여재로서 관심의 대상이 되어왔다.

한편, 기존의 연구에서 흔히 사용되었던 망간산화물은 microscale의 표면 결정구조를 가진 브라운 버네사이트(brown birnessite)로서 McKenzie⁹⁾에 의해 합성방법이 제시되었으며, 간단한 합성과정과 높은 산화력 등의 이유로 망간산화물을 매개로한 산화-변환 반응의 연구에 국내외에서 널리 사용되어 왔다. 최근 들어서는 Cheney 등¹⁰⁾이 기존 버네사이트 결정구조를 macro에서 nanoscale로 축소한 새로운 버네사이트(즉, black-birnessite) 합성법을 보고하였다. 층상구조(layer-structure)의 버네사이트는 합성방법에 따라 결정의 크기와 형태(morphology)등 결정구조가 다양하며, 이들 결정구조 특성에 따라 서로 다른 흡착능력과 이온교환능 및 산화-환원 특성을 지니는 것으로 알려진다.^{11,12)} 따라서 근래 들어 촉매, 이온체(ion sieves), 전지(rechargeable battery) 등의 분야에서 요구하는 다양한 특성의 버네사이트 결정상 합성연구가 활발하게 시도되고 있다.^{13,14)} 이러한 nanoscale의 결정구조를 가진 버네사이트는 기존 망간산화물에 비해 흡착과 산화-변환 반응성이 매우 높을 것으로 예상된다. 그러나 이러한 나노기공 구조의 망간산화물이 산화-변환 반응을 통한 난분해성 유기물의 제거에 활용된 연구 사례는 아직까지 전무하다.

이에 본 연구에서는 새로운 반응여재로서의 오염물질 제거에의 활용성 평가를 목적으로 Cheney 등¹⁰⁾의 방법을 토대

로 한 nanoscale의 새로운 결정구조를 가진 망간산화물을 합성하여 결정상, 비표면적, 결정구조 등의 기본 물성 특성을 조사하였고, Naphthalene의 변환반응산물로 알려진 퀴논계열의 1,4-naphthoquinone(1,4-NPQ)를 대상으로 망간산화물의 산화-변환 반응효율을 평가하였다. 이상의 결과는 기존 McKenzie 방법의 합성 망간산화물(즉, brown birnessite)의 결과와 비교 분석하였다. 한편, 1,4-NPQ는 naphthalene에 해당하는 독성을 가지는 화합물로서 앞서 본 연구실에서 수행한 망간산화물을 이용한 페놀계 화합물(즉, 1-naphthol)의 산화-변환 제거 연구¹⁵⁾에서 주요 반응 부산물로 확인된 물질로서 기존 망간산화물로는 제거효율이 낮아 추가적인 제거 연구가 요구되었던 물질이다.

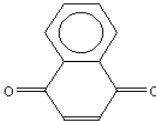
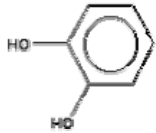
2. 실험 재료 및 방법

2.1. 실험 재료

실험에 사용한 1,4-naphthoquinone(1,4-NPQ)과 반응매개체로서의 catechol은 Sigma-Aldrich사로부터 구입한 고순도(> 99.5% 이상) 표준물질을 추가적인 정제과정 없이 사용하였다. 1,4-NPQ 모용액은 일정량의 표준물질을 증류수에 넣고 N₂ 분위기하에서 24시간 동안 교반하며 용해시킨 후 PTFE(0.45 μ m, PALL, Co. Ltd) 재질의 멤브레인 필터로 여과하고 HPLC로 농도를 결정하여 사용하였다. 한편, catechol은 자연산 토양유기물인 휴믹물질의 주요 구조단위로 알려지며¹⁶⁾ 실제 토양환경에서의 반응매개체 역할을 모사하기 위한 모델화합물로 흔히 사용되는 물질이어서¹⁷⁾ 반응매개체로 선정하였다. Table. 1은 1,4-NPQ 과 catechol의 물리화학적 기본특성을 나타낸 것이다.

Cheney 등¹⁰⁾의 방법에 따른 망간산화물의 합성은 1.0 M의 과망간산칼륨(99%, Sigma-Aldrich)과 2.0 M의 염산(37%, Aldrich Co)을 이용하여 가열-숙성-냉각-동결 건조 등의 과정을 통하여 합성하였다. 요약하면, (i) 과망간산칼륨 1 mol 을 증류수 2.5 L에 녹인 후 끓이면서 2 M 염산 0.5 L를 미량씩 첨가하여 반응시킨다, (ii) 반응 혼합물은 흡 후드에서 서서히 냉각한 후, 7°C에서 48시간 동안 숙성(wet-aging)한다, (iii) 원심분리와 증류수 세척과정을 거친 후, 동결 건조(0.7 mBar, -49°C)하여 검은색의 고운 분말상태의 시료를 얻는다. Cheney 등의 방법에 따른 합성 망간산화물과의 비교를 위한 비교물질은 기존에 널리 알려진 McKenzie⁹⁾ 방법을 적용하여 합성하였다.

Table 1. Physical and chemical properties of the compounds used in this study

Compounds	Formula/ MW(g/mol)	Chemical structure	S _w (mg/L) ^a	log K _{ow} ^b
1,4-Naphthoquinone (1,4-NPQ)	C ₁₀ H ₆ O ₂ /158.15		668	1.71
Catechol	C ₆ H ₆ O ₂ /110.11		4.6×10 ⁵	0.88

^aWater solubility, mg/L at 20~25°C. ^bOctanol-water partition coefficient, L/Kg.

2.2. 망간산화물의 특성 분석

망간산화물의 결정상과 입자표면 형태는 각각 XRD(X-ray diffraction)과 SEM(scanning electron microscope)을 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-1100 E Ion Sputtering 장치를 이용 Au로 코팅시킨 후 수행하였다. SEM 분석은 전처리된 시료를 Field Emission Gun이 장착된 JSM-6700F(JEOL LTD)을 이용하여 가속전압 10 kv, 일정 분석배율($\times 10,000$) 조건하에 측정하였다. 비표면적 분석은 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 비표면적과 평균기공 크기는 Table 2와 같다.

Table 2. BET surface area and pore diameter of synthesized black and brown birnessites

Types	Surface area (m ² /g)	Average pore diameter(4V/A), nm	Particle size range (nm)
black-birnessite	19.80(± 1.2)	12.7	300 ~ 1,000
brown-birnessite	41.05(± 1.5)	— ^a	— ^a

^anot determined because the cloud-like particles appear as aggregates of individual smaller particles with no particular shape

2.3. 회분식 실험 및 분석방법

버네사이트와 1,4-NPQ의 반응실험은 20 mL 용량의 serum bottle을 사용하여 회분식(batch test)으로 수행하였다. 반응용액은 serum bottle에 1,4-NPQ 표준용액(20 mg/L)과 catechol 표준용액(100 mg/L) 각 10 mL 씩 총 20 mL를 채운 후, 버네사이트 20 mg(즉, 1.0 g/L)을 첨가하여 조제하였다. 이때 반응용액의 pH는 NaOH와 HCl을 이용하여 pH 5로 조절하였다. 반응 용기는 테프론 재질의 격막 및 알루미늄 캡으로 완전히 밀봉한 후, 알루미늄박을 사용하여 빛의 유입을 차단한 뒤 회분식 교반기(FINEPCR[®], AG)에서 30 rpm으로 교반시켰다. 분석시료는 반응 후 일정시간 대별로(5~300 min) serum bottle로부터 300 μ L 씩 채취하고, 0.2 μ m syringe filter(PTFE, PALL, Co. Ltd)를 이용하여 여과한 후 여액은 곧바로 HPLC를 사용하여 분석하였다. 반응물질의 잔류농도는 영인과학(model M930)의 HPLC 및 Waters사(Supelcosil LC-18DB)의 C18 46 \times 150 mm(5- μ m particle size) 역상컬럼을 사용하여 분석하였다. 이동상(50% acetonitrile)의 유량은 1.0 mL/min으로 하였으며, 20 μ L의 시료를 주입하여 254 nm의 UV 검출기를 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 망간산화물의 결정상과 및 입자형태 분석결과

Fig. 1은 Cheney 등의 방법(a)과 기존의 McKenzie 방법(b)으로 합성한 망간산화물의 XRD 분석결과를 나타낸 것이다. 합성된 두 종류의 망간산화물에서는 2 θ 가 12.2°, 24.3°, 36.7°, 66.4°에서 동일한 X-선 회절 피크를 보였다.

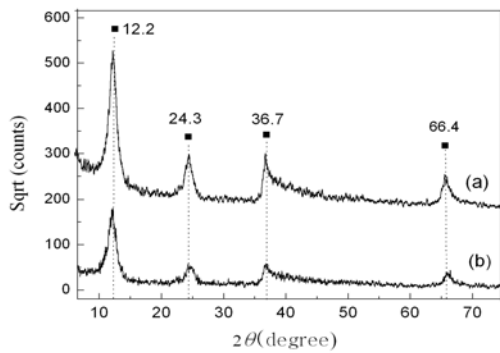


Fig. 1. X-ray powder diffraction patterns of the synthesized manganese oxides. (a) black-birnessite produced by Cheney method and (b) brown-birnessite produced by the McKenzie method.

이들 피크위치는 기존 문헌에 보고된 버네사이트의 고유 결정상 피크와 일치하였다.¹⁸⁾ 이로부터 합성한 두 망간산화물 모두 버네사이트(δ - MnO_2) 결정상을 가짐을 확인하였다. 한편, 그림에서 볼 수 있듯이 새로운 합성 망간산화물(블랙-버네사이트)의 X-선 회절피크는 기존 망간산화물(브라운-버네사이트)에 비교해 피크세기가 크고 상대적으로 예리한 피크 형태를 띠었다. 이로 부터 블랙-버네사이트가 브라운-버네사이트에 비교해 상대적으로 높은 결정성을 가짐을 알 수 있다. Cheney 등¹⁹⁾은 합성조건에 따른 망간산화물의 XRD 비교 분석을 통해 숙성시간이 증가함에 따라 결정성이 증가하며 이로 인해 X-선 회절피크가 더욱 선명하게 나타남을 제시한 바 있다. 일반적으로 낮은 결정성의 망간산화물이 높은 비표면적을 가짐을 고려할 때, 이러한 결과는 브라운-버

네사이트에서 상대적으로 높은 비표면적을 지님을 의미하며 이러한 사실은 망간산화물 비표면적(m^2/g)의 비교결과(즉, 브라운-버네사이트(41.05) > 블랙-버네사이트(19.80))와도 일치하였다.

Fig. 2는 SEM을 이용하여 망간산화물의 입자 표면을 관찰한 결과이다. 블랙-버네사이트는 브라운-버네사이트에 비교해 입자의 크기가 크고 표면구조가 선명한 볼모양(cotton ball-like)의 입자 형태를 띠며 균집 또한 잘 발달되어 서로 연결되어 형성된 것을 볼 수 있다. 블랙-버네사이트의 평균 입자크기는 300~1,000 nm의 범위이었다. 이에 반해 브라운-버네사이트는 기존 문헌에 보고된 것과 같이 표면구조가 선명하지 않은 결정성이 낮은 입자특성을 보였으며, 블랙-버네사이트에 비교해 작은 입자들이 응결되어(aggregated) 형성된 무정형의 구름모양(cloud-like)의 형태를 보였다¹⁹⁾. 특히 블랙-버네사이트의 입자표면은 섬유상(fibrous)의 구조에 의한 나노 크기의 미세기공이 형성된 입자특성을 가짐을 확인할 수 있다. 이는 기존 문헌의 결과와도 일치하는 것으로서 블랙-버네사이트는 기존에 널리 활용되었던 McKenzie 방법에 의한 브라운-버네사이트에 비교해 결정성이 우수한 나노구조(nano structure)의 망간산화물 입자임을 입증한다. 이러한 결과는 앞서 XRD 분석을 통해 얻어진 망간산화물의 결정상 분석결과와도 일치한다. 이상의 X-선 회절과 SEM 분석결과로부터 얻은 망간산화물 입자의 결정성과 입자형태(morphology)에 대한 비교 해석 결과는 1,4-NPQ와의 반응특성 비교 해석에 중요한 기초자료가 된다.

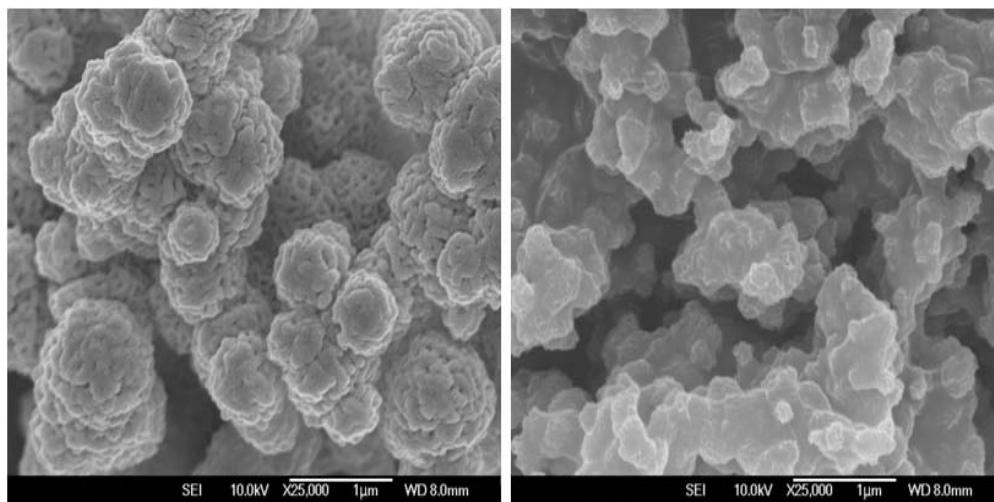


Fig. 2. SEM observation of the surface of black-birnessite particles (left) and brown-birnessite particles (right) at magnification X 25,000.

3.2. 망간산화물의 산화-변환 반응성 및 반응생성물 분석

블랙-버네사이트의 산화-변환 반응효율을 평가하기 위하여 반응매개체 존재 하에서의 반응시간에 따른 제거특성을 조사하였고, 그 결과는 기존 망간산화물에서의 결과와 함께 Fig. 3에 제시하였다. 퀴논계 화합물은 망간산화물을 이용한 폐놀계 화합물의 제거과정에서 흔히 생성되는 주요 반응부산물로 알려지며 망간산화물 만으로는 제거가 어려운 물질이다.^{6,7,15)} 특히 1,4-NPQ와 같은 퀴논계의 다환방향족 화합물(PAHs quinones)은 오랜 기간이 경과된 유류 오염 토양이나 생물학적, 화학적 유류오염 복원처리 후의 토양에서 높은 농도로 축적될 수 있는 반응부산물이어서 관심의 대상이 된다.^{6,7)} 한편, 본 연구실에서의 앞선 연구결과 1,4-NPQ와 같은 비반응성 화합물도 폐놀계의 반응매개체가 존재할 경우 망간산화물에 의한 상호-결합(cross-coupling) 반응을 통해 제거 가능하며, 기존 망간산화물을 활용할 경우 반응 효율이 낮은 단점이 있음을 확인한 바 있다.⁷⁾ 이에 본 연구에서는 새로운 반응여재로서의 블랙-버네사이트의 활용성을 평가하기 위하여 반응매개체로서 catechol 존재 하에서 1,4-NPQ의 상호-결합을 통한 제거 효율을 조사하였다.

연구 결과 Fig. 3에서 보는바와 같이 반응매개체가 존재하지 않는 대조군(control) 실험에서는 1,4-NPQ의 농도 변화가 관찰되지 않았다. 이는 망간산화물만 존재하는 경우 1,4-NPQ과의 반응이 유발되지 않음을 입증하며 앞선 연구 결과와도 일치한다.¹⁵⁾ 한편, catechol이 존재하는 경우 블랙-버네사이트에서는 반응 5시간 경과 후를 기준으로 약 78%

의 1,4-NPQ 제거율을 보인 반면, 브라운-버네사이트에서는 46%의 제거율을 보여 블랙-버네사이트 입자에서 약 1.7배 이상의 높은 제거율을 보였다. 이는 1,4-NPQ가 반응매개체 존재 하에서 망간산화물에 의한 상호-결합 반응을 통해 제거되었음을 나타내며 블랙-버네사이트가 상대적으로 높은 제거효율을 가짐을 제시한다. 이상의 제거를 실험결과를 토대로 1,4-NPQ 제거의 동역학적 특성을 조사하기 위하여 유사-1차(pseudo-first-order) 반응식에 적용하여 반응시간에 대한 $\ln(C/C_0)$ 의 선형회귀분석을 실시하였고, 그 결과는 Fig. 4에 도시하였다. 회귀 분석의 결정계수(r^2) 값은 0.96 이상으로 높은 선형회귀율을 보였다. 이로부터 버네사이트에 의한 1,4-NPQ의 제거반응은 유사-1차 반응식에 부합함을 알 수 있었으며, 유사-1차 반응속도 상수 k 값을 결정하였다. Table 2는 유사-1차 반응상수 및 이에 해당하는 반감기를 정리한 것이다. 제거속도상수(k , hr^{-1})는 블랙-버네사이트에서 0.265로서 브라운-버네사이트(0.112)에 비해 2배 이상 빠르게 반응이 진행됨을 알 수 있다.

한편, 망간산화물의 산화-변환 반응은 입자의 표면에서 일어나는 표면반응이라는 점에서 입자의 표면적은 반응 동역학적 측면에서 중요한 인자이다.^{22,23)} 따라서 앞서 얻은 유사-1차 반응속도상수(k , hr^{-1})를 버네사이트 표면적 측정값(m^2/g)과 버네사이트 첨가량(g/L)을 이용하여 얻은 버네사이트 입자의 비표면적(m^2/L)으로 표준화함(normalized)으로서 비표면적 표준화 속도상수(K_{surf})를 구하여⁷⁾ Table 3에 제시하였다. 그 결과, 블랙-버네사이트에서의 비표면적 표준화 속도상수 값($L/m^2 \cdot hr$)은 1.34×10^{-2} 로서 브라운-버네사이트(0.273×10^{-2})와 비교해 약 5배 정도 높게 나타났

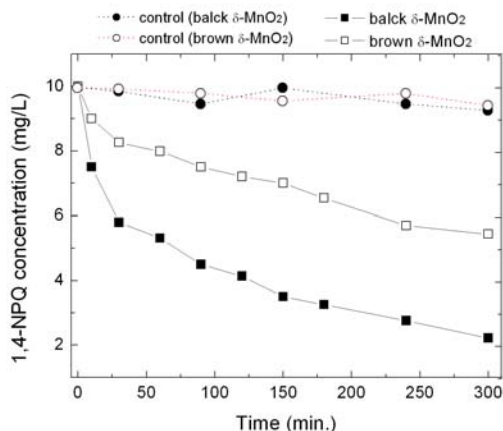


Fig. 3. Disappearance of 1,4-NPQ in aqueous suspension by birnessites. Experimental conditions: 10 mg/L 1,4-NPQ, 50 mg/L Catechol, 1.0 g/L Birnessite loading, 20°C and pH 5.0, in the dark.

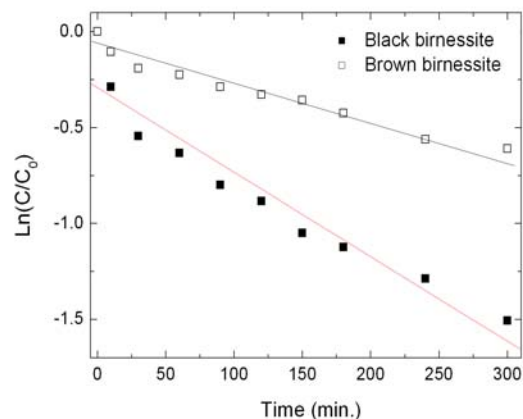


Fig. 4. Pseudo-first order disappearance of 1,4-NPQ by birnessites (same experiment as Fig. 3).

Table 3. Summary of kinetic constants and half-lives for the reaction of 1,4-NPQ by black- and brown-birnessites

Types	k (hr ⁻¹)	r^2	$t_{1/2}$ (hr)	K_{surf} (L/m ² · hr)
black-birnessite	0.265	0.960	2.62	1.34×10^{-2}
brown-birnessite	0.112	0.968	6.19	0.273×10^{-2}

^aSurface area normalized rate constants, which was obtained by normalizing the rate constant value (k , hr⁻¹) to the birnessite surface area values (m²/L) shown in Table 2.

다. 이상의 반응성 평가 실험결과로부터 블랙-버네사이트가 기존의 브라운-버네사이트에 비교해 낮은 비표면적을 가짐에도 불구하고 1,4-NPQ에 대해 높은 제거효율을 보임을 알 수 있다. 이러한 결과는 앞서 XRD와 SEM 분석결과에서 확인한 바와 같이 블랙-버네사이트에서의 높은 결정상과 나노구조의 표면특성이 반응의 효율성을 증가시켰기 때문으로 판단되며, 기존에 널리 활용되어온 브라운 버네사이트에 비교해 보다 우수한 산화-변환 반응여재로 활용 가능성을 시사한다.

한편, 블랙-버네사이트 입자에 의한 1,4-NPQ의 제거가 상호-결합 반응에 의한 것임을 확인하기 위해 반응 종료 후 (5 hr 경과)의 반응여액(상등액)에 대하여 HPLC 분석을 실시하였고, 그 결과는 브라운-버네사이트의 결과와 함께 Fig. 5 제시하였다. Fig. 5(a)는 망간산화물 첨가 전의 크로마토그램으로서 1,4-NPQ(머무름 시간(RT) 3.70 min)와 반응매개체로 첨가한 catechol(머무름 시간(RT) 1.90 min.)의 피크를 확인할 수 있다. 망간산화물 첨가 후 Fig. 5(b)-(c)에서 보는바와 같이 두 종류의 망간산화물 입자에서 동일하게 1,4-NPQ 피크가 감소하면서 새로운 피크(머무름 시간(RT) 1.05 min)가 형성됨을 확인하였으며, 머무름 시간 4~10분 영역에서는 새로운 피크가 관찰되지 않았다. Catechol

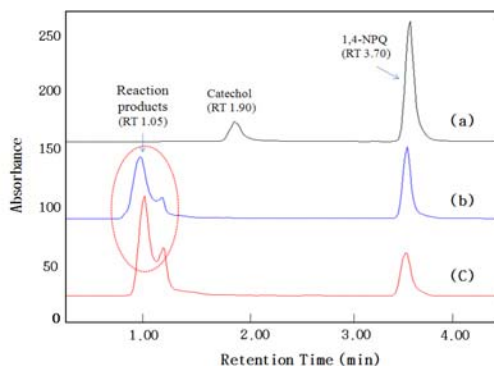


Fig. 5. HPLC chromatogram of a mixture of 1,4-NPQ and catechol (no addition of birnessites) (a) and 1,4-NPQ and its reaction product after 5 hr reaction by adding brown-birnessite (b) and black-birnessite (c) (in the same experimental conditions as Fig. 3).

피크는 망간산화물 첨가 30분 후부터 관찰되지 않았으며, 이로부터 반응매개체는 상호-변환 반응에 의해 빠르게 소모되었음을 알 수 있다. 한편, 머무름 시간 1.05분에서의 새로운 피크는 앞서 본 연구실에서 브라운-버네사이트를 사용하여 수행한 1-naphthol/1,4-NPQ 제거연구에서의 LC/MS 분석결과^{7,15)} 분자량 400~1,000daltons의 친수성 고분자 물질(polymerized products)에 해당함을 밝힌 바 있다. 따라서 블랙-버네사이트에서 생성되는 1,4-NPQ의 산화-변환 반응산물은 브라운-버네사이트와 유사한 중합체 생성물임을 알 수 있으며, 이로부터 블랙-버네사이트에 의한 1,4-NPQ의 제거는 반응매개체 존재 하에서의 상호-결합반응 기작에 의한 것임을 알 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 기존의 폐놀계와 아닐린계 방향족 화합물의 산화-공유결합 반응을 통한 안정화 · 고정화 제거 연구에 활용되어온 망간산화물의 활용성 확대를 목적으로 최근 망간산화물 관련 소재 분야에서 새롭게 제시된 나노구조의 블랙-버네사이트의 합성과 물질특성 및 이를 이용한 퀴논계 PAHs 화합물(1,4-NPQ)의 산화-변환반응을 통한 제거특성을 조사하였고, 그 결과는 기존 연구에서 널리 사용된 망간산화물(브라운-버네사이트)의 결과와 비교하였다. 얻어진 주요 연구결과를 요약하면 다음과 같다.

- 1) X-선 회절과 표면분석 결과, 새로운 합성 방법으로 얻은 망간산화물(블랙-버네사이트)은 기존 McKenzie 방법에 의한 망간산화물(브라운-버네사이트)에 비교해 상대적으로 높은 결정성을 가짐을 확인하였다. 특히, 블랙-버네사이트 입자는 브라운-버네사이트에 비교해 표면구조가 선명하며 섬유상 구조에 의한 나노 크기의 미세 기공이 형성된 구조적 특징을 보였다.
- 2) 1,4-NPQ를 대상으로 한 반응성 평가결과, 블랙-버네사이트는 기존의 브라운-버네사이트와 비교해 높은 제거율(%)과 동역학적으로도 빠른 제거반응 특성을 보였다. 유사-1차 반응상수(k , hr⁻¹)를 버네사이트 첨가량(g/L)과 버네사이트 입자의 비표면적(m²/g)으로 표준화하여 얻은 비표면적 표준화 반응속도 상수(K_{surf} , L/m² · hr)는 블랙-버네사이트에서 1.34×10^{-2} 로서 브라운-버네사이트(0.273×10^{-2})와 비교해 약 5배 정도 높았다.

3) HPLC 분석을 통한 반응 상등액 분석 결과, 블랙-버네사이트와의 반응으로 생성되는 1,4-NPQ의 산화-변환 반응생성물은 브라운-버네사이트에서와 유사한 중합체 생성물임을 확인하였으며, 이로부터 블랙-버네사이트에서의 1,4-NPQ 제거는 반응매개체(즉, catechol) 존재 하에서의 상호-결합 반응에 의한 것임을 알 수 있었다.

이상의 결과로부터 본 연구에서 소개한 새로운 망간산화물 입자는 섬유상 나노구조를 가지는 높은 결정성의 물질로서 기존 망간산화물 입자에 비해 상대적으로 낮은 비표면적에도 불구하고 보다 우수한 산화-변환 반응효율을 보여 기존 연구에서 널리 사용된 McKenzie 방법의 브라운 버네사이트를 대체하는 보다 효과적인 산화-변환 반응여재로 활용 가능성을 알 수 있었다. 본 연구결과는 나노구조의 망간산화물 입자(즉, 블랙-버네사이트)를 이용한 방향족성의 난분해성 유기물의 산화-변환 제거, 특히 기존 망간산화물(브라운-버네사이트)에 대하여 낮은 상호-결합 반응성을 보인 퀴논계 화합물의 제거에 보다 효과적으로 적용 가능성을 처음으로 제시한 사례로서 의미가 있으며, 향후 케톤, 알데히드, 안하이드라이드(anhydride) 등 보다 다양한 특성의 난분해성 유기물 대상으로 한 산화-변환 제거 연구에 유용한 기초 자료로 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

KSEE

참고문헌

1. 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. Haug, J. Berthelin, J. M. Bollag, W. B. McGill, A. L. Pake eds.), CRC Press, Boca Raton, FL, pp. 299-310 (1995).
2. 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).
3. 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).
4. Bollag, J. M., "Decontaminating soil with enzymes: An *in situ* method using phenolic and anilinic compounds", *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 1876-1881 (1992).

5. Dec, J., Shuttleworth, K. L., and Bollag, J.-M., "Microbial release of 2,4-dichlorophenol bound to humic acid or incorporated during humification", *J. Environ. Qual.*, **19**(3), 546-551 (1990).
6. 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).
7. Kang, K. H., Lee, D. H., Im, D. M. and Shin, H. S., "Reaction kinetics and transformation products of 1-naphthol by Mn oxide-mediated oxidative coupling reaction", *J. Hazard. Mater.*, **165**, 540-547 (2009).
8. 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).
9. McKenzie, R. M., "The synthesis of birnessite, cryptomelane, and some other oxides and hydroxides of manganese", *Miner. Mag.*, **38**, 493-502 (1971).
10. Cheney, M. A., Bhowmik, P. K., Qian, S., Joo, S. W., Hou, W. and Okoh, J. M., "A New method of synthesizing black birnessite nanoparticles: From brown to black birnessite with nanostructure", *Journal of Nanomaterials.*, Volume 2008, Article ID 763706, doi:10.1155/2008/763706.
11. Stephanie, L. B., Duan, N., Tian, Z. R., Giraldo, O., Zhou, H. and Suib, S. L., "A Review of porous manganese oxide materials", *Chem. Mater.*, **10**, 2619-2628 (1998)
12. Feng, Q., Kanoh, H. and Ooi, K., "Manganese oxide porous crystals", *J. Mater. Chem.*, **9**, 319-333 (1999).
13. Zhang, Q. H., Li, S. P., Sun, S. Y., Yin, X. S. and Yu, J. G., "Lithium selective adsorption on 1-D MnO₂ nanostructure ion-sieve", *Adv. Powder Tech.*, **20**, 432-437 (2009).
14. Beaudrout, E., Salle, A. and Guyomard, D., "Nanostructured manganese dioxides: Synthesis and properties as supercapacitor electrode materials", *Electrochim. Acta*, **54**, 1240-1248 (2009).
15. 임동민, 이두희, 강기훈, 신현상, "망간산화물에 의한 1-Naphthol의 산화-결합 반응에 따른 반응산물 연구", *대한환경공학회지*, **29**(9), 989-996 (2007).
16. Leenheer, J. A., McKnight, D. M., Thurman, E. M. and MacCarthy, P., *Humic Substances in the Suwannee River, Georgia: Interaction, Properties and Proposed Structure*, US

-
- Geology Survey, Open-File Report 85-557, Denver, Colorado (1989).
17. Blalk, H. M., Simpson, A. J. and Pedersen, J. A., "Cross-coupling of sulfamide antimicrobial agents with model humic constituents" *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 4463-4473 (2005).
18. 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).
19. Cheney, M. A., Bhowmik, P. K., Moriuchi, S., Villaobos, M., Moriuchi, S. and Joo, S. W. "The effect of stirring on the morphology of birnessite nanoparticles", *Journal of Nanomaterials.*, Volume 2008, Article ID 168716, 9 pages, doi:10.1155/2008/7168716.
20. Lundstedt, S., "Analysis of PAHs and their transformation products in contaminated soil and remedial processes", Ph. D thesis, 2003, Umea Univ., Sewden.
21. Lundstedt, S. Persson, Y. and Oberg, L., "Transformation of PAHs during ethanol-Fenton treatment of an aged gaswork's soil", *Chemosphere*, **65**, 1288-1294 (2006).
22. Agrawal, A. and Tratnua, P. G., "Reduction of nitro aromatic compounds by zero-valent iron metal", *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 153-160 (1996).
23. Kang, K. H., Lim, D. M. and Shin, H. S., "Removal of TNT reduction products via oxidative-coupling reaction using manganese oxide", *Water Res.*, **40**(5), 903-910 (2006).