

# 망간산화물(Birnessite)을 매개로한 산화-변환반응을 이용한 PAH-퀴논화합물의 제거 Removals of PAH-quinones Using Birnessite-Mediated Oxidative-Transformation Processes

최찬규\* · 한윤이\* · 김성욱 · 신현상<sup>†</sup>  
Chan-Kyu Choi\* · Yooni-Harn\* · Seong-uk Kim · Hyun-Sang Shin<sup>†</sup>

\*서울과학기술대학교 에너지환경대학원 에너지환경공학과 · 서울과학기술대학교 환경공학과  
\*Department of Energy and Environment, The Graduate School of Energy and Environment,  
Seoul National University of Science and Technology  
Department of Environmental Engineering, Seoul National University of Science and Technology

(2011년 6월 2일 접수, 2011년 6월 26일 채택)

**Abstract :** An investigation on the removals of PAH-quinone compounds, which are commonly produced from the biological and/or chemical treatments of PAH-contaminated soils, from the aqueous phase via birnessite ( $\delta$ -MnO<sub>2</sub>)-mediated oxidative transformation is described. It was demonstrated that acenaphthenequinone (APQ), *p*-PAH quinone can be removed via birnessite-mediated oxidative-coupling reactions, and anthraquinone (AQ) and 1,4-naphthoquinone (1,4-NPQ), *o*-PAH quinones were efficiently removed by birnessite-mediated cross-coupling reactions in the presence of catechol (CAT) as a reactive mediator. The removals of PAH-quinone compounds followed pseudo-first-order reactions, and the rate constant ( $k$ , hr<sup>-1</sup>) for the removals of 1,4-NPQ under the experiment conditions (1,4-NPQ = 10 mg/L, CAT = 50 mg/L,  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> = 1.0 g/L, pH 5, Reaction time = 6-96 hr) was 0.0426, which was about 4 times lower than that of APQ (0.173). With the observed pseudo-first order rate constants with respect to birnessite loadings under the same experimental conditions, the surface-normalized specific rate constant,  $K_{surf}$ , for 1,4-NPQ was determined to be  $8.5 \times 10^{-4}$  L/m<sup>2</sup> · hr. The analysis of the kinetic data with respect to birnessite loading indicated that the cross-coupling reactions of 1,4-NPQ consist of two different reaction steps over time and the results have also been discussed in terms of the reaction mechanisms.

**Key Words :** PAH-quinones, Birnessite, Oxidative-transformation, Cross-coupling, Kinetic Constants

**요약 :** 본 연구에서는 PAHs 오염토양의 화학적 · 생물학적 처리과정에서 반응부산물로 흔히 발견되는 PAH-퀴논화합물을 대상으로 수용액 상에서의 망간산화물에 의한 산화-변환 제거 특성(제거율, 반응속도)을 조사하였다. 반응시간 경과에 따른 상등액의 HPLC 분석결과로부터 *p*-퀴논화합물인 Acenaphthenequinone (APQ)는 망간산화물 자체에 의한 산화-결합 반응을 통해 제거되며, *o*-퀴논화합물인 Anthraquinone (AQ)와 1,4-Naphthoquinone (1,4-NPQ)는 반응매개체(Catechol) 존재 하에서의 교차-결합반응을 통해 효과적으로 제거 가능성을 확인하였다. 망간산화물에 의한 PAH-퀴논화합물의 제거는 유사-일차 반응 속도를 따랐으며, 본 실험조건(1,4-NPQ = 11.5 mg/L, CAT = 50 mg/L, MnO<sub>2</sub> = 1.0 g/L, pH 5, 반응시간 = 6-96 hr)에서의 1,4-NPQ의 교차-결합 반응속도상수( $k$ , hr<sup>-1</sup>)는 0.0426으로 APQ의 산화-결합 반응속도 상수(0.173)에 비해 약 4배 정도의 차이를 보였다. 동일조건에서의 망간산화물 주입량별 속도상수를 망간산화물의 비표면적으로 표준화하여 얻은 1,4-NPQ의 교차-결합 반응에 대한 비표면적표준화속도상수( $K_{surf}$ )는  $8.5 \times 10^{-4}$ , L/m<sup>2</sup> · hr이었다. 망간산화물 주입량별 제거특성과 반응 속도상수의 비교 해석 결과로부터 1,4-NPQ의 교차-결합 반응은 반응시간 경과에 따라 서로 다른 반응기작을 거침을 확인하였으며, 이를 기존 문헌결과와 함께 해석하였다.

**주제어 :** PAH-퀴논화합물, 망간산화물(birnessite), 산화-변환, 교차-결합, 반응속도상수

## 1. 서론

PAHs (polycyclic aromatic hydrocarbons)는 두 개 이상의 벤젠고리를 가지는 방향족 탄화수소로서 화석연료의 불완전 연소, 오일정제, 화학물질 제조 공정, 석탄의 타르와 중유 전환 과정 등 다양한 오염원에 의하여 토양 환경 중에 널리 존재하는 소수성의 난분해성 화합물이다.<sup>1)</sup> PAHs 오염토양의 정화기법으로는 흔히 미생물을 이용한 생물학적 분해와 펜톤시약, 오존 등의 반응성 화학물질을 사용하는 화학적 분해 등이 널리 적용되고 있다. PAHs의 화학적, 생물학적 분해과정에서는 유기화합물의 불안정한 분해와 변환

으로 인하여 독성과 잔류성이 강한 다양한 변환생성물(transformation products)이 생성되는 것으로 보고된다.<sup>2-4)</sup> Ferrarese 등<sup>5)</sup>은 여러 화학적 처리기법을 적용한 PAHs 제거효율 비교 평가연구를 통해 원 오염물질인 PAHs 자체는 95% 이상의 제거율을 보였으나 총유기탄소(TOC) 기준의 제거율은 50-80%이며, 잔류 유기탄소의 대부분이 PAHs 변환 생성물에 해당함을 보고한 바 있다. 또한, Freeman과 Harris<sup>3)</sup>는 PAHs 오염토양의 복원에 있어서 충분한 양의 산화제가 투입되지 않은 화학적 처리공정이나 충분한 분해 미생물이 존재하지 않는 생물학적 복원공정의 경우 다양한 형태의 PAHs 변환생성물이 토양에 축적될 수 있음을 지적하였다.

<sup>†</sup> Corresponding author E-mail: hynus@snut.ac.kr Tel: 02-970-6625 Fax: 02-973-2003

그러나 PAHs 분해 및 제거와 관련한 대부분의 연구가 원 오염물질의 제거 자체에 초점을 두고 있어 처리과정에서 생성될 수 있는 다양한 변환생성물의 영향과 후속 처리 등에 대한 연구는 미흡한 실정이다.

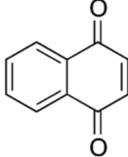
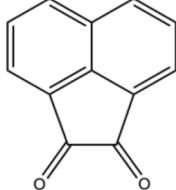
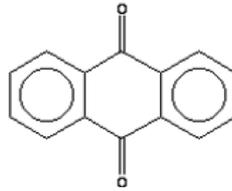
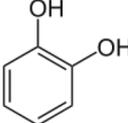
oxy-PAHs (oxygenated PAHs)는 PAHs의 생물학적, 화학적 분해반응의 변환생성물로 가장 흔히 보고되는 물질로서,<sup>2)</sup> 케톤(ketones), 퀴논(quinones), 알데히드(aldehyde), 페놀(phenols), 카르복실산(carboxylic acids) 등의 산소포함 PAHs 유도체를 포함한다.<sup>6)</sup> Oxy-PAHs 중 많은 화합물이 독성과 돌연변이 유발물질로 알려지며, 원 PAHs 보다 더 강한 독성을 지니는 화합물의 생성도 흔히 보고된다.<sup>4,7)</sup> 또한, oxy-PAHs는 산소원자가 포함된 분자구조 특성상 PAHs에 비하여 수중에서의 용해성 및 생물 이용 가능성 등이 높아 지하수 및 주변 환경으로의 확산이 용이하여 생태계에의 영향이 클 수 있다. 특히, 케톤과 퀴논계열의 oxy-PAHs는 페놀과 카르복실산 계열의 PAHs 유도체에 비하여 상대적으로 독성과 잔류성이 높아 주요 관심의 대상이 된다.<sup>1,4,6,7)</sup>

망간[Mn(III/IV)]산화물은 토양 입자 중에 널리 분포하는 금속산화물로서 높은 산화력으로 인해 페놀계 및 아닐린계의 난분해성 화합물의 비 생물학적 산화-결합 반응(oxidative-coupling)을 통한 제거에 효과적으로 작용한다.<sup>8,9)</sup> Bollag 등<sup>9)</sup>은 동식물의 분해산물로서 토양에 흔히 존재하는 다양한 페놀 화합물의 산화-결합 반응은 휴믹물질(humic substances)의 생성에 중요한 반응임을 제시하였으며, 이러한 자연적 휴믹화(humification) 과정은 페놀류로 오염된 토양의

현장처리에 효과적인 방법임을 제시한 바 있다. 망간산화물에 의한 산화-결합 반응은 오염물질 자체를 독성이 감소된 고분자 물질로 변환하거나 토양입자에의 비가역적 흡착을 유발하여 bound residue 형태로 안정화-고정화하는 방법이다.<sup>8,10)</sup> 특히, 최근 들어서는 PAHs, PCBs 등과 같이 그 자체로는 망간산화물에 대해 비 반응성인 물질도 수산기(-OH)를 지닌 반응 매개체(reactive mediators) 존재 하에서 교차-결합(cross-coupling) 반응을 통해 제거 가능함을 확인한 바 있다.<sup>11)</sup> Balk 등<sup>12)</sup>은 페놀계 반응매개체 존재 하에서 망간산화물에 의한 Sulfonamide의 제거는 두 화합물사이의 교차-결합에 기인함을 NMR 분석을 통해 입증한 바 있으며, Kang 등<sup>13)</sup>은 망간산화물 존재 하에서의 교차-결합을 통한 Cyprodinil의 제거 연구를 통해 변환 제거율은 반응매개체의 농도, pH, 반응시간 등의 반응조건에 영향을 받음을 밝힌 바 있다. 이러한 교차-결합 반응을 이용한 오염물질의 변환 제거는 PAHs, 농약류, 항생제 등 보다 다양한 난분해성의 방향족 화합물의 제거에 망간산화물이 폭넓게 적용될 수 있다는 점에서 활발한 연구가 기대되는 분야이며, 본 연구에서의 oxy-PAH를 대상으로 한 망간산화물의 산화-변환 제거특성 연구는 중요한 의미를 가진다.

본 연구에서는 PAHs의 생물학적·화학적 변환반응산물로서 흔히 보고된 퀴논계열의 oxy-PAHs (i.e., PAH-퀴논화합물)을 대상으로 망간산화물에 의한 산화-변환 제거특성을 조사하였다. 본 연구는 나프탈렌(naphthalen), 아세나프틸렌(acenaphthylene) 및 안트라센(anthracene)의 주요 산화반응

**Table 1.** Physical and chemical properties of the PAHs-quinones and a phenolic mediator used in this study

	Name	Formula / Mw (g/mol)	Chemical structure	$S_w^a$ (mg/L)	$\log K_{ow}^b$
PAH-quinones	1,4-Naphthoquinone (1,4-NPQ)	C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> / 158.16		668	1.71
	Acenaphthenequinone (APQ)	C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> / 182.18		90.1	1.95
	Anthraquinone (AQ)	C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> / 208.22		1.35	3.39
Reactive Mediator	Catechol	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> / 110.11		4.61 × 10 <sup>-5</sup>	0.88

<sup>a</sup> $S_w$ : Water solubility, mg/: at 20~25 °C.

<sup>b</sup> $K_{ow}$ : Octanol-water partition coefficient, L/kg.

산물로 보고된 PAH-퀴논화합물을 대상으로 수행하였으며, 망간산화물에 의한 PAH-퀴논화합물의 산화-결합 반응성 평가 및 반응매개체 존재 하에서의 교차-결합 반응에 따른 제거반응 특성(반응속도인자, 제거율)을 조사하였다.

## 2. 실험 재료 및 방법

### 2.1. 실험 재료

PAH-퀴논화합물은 1,4-Naphthoquinone (1,4-NPQ), Acenaphthenequinone (APQ), Anthraquinone (AQ) 등을 사용하였다. 이들은 각각 나프탈렌, 아세나프탈렌, 안트라센 등의 산화반응산물로서 PAHs 오염 토양의 자연 풍화(weathering) 및 생물학적·화학적 복원처리과정에서 흔히 발견되는 반응생성물로 보고된다.<sup>2)</sup> Table 1은 이들 PAH-퀴논화합물의 물리·화학적 기본특성을 나타낸 것이다. PAH-퀴논화합물 모용액은 일정량의 표준물질을 증류수에 넣고 N<sub>2</sub> 분위기하에서 24시간 동안 교반하며 용해시킨 후 PTFE (0.45 µm, PALL. Co. Ltd) 재질의 멤브레인 필터로 여과하고 HPLC로 농도를 결정하여 사용하였다. 반응매개체(reactive mediator)로 사용한 Catechol (CAT)은 Sigma-Aldrich와 Fluka로부터 구입한 고순도(> 99.5% 이상) 표준물질을 추가적인 정제과정 없이 사용하였으며, 물리화학적 기본특성은 Table 1과 같다. CAT은 자연유기물인 휴믹물질의 주요 구조단위로 알려지며,<sup>14)</sup> 실제 토양환경에서의 반응매개체 역할을 모사하기 위한 모델화합물로 널리 사용된다.<sup>12,15)</sup> 망간산화물은 McKenzie<sup>16)</sup>에 의해 제시된 방법에 준하여 합성하여 사용하였다. 합성 망간산화물은 XRD 분석 결과 주요 결정상이 birnessite (δ-MnO<sub>2</sub>)에 해당하였으며, BET-N<sub>2</sub> 가스 흡착법을 이용하여 측정된 비표면적 값은 41.05 m<sup>2</sup>/g이었다. 합성 망간산화물 입자는 실험에 앞서 초순수를 사용하여 세척 후 동결 건조하여 고온 분말 상태로 사용하였다.

### 2.2. 회분식 실험 및 분석방법

수용액상에서의 PAH-퀴논화합물에 대한 망간산화물의 반응실험은 20 mL 용량의 serum bottle을 사용하여 회분식(batch test)으로 수행하였다. 반응용액은 각각의 serum bottle에 APQ와 1,4-NPQ 표준용액(~11 mg/L) 20 mL를 채운 후, birnessite 20 mg(즉, 1.0 g/L)을 첨가하여 조제하였다. AQ의 경우 낮은 용해도를 고려하여 AQ 표준용액(1.0 mg/L) 20 mL에 버네사이트 5 mg (0.25 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 회전식 교반기에서 30 rpm의 속도로 24시간 동안 교반시켰다. 반응을 시작한 후 일정시간대 별로 각 serum bottle로부터 500 µL의 분석 시료를 채취하고, 0.2 µm syringe filter (PTFE, PALL. Co. Ltd)로 여과한 후 여액을 곧바로 HPLC를 사용하여 분석하였다.

반응매개체 존재 하에서의 1,4-NPQ의 반응용액은 1,4-NPQ 표준용액(20 mg/L, pH 5) 10 mL을 채운 일련의 serum bottle에 20 mg의 망간산화물 주입하고 pH를 조절한 후 (pH 5), 곧바로 미리 준비한 CAT 용액(100 mg/L, pH 5) 10 mL을 첨가하여 제조하였다. 혼합시료는 Teflon 재질의 격막 및 알루미늄 캡으로 완전히 밀봉한 후 알루미늄 호일로 감싸 빛의 유입을 차단하고, 회전식 교반기(FINEPCR<sup>®</sup>, AG)에서 30 rpm속도로 24시간 동안 교반시켰다. 망간산화물 주입량 변화에 따른 제거특성(반응속도인자, 제거율)을 조사하기 위한 반응용액은 일정농도의 1,4-NPQ 표준용액(10 mg/L)과 CAT(50 mg/L)를 포함하는 반응용기에 일정량의 망간산화물(5, 10, 20, 50 mg)을 첨가하여 조제하였다. 비교 시료(control)로는 동일 조건에서 CAT를 첨가하지 않은 반응용액을 조제하여 사용하였다. 이 후 일정시간대별로 채취한 시료에 대한 HPLC 분석은 앞선 회분식 실험과 동일한 과정을 통해 실시하였다.

각 반응물질의 잔류 농도를 포함한 반응여액에 대한 분석은 영인과학(ACME 9000)의 HPLC 및 Waters사(Supelcosil LC-18DB)의 C18 46 x 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 이용하여 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 망간산화물에 의한 PAH-퀴논화합물의 반응성 평가 결과

Table 2는 PAHs-퀴논화합물의 망간산화물에 의한 반응성 평가결과를 요약한 것이다. AQ와 1,4-NPQ는 망간산화물 단독처리 만으로는 반응성을 보이지 않았으나, APQ는 망간산화물 첨가만으로도 반응성을 보였으며 본 실험조건(~11 mg/L PAH-quinones, 1.0 g/L δ-MnO<sub>2</sub>, pH 5)에서 24 hr의 반응 후 99% 이상의 제거율을 보였다. 이는 기존 연구에서 널리 알려진 페놀계와 아닐린계 화합물 이외에 퀴논계 화합물도 분자구조 형태에 따라서는 망간산화물과의 직접반응을 통해 제거 가능함을 제시한다. 한편, AQ와 1,4-NPQ는 반응매개체(CAT)와 망간산화물을 함께 첨가한 경우 본 실험 조건에서 24 hr의 반응 후 각각 75.0과 95.1%의 제거율을 나타냈다. 즉, APQ와 같은 *o*-퀴논화합물은 망간산화물 단독 첨가에 의해 제거가 가능한 반면, AQ와 1,4-NPQ등의 *p*-퀴논화합물은 페놀계 반응매개체의 첨가를 통해 제거 가능함을 알 수 있다. 이러한 결과는 PAH-퀴논화합물에 대한 망간산화물의 반응성이 퀴논화합물의 구조적 특성에 의존함을 제시한다. 유사한 예로서 Chang Chien 등<sup>17)</sup>은 벤젠고리에 2개의 수산기(-OH)를 가진 2가 페놀화합물을 대상으로 망간산화물과의 반응성을 비교한 결과, *o*-위치에 OH기를 가진 화합물(즉, Catechol)은 *m*-과 *p*-위치에 OH기를 가진 페놀계 화합물(Hydroquinone, Resocinol)에 비교해 높은 산화-

**Table 2.** Reactivity of PAH-quinones by birnessite ( $\delta$ -MnO<sub>2</sub>)

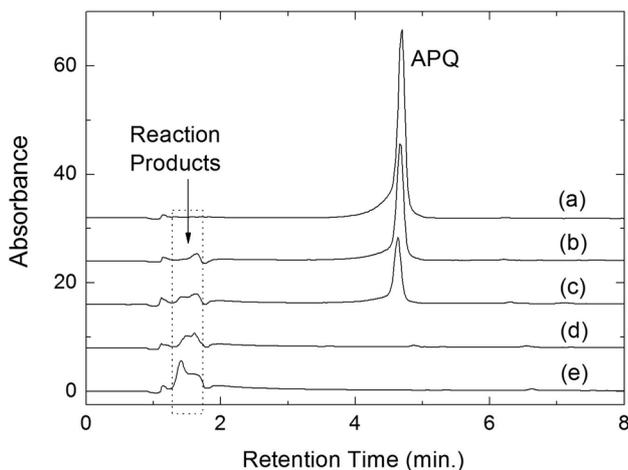
PAHs-quinones		Removal efficiency <sup>a</sup> (%)		
Compounds	Retention time(min)	Control <sup>b</sup>	without catechol	with catechol
APQ	4.71	NR <sup>c</sup>	> 99	> 99
AQ	10.43	NR	NR	75.0
1,4-NPQ	4.60	NR	NR	90.1

<sup>a</sup>Experimental conditions : ~11 mg/L PAH-quinones (APQ, 1,4-NPQ) and 1.0 g/L  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> (1.0 mg/L AQ, 0.25 g/L  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>), 50 mg/L Catechol, 24 hr incubation at 20°C and pH 5 in the dark. <sup>b</sup>Without catechol and birnessite, <sup>c</sup>Not reacted

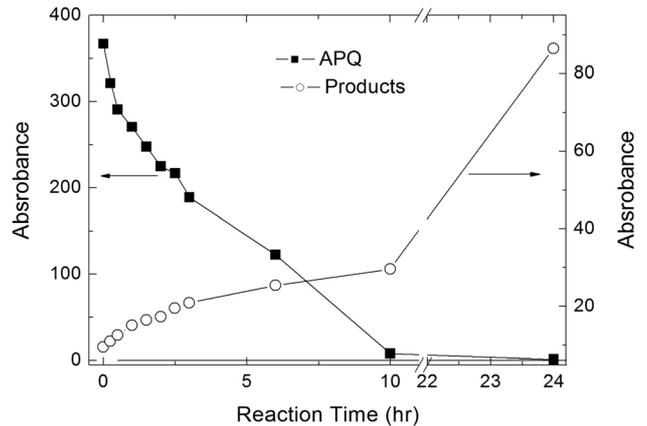
결합 반응성을 가짐을 밝혔으며, 이러한 차이가 각 페놀 화합물에서 생성되는 중간 반응산물(즉, 퀴논계 화합물)의 구조와 관련됨을 입증한 바 있다.

### 3.2. 망간산화물에 의한 APQ의 산화-결합반응 해석

APQ의 제거가 망간산화물에 의한 산화-결합 반응에 기인함은 Fig. 1을 통하여 확인할 수 있다. HPLC 크로마토그램의 APQ 피크(RT 4.7 min.)는 망간산화물 존재 하에서 반응시간이 경과하면서 일정하게 감소하는 경향을 보였으며 반응 10시간 이후 검출되지 않았다(Fig. 1(d)). 반면, 반응생성물에 해당하는 피크가 머무름 시간(RT) ~1.4 min. 부근에서 생성되었다. Fig. 2는 반응생성물의 피크가 APQ의 제거와 직접 연관됨을 확인하기 위하여 반응시간 경과에 따른 APQ 및 반응생성물 피크세기의 증감을 나타낸 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이 반응 후 10 hr 경과시점까지 APQ가 망간산화물과의 반응을 통해 제거되면서 반응생성물의 피크(RT ~1.4 min.)가 일정하게 증가한 것을 확인할 수 있다. 이는 APQ가 망간산화물과의 산화-변환 반응을 통해 점진적으로 새로운 반응생성물로 전환되었음을 제시한다.



**Fig. 1.** HPLC chromatograms of APQ and its reaction products by birnessite with time of (a) 0 hr, (b) 2 hr, (c) 6 hr, (d) 10 hr and (e) 24 hr; experimental conditions: 10.6 mg/L 1,4-APQ, 1.0 g/L  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>, 20°C and pH 5.0, in the dark.

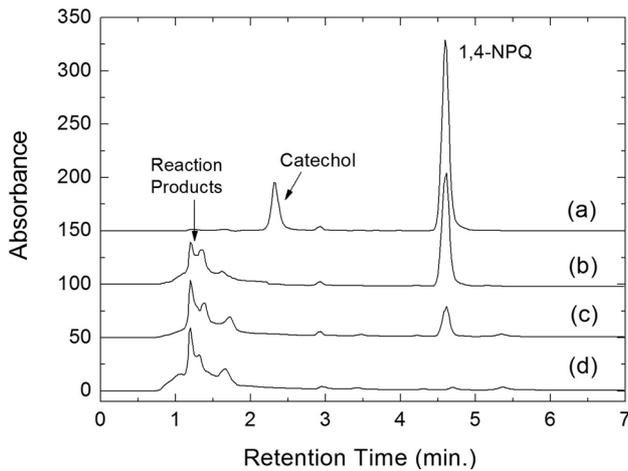


**Fig. 2.** Disappearance of APQ and increase of its reaction products by birnessite with time (same experiment as Fig. 1).

한편, 반응 10 hr 경과 후 대부분의 APQ가 제거(>99%) 되었음에도 불구하고 반응 24 hr 경과시점에서 반응생성물의 피크세기는 약 3배 이상 크게 증가한 것을 관찰하였다(Fig. 2). 이는 본 실험조건에서 APQ (10.6 mg/L = 0.058  $\mu$ M)에 비교해 높은 농도의 망간산화물(1.0 g/L = 11.5  $\mu$ M)의 존재로 인해 APQ의 일차 산화-변환 반응생성물이 망간산화물과의 추가 변환반응을 통해 보다 흡광도가 높은 반응생성물로 전환되었기 때문으로 해석할 수 있다. 이러한 해석을 뒷받침하는 연구결과로서 Lu 등<sup>18)</sup>은 효소(laccase)에 의한 Acetaminophen의 산화-변환반응기작 규명 연구로부터 반응 초기에 형성된 Acetaminophen의 1차 산화-결합 반응산물(Acetaminophen dimer)은 반응시간 지속에 따라 trimer, tetramer 등의 보다 고분자화된 형태로 전환되어 감을 밝혔으며, Huang과 Weber<sup>19)</sup>는 Bisphenol A (BPA) 용액에 일정 농도의 산화-환원 촉매 효소(peroxidase)를 단계적으로 투입한 실험결과로부터 새로운 배치의 촉매 효소가 첨가되면서 반응생성물의 산화-결합반응이 지속적으로 진행됨을 보고한 바 있다. 본 연구결과는 망간산화물에 의한 APQ의 산화-변환 제거 가능성을 제시한 것으로 의미가 있으며, APQ의 중합체 형성에 대한 보다 구체적인 정보는 반응용액에 대한 LC/MS 또는 분자량(Mw) 등의 추가 분석을 통한 분자수준의 규명이 필요할 것으로 판단된다.

### 3.3. Catechol 존재 하에서의 망간산화물에 의한 1,4-NPQ의 교차-결합반응 해석

반응매개체로서 CAT 존재 하에서의 망간산화물에 의한 *p*-퀴논화합물의 제거특성 조사는 1,4-NPQ를 대상으로 수행하였다. CAT은 자연유기물인 휴믹물질의 모델화합물로서 망간산화물에 대하여 높은 반응성을 지니는 반응매개체로 널리 알려지며, 1,4-NPQ은 AQ에 비교해 수용액에서의 용해도가 높아 제거특성 조사에 보다 용이한 특징을 가진다(Table 1). 1,4-NPQ이 CAT 존재 하에서의 교차-결합(cross-coupling)반응을 통해 제거됨을 Fig. 3의 크로마토그램을 통하여 확인할 수 있다.<sup>20)</sup> 반응 1시간 경과 후, CAT (RT = 2.31 min)의 피크는 망간산화물과의 산화-변환 반응을 통해 모



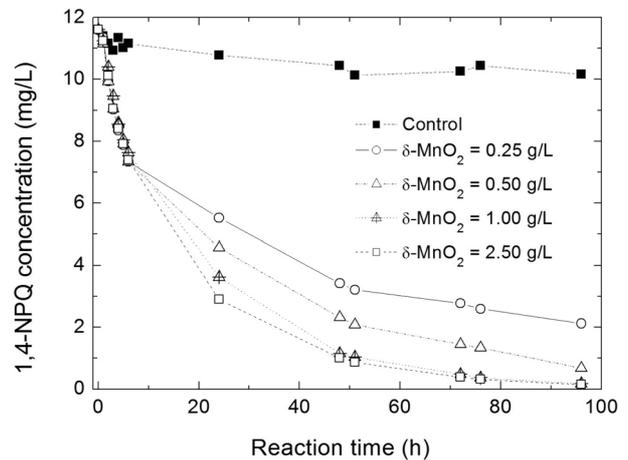
**Fig. 3.** HPLC chromatograms of 1,4-NPQ, Catechol and its reaction products by birnessite with time of (a) 0 hr, (b) 1 hr, (c) 24 hr and (d) 96 hr; experimental conditions: 11.5 mg/L 1,4-NPQ, 50 mg/L Catechol, 1.0 mg/L  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>, 20°C and pH 5.0, in the dark.

두 제거되었다(Fig. 2(b)). 또한 1,4-NPQ (RT = 4.60 min.) 피크는 반응 전에 비하여 약 84% 감소되면서 머무름 시간 (RT) ~1.3 min. 영역에서 반응생성물 피크가 관찰되었다. 반응 24시간과 96시간 경과 후(Fig. 3(c)-(d)) 1,4-NPQ의 지속적 제거와 반응생성물 피크의 증가를 보였으며, 1,4-NPQ은 반응 96 hr 경과 후 모두(> 99.9%) 제거되었다. 한편, 머무름 시간 ~1.3 min. 영역에서의 반응생성물 피크는 1,4-NPQ의 생성을 반응중간단계로 거치는 1-naphthol로부터의 반응생성물 피크 위치와 유사하며, 이 피크는 LC/MS 분석결과 분자량(m/z) 400~2,000 범위의 중합체에 해당함을 밝힌바 있다.<sup>20)</sup> Majcher 등<sup>15)</sup>은 <sup>14</sup>C labeled CAT을 대상으로 한 실험을 통해 CAT는 망간산화물에 의한 산화-변환 반응을 통해 빠르게(< 1 hr) 제거되며, CAT의 대부분(76~95%)이 퀴논과 래디칼 등의 중간반응물 및 이들 사이의 결합생성물을 형성함을 보고한 바 있으며, Kang 등<sup>13)</sup>은 망간산화물에 대하여 비 반응성을 띠는 <sup>14</sup>C labeled Cyprodinil의 페놀계 반응매개체 존재 하에서의 산화-변환반응 생성물에 대한 방사능 및 질량분석기(MS) 분석을 통해 <sup>14</sup>C labeled 탄소 성분의 대부분이 반응매개체와의 교차결합을 통한 중합체생성물에 포함됨을 확인한 바 있다. 이러한 결과는 CAT이 1,4-NPQ의 산화-변환반응에 반응매개체로 효과적으로 작용하였음을 입증하는 것으로서, *p*-quinone 화합물은 CAT 존재 하에서의 교차결합을 통해 효과적으로 제거될 수 있음을 제시한다.

### 3.4. 망간산화물의 주입량에 따른 1,4-NPQ의 교차-결합 반응의 동역학적 특성

앞선 연구결과를 토대로 CAT 존재 하에서의 망간산화물에 의한 1,4-NPQ의 교차-결합 반응의 동역학적 특성을 평가하였다. 실험은 망간산화물의 주입량에 따른 1,4-NPQ의 제거율을 조사하였고, 이로부터 적정 망간산화물 주입농도 결

정 및 이에 따른 제거율과 속도상수 등을 도출하였다. Fig. 4는 CAT (50 mg/L) 존재 하에서의 망간산화물 주입량별 1,4-NPQ의 제거에 따른 잔류농도(mg/L)를 도시한 것이다. CAT이 존재하지 않는 대조군(control) 용액에서는 반응시간 동안 1,4-NPQ 농도의 변화가 관찰되지 않았다. 반응매개체로서 첨가한 CAT은 반응 1시간 경과 후 대부분(>99.5%) 제거되었으며(Fig. 3(b)), 동시에 1,4-NPQ의 농도는 90시간이 지나면서 78% (0.25 g/L,  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>)에서 98% (2.50 g/L, MnO<sub>2</sub>)까지 감소하였다. 한편, 반응초기 6 hr 경과시점까지의 1,4-NPQ 농도는 망간산화물 주입량에 관계없이 시간에 따라 일정한 감소율을 보였으며, 반응 6 hr 경과시점에서 약 36%의 제거율을 보였다. 이후 1,4-NPQ 제거율은 반응시간 경과에 따라 망간산화물의 주입량이 증가할수록 일정하게 증가하는 경향성을 보였다. 반응시간 경과 시점에 따른 이러한 차이는 반응매개체 존재 하에서의 교차-결합반응에 의한 1,4-NPQ의 제거가 반응시간에 따라 서로 다른 반응기작을 거칠 수 있음을 제시한다.



**Fig. 4.** Disappearance of 1,4-NPQ in aqueous suspension at different birnessite loadings; experimental conditions: 11.5 mg/L 1,4-NPQ, 50 mg/L Catechol, 20°C and pH 5.0, in the dark.

**Table 3.** Summary of kinetic constants and half-lives for the oxidative transformation of 1,4-NPQ in the presence of catechol by birnessite

Birnessite Loading	1,4-Naphthquinone (11.5 mg/L)			
	0.25 g/L	0.50 g/L	1.00 g/L	2.50 g/L
$k_{int}$ (hr <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	$8.46 \times 10^{-2}$	$8.08 \times 10^{-2}$	$7.98 \times 10^{-2}$	$8.29 \times 10^{-2}$
$r^2$	0.989	0.994	0.995	0.992
$t_{1/2}$ (hr)	8.2	8.6	8.7	8.4
$K_{surf}$ (L/m <sup>2</sup> · hr) <sup>c</sup>	avg. $18.5 \times 10^{-4}$			
$k$ (hr <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>	$1.38 \times 10^{-2}$	$2.54 \times 10^{-2}$	$4.26 \times 10^{-2}$	$4.45 \times 10^{-2}$
$r^2$	0.981	0.996	0.997	0.998
$t_{1/2}$ (hr)	50.2	27.3	16.3	15.6
$K_{surf}$ (L/m <sup>2</sup> · hr) <sup>c</sup>	$8.5 \times 10^{-4}$			

<sup>a</sup> Initial rate constants for the reaction time up to 6 hr

<sup>b</sup> Rate constants for the reaction time from 6 to 96 hr

<sup>c</sup> Normalized to birnessite surface area of 44.37 m<sup>2</sup>/g

1,4-NPQ의 동역학적 제거특성의 조사를 위하여 망간산화물 투입량별 초기반응단계(< 6 hr)에서의 제거율 결과(Fig. 4)를 유사-일차(pseudo-first-order) 반응식에 적용하여 해석하였고, 그 결과는 Fig. 5에 도시하였다. 반응시간에 따른  $\ln(C/C_0)$ 의 선형회귀 분석결과 결정계수( $r^2$ ) 값은 0.989~0.995로서 높은 선형회귀율을 보였다(Table 3). 이로부터 망간산화물에 의한 1-NPQ의 교차결합 제거반응은 유사-일차 반응식에 부합함을 알 수 있다. Table 3에서 보느냐와 같이 반응 6시간 경과시점까지의 초기반응속도 상수( $k_{int}$ ,  $hr^{-1}$ )는 망간산화물 투입량의 증가에도 불구하고 0.0798~0.0846의 범위에서 일정한 값을 보였다. 이는 반응초기단계에서의 교차-결합 반응을 통한 1,4-NPQ의 제거과정은 본 실험에 사용한 망간산화물 투입량(0.25~2.5 g/L)으로부터 제공되는 표면반응자리가 반응의 제한인자로 작용하기 않고 있음을 제시한다. 즉, CAT를 매개로 한 1,4-NPQ의 교차-결합반응의 초기단계는 CAT이 망간산화물과의 높은 반응성으로 빠르게 (< 1 hr) 제거되면서 생성된 CAT의 산화-변환 반응물(ortho-퀴논화합물 및 CAT 중합반응물)과 1,4-NPQ사이의 자체 결합이 우세하기 때문으로 해석된다.<sup>17,21)</sup> 이러한 해석을 뒷받침하는 연구결과로서 Majcher 등<sup>15)</sup> 및 Chan Chien 등<sup>17)</sup>에 따르면 CAT은 망간산화물과의 반응을 통해 쉽게 퀴논 계열의 중간산화 생성물(즉, 1,2-bezoquinone)을 생성함을 보고하였으며, Park 등<sup>21)</sup>은 망간산화물에 의한 교차결합반응은 반응 매개체와 대상 유기물이 동일한 형태의 중간 반응생성물(즉, 래디컬-래디컬 또는 퀴논-퀴논 등)을 형성할수록 반응효율이 높음을 제시한 바 있다. 따라서 반응초기단계에서의 1,4-NPQ의 제거반응은 망간산화물 투입량 보다는 망간산화물에 의한 CAT의 산화-변환 반응 및 CAT의 산화-변환 반응물과 1,4-NPQ 사이의 친핵성 결합(nucleophilic coupling) 반응에 의해 지배되는 것으로 해석된다.<sup>12,21)</sup>

Fig. 4에서 초기반응 단계 이후(6~96 hr)의 1,4-NPQ 제거가 망간산화물 투입량에 따라 일정하게 증가하는 경향성을 보인 것으로부터, 망간산화물 첨가량 별 제거율 실험결과를 유사-일차(pseudo-first-order) 반응식에 적용하여 해석하였다. Fig. 6은 이들의 선형회귀분석 결과를 제시한 것으로서 결정계수 값( $r^2$ )은 0.981~0.998로 높은 회귀율을 보였다. 이로부터 본 반응시간 영역에서의 1,4-NPQ 제거 역시 유사-일차 반응식에 부합함을 알 수 있었으며, 망간산화물 투입량별 반응속도상수( $k$ ,  $hr^{-1}$ )와 반감기( $t_{1/2}$ , hr)를 구하였다(Table 3). 반응속도 상수 값은 망간산화물 첨가량이 0.25 g/L에서 1.0 g/L로 4배 증가하면서 약 3.1배 증가하였으며 이에 따른 반감기(half-life)는 50.2시간에서 16.3시간으로 감소하였다. 망간산화물 투입량에 따른 이러한 반응속도의 증가는 1,4-NPQ의 교차결합 반응이 반응초기와는 달리 주로 망간산화물 입자를 직접 매개로한 표면반응(표면유기착물 형성(surface complex)과 전자전달 반응)을 통해 이루어지고 있음을 제시한다. 또한, 망간산화물 투입량이 증가할수록 반응속도가 증가한 것은 망간산화물 입자의 표면 활성 자리의 증가에 기인한 것으로 판단된다.

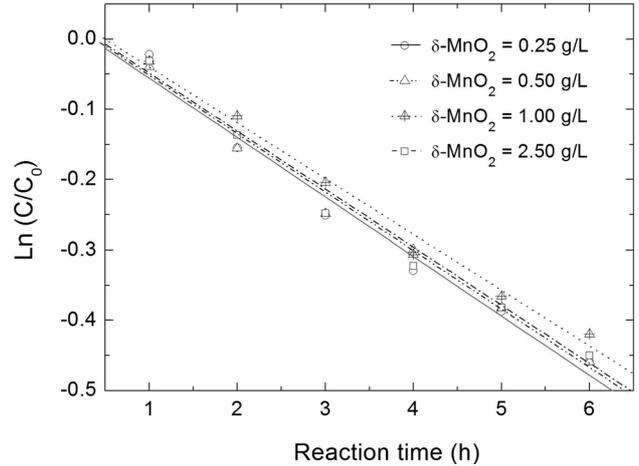


Fig. 5. Pseudo-first order rate plots for the transformation of 1,4-NPQ at different birnessite loadings for the reaction time from 0 to 6 hr (same experiment as Fig. 4).

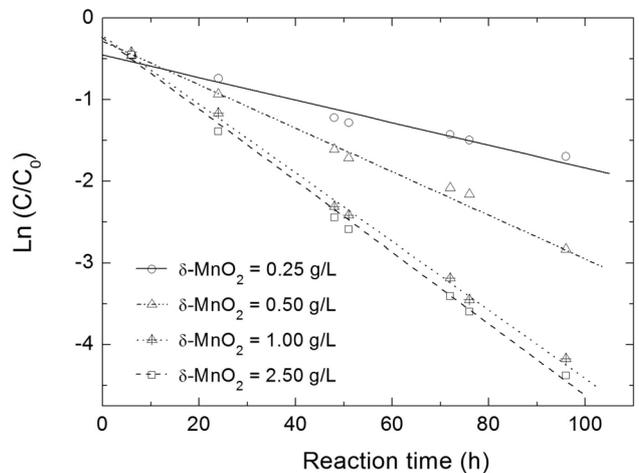


Fig. 6. Pseudo-first order rate plots for the transformation of 1,4-NPQ at different birnessite loadings for the reaction time from 6 to 96 hr (same experiment as Fig. 4).

이러한 해석은 반응 6 hr을 기점으로 이전과 이후 반응의 속도상수 값( $k_{int}$  vs.  $k$ )의 비교를 통해서도 확인할 수 있다. 즉, 반응 초기단계(< 6 hr)의 속도상수( $k_{int}$ ) 값은 이후 반응 단계(6~96 hr)에서의 속도상수( $k$ ) 보다 약 1.6~1.9배 높았다(Table 3). 반응초기단계 이후 이러한 속도 저하는 반응초기 CAT과 1,4-NPQ과의 교차결합에 의해 생성된 중합체(oligomer) 생성물이 망간산화물에 의한 지속적인 산화-변환반응을 통해 고분자화(polymerization)되면서 망간산화물 입자와의 표면착물 반응이 저하되었기 때문으로 해석된다. 이러한 해석을 뒷받침하는 결과로서 Bollag 등<sup>9)</sup>은 망간산화물 입자 표면에서의 유기물 흡착과 전자전달 반응이 망간산화물을 매개로한 산화-변환 반응의 속도결정단계에 해당함을 제시한 바 있으며, Lu 등<sup>18)</sup>은 페놀계 반응물을 대상으로 반응시간 경과에 따른 반응생성물 분석을 통해 중합반응 생성물은 지속적인 산화-변환 반응을 통해 고분자화되면서 소수성이 증가하는 경향성을 확인하였다. 또한 Ulrich

와 Stone<sup>22)</sup>은 중합체 생성물의 소수성 정도가 증가함에 따라 망간산화물 표면에서의 유기물 표면착물 반응이 저하되며, 이로 인해 망간산화물을 매개로한 산화-변환 반응 효율이 낮아짐을 확인 한 바 있다.

한편, 망간산화물 주입량이 1.0 g/L에서 2.5 g/L로 증가하면서는 속도상수( $k$ , hr<sup>-1</sup>)의 증가폭이 미미하였다( $4.26 \times 10^{-2} \rightarrow 4.45 \times 10^{-2}$ ). 이로부터 본 실험조건에서의 적정 망간산화물 주입량은 1.0 g/L임을 알 수 있었다. 이러한 반응속도 증가의 저하는 대상 유기물의 농도에 비교해 망간산화물 주입량이 과다할 경우 반응에 직접 참여하지 않는 망간산화물 입자 및 과량의 망간산화물 입자에서 유발되는 반응생성물(중합체 및 Mn<sup>2+</sup>) 등에 의해 망간산화물 표면반응 자리에의 간섭에 기인한 것으로 해석할 수 있다. 또 다른 이유로는 잔류 1,4-NPQ 농도가 감소하면서 망간산화물은 1,4-NPQ 제거보다는 반응 용액 중에 상대적으로 풍부하게 존재하는 중합체 생성물의 지속적 산화-변환 반응에 참여하기 때문으로 해석된다. 유사한 예로서 Zhang<sup>23)</sup>은 Triclosan (5-chloro-2-(2,4-dichlorophenoxy)phenol)을 대상으로 망간산화물 첨가량에 따른 제거율 실험을 통해 과량의 망간산화물 첨가조건에서 속도상수의 감소를 관찰한 바 있으며, 이는 반응과정에서 생성되는 Triclosan의 산화-변환 반응생성물 및 망간(IV)산화물 환원 종(Mn<sup>2+</sup>)에 의한 망간산화물 입자의 표면활성자리(active surface site)의 차단(blocking)에 따른 저해효과에 기인함을 제시한 바 있다. 또한 Majcher 등<sup>15)</sup>은 약 80%의 산화-변환 제거를 거친 catechol 반응용액에 망간산화물 입자를 추가로 주입한 경우, 잔류 catechol의 추가 제거효과는 미미(< 3%)한 반면, 중합체 생성물의 지속적 산화 및 무기화(mineralization) 반응으로 인한 CO<sub>2</sub> 발생률이 크게 증가하는 것으로 보고하였다.

1,4-NPQ의 교차결합 반응이 망간산화물 입자의 표면에서 일어나는 표면반응이라는 점에서 망간산화물 입자의 표면적은 반응 동역학적 측면에서 중요한 반응 제어 인자이다.<sup>20)</sup> 따라서 망간산화물 주입량 변화 실험(> 6 hr)으로부터 구한 유사-일차 반응속도 상수를 망간산화물 입자의 표면적으로 표준화(normalized)함으로써 비표면적표준화 속도상수( $K_{surf}$ , L/m<sup>2</sup> · hr)를 구하였다. Fig. 7은 망간산화물의 표면적 측정값(44.37 m<sup>2</sup>/g)을 이용하여 망간산화물 첨가량(g/L)을 표면적(m<sup>2</sup>/L)으로 환산한 후, 이를 유사-일차 반응 상수 값에 대하여 도시한 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이 과량의 망간산화물 주입량(2.5 g/L) 이전 시점까지의 반응속도 상수( $k$ , hr<sup>-1</sup>)는 망간산화물 표면적과 선형관계( $r^2 = 0.996$ )를 보였으며, 직선의 기울기로부터 본 실험조건(1,4-NPQ = 11.5 mg/L, CAT = 50 mg/L, pH 5, δ-MnO<sub>2</sub> = 0.25~1.0 g/L)에서의 비표면적표준화 속도상수 값( $8.5 \times 10^{-4}$  L/m<sup>2</sup> · hr)을 도출하였다. 본 실험에서의 교차결합 반응속도상수( $K_{surf}$ ) 값은 1,4-NPQ의 환원화합물인 1-naphthol을 대상으로 동일한 망간산화물을 사용하여 얻은 산화-결합반응의 비표면적표준화 속도상수 값( $5.6 \times 10^{-2}$  L/m<sup>2</sup> · hr)<sup>25)</sup>에 비교해 60배 이상 낮았다. 한편, 앞서 Fig. 2의 APQ 실험결과를 유사-일차반응식에 적

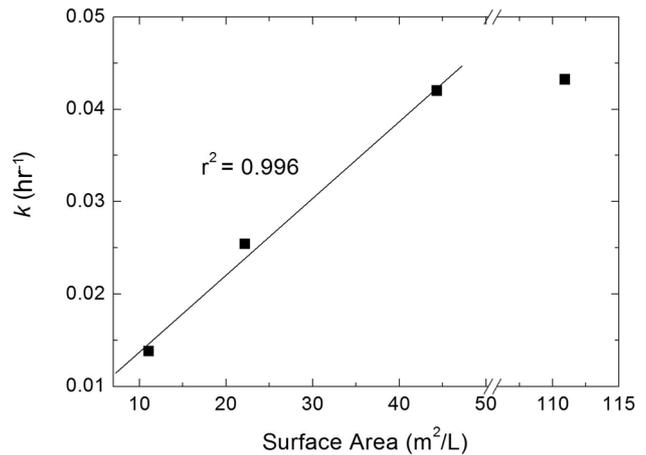


Fig. 7. Effect of birnessite surface area concentration on the pseudo-first order rate constants for the oxidative transformation of 1,4-NPQ.

용하여 얻은 속도상수 값( $k$ , hr<sup>-1</sup>)은 0.173( $r^2 = 0.988$ )이었다 (data not shown). 이는 동일조건에서의 1,4-NPQ의 교차-결합 반응속도상수(0.0426, from Table 3)보다는 약 4배 정도 높은 값이나, 동일 조건(at 1.0 g/L δ-MnO<sub>2</sub> loading)에서의 1-naphthol의 산화-결합 반응속도상수( $5.6 \times 10^{-2} \times 44.47$  m<sup>2</sup>/g × 1.0 g/L = ca. 2.49 hr<sup>-1</sup>) 보다는 약 14배 이상 낮은 값이었다. 이로부터 동일한 화합물계열(i.e., PAH-퀴논화합물)에서의 망간산화물에 의한 교차-결합 반응은 산화-결합 반응에 비교해 느리게 진행되는 반응임을 알 수 있으며, 페놀화합물(1-naphthol)이 퀴논화합물(APQ)에 비교해 매우 높은 산화-결합 반응효율을 보임을 알 수 있었다. 이러한 결과는 망간산화물을 매개로 한 대표적인 두 반응기작(산화-결합 및 교차-결합반응) 및 대상 화합물에 따른 반응속도 차이에 대한 정량적인 비교 정보를 제공하는 것으로 의미가 있다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 PAHs의 분해반응산물인 PAHs 퀴논화합물을 대상으로 망간산화물에 의한 산화-변환 반응을 통한 제거특성을 평가하였다. PAHs 퀴논화합물은 PAHs 오염도 양의 풍화 및 화학적·생물학적 복원처리 과정에서 흔히 발견되는 반응부산물로서 관심의 대상이 되는 물질이다. 본 연구를 통해 PAHs 퀴논화합물은 분자구조 특성에 따라 망간산화물과의 산화-결합 또는 페놀계 반응매개체와의 교차-결합 반응을 통해 효과적으로 제거 가능함을 확인하였다. 즉, APQ (o-퀴논화합물)는 망간산화물 단독첨가에 의한 산화-결합 반응을 통해 제거되며, AQ와 1,4-NPQ 등(p-quinone 화합물)은 catechol (CAT) 존재 하에서의 교차-결합반응을 통해 제거되었다. 특히, 1,4-NPQ의 교차-결합반응은 반응 시간에 따라 서로 다른 반응기작을 거치고 있음을 확인하였다. 반응초기 1,4-NPQ의 제거는 CAT의 산화-변환 반응물과 1,4-NPQ사이의 자체 결합반응이 우세한 반면, 이후 반

응단계에서는 망간산화물 입자를 직접 매개로한 표면반응을 통해 제거가 진행됨을 알 수 있었다. 본 연구에서의 APQ와 1,4-NPQ 및 동일 반응조건에서 얻은 기존 문헌의 hydroxylated PAHs (i.e., 1-naphthol)에 대한 반응속도상수 비교를 통해 PAHs 퀴논화합물의 산화-변환 반응(교차-결합, 산화-결합) 및 유사구조의 hydroxylated PAHs 화합물과 비교한 반응속도론적 차이점에 대한 정보를 제공하였다.

본 연구결과는 기존 연구에서 부족했던 PAHs의 분해산물을 대상으로 망간산화물에 의한 산화-변환 제거 특성을 규명한 것으로 의미가 있으며, 기존의 PAHs 오염토양의 처리방법(생물학적, 화학적 산화)과 연계함으로써 PAHs 자체 및 그의 분해산물을 고려하는 복원기법을 개발에 유용한 기초자료로 활용 가능할 것으로 기대한다. 한편, 실제 오염토양에서는 PAHs 분해산물로 퀴논 화합물 이외에 anhydride, 케톤 화합물 등 다양한 종류의 화합물이 생성될 수 있음을 고려하여 향후 보다 다양한 oxy-PAHs 화합물 및 혼합시료를 대상으로 한 연구가 필요할 것으로 판단된다.

KSEE

### 참고문헌

- Edwards, N. T., "Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH's) in the terrestrial environment: a review," *J. Environ. Qual.*, **12**(4), 427~441(1983).
- Lundstedt, S., "Analysis of PAHs and their transformation products in contaminated soil and remedial processes," Ph. D thesis, Umea Univ., Sweden(2003).
- Freeman, H. M. and Harris, E. F., "Hazardous Waste Remediation. Innovative treatment technologies, Technomic Publishing Company, Lancaster, Pennsylvania, USA(1995).
- Eriksson, M., Dalhammar, G. and Borg-Karlsson, A. K., "Biological degradation of selected hydrocarbons in an old PAH/creosote contaminated soil from a gasworks site," *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **53**, 619~626(2000).
- Ferrarese, E., Andreottola, G. and Oprea, I. A., "Remediation of PAH-contaminated sediments by chemical oxidation," *J. Hazard. Mater.*, **152**(1), 128~139(2007).
- Sehlin, E., "A study of the availability of PAHs and oxygenated PAHs in a contaminated soil," Degree Project in Chemistry, Umea Univ., Sweden(2004).
- Mallakin, A., McConkey, B. J., Miao, G. B., McKibben, B., Snieckus, V., Dixon, D. G. and Greenberg, B. M., "Impacts of structural photomodification on the toxicity of environmental contaminants: Anthracene photooxidation products," *Ecotoxicol. Environ. Safe.*, **43**, 204~212(1999).
- 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).
- 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).
- 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).
- 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).
- 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).
- 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).
- 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).
- Majcher, E., Chorover, J., Bollag, J. M. and Huang, P. M., "Evolution of CO<sub>2</sub> during birnessite-induced oxidation of <sup>14</sup>C-labeled catechol," *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **64**, 157~163 (2000).
- McKenzie, R. M., "The synthesis of birnessite, cryptomelane, and some other oxides and hydroxides of manganese," *Miner. Mag.*, **38**, 493~502(1971).
- Chang Chein, S. W., Chen, H. L., Wang, M. C. and Seshaiha, K., "Oxidative degradation and associated mineralization of catechol, hydroquinone and resocinol catalyzed by birnessite," *Chemosphere*, **74**, 1125~1133(2009).
- Lu, J., Huang, Q. and Mao, L., "Removal of acetaminophen using enzyme-mediated oxidative coupling process: 1. Reaction rate and pathways," *Environ. Sci. Technol.*, **43**, 7062~7067(2009).
- Huang, G. and Weber, W. J., "Transformation and removal of Bisphenol A from aqueous phase via peroxidase-mediated oxidative coupling reactions: Efficacy, Products, and Pathways," *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 6029~6036(2005).
- Kang, K. H., Lee, D. H. and Shin, H. S., "Reaction kinetics and transformation products of 1-naphthol by Manganese oxide-mediated oxidative-coupling reaction," *J. Hazard. Mater.*, **165**, 540~547(2009).
- Park, J. W., Dec, J., Kim, J. E. and Bollag, J. M., "Effect of humic constituents on the transformation of chlorinated phenols and anilines in the presence of oxidoreductive enzymes or birnessite," *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 2028~2034 (1999).
- Ulrich, H. J. and Stone, A. T., "The oxidation of chlorophenols adsorbed to manganese oxide surfaces," *Environ. Sci. Technol.*, **23**, 421~428(1989).
- Zhang, H., "Metal oxide-facilitated oxidation of antibac-

- terial agent,” Ph. D. thesis, Georgia Institute of Technol., USA(2004).
24. 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**, 440~452(1995).
25. 임동민, 강기훈, 신현상, “망간산화물을 이용한 1-Naphthol의 산화-제거 연구,” *대한환경공학회지*, **28**(5), 535~542 (2006).