

버네사이트를 고정화한 알긴산 비드(Bir-AB)를 이용한 수용액 중 1-Naphthol의 제거 Removals of 1-Naphthol in Aqueous Solution Using Alginate Gel Beads with Entrapped Birnessites

엄원숙 · 이두희* · 신현상[†]

Won-Suk Eom · Doo-Hee Lee* · Hyun-Sang Shin[†]

서울과학기술대학교 환경공학과 · *서울과학기술대학교 에너지환경대학원 에너지환경공학과
Department of Environmental Engineering, Seoul National University of Science and Technology

*Department of Energy and Environment, The Graduate School of
Energy and Environment, Seoul National University of Science and Technology

(2013년 2월 14일 접수, 2013년 3월 15일 채택)

Abstract : In this study, alginate beads containing birnessite (Bir-AB), a highly reactive oxidative catalyst for the transformation of phenolic compounds, was prepared and its 1-naphthol (1-NP) removal efficiency was investigated in a batch test. Based on scanning electron microscopy image, it can be inferred that the alginate gel cluster acts as a bridge which bind the birnessite particles together. Kinetic experiment with Bir-AB of different mixing ratios of birnessite to alginate (Bir : AG = 0.25 : 1~1 : 1 w/w) indicate that pseudo-first order kinetic constants, $k(\text{hr}^{-1})$ for the 1-NP removals increased about 1.5 times when the birnessite mixing ratio was doubled. The removals of 1-NP was found to be dependent on solution pH and the pseudo-first order rate constants were increased from 0.331 hr^{-1} at pH 10 to 0.661 hr^{-1} at pH 4. The analysis of total organic carbon for the reaction solutions showed that a higher removal of dissolved organic carbon was achieved with Bir-AB as compared to birnessite. HPLC chromatographic analysis of the methanol extract after reaction of 1-NP with Bir-AB suggest that the reaction products could be removed through incorporation into the alginate beads as a bound residue. Mn ions produced from the oxidative transformation of 1-NP by birnessite were also removed by sorption to Bir-AB. The Bir-AB was recovered quantitatively by simple filtration and was reused twice without significant loss of the initial reactivity.

Key Words : Birnessite Particles, Alginate, Birnessite-Alginate Beads, 1-Naphthol, Oxidative-Coupling Reaction

요약 : 본 연구에서는 폐놀계 화합물의 산화-변환 반응매개체로 알려진 버네사이트를 고정화한 알긴산 겔 비드(birnessite entrapped alginate beads, Bir-AB)를 제조하고, 1-naphthol (1-NP)의 제거반응 특성을 회분식 실험을 통하여 조사하였다. SEM (Scanning Electron Microscopy) 분석 결과, 버네사이트 입자는 알긴산 겔을 가교로 하여 비드에 고정화됨을 확인하였다. Bir-AB에 의한 1-NP의 제거는 유사일차 속도반응(pseudo-first order kinetic)을 따랐으며, 반응속도상수(k)는 알긴산(AG)에 대한 버네사이트(Bir) 입자의 혼합비(Bir : AG = 0.25 : 1~1 : 1 w/w)가 2배 증가할 때마다 약 1.5배씩 증가하였다. Bir-AB에 의한 1-NP 제거는 pH의 영향을 받았으며 pH가 10에서 4로 감소하면서 반응속도 상수(k , hr^{-1})는 0.361에서 0.661로 약 1.8배 증가하였다. 반응상등액에 대한 총유기탄소(TOC) 분석결과 Bir-AB는 버네사이트 분말입자를 사용한 경우에 비교해 상대적으로 높은 용존 유기탄소 제거 효과(74% vs 92%)를 보였으며, 반응 후 분리한 비드에 대한 탈착실험(CH_3OH)과 HPLC 크로마토그램 분석 결과로부터 1-NP의 중합체 생성물은 Bir-AB에의 고정화를 통해 수용액으로부터 제거될 수 있음을 확인하였다. 또한, 반응상등액에 대한 원자흡광분석(AAS) 분석결과 반응과정에서 용출되는 Mn이온은 Bir-AB에의 재흡착을 통해 제거되었다. Bir-AB는 간단한 여과를 통해 모두 회수가 가능하며, 2회 재사용에 따른 1-NP의 제거효율을 평가한 결과, 초기에 비교한 큰 반응성의 감소(제거율 < 20%) 없이 재사용이 가능한 것으로 나타났다.

주제어 : 버네사이트 입자, 알긴산 염, 버네사이트-알긴산 비드, 1-나프톨, 산화-결합 반응

1. 서론

자연환경 중에 흔히 존재하는 금속산화물의 일종인 망간산화물은 높은 산화력을 지니며, 자연계 내에 존재하는 유기물 및 무기물에 대하여 산화제로서 작용한다.^{1,2)} 망간산화물 중에서도 버네사이트(birnessite, $\delta\text{-MnO}_2$)는 반응성이 우수하여 폐놀과 아닐린계의 유해 화합물의 비생물학적 산화-결합 반응(oxidative-coupling reaction)을 통해 모 화합물(parent compound)이 지니고 있는 본래의 독성(toxic)을 저감시키거나 자연유기물질(natural organic matter) 등과의 결합을 통해

보다 안정화된 형태로 변환시키는 역할을 한다.^{2,3)} 특히, 최근 들어서는 농약류, PCBs, PAHs, Naphthoquinone 등 망간산화물 자체에 대하여 비 반응성을 띠는 물질도 수산화(-OH)를 지닌 반응매개체(reactive mediator) 존재 하에서의 교차결합(cross-coupling) 반응을 통해 제거 가능성이 알려지면서 망간산화물을 이용한 처리대상 물질의 범위가 확장되고 있다.⁴⁻⁶⁾

망간산화물은 비결정질의 고온 입자 상태로서 높은 비표면적을 지니며, 합성 또는 제조방법에 따라 수십 nm에서 수 mm 수준까지 다양하게 존재한다.^{1,7)} 최근에는 망간산화물의 표면 반응성을 높이기 위해 나노크기의 입자제조를 통한 이용이

[†] Corresponding author E-mail: hyuns@snut.ac.kr Tel: 02-970-6625 Fax: 02-971-5776

활발하게 연구되고 있다. Cheney 등⁸⁾은 기존 망간산화물 결정구조를 nanosclae로 축소한 새로운 망간산화물(즉, black-birnessite) 합성법을 보고한 바 있으며, 신 등⁹⁾은 PAH-quinone 화합물을 대상으로 한 반응성 평가실험을 통해 나노 구조의 망간산화물이 기존 망간산화물(즉, brown birnessite)에 비해 산화-변환 반응성이 크게 증가됨을 밝혔다. 그러나 이러한 미세입자 크기의 반응성 촉매들은 수중에서의 분산성(dispersibility)의 증가로 현장 적용 시 입자의 손실과 환경으로의 누출에 의한 2차 오염의 유발 가능성 및 사용 후 회수에 어려움을 가지는 단점이 있다.^{10,11)} 또한, 고농도 입자를 사용할 경우 입자간 응결에 의해 표면 반응성이 저하되거나 토양과 수계에 중에 존재하는 다양한 비 처리 대상 화합물(non-target compounds)에 의해 쉽게 산화되어 소모되기도 한다.¹²⁾ 따라서 망간산화물의 현장 활용성을 높이기 위해서는 고유의 산화력을 유지하면서 이러한 적용상의 단점을 극복할 수 있는 방안이 요구된다.

알긴산(alginic acid)을 이용한 고정화 기술(immobilization)은 식품과 의약품 제조를 위한 효소와 미생물의 고정화에 널리 적용되어온 방법으로, 근래 들어 중금속과 유해유기물의 제거를 위한 환경 분야에의 응용연구가 활발히 진행되고 있다.¹³⁻¹⁵⁾ 알긴산은 β -D-mannuronic acid와 α -L-galacturonic acid로 구성된 이종 다당류(hetero-polysaccharide)의 생체고분자 물질로서 해조류(seaweed) 등에 널리 분포하며, 분자 내에 carboxyl (-COOH) 및 hydroxyl(-OH) 기가 2가 금속이온(e.g., Ca^{2+})과 결합하여 안정화된 고화체(gel)를 형성한다.¹⁷⁾ 따라서 알긴산은 그 자체로 중금속에 대한 높은 흡착능을 가질 뿐만 아니라, 환경적으로 무해하여 중금속 등 유해물질 제거를 위한 반응성 소재의 고정화제로 활용가능하다. 예로서, Pandey 등¹³⁾과 Lin 등¹⁴⁾은 각각 활성탄과 휴믹산(humic acid)을 고정화한 알긴산 비드를 제조하여 수중 중금속 또는 유기물의 제거에 적용한 바 있으며, Rocher 등¹⁵⁾은 알긴산 비드에 활성탄과 자성의 나노입자(magnetic nanoparticles)를 혼입하여 염색폐수 중 오염물질의 선택적 처리에 활용 가능성을 제시하였다. 또한, Bezbaruah 등¹⁶⁾은 나노 영가철을 고정화한 영가철-알긴산 비드(entrapped nZVI)를 제조한 후 NO_2^- 를 대상으로 한 반응성 평가실험을 통해, 비드에 혼입된 나노 영가철의 반응성이 영가철 자체(bare nZVI)와 유사한 수준으로 유지됨을 제시한 바 있다. 이러한 알긴산의 고정화체로서의 유용성에도 불구하고 아직까지 망간산화물 입자에의 적용에 대한 연구는 보고된 바 없다.

본 연구에서는 페놀과 아닐린계 화합물의 산화-결합 반응을 통한 안정화 제거에 효과적인 망간산화물(버네사이트, birnessite) 입자를 알긴산에 고정화시킨 버네사이트-알긴산 비드(birnessite-alginate beads, Bir-AB)를 제조하고, 1-naphthol (1-NP)을 대상으로 한 비드의 반응성과 활용성을 평가하였다. 적정 혼합비 평가를 위해 버네사이트 입자와 알긴산의 혼합비율(w/w)에 따른 Bir-AB의 반응성과 pH 조건에 따른 1-NP의 제거반응 특성을 조사하였다. 또한, 순수한 버네사이트에 비교해 Bir-AB의 사용에 따른 특이성을 규명하기 위

해 반응부산물(1-NP의 중합반응생성물, 환원망간이온(Mn(II))의 제거 특성을 조사하였고, 비드의 세척-재사용에 따른 재순환 사용 가능성을 평가하였다. 한편, 1-NP는 대표적인 소수성 PAHs 화합물인 naphthalene의 주요 일차 분해부산물로서 naphthalene에 상당하는 독성을 가지는 것으로 알려지며, 기존 문헌¹⁸⁾에 보고된 순수 버네사이트 입자를 대상으로 한 1-NP의 제거 반응성 평가결과와의 비교를 위해 대상물질로 선정하였다.

2. 실험 재료 및 방법

2.1. 실험 재료

실험에 사용한 1-NP는 Sigma-Aldrich사로부터 고순도(99.9%)의 표준물질을 구입하여 추가적인 정제과정 없이 사용하였다. 1-NP 모용액은 과량의 표준물질을 증류수에 넣고 N_2 분위기하에서 24시간 동안 교반하며 용해시킨 후 PTFE (0.5 μ m, PALL. Co. Ltd) 재질의 멤브레인 필터로 여과하고 HPLC로 농도(mg/L)를 결정하여 사용하였다. 망간산화물은 Mc-Kenzie⁷⁾에 의해 제시된 방법에 준하여 합성하여 사용하였다. 합성된 망간산화물 입자는 여과한 후 잔류 시약을 제거하기 위하여 초순수를 사용하여 세척한 후 동결 건조하여 고운 분말(powder) 상태로 사용하였다. 합성 망간산화물은 XRD 분석결과와 주요 결정상이 버네사이트(birnessite, δ - MnO_2)에 해당하였고, BET N_2 가스 흡착법으로 측정된 표면적은 44.37 m^2/g 이었다.¹⁸⁾ 알긴산염(alginate- Na^+)은 SHOWA사(Cat. No. 1923-1350)에서 분말상태로 구입하였으며, 시료 일정량을 증류수에 녹여 2% (w/v)의 알긴산염(Na^+) 농도로 조제하여 사용하였다. 칼슘(Ca^{2+})용액은 일정량의 $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ 시약(Aldrich Co.)을 증류수에 녹여 150 mM의 농도로 조제하여 사용하였다.

2.1.1. 버네사이트-알긴산 비드(Bir-AB)의 제조 및 특성 분석

알긴산에 고정화된 버네사이트 비드는 Reddy 등¹⁹⁾의 방법에 준하여 조제하였다. 즉, 2% (W/V) 알긴산(AG) 용액 300 mL에 일정량의 버네사이트 입자(g)를 주입하고 알긴산과 버네사이트가 고르게 혼합되도록 충분히 교반하여 준 후, 혼합물을 미리 준비한 150 mM의 $CaCl_2$ 수용액에 피펫(pipet)을 이용하여 미량씩 점적(dropping)하는 방식으로 조제하였다. 이때 일정한 점적 량(droplet)과 균일한 비드 크기를 얻기 위하여 피펫과 $CaCl_2$ 수용액 표면 사이의 거리는 일정하게 유지하였으며, 생성된 비드는 숙성(mature)을 위하여 교반 없이 약 1시간 동안 $CaCl_2$ 용액 상에서 방치한 후 사용하였다. 혼합비율에 따른 Bir-AB의 제조는 버네사이트와 알긴산 용액을 무게 비(Bir : AG, g/g)로 각각 0.25 : 1, 0.5 : 1, 1 : 1 및 2 : 1의 비율로 조제하였다. 비교를 위하여 버네사이트가 첨가되지 않은 알긴산 비드(alginate beads, AB)도 동일한 방법으로 제조하였다.

조제한 비드는 사용에 앞서 증류수로 수회 세척함으로써

잔류하는 칼슘과 염소이온 및 비드로부터의 용출 불순물 등을 제거한 후 실험에 사용하였다. 비드의 수분함량(%)과 순수망간입자 함량(mg)은 전기로(Labtech/LDO-360N)에서의 강열감량(at 110°C, 6 hr 및 550°C, 2 hr)을 통한 무게 변화로부터 산출하였다. 생성된 Bir-AB 표면의 미세구조는 동결건조기(freeze drier)를 사용하여 건조한 후 SEM (JSM-6400 Scanning Microscope)를 이용하여 분석하였다.

2.2. 실험방법

2.2.1. Bir-AB를 이용한 1-NP 제거

수용액 상에서의 1-NP에 대한 Bir-AB의 반응실험은 20 mL 용량의 serum bottle를 사용하여 회분식(batch test)으로 수행하였다. 반응용액은 각각의 serum bottle에 1-NP 표준용액(20 mg/L) 20 mL를 채운 후, AB 또는 혼합비에 따라 제조한 Bir-AB 일정량(20개 비드)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 교반기(FINERCR, AG)에서 30 rpm의 속도로 교반시켰다. 분석시료는 반응을 시작한 후 일정시간대별로 각 serum bottle로부터 500 µL를 채취한 후, 0.5 µm syringe filter (PTFE, PALL. Co. Ltd)로 여과한 후 여액을 곧바로 HPLC를 사용하여 분석하였다. Bir-AB에서 지지체로 사용한 알긴산이 버네사이트의 반응성에 미치는 영향을 평가하기 위하여 분말상태의 순수 버네사이트 입자 자체에 대하여도 위와 동일한 실험과정을 통하여 1-NP의 제거효율을 조사하였다.

각 반응물질의 잔류 농도를 포함한 반응여액에 대한 분석은 영인과학(ACME 9000)의 HPLC 및 Waters(Atlantis®)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 이용하여 분석하였다.

2.2.2. pH의 영향 분석

pH의 영향 평가 실험은 각 serum bottle에 1-NP 표준용액(20 mg/L) 20 mL와 Bir-AB 일정량(20개 비드)을 주입한 후, 초기 pH를 4, 7, 10으로 조정하여 조제하였다. 본 실험에서 사용한 Bir-AB는 혼합비에 따라 조제한 비드를 사용한 실험 결과를 토대로 버네사이트-알긴산 혼합비 1:1 (g/g) 비드(즉, Bir-AB (1:1))를 사용하였다. pH는 0.1 M HCl과 0.1 M NaOH를 사용하여 조절하였으며, 반응 및 일정시간대 별로 채취한 시료에 대한 HPLC 분석은 앞선 회분식 실험과 동일한 과정을 통해 실시하였다.

2.2.3. 반응용액 중 Mn 용출 농도 및 총유기탄소(TOC) 분석

1-NP의 산화-변환반응 과정에서 버네사이트(Mn(III)/(IV))의 환원으로 용출되는 망간(Mn(II))의 농도는 AAS (Varian, 200/FS)를 이용하여 측정하였다. 버네사이트 분말을 포함하는 반응용액의 분석은 원심분리(at 3,000 rpm, Hanil, supra

25K)와 0.5 µm syringe filter를 사용한 여과 과정을 거쳐 분리한 반응 상등액을 사용하였으며, Bir-AB 포함 반응용액은 별도의 분리과정 없이 정치하여 비드를 분리한 후 곧바로 상등액을 채취하여 사용하였다. 반응 상등액의 총 유기탄소의 함량(TOC, mg-C/L)은 TOC분석기(analytik-jena, multi N/C)를 이용하여 측정하였다.

2.2.4. 재사용성(reusability) 평가

Bir-AB의 재순환 사용에 따른 반응효율 변화 평가는 1-NP 과 반응을 거친 Bir-AB를 회수하여 반복 재사용하는 방식으로 수행하였다. 즉, 매회 회수한 비드(Bir-AB, 20개)는 증류수를 사용하여 세척한 후, 미리 준비한 동일조건외의 1-NP 반응용액(20 mg/L 1-NP, 20°C and pH 5.0)에 첨가하였다. Bir-AB의 세척은 TOC와 AAS 분석을 통해 세척수 중에 용존 유기탄소 및 망간이온이 검출되지 않을 때까지 반복 시행하였다. 이상의 세척-재사용 과정의 실험은 2회 반복하여 실시하였다.

3. 결과 및 토의

3.1. Bir-AB의 물리적 특성

Fig. 1은 본 연구에서 조제한 비드(beads)로서 알긴산 비드(AB)는 구형의 투명한 색을 띠었으나, Bir-AB(혼합비(w/w), 1:1)는 버네사이트의 존재로 인해 검은색을 띠었다. 비드의 입경은 Fig. 1(a)에서 보는 바와 같이 약 2.1~2.5 mm의 범위이었으며, 비드 크기는 조제 시마다 재현성 있는 크기분포를 나타냈다. 이러한 결과는 다른 혼합비에서 얻은 Bir-AB에서도 유사하였다.

버네사이트와 알긴산(AG)의 혼합비를 별로 조제한 Bir-AB (Bir: AG, 0.25:1~2:1, w/w)의 표면 형태는 SEM 사진을 통해 분석하였고, 그 결과는 Fig. 1에 제시하였다. AB는 그림에서 보는 바와 같이 매끄러운 표면을 가진 다공성(porous matrix) 구조 형태를 보였으며, 기공의 크기는 균일하지 않음을 알 수 있다(Fig. 1(b)). 이는 Ca²⁺과 알긴산 염(alginate) 사이의 다리결합(bridge-linking)이 균일하지 않기 때문으로서 기준에 보고된 문헌의 결과와도 일치한다.¹⁶⁾ 버네사이트는 미세한 구형 입자가 뭉쳐진 형태(aggregated)로 존재하며, 입자들의 크기는 100~500 nm의 분포를 보였다(Fig. 1(c)). 한편, 버네사이트와 알긴산을 일정 비율로 혼합하여 조제한 Bir-AB의 표면 구조는 버네사이트 입자가 알긴산 표면과 내부에 포함(entrapped)되어 있는 형태를 가짐을 SEM 사진을 통해 확인할 수 있다(Fig. 1(d)~(f)). 혼합비율 별로는 버네사이트의 첨가비(w/w)가 낮은 Bir-AG (0.25:1)에서는 버네사이트 입자가 비드 표면으로 드러나지 않은 형태를 보였으며(Fig. 1(d)), 이후 버네사이트 혼합비가 증가하면서 비드 표면에서 버네사이트 입자의 응결이 증가된 형태를 보였다(Fig. 1(e)~(f)). 특히, Bir-AG (2:1)의 경우 버네사이트 입자간 응결의 크게 증가한 것을 볼 수 있으며, 이로 인해 비드 표면

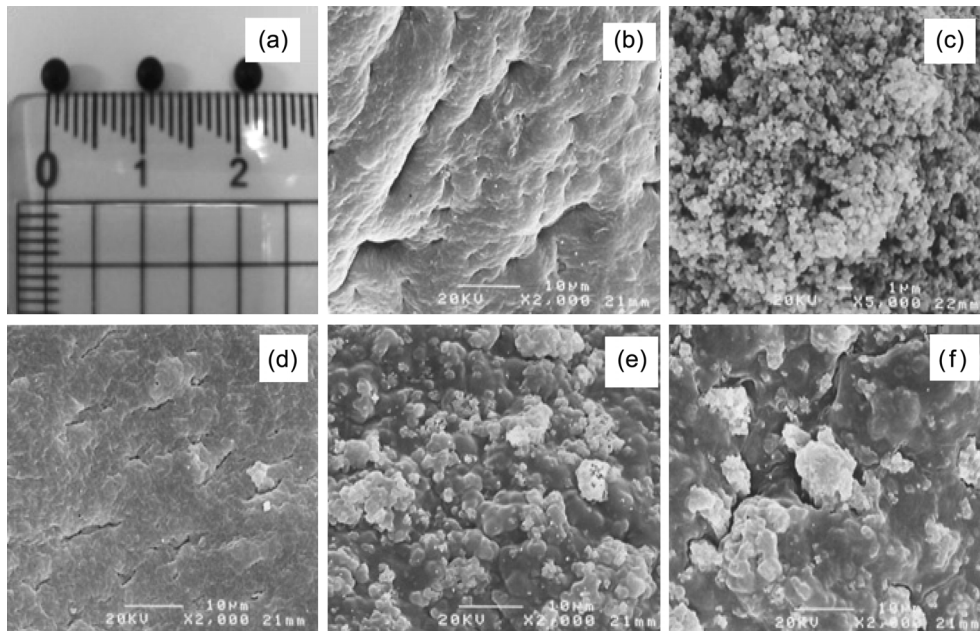


Fig. 1. (a) Alginate beads with entrapped birnessite, and SEM photograph of (b) a alginate bead(AB), (c) birnessite particles, (d) Bir-AB (0.25 : 1), (e) Bir-AB (1 : 1) and (f) Bir-AB (2 : 1).

에 미세한 갈라짐 등이 관찰되었다(Fig. 1(f)). 따라서 입자간 응결의 증가로 인한 비드의 내구성 감소 및 버네사이트 입자의 반응 비표면적의 감소 등을 고려할 때, 알긴산에 대한 버네사이트의 적정 혼합비율(Bir : AG, w/w)은 0.5 : 1~1 : 1의 범위임을 알 수 있다.

Table 1은 강열감량(loss of ignition, LOI)을 통해 분석한 혼합 비율별 Bir-AB의 수분함유량(% w/w)과 비드(20개 기준)에 포함된 버네사이트 입자의 함량(mg)을 나타낸 것이다. Bir-AB의 수분 함유량은 혼합비율에 따라 89~95%의 범위로 높았으며, 버네사이트의 혼합비율이 증가할수록 낮아지는 경향성을 보였다. Bir-AB에서의 이러한 수분 함유량은 알긴산 비드 자체의 높은 수분함유 능력(97%)에 기인하며, 알긴산의 수분 함유 능력은 알긴산이 가지는 반투과성 막의 특성과 함께 수용액 중 산소(O₂)와 반응 물질과의 비드 내부로의 확산 이동을 원활하게 한다.^{14,16} Bir-AB에 포함된 버네사이트 함량(mg)을 분석한 결과, 버네사이트의 혼합비가 2배 증가하면서 비드에 혼입되는 버네사이트 함량도 약 2배씩 일정하게 증가함을 확인하였다. 이는 Bir-AB의 버네사이트 함량이 초기 배합비에 의해 정량적으로 조절 가능함을 의미한다. 한편,

비드 20개를 기준으로 계산한 비드의 버네사이트 함량은 2.3 mg (Bir-AB (0.25 : 1))에서 20.1 mg (Bir-AB (2 : 1))의 범위로 산정되었다. 본 정량결과는 Bir-AB의 반응효율 해석 및 분말상태의 버네사이트 입자와의 반응성 비교에 유용한 자료가 된다.

3.2. Bir-AB에 의한 1-NP의 제거율 비교 평가

Fig. 2는 혼합비율로 조절된 Bir-AB의 반응성 비교를 위하여 Bir-AB 일정량(20개)을 1-NP 반응용액(20 mg/L, pH 5 in 20 mL)에 주입한 후 반응시간에 따른 1-NP의 제거율을 도사한 것이다. 비교를 위하여 AB 자체에 의한 1-NP의 제거율 결과도 Fig. 2에 함께 제시하였다. 그림에서 볼 수 있듯이 AB 자체에서의 1-NP의 제거율은 반응 30분 후 약 <4%의 감소를 보였으며 이후 일정하였다. 반면, Bir-AB의 경우 1-NP의 농도는 반응이 진행되면서 급격히 감소하였으며, 반응 8 hr 경과 후 97% 이상의 높은 제거율을 보였다(Bir-AB (0.25 : 1) 제외). 이로부터 알긴산(AG) 자체의 1-NP에 대한 흡착 반응성은 극히 미미한 수준이며, Bir-AB에서의 1-NP 제거는 알긴산에 고정화된 버네사이트를 매개로 한 산화-변환반응에

Table 1. Physical properties of alginate beads (AB) and birnessite-alginate beads (Bir-AB) with different mixing ratios

Bead	Mixing ratio (Bir : AG, w/w)	Wet-bead weight ^{a)} (20 No., mg)	Dry-bead weight ^{b)} (20 No., mg)	Water contents (%)	Birnessite ^{c)} (mg)
AB	-	447.6 ± 9.4	13.4 ± 0.8	97.0	-
Bir-AB	0.25 : 1	315.3 ± 8.1	15.2 ± 1.0	95.1	2.3 ± 0.2
	0.5 : 1	311.4 ± 7.4	18.0 ± 0.9	94.2	4.4 ± 0.2
	1 : 1	381.9 ± 8.6	30.6 ± 2.1	91.9	9.6 ± 0.7
	2 : 1	358.3 ± 9.6	36.5 ± 2.2	89.8	20.1 ± 1.2

^{a)}Weight of 20 wet beads.

^{b)}Exclude water in the bead weight by the loss on ignition at 110°C for 2 hr.

^{c)}obtained by the loss on ignition for the 20 dry beads (at 550°C for 4 hr).

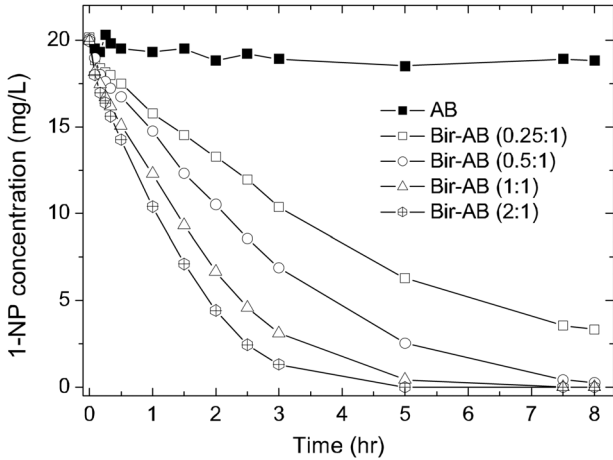


Fig. 2. Disappearance of 1-naphthol in aqueous solution by AB and Bir-AB with different mixing ratios of the birnessite and the calcium alginate, experimental conditions: 20 mg/L 1-naphthol, 20°C and pH 5.0 in the dark.

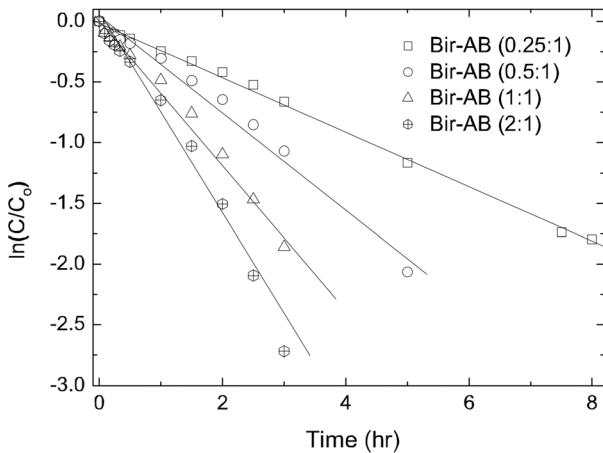


Fig. 3. Pseudo-first order disappearance of 1-naphthol by Bir-AB (same experiment as Fig. 2).

의한 것임을 알 수 있다.^{14,18)}

한편, 버네사이트 혼합비율이 증가할수록 1-NP의 제거가 빠르게 진행된 것으로부터 혼합비에 따른 Bir-AB의 1-NP에 대한 동역학적 제거반응 특성을 보다 정량적으로 비교하기 위하여 실험 결과를 유사-일차 속도반응(pseudo-first order kinetics)식에 적용하여 해석하였다. Fig. 3에서 볼 수 있듯이

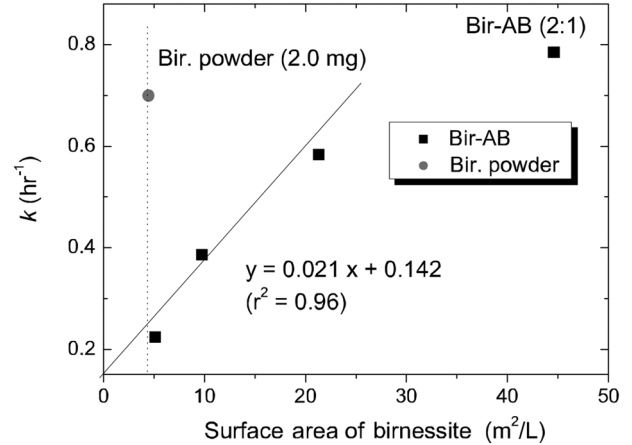


Fig. 4. Effect of birnessite contents in Bir-AB on the pseudo-first order rate constants for the 1-naphthol removal.

Bir-AB에 의한 1-NP의 제거는 결정계수(r^2)가 0.98-0.99로서 유사-1차 반응을 따름을 알 수 있으며 이는 기존에 보고된 분말상태의 버네사이트 입자에서의 1-NP 제거특성 결과와도 일치한다.¹⁸⁾ Table 2는 이상의 결과를 토대로 결정한 Bir-AB의 혼합비에 따른 1-NP의 유사-일차 반응속도 상수(k , hr^{-1}) 및 반감기(half-life)를 정리한 것이다. Bir-AB의 버네사이트 혼합비율이 0.25 : 1에서 2 : 1로 8배 증가하면서 반응속도 상수 값이 약 3.5배 증가하였으며, 반감기($t_{1/2}$, hr^{-1})는 약 3.05 hr에서 0.88 hr로 감소함을 알 수 있다.

한편, 1-NP의 산화-변환 반응은 버네사이트 입자의 표면에서 일어나는 표면반응이라는 점에서 버네사이트 입자의 표면적은 반응동역학적 측면에서 중요한 반응 제어 인자이다.^{1,18)} 따라서 혼합비에 따른 Bir-AB의 유사-일차 반응속도 상수를 버네사이트 입자의 표면적(m^2/L)으로 표준화(normalize)하여 비교하였고, 그 결과는 Fig. 4에 도시하였다. 여기서, 버네사이트 입자의 표면적은 Bir-AB의 버네사이트 함량($mg/20 mL$)을 표면적 측정값($44.37 m^2/g$)으로 환산한 값이다. 1-NP의 제거속도 상수는 비드의 버네사이트 표면적의 증가에 따라 일정하게 증가하는 경향을 보였으나, Bir-AB (2 : 1)에서는 증가폭이 낮아져 선형성에서 벗어남을 알 수 있다. 이는 앞선 SEM 분석결과와도 일치하는 것으로서 버네사이트 혼합비율이 증가할수록 버네사이트 입자간 응결의 증가로 인한 실제 반응에 참여하는 입자의 반응 비표면적이 감소되었기 때

Table 2. Summary of kinetic constants and half-lives for the removal of 1-naphthol by birnessite powder and Bir-AB

Bir-AB	Mixing ratio of birnessite (Bir) to alginate (AG) (W/W)				Birnessite powders (2.0 mg)
	0.25 : 1	0.5 : 1	1 : 1	2 : 1	
k (hr^{-1})	0.224	0.387	0.584	0.786	0.680
r^2	0.997	0.985	0.993	0.991	0.995
$t_{1/2}$ (hr)	3.05	1.79	1.19	0.88	0.89
Bir-AB (1 : 1)	pH				
	4	7	10		
	k (hr^{-1})	0.661	0.440	0.361	
	$t_{1/2}$ (hr)	1.05	1.58	1.92	

문으로 판단된다. 이로부터 Bir-AB (2 : 1)을 제외한 나머지 시료의 유사-일차 반응속도 상수(k , hr^{-1})를 버네사이트의 표면적(m^2/L)으로 표준화하여 도출한 Bir-AB의 비표면적 표준화 속도상수(k_{surf} , $\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$)은 $0.021 (r^2 = 0.96)$ 이었다(Fig. 4). Bir-AB의 k_{surf} 값은 일정 혼합비(1 : 1) 이내에서 비드 내 버네사이트 첨가량에 관계없는 독립적인 변수로서의 특징을 가지며 반응물질에 대한 반응성 해석과 비교에 보다 정량적인 정보를 제공할 수 있다.

한편, 알긴산에의 고정화가 버네사이트 입자의 고유 반응성에 미치는 영향을 평가하기 위해 Bir-AB의 k_{surf} 값을 기존 문헌¹⁸⁾에 보고된 순수 버네사이트 입자에서의 1-NP에 대한 비표면적 표준화 속도상수 값(k_{surf} , 0.058)과 비교한 결과, Bir-AB에서의 표준화 속도상수 값이 약 2.8배 정도 낮았다. Bir-AB (0.25 : 1)와 유사한 함량의 버네사이트 분말(2.0 mg)을 사용하여 본 연구에서 얻은 유사-일차 반응속도 상수(k , hr^{-1})를 비교한 결과에서도, 유사한 결과를 나타냈다(0.78 vs 0.23). 이러한 결과는 반응물질인 1-NP와 고정화제로 사용한 알긴산의 분자구조에 기인한 것으로 해석된다. 즉, 생체 고분자 물질인 알긴산은 6탄소당의 기본구조와 카르복실(-COOH)과 수산기(-OH) 등의 친수성 작용기로 인해 1-NP와 같은 친수성 물질에 대해서는 반발력을 작용하며, 이로 인해 비드 내부로의 느린 확산 이동(diffusion-transport)과 버네사이트 입자로의 흡착을 저해하기 때문으로 해석된다. 유사한 결과로서, Rocher 등¹⁵⁾은 활성탄을 고정화한 알긴산 비드를 이용한 염료(dye)의 제거연구에서 양전하를 띤 methylene blue와는 달리 음전하의 methyl orange는 순수한 활성탄에 비교해 활성탄-알긴산 비드에서의 흡착효율이 크게 낮아짐을 보고한 바 있으며, Lin 등¹⁴⁾은 다양한 유기물을 대상으로 활성탄-알긴산 비드와 활성탄 입자와의 반응성 비교 실험을 통해 분자량이 크거나 중성 또는 음전하 물질에서 비드의 제거율이 낮아지는 경향이 있음을 보고하였다. 따라서 본 연구에서의 Bir-AB는 아닐린계열(-NH₂) 화합물을 포함한 양이온 또는 소수성의 유기물의 산화-변환 제거에 보다 효과적으로 적용될 수 있을 것으로 예측되며, 1-NP에 대해서는 향후 비드제조 과정에서의 물성조절(버네사이트 입자의 분산도 향상, 비드의 극성도(polarity) 등)를 통한 반응성 제고에 대한 추가연구가 필요할 것으로 판단된다.

3.3. Bir-AB의 1-NP 제거에 대한 pH의 영향

pH는 Bir-AB의 표면전하 상태와 1-NP의 이온화도에 중요한 역할을 하는 반응변수이다. 특히, 버네사이트에 의한 페놀계 화합물의 산화-결합 반응은 표면 촉매반응으로서 유기물의 수산기가 망간산화물 표면의 망간원자(III/IV)와 결합하면서 시작된다.^{2,3)} 따라서 이러한 표면반응은 반응물질의 pK_a 값과 버네사이트와 알긴산의 표면전하 및 수용액의 pH에 영향을 받는다. 본 연구에서의 1-NP의 pK_a 값은 9.34이며, 알긴산의 카르복실기의 pK_a 값은 3.38 (M)와 3.65 (G), 버네사이트의 영전하점(PZC)은 2.4~2.7의 범위를 가지는 것으로 알려진다.^{17,20)}

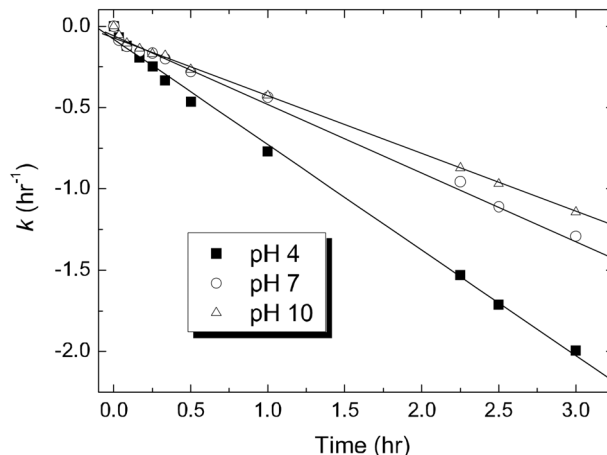


Fig. 5. Pseudo-first order disappearance of 1-naphthol by Bir-AB (1 : 1) at different pH: experimental conditions: 20 mg/L 1-naphthol, Bir-AB loading (20 No.) in 20 mL and 20°C in the dark.

pH의 영향을 평가하기 위하여 각각 pH 4, 7, 10에서 앞선 회분식 실험과 동일한 과정으로 실험하였고, 얻어진 결과는 유사 1차 반응식으로 분석하여 Fig. 5에 도시하였다. 반응 3시간까지의 구간(제거율 > 99.5%)에서 1-NP의 제거는 높은 선형회귀율($r^2 = 0.995 \sim 0.998$)을 보였으며, 이를 토대로 각 pH 영역에서 도출한 유사-일차 반응속도 상수, k 와 반감기($t_{1/2}$)는 Table 2에 제시하였다. 반응속도 상수(k , hr^{-1})는 0.361 (pH 10) < 0.440 (pH 7) < 0.661 (pH 4)로서 pH가 낮아질수록 일정하게 증가하였다. 이는 Bir-AB에 의한 1-NP의 제거가 낮은 pH에서 반응속도론 적으로 더 효과적임을 입증하는 것으로서, 낮은 PZC 값을 가지는 금속산화물과 약산 유기물과의 표면반응에서 흔히 관찰되는 결과와도 일치한다.²¹⁾ 즉, 본 연구에서의 pH 조건(4-10)에서는 버네사이트(PZC = 2.4~2.7) 입자의 표면이 음전하를 띤 상태로 존재하며, 1-NP ($pK_a = 9.34$)은 알칼리 조건(pH ≥ 10)에서는 -OH의 탈 양성자화로 인해 음전하를 띤 종(R-O^-)이 우세한 반면, pH < 5의 산성조건에서는 대부분이 중성상태로 존재한다. 또한 고정화제로 사용된 알긴산 분자도 카르복실기($pK_a = 3.3 \sim 3.9$)와 수산기($pK_a > 10$)로 인해 중성 이상에서 표면이 음전하를 띠게 된다. 따라서 pH가 높을수록 음전하 사이의 정전기적 반발로 인해 Bir-AB 표면과 내부로의 1-NP 흡착이 저해되어 버네사이트 표면에서 단계적으로 일어나는 산화-변환반응 속도가 감소하는 것으로 판단된다.

이러한 Bir-AB의 1-NP의 제거에 대한 pH 영향은 기존 문헌¹⁸⁾에 보고된 순수 버네사이트 입자에 비교해 상대적으로 더 큰 것으로 나타났다. 즉, 산성(pH 4)과 알칼리조건(pH 10)에서의 반응속도 상수 비(즉, $k_{\text{pH4}}/k_{\text{pH10}}$)를 비교한 결과, Bir-AB (1 : 1)에서는 1.8로서 순수한 버네사이트 입자를 대상으로 얻은 반응속도 상수 비(1.4)에 비교해 약 1.3배 더 큰 차이를 보였다. 이러한 결과는 Bir-AB에서 고정화제로 사용된 알긴산 분자의 작용기에 의한 전하효과 때문으로 판단된다. 알긴산 분자의 주요 작용기인 카르복실기는 pH 4에서

대부분이 양성자화된 상태(R-COOH)를 유지하나, pH 10에서는 100% 해리되어 음전하(R-COO⁻)를 띤다. 이로 인해 1-NP에 대한 정전기적 반발력이 증가하면서 버네사이트와 1-NP의 흡착 및 산화-변환 반응에 더 크게 영향을 미치기 때문에 해석된다. 한편, pH에 따른 Bir-AB의 1-NP에 대한 반응속도 영향을 정량적으로 해석하기 위해 각 pH 영역에서의 유사-일차 반응상수를 pH의 함수로 도시하여 $k(\text{hr}^{-1}) = (-)0.53 \text{ pH} + 13.0$ ($r^2 = 0.996$)의 선형 회귀식을 도출할 수 있었다. 이러한 선형 회귀식은 앞서 Bir-AB에 대하여 얻은 비표면적 표준화 상수와 함께 1-NP의 적정처리시간 산정을 위한 반응조건의 설계에 유용한 기초자료가 될 수 있다.

3.4. Bir-AB에서의 1-NP 반응산물 제거효과

버네사이트를 매개로 한 페놀계 화합물의 제거과정에서는 다양한 형태의 반응산물을 생성한다. Shin 등¹⁸⁾은 버네사이트 입자에 의한 1-NP의 산화-변환 반응산물 동정 연구를 통해 주요 용존성 반응산물로 1,4-naphthoquinone (1,4-NPQ) 및 dimer, trimer 등의 소 중합체(oligomers)가 생성됨을 밝힌 바 있다. 이와 같이 페놀계 화합물의 산화-결합반응을 통해 생성된 중합체 반응산물은 흔히 모 화합물에 비해 독성이 저감된 상태이나,²²⁾ 용존성 물질로서 여전히 수계에 잔류하게 된다. 따라서 버네사이트를 이용한 유기화합물의 제거는 최종적으로 불용성의 침전물로 전환하거나 토양 및 수계 입자에 비가역적으로 흡착을 유도하여 결합잔류물(bound residues)로의 고정화에 강조를 둔다.^{3,23)} 이에 본 연구에서는 알긴산이 카르복실이외에 많은 수산기를 포함하고 있음을 착안하여 버네사이트를 매개로 한 1-NP의 Bir-AB로의 고정화 여부를 확인하고자, Bir-AB와 1-NP의 반응용액에 대한 HPCL 분석과 총유기탄소(TOC) 분석 및 반응용액에서 분리한 Bir-AB를 대상으로 한 탈착실험을 통해 반응산물의 거동특성을 조사하였다.

Table 3은 1-NP이 99% 이상 제거된 상태에서의 Bir-AB (1 : 1)와 순수 버네사이트 입자와의 반응용액(15.2 mg-C/L 1-NP, pH 5, 반응시간 8 hr)에 대하여 얻은 TOC 분석결과를 나타낸 것이다. 분말상태의 버네사이트 입자를 사용한 경우 상등액에 잔류하는 유기탄소 농도는 3.96 mg-C/L로서 초기 유기탄소 농도의 약 26%가 용존성 반응산물의 형태로 잔존함을 알 수 있다. 반면, Bir-AB에서의 잔류 유기탄소 농도는 8%로서 상대적으로 높은 유기탄소 제거효과를 보였다. 이러한 결과는 알긴산 비드(AB) 자체의 흡착에 의한 1-NP 제거율이 미미한 수준(~0.1%)임을 고려할 때, 버네사이트를 알긴산에 고정화하여 사용하는 경우 용존성 유기탄소의 추가 제거효과가 있음을 입증하며, 이를 확인하기 위하여 상등액에 대한 HPLC 크로마토그램 분석을 실시하였다.

Fig. 6은 1-NP 표준용액과 Bir-AB (1 : 1) 및 순수 버네사이트 입자의 반응용액에 대하여 얻은 HPLC 크로마토그램 분석결과를 나타낸 것이다. 비교를 위하여 순수 버네사이트 입자의 주입량은 Bir-AB (1 : 1)에 포함된 버네사이트 함량과 동일(9.6 mg in 20 mL, 즉 0.48 g/L)하게 조정하였다. 순수

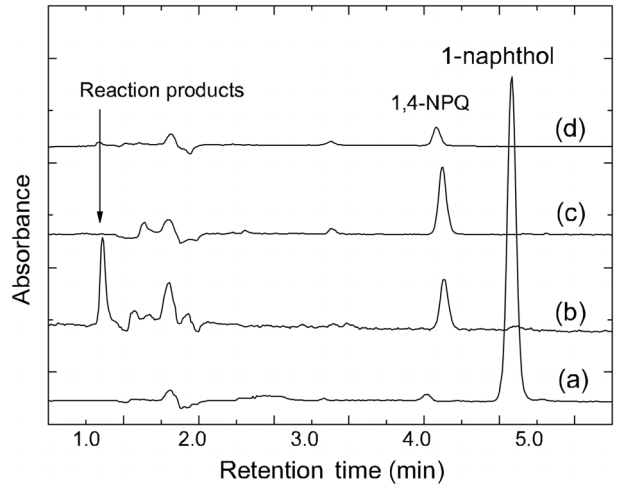


Fig. 6. HPLC chromatogram of (a) 1-naphthol, and its reaction products by (b) birnessite powder (0.48 g/L), (c) Bir-AB (1 : 1) (20 beads), and (d) methanol-extraction solutions for the Bir-AB (1 : 1), experimental conditions: 20 mg/L 1-naphthol, 8 hr reaction time, 20°C and pH 5.0 in the dark.

버네사이트 입자를 사용한 경우 반응용액의 경우 머무름 시간(RT) 4.8 min에서의 1-NP 피크는 반응 8시간 경과 후 모두 제거되었으며, RT 4.1 min과 RT 1.2 min영역에서 반응산물 피크가 관찰되었다(Fig. 6(b)). 이들은 앞선 문헌에서의 반응산물에 대한 GC/MS 분석을 통해 확인된 1,4-NPQ (RT 4.1 min)와 1-NP의 중합체 생성물(RT 1.2 min)에 해당한다.¹⁸⁾ 반면, Bir-AB 반응용액의 경우 순수 버네사이트에서와 비교해 1,4-NPQ의 피크세기가 다소 증가하였으나, 산화-결합 중합체 생성물에 해당하는 피크가 관찰되지 않았다. 이는 알긴산 자체가 1-NP를 흡착하지 않음을 고려할 때, 1-NP 중합체생성물이 버네사이트를 매개로 한 산화-변환 반응과정에서 추가로 제거된 것으로 예측할 수 있다. 이를 확인하기 위하여 반응용액에서 분리한 Bir-AB을 대상으로 하여 H₂O 세척에 이은 메탄올(CH₃OH) 추출을 시도하였다. 그 결과 Fig. 6(d)에서 볼 수 있듯이 1,4-NPQ에 해당하는 피크가 약하게 관찰되었으나, RT 1.2 min,에서의 중합체 생성물 피크는 관찰되지 않았다. 이러한 결과는 1-NP의 중합체 생성물이 Bir-AB에 고정화되었음을 제시하는 것으로서, 1-NP이 버네사이트를 매개로 한 산화-변환과정에서 알긴산 분자 내 수산기(-OH) 자리와의 교차-결합(cross coupling) 또는 산화-결합반응을 통해 고정화된 것으로 판단된다.^{18,24,25)} 보다 정확한 제거 메커니즘의 규명을 위해서는 향후 C-14 labeled 1-NP의 사용을 통한 추가 분석이 필요하다.²⁶⁾

한편, 버네사이트(δ -MnO₂)에 의한 페놀계 화합물의 산화 과정에서는 환원 망간(즉, Mn(II))이 수중으로 방출되어 색도 발생이나 수산화물 형성을 통한 탁도 발생 등의 2차 오염을 유발할 수 있다.^{1,2)} 따라서 과량의 버네사이트 입자를 현장에 적용할 경우 반응과정에서 용출되는 Mn(II)에 대한 추가적인 처리에 대해 관심을 가진다. Table 3에서 볼 수 있듯이, 분말상태의 버네사이트 입자를 사용한 경우, 1-NP의 산화변

Table 3. Results of TOC and AAS analysis in the supernatants after the reaction of 1-NP with birnessite powder, AB and Bir-AB (1 : 1)

	TOC		AAS (Mn)
	Conc. (mg-C/L)	removals (%)	Conc. (mg/L)
1-NP	15.2 ± 0.8	-	n.d. ^a
AB	15.0 ± 0.5	-	n.d.
Birnessite powders (9.8 mg)	3.96 ± 0.2	74.0	0.19 ± 0.03
Bir-AB (1 : 1)	1.22 ± 0.1	92.0	n.d.

^anot detected (detection limit, 0.03 mg/L)

환과정에서 0.19 mg/L의 Mn이 용출된 반면, Bir-AB를 사용한 경우 Mn이 검출되지 않았다. 이는 반응과정에서 용출된 Mn(II)가 Bir-AB의 지지체인 알긴산의 산성작용기(특히, R-COO⁻)와의 착화합 반응을 통해 제거된 것으로 판단된다. 결과적으로 Bir-AB를 폐놀계 화합물들의 제거에 적용하는 경우 반응과정에서 용출되는 Mn이온을 재 흡착하여 제거할 수 있을 것으로 기대된다.

3.5. Bir-AB의 재사용에 따른 반응효율 평가

Bir-AB는 기존의 버네사이트 입자와는 달리 사용 후 수용액으로부터의 회수가 용이하므로 재사용에 따른 반응효율 평가는 중요한 의미를 가진다. 본 연구에서는 1-NP과의 반응 후 회수한 Bir-AB (1 : 1)를 대상으로 2회 반복 추가 재사용하면서 반응시간에 따른 1-NP의 제거효율의 변화를 조사하였고, 그 결과는 Fig. 7에 도시하였다. Bir-AB (1 : 1)의 1-NP에 대한 제거율은 반응 5시간 경과 후 약 95% 이상을 보였으며, 첫 번째와 두 번째 재사용 시 각각 약 90%와 80%의 제거율을 유지하는 것으로 나타났다. 동역학적 반응효율에 대한 보다 정량적인 비교를 위해 실험결과는 유사 1차 반응식에 적용하고 해석하여 Table 4에 제시하였다. 반응속도 상수(k , hr⁻¹)는 초기 0.584에서 재사용 횟수가 증가함에 따라

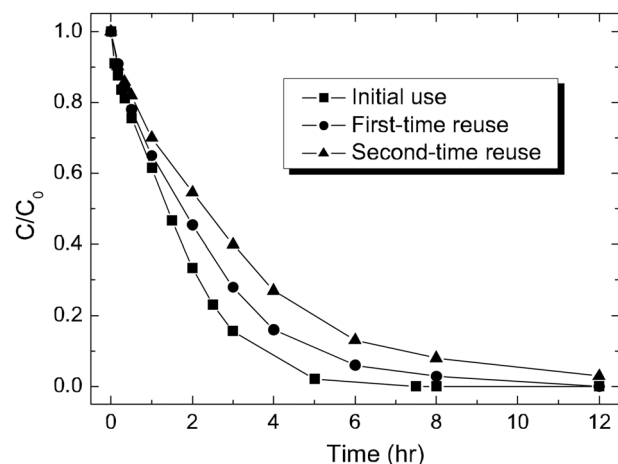


Fig. 7. Disappearance of 1-naphthol in aqueous solution by Bir-AB (1 : 1) in the two consecutive reuse of the catalyst, experimental conditions: 20 mg/L 1-naphthol, Bir-AB loading (20 No.) in 20 mL and 20°C in the dark.

Table 4. Summary of kinetic constants and half-lives for the removal of 1-naphthol by Bir-AB in the two-time reusing

Bir-AB (1 : 1)	Initial use	First-time reuse	Second-time reuse
k (hr ⁻¹)	0,584	0,452	0,307
r^2	0,993	0,994	0,998
$t_{1/2}$ (hr)	1,19	1,53	2,26

각각 0.452 (1st-time)와 0.307 (2nd-time)로 재사용 단계마다 평균 약 1.4배씩 감소하는 것으로 나타났다. 재사용에 따른 1-NP의 제거율 감소는 알긴산 내에 고정화된 버네사이트의 반응자리(reactive sites)가 1-NP의 산화과정에서 Mn(II)로 환원되어 감소하였기 때문으로 판단된다.³⁾ 이러한 Bir-AB의 재사용에 따른 반응성 평가 자료는 현장사용 시 반응이 완료된 Bir-AB의 교체주기 등을 산정하는데 유용한 기초자료로 활용될 수 있으며, 사용된 Bir-AB를 교체할 경우 부분적인 여재의 교환을 통해 경제성을 높일 수 있을 것으로 기대된다.

4. 결론

본 연구는 기존의 폐놀계, 아닐린계 및 퀴논 계 등의 유해 유기물의 산화-변환 제거에 효과적인 반응매개체인 것으로 보고된 버네사이트 입자의 현장 활용성을 증대시키기 위한 목적으로 수행되었으며, 버네사이트를 고정화한 알긴산 겔 비드(Bir-AB)를 제조하여 1-NP를 대상으로 반응특성을 규명하여 제공하였다. 본 연구를 통해 얻은 주요 연구결과를 요약하면 다음과 같다.

1) 버네사이트와 알긴산의 혼합비(Bir : AG, 0.25 : 1~2 : 1, w/w) 별로 제조한 Bir-AB의 입자크기는 약 2.1~2.5 mm이었으며 수분 함유량은 89~95%의 범위였다. Bir-AB의 표면구조(SEM)는 버네사이트 입자가 알긴산 겔의 표면과 내부에 혼입(entrapped)되어 있는 형태로서 버네사이트 혼합비율이 증가할수록 비드 표면에서의 버네사이트 입자간 응결(aggregates)이 증가하였다. 이로 인한 비드의 내구성 감소 및 버네사이트 입자의 반응 비표면적의 감소 등을 고려할 때, 알긴산에 대한 버네사이트의 적정 혼합비율(Bir : AG, w/w)은 0.5 : 1~1 : 1의 범위로 판단된다.

2) 알긴산 비드(AB)자체는 1-NP에 대하여 반응성을 띠지 않았으며, Bir-AB에서의 1-NP의 제거는 버네사이트 혼합비율이 증가할수록 그리고 반응용액의 pH가 감소할수록 빠르게 진행되었다. 유사-일차 속도반응(pseudo-first order kinetics)식에 적용하여 해석한 결과($r^2 > 0.98$), 반응속도 상수(k , hr⁻¹)는 버네사이트 혼합비가 2배 증가할 때 마다 약 1.5배 증가하였으며, pH가 10에서 4로 감소하면서 0.361에서 0.661로 약 1.8배 증가하였다.

3) 혼합비에 따른 Bir-AB의 유사-일차 반응속도 상수(k)를 버네사이트 입자의 비표면적(m²/L)으로 표준화하여 도출한

Bir-AB의 비표면적 표준화 속도상수(k_{surf} , L/m²·hr)는 0.021 ($r^2 = 0.96$)로서 버네사이트 분말입자(k_{surf} , 0.058)에 비교해 약 2.8배 정도 낮았다. 이는 알긴산 분자의 친수성 작용기(R-COOH, R-OH)에 의한 전하효과 및 1-NP와의 반발력에 기인한 것으로 해석된다. 유사한 이유로 pH 변화에 따른 속도상수 비(즉, k_{pH4}/k_{pH10})도 Bir-AB에서 상대적으로 더 크게 나타났다(0.18 vs 0.14).

4) Bir-AB는 분말형태의 버네사이트 입자를 사용한 경우에 비교해 상대적으로 높은 용존 유기탄소 제거 효과(74% vs 92%)를 보였으며, 반응상등액에 대한 HPLC 분석과 반응 후 Bir-AB를 대상으로 한 CH₃OH 탈착실험 결과, Bir-AB에서는 버네사이트 분말 입자에서와는 달리 1-NP의 산화-결합에 의한 중합체 피크(RT, 1.2 min)가 나타나지 않았다. 이는 1-NP의 중합체 생성물이 버네사이트를 매개로 한 산화-변환과정에서 알긴산 분자 내에 결합잔류물의 형태로 고정화 제거될 수 있음을 제시한다. 또한, Bir-AB를 사용한 경우 1-NP의 산화과정에서 용출되는 환원 망간(Mn(II))이 비드에 재 흡착되어 제거됨을 확인하였다.

5) Bir-AB (1 : 1)의 재사용에 따른 반응효율 평가결과, 1-NP에 대한 제거율은 반응 5시간 경과 후 약 95% 이상을 보였으며, 첫 번째와 두 번째 재사용 시 각각 약 90%와 80%의 제거율을 유지하였다. 반응속도 상수(k , hr⁻¹)는 초기 0.584에서 첫 번째와 두 번째 재사용 시 각각 0.452와 0.307로 재사용 단계마다 버네사이트의 반응자리(reactive sites)의 소모로 인해 평균 약 1.4배 정도씩 감소되는 것으로 나타났다.

이상의 결과로부터 버네사이트를 알긴산에 고정화한 Bir-AB는 기존 분말 형태의 버네사이트 입자와 비교해 알긴산 분자에 의한 정전기적 반발효과로 인해 1-NP에 대한 제거 반응속도는 낮아지나, 반응산물을 포함한 상대적으로 높은 용존 유기탄소의 고정화 제거 및 용출 망간이온에 대한 흡착 제거 효과가 있음을 확인하였다. 본 연구 결과는 버네사이트의 현장 활용성 제고를 통한 토양 및 수질 분야에서의 난분해성 폐놀계 유기화합물의 제거를 위한 공학적 활용에 유용한 기초연구 자료로 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

사사

이 연구는 서울과학기술대학교 교내 학술연구비 지원으로 수행되었습니다.

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 Com-

ponents 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).

2. 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).

3. Bollag, J. M., "Decontaminating soil with enzymes: An *in situ* method using phenolic and anilinic compounds," *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 1876~1881(1992).

4. 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).

5. Kang, K. H., Dec, J., Park, H. and Bollag, J.-M., "Effect of phenolic mediators and humic acid on cyprodinil transformation in presence of birnessite," *Water Res.*, **38**(11), 2737~2745(2004).

6. Choi, C. K., Eom, W. S. and Shin, H. S., "Effect of Phenolic Mediators and Humic Acid on the Removal of 1-Indanone Using Manganese Oxide," *J. Kor. Soc. Environ. Eng.*, **34**, 445~453(2012).

7. McKenzie, R. M., "The synthesis of birnessite, cryptomelane, and some other oxides and hydroxides of manganese," *Miner. Mag.*, **38**, 493~502(1971).

8. 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," *J. Nanomaterials.*, Volume 2008, Article ID 763706, doi:10.1155/2008/763706.

9. Harn, Y. N., Choi, C. K. and Shin, H. S., "A Study on the Oxidative Transformation of Quinone Compound using Nanostructured Black-birnessite," *J. Kor. Soc. Environ. Eng.*, **32**, 547~554(2010).

10. Zhang, W. X. "Nanoscale iron particles for environmental remediation: an overview," *J. Nanopart. Res.*, **5**, 323~332 (2003).

11. Bezbaruah, A. C., Krajangpan, S., Chisholm, B., Khan, E. and Elorza Bermudez, J. J., "Entrapment of iron nanoparticles in calcium alginate beads for groundwater remediation applications," *J. Hazard. Mater.*, **166**, 1339~1343 (2009).

12. Krajangpan, S., Jarabek, L., Jepperson, J., Chisholm, B. and Bezbaruah, A. C., "Polymer modified iron nanoparticles for environmental remediation," *Polym. Prepr.*, **49**, 921~926 (2008).

13. Pandey, A. K., pandey, S. D., Misra, V. and Devi, S., "Role of humic acid entrapped calcium alginate beads in removal of heavy metals," *J. Hazard. Mater.*, **B98**, 237~241(2003).

14. Lin, Y. B., Fugetsu, B., Terui, N. and Tanaka, S., "Removal of organic compounds by alginate gel beads," *J. Hazard. Mater.*, **B120**, 237~241(2005).

15. Rocher, V., Siaugue, J. M., Cabuil, V. and Bee, A., "Removal of organic dyes by magnetic alginate beads," *Water Res.*, **42**, 1290~1298(2008).

16. Bezbaruah, A. N., Krajangpan, S., Chisholm, B. J., Khan, E. and Elorza Bermudez, J., "Entrapment of iron nanoparticles in calcium alginate beads for groundwater remediation appli-

- cations," *J. Hazard. Mater.*, **166**, 1339~1343(2009).
17. Martinsen, A., Skjak-Brak, G. and Smidsrod, O., "Aliginat as immobilization materials: I. Correlation between chemical and physical properties of alginate gel beass," *Biotechnol. Bioeng.*, **33**(1), 79~89(1989).
 18. Shin, H. S., Im, D. M., Lee, D. H. and Kang, K. H., "Reaction kinetics and transformation products of 1-naphthol by Mn oxide-mediated oxidative coupling reaction," *J. Hazard. Mater.*, **165**, 540~547(2009).
 19. Reddy, K. R., Rajgopal, K. and Kantan, M. L., "Copper-alginates: a biopolymers supported Cu(II) catalyst for 1,3-dipolar cycloaddition of alkynes with azides and oxidative coupling of 2-naphthols and phenols in water," *Catal. Lett.*, **114**(1-2), 36~40(2007).
 20. Shindo, H. and Hung, P. M., "Catalytic effect of manganese (IV), rion (III), Al and So oxides on the formation of phenolic polymers," *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **48**, 927~934(1984).
 21. 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).
 22. 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).
 23. Jung, J. W., Lee, S., Ryu, H., Kang, K. H. and Nam, K., "Detoxification of phenol through bound residue formation by birnessite in soil: Transformation kinetics and toxicity," *J. Environ. Sci. Health Part A*, **43**, 255~261(2008).
 24. Salloum, M. J., Dudas, M. J. and McGill, W. B., "Variation of 1-naphthol sorption with organic matter fractionation: the role of physical conformation," *Org. Geochem.*, **32**, 709~719 (2001).
 25. 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).
 26. 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).