

# 망간산화물(Birnessite)을 이용한 1-Indanone 제거 시 페놀계 반응매개체와 휴믹산(HA) 영향 평가 Effect of Phenolic Mediators and Humic Acid on the Removal of 1-Indanone Using Manganese Oxide

최찬규\* · 엄원숙 · 신현상<sup>†</sup>  
Chan-Kyu Choi\* · Won-Suk Eom · 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*

(2012년 7월 5일 접수, 2012년 7월 23일 채택)

**Abstract :** An investigation for removal of 1-indanone (1-ID), which were commonly produced from the biological and/or chemical treatment and natural weathering of the PAHs-contaminated soils, via oxidative transformation mediated by birnessite in the presence of various phenolic mediators is described. This study also examines the potential effect of the natural occurring substance humic acid (HA) on the oxidative transformation. The experiment was carried out in aqueous phase as a batch test (10 mg/L 1-ID, 0.3 mM phenolic mediators, 1.0 g/L  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>, at pH 5). All of the 11 tested phenolic mediators belong to the group of natural occurring phenols and are widely used as model constituents of humic substances. From the results of HPLC analysis, it is demonstrated that 1-ID was not reactive to birnessite itself, but it can be effectively removed in birnessite-mediated cross coupling reactions in the presence of the phenolic mediators. The percent removals of 1-ID after 2 day incubation were ranged from 9.2 to 71.2% depending on the phenolic mediators applied. The initial rate constant ( $k_{init}$ , hr<sup>-1</sup>) values for the 1-ID removals obtained from the pseudo-first-order kinetic plots also widely ranged from 0.18 to 15.0. Results of the correlative analysis between the removal efficiencies and structural characteristics of phenolic mediators indicate that the transformation of the 1-ID was considerably enhanced by the addition of electron-donating substituents (e.g., -OH, -OCH<sub>3</sub>) at the benzene ring, and much less enhanced by the addition of electron-withdrawing substituents (e.g., -COOH, -CHO). The presence of HA showed that removal efficiencies of 1-ID in the birnessite-phenolic mediator systems decreased with increasing HA concentrations. However at low concentration of HA (< 2 mg/L), it caused some enhancement in the removals of 1-ID as compared to the control.

**Key Words :** 1-Indanone, Birnessite, Cross Coupling, Phenolic Mediators, Humic Acid

**요약 :** 본 연구에서는 PAHs 오염토양의 자연 풍화 및 화학적·생물학적 처리과정에서 반응부산물로 흔히 발견되는 PAH-케톤화합물인 1-indanon (1-ID)을 대상으로 페놀계 반응매개체 존재 하에서의 망간산화물에 의한 산화 변환 제거특성 및 용존 자연유기물인 휴믹산(HA)의 존재에 따른 영향을 조사하였다. 반응성 평가 실험은 수용액 상에서 회분식(10 mg/L 1-ID, 0.3 mM phenolic mediators, 1.0 g/  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>, at pH 5)으로 수행 하였으며, 페놀계의 반응매개체(phenolic mediator)는 자연산 페놀화합물로서 휴믹물질의 모델 화합물로서도 널리 사용되고 있는 11종을 사용하였다. 실험결과 1-ID는 망간산화물 자체에 대하여는 비반응성을 띠었으나 페놀계 반응매개체 존재 하에서 교차-결합(cross-coupling)반응을 통해 제거됨을 HPLC 분석을 통해 확인 하였으며, 1-ID의 제거율은 반응 2일 경과 후 9.2~71.2%범위에서 페놀계 반응매개체의 구조적 특성에 따라 다르게 나타났다. 각 반응매개체 존재 하에서의 1-ID의 교차결합 반응은 유사1차 반응 속도식을 따랐으며, 초기 반응속도 상수 값( $K_{init}$ , hr<sup>-1</sup>)은 0.48~15.0의 넓은 범위에서 나타났다. 1-ID의 제거효율(제거율, 속도상수)은 -OH, -OCH<sub>3</sub> 등 전자주개(electron donating) 작용기를 포함하는 반응매개체에서 높았으며, -COOH, -CHO 등 전자받개(electron withdrawing) 작용기를 포함하는 반응매개체일수록 낮았다. 또한 동일 반응 조건에서 HA 존재에 따른 영향을 검토한 결과 낮은 HA 농도(< 2 mg/L) 조건에서는 1-ID 제거효율의 상승효과를 보였으나 전체적으로는 HA 주입 농도가 증가할수록 교차 결합 반응효율이 저하됨을 확인하였다.

**주제어 :** 1-Indanone, 망간산화물(birnessite), 교차 결합반응, 페놀계 반응매개체, 휴믹산

## 1. 서론

토양 환경에 노출된 다환 방향족 탄화수소(Polycyclic aromatic hydrocarbons; PAHs)는 낮은 농도에서도 독성이 강하며 토양표면에 강하게 흡착되거나 비수용성 용매(NAPL)로 잔류하면서 오랜 동안 주변 지하수의 오염원으로 작용한다.<sup>1)</sup>

PAHs 오염 토양의 정화로는 토양세척방법 이외에 미생물을 이용한 생물학적 분해와 펜톤시약, 오존 등의 반응성 화학물질을 사용하는 화학적 분해 등이 널리 적용되고 있다.<sup>2-4)</sup> PAHs의 생물학적, 화학적 분해과정에서는 유기화합물의 불안정한 분해와 변환으로 인하여 다양한 변환생성물(transformation products)이 생성되는 것으로 보고된다.<sup>4,5)</sup> Freeman

<sup>†</sup> Corresponding author E-mail: hyuns@snut.ac.kr Tel: 02-970-6625 Fax: 02-971-5776

과 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 산화-변환생성물(즉, oxygenated PAHs)이 토양에 축적될 수 있음을 지적하였다. 또한 Ferrarese 등<sup>6)</sup>은 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 펜톤시약, 과황산(persulfate), 과망간산(permanganate) 및 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/과망간산 등의 여러 산화처리방법을 적용한 PAHs 제거효율 비교 평가연구를 통해 원 오염물질인 PAHs 자체는 화학적 산화에 의해 90% 이상 제거되나, 동일 시료의 총 유기탄소(TOC) 제거율은 평균 50~80% 수준이며, 잔류 유기탄소의 대부분이 oxygenated PAHs (oxy-PAHs)에 해당함을 보고한 바 있다. 특히, Sehlín<sup>7)</sup>은 오랜 시간에 경과된 PAHs 오염토양에 대한 오염물질 존재 형태에 대한 추출 분석을 통해 자연적인 풍화과정을 통해 PAHs 자체뿐만 아니라 oxy-PAHs의 함량이 높게 검출됨을 보고한 바 있다.

oxy-PAHs는 케톤(ketones), 퀴논(quinones), 알데히드(aldehyde), 카르복실산(carboxylic acids), 페놀(phenols) 등의 산소 포함 PAHs 유도체를 뜻하며 원 PAHs 보다 더 강한 독성을 지니는 화합물의 생성도 보고된다.<sup>2,5,6)</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.<sup>7,8)</sup> 특히, 케톤과 퀴논계열의 oxy-PAHs는 페놀과 카르복실산 계열의 PAHs 유도체에 비하여 상대적으로 독성과 잔류성이 높아 주요 관심의 대상이 된다.<sup>9,10)</sup> 그러나 PAHs 분해 및 제거와 관련한 대부분의 연구는 원 오염물질의 제거 자체에 초점을 두고 있어 처리과정에서 생성될 수 있는 다양한 변환생성물의 영향과 후속 처리 등에 대한 연구가 미흡한 실정이다.

망간[Mn(III/IV)]산화물은 토양 입자 중에 널리 분포하는 금속산화물로서 높은 산화력으로 인해 자연계 내에 존재하는 페놀계 및 아닐린계의 난분해성 화합물에 대한 산화제로서 작용 하게 된다. 특히, 버네사이트(birnessite, δ-MnO<sub>2</sub>)는 토양 내에 흔히 존재하는 다양한 망간산화물 중의 하나로서 비결정질 구조로 비교적 높은 비표면적을 가지며, 자연환경 중에 존재하는 페놀 화합물들로부터 비 생물학적 산화-공유결합 반응(oxidative-coupling reactions)을 통해 휴믹물질(humic substances)과 같은 자연산 고분자 중합체를 생성하는 물질로 알려져 있다.<sup>11-13)</sup> 특히, 최근 들어서는 농약류, PCBs 등과 같이 그 자체로는 망간산화물에 대해 비 반응성인 물질도 수산기(-OH)를 지닌 반응 매개체(reactive mediators) 존재 하에서 교차결합(cross coupling) 반응을 통해 제거 가능함을 확인한 바 있다.<sup>14,16)</sup> Balk 등<sup>15)</sup>은 페놀계 반응매개체 존재 하에서 망간산화물에 의한 항생제 계열의 Sulfonamide의 제거가 두 화합물 사이의 교차결합에 기인함을 C-13 NMR 분석을 통해 입증한 바 있으며, Kang 등<sup>16)</sup>은 망간산화물 존재 하에서의 교차결합을 통한 Cyprodinil의 제거가 반응매개체의 농도, pH, 반응시간, 페놀계 반응매개체의 종류 등에 영향을 받음을 밝힌 바 있다. 이러한 교차결합

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 장기간의 PAHs 오염토양 및 기존의 생물학적 및 화학적 처리와 연계한 PAHs 오염토양의 보다 완벽한 제거에 중요한 의미를 가진다.

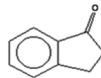
본 연구에서는 PAH-케톤화합물에서 파생된 화합물인 1-Indanon (1-ID)을 대상으로 다양한 구조의 페놀계 반응매개체 화합물 존재 하에서의 망간산화물에 의한 산화-변환 제거특성(제거율, 반응속도 상수)을 도출하고, 각 반응매개체의 특성과 반응성을 비교 해석하였다. 1-ID는 PAHs에 오염된 후 오랜 기간 방치된 토양에서의 자연풍화(weathering) 산물<sup>5)</sup> 및 Fluoranthene의 생물학적·화학적 분해산물로서 흔히 발견되며, 모 화합물 보다 높은 독성을 가지는 것으로 알려진다.<sup>9)</sup> 또한 1-ID는 석탄 타르의 종류, 합성수지 용매, 농약 등의 원료로 널리 사용되고 있어 관심의 대상이 된다. 한편, 실제 토양조건에서 존재하는 토양유기물(soil organic matter)은 금속산화물과 유기오염물질과의 흡착과 산화-환원 반응에 영향을 미칠 수 있다. 따라서 본 연구에서는 대표적인 토양유기물질인 휴믹산(humic acid, HA)의 존재가 망간산화물에 의한 1-ID의 산화-변환 제거반응에 미치는 영향을 조사하였다. 본 연구의 주요목적은 oxy-PAHs 및 케톤류의 난분해성 방향족 오염물질을 포함하는 오염토양의 정화를 위한 망간산화물의 활용에 있어서 적정 반응매개체의 선정에 위한 기초자료를 제공함에 있다.

## 2. 실험 재료 및 방법

### 2.1. 실험 재료

실험에 사용한 1-ID와 페놀계 반응매개체는 Sigma-Aldrich로부터 구입한 고순도 (> 99% 이상) 표준물질을 추가적인 정제과정 없이 사용하였다. 휴믹산(Humic Acid; HA) 시료는 Aldrich 사로부터 구입한 HA (Na<sup>+</sup>) (Lot-No. 675-2)를 산·염기 침전법으로 정제(e.g., HA (H<sup>+</sup>))하여 사용하였다.<sup>17)</sup> Table 1은 1-ID와 페놀계 반응매개체의 물리·화학적 기본특성을 나타낸 것이다. 본 연구에서 사용한 11종의 페놀계 반응매개체는 휴믹물질의 주요 분자 구조단위로 알려지며,<sup>17)</sup> 실제 토양환경에서의 반응매개체의 모델화합물로 흔히 사용되는 물질이다.<sup>15,18)</sup> 1-ID 모용액(~50 mg/L)은 일정량의 1-ID 표준물질을 증류수에 넣고 N<sub>2</sub> 분위기하에서 24시간 동안 교반하여 용해시킨 후 PTFE (0.5 um, Toyo Roshi Kaisha, Ltd) 재질의 disk-type syringe filter로 여과하고 HPLC로 농도를 결정하여 제조하였다. 망간산화물은 Mckenzie<sup>19)</sup>에 의해 제시된 방법에 준하여 합성하여 사용하였다. 합성 망간산화물은 XRD 분석 결과 주요 결정상이 birnessite (δ-MnO<sub>2</sub>)에 해당하였고, BET N<sub>2</sub> 가스 흡착법을 이용하여 측정된 비표면적 값은 47.29 m<sup>2</sup>/g이었다.

**Table 1.** Physicochemical properties of 1-indanone and phenolic mediators used in the study

Compounds		Formula / Mw (g/mol)	Molecular structure <sup>a)</sup>	S <sub>w</sub> <sup>b)</sup> (mg/L)	log K <sub>ow</sub> <sup>c)</sup>
Derivatives of PAH-ketone	1-Indanone (1-ID)	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O 132.16		1,650	2.11
	Hydroquinone (HQ)	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> 110.11	4 (OH)	7.2 × 10 <sup>4</sup>	0.59
Phenolic Mediators	Catechol (CAT)	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> 110.11	2 (OH)	4.61 × 10 <sup>5</sup>	0.88
	Resorcinol (RES)	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> 110.11	3 (OH)	1.1 × 10 <sup>6</sup>	0.80
	4-Methoxyphenol (4-MeP)	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> 124.13	4 (OCH <sub>3</sub> )	4 × 10 <sup>4</sup>	1.58
	2,6-Dimethoxyphenol (2,6-DiMeP)	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> 154.16	2,6 (OCH <sub>3</sub> )	1.72 × 10 <sup>4</sup>	1.15
	Syringic acid (SyA)	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> 198.17	2,6 (OCH <sub>3</sub> ), 4 (COOH)	5,780	1.04
	Vanilic acid (VA)	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub> 168.15	2 (OCH <sub>3</sub> ), 4 (COOH)	1,500	1.43
	3,4-Dihydroxybenzoic acid (3,4-DiHBA)	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub> 154.12	2 (OH), 4 (COOH)	1.82 × 10 <sup>4</sup>	0.86
	Ferulic acid (FA)	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub> 194.18	2 (OCH <sub>3</sub> ), 4 (COOH-CH=CH-)	5,970	1.42
	Syringic aldehyde (SyAl)	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub> 198.17	2,6 (OCH <sub>3</sub> ), 4 (CHO)	5,340	1.88
	Vaniline (Val)	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub> 152.15	2 (OCH <sub>3</sub> ), 4 (CHO)	1.1 × 10 <sup>4</sup>	1.12

<sup>a)</sup>The numbers preceding the substituents refer to the position on the aromatic ring of phenol.

<sup>b)</sup>S<sub>w</sub> : Water solubility, mg/L at 20~25 °C.

<sup>c)</sup>K<sub>ow</sub> : Octanol-water partition coefficient, L/Kg.

## 2.2. 회분식 실험 및 분석방법

수용액상에서의 1-ID에 대한 망간산화물의 반응 실험은 50 mL 용량의 serum bottle을 사용하여 회분식(batch test)으로 수행하였다. 반응매개체 존재 하에서의 1-ID의 반응용액은 일련의 serum bottle에 1-ID 표준용액(20 mg/L, pH 5) 25 mL을 채운 후 망간산화물 50 mg ( $\delta$ -MnO<sub>2</sub> = 1 g/L)을 주입하고, 미리 준비한 폐놀계 반응매개체 용액(0.6 mM, pH 5) 25 mL을 첨가하여 제조하였다. 비교시료(control)로는 동일 조건에서 반응매개체를 첨가하지 않은 반응용액(1-ID = 10 mg/L,  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> = 1 g/L, pH 5)을 조제하여 사용하였다. 반응용액의 pH는 HCl과 NaOH를 이용하여 pH 5로 조절하였다. 반응 용기는 Teflon 재질의 격막 및 알루미늄 캡으로 완전히 밀봉한 후, 알루미늄박을 사용하여 빛의 유입을 차단한 뒤 회분식 교반기(FINEPCR<sup>®</sup>, AG)에서 30 rpm으로 교반시켰다. 반응속도 평가를 위한 분석용액은 반응을 시작한 후 6 일정시간대 별로 각 serum bottle로부터 500  $\mu$ L 씩 채취하고, 0.5  $\mu$ m disk-type syringe filter (PTFE, Roshi Kaisha, Ltd)로 여과한 후 여액을 곧바로 HPLC를 사용하여 분석하였다. 제거율 평가는 각 반응매개체별로 3중(triplicate)의 반응용액을 준비한 후 48시간 동안 반응시킨 후 앞서와 동일한 과정을 거쳐 분석하였다.

폐놀계 반응매개체 존재 하에서의 휴믹산(HA) 주입량 변화에 따른 영향은 1-ID 표준용액(10 mg/L)과 반응매개체로서 Catechol (CAT, 0.3 mM) 및 망간산화물(1 g/L)을 포함하는 반응용액에 일정농도의 HA (1, 2, 5, 10 mg/L)을 첨가하여 조제하였다. 비교시료(control)로는 동일 조건에서 HA를 첨가하지 않은 반응용액을 조제하여 사용하였다. 이 후 일정 시간대별로 채취한 시료에 대한 HPLC 분석은 앞선 회분식 실험과 동일한 과정을 통해 실시하였다. 각 반응물질의 잔류 농도를 포함한 반응여액에 대한 분석은 영린기기(ACME 9000)의 HPLC 및 Water사(Atlantis<sup>®</sup>)의 C18 4.6 × 150 mm

(5- $\mu$ m particle size) 역상컬럼을 사용하여 분석하였다. 이동상은 (50% acetonitrile)의 유량은 1.0 mL/min으로 하였으며, 60  $\mu$ L의 시료를 주입하여 254 nm의 UV 검출기를 이용하여 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 폐놀계 반응매개체 별 망간산화물에 의한 1-ID의 제거율 평가

Table 2는 다양한 종류의 폐놀계 반응매개체 존재 하에서

**Table 2.** Transformation yield of 1-indanone in birnessite-phenolic mediator systems

Phenolic mediators	RT (min) <sup>a)</sup>	Transformation of 1-ID (%) <sup>b)</sup>	
1-ID only <sup>c)</sup>	3.62	3.9 ± 0.9	
Control (1-ID + $\delta$ - MnO <sub>2</sub> )	3.62	4.1 ± 0.8	
Dihydroxyl-Phenol	HQ	2.18	71.6 ± 2.5
	CAT	1.93	21.8 ± 1.3
	RES	1.75	4.0 ± 1.0
Methoxy-Phenol	4-MeP	2.25	58.8 ± 1.7
	2,6-DiMeP	2.36	49.3 ± 1.1
Acidic-Phenol	SyA	2.61	39.4 ± 1.2
	VA	2.38	14.5 ± 0.5
	3,4-DiHBA	2.33	9.2 ± 0.7
	FeA	2.46	17.2 ± 0.8
Aldehyde-Phenol	SyAl	2.61	49.7 ± 1.2
	VAI	2.25	39.0 ± 1.1

<sup>a)</sup>Retention time in the HPLC chromatogram.

<sup>b)</sup>Experimental conditions : 10 mg/L 1-ID and 1.0 g/L  $\delta$  - MnO<sub>2</sub>, 0.3 mM Phenolic mediator, 2 days incubation at 20 °C and pH 5 in the dark.

<sup>c)</sup>Without both  $\delta$  - MnO<sub>2</sub> and phenolic mediator.

의 48시간 동안 반응 후 망간산화물에 의한 1-ID의 산화-변환 제거율을 나타낸 것이다. 제거율은 3회 반복측정을 통해 얻어진 결과를 평균하여 제시한 것이다. 1-ID은 페놀계 반응매개체가 존재하지 않는 대조군(control, 1-ID +  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>)에서 48시간 반응 후 약 4.1% 감소율을 보였다. 이는 반응매개체와 망간산화물 모두를 첨가하지 않은 1-ID 자체의 공기 중에서의 자연감소 분에 해당하는 3.9%와 오차범위 내에서 유사하였다. 이러한 결과는 1-ID이 기존에 알려진 페놀( $\phi$ -OH) 및 아닐린( $\phi$ -NH)계 화합물과는 달리 망간산화물 자체에 대하여 비 반응성(inactive)을 띠는 물질임을 입증한다.

한편, 페놀계 반응매개체 존재 하에서의 1-ID은 48시간 반응 후 반응매개체의 종류에 따라 9.2~71.6%의 범위에서 서로 다른 제거율을 보였다. 이는 망간산화물에 대해 비반응성인 케톤계 화합물(즉, 1-ID)이 페놀계 반응매개체 존재 하에서 교차 결합(cross coupling) 반응을 통한 제거가 가능함을 입증하며,<sup>15,16)</sup> 제거효율은 첨가한 페놀계 반응매개체의 구조적 특성에 따라 차이를 의미한다. 벤젠고리에 2개의 수산기(-OH)를 가진 2가 페놀화합물의 경우 HQ와 CAT 존재 하에서의 1-ID의 제거율(%)은 각각 71.6과 21.8인 반면, RES의 경우 약 4.0%로서 반응매개체로서의 역할을 하지 못하는 것으로 나타났다. 이로부터 각각 벤젠고리의 *o*-와 *p*-위치에 수산기를 가진 CAT와 HQ과는 달리 *m*-위치에 수산기를 가진 RES (1,3-dihydroxybenzene) 구조에서는 1-ID과의 교차-결합을 유도할 수 있는 반응 중간체를 형성하지 못함을 알 수 있다. 유사한 예로서 Chan Chien 등<sup>20)</sup>은 CAT, HQ, RES과 망간산화물과의 반응성 비교 실험을 통해 산화-변환에 의한 CO<sub>2</sub> 발생량이 CAT  $\approx$  HQ  $\gg$  RES의 순으로 큰 차이를 보임을 밝혔으며, RES에서의 낮은 반응성은 망간산화물과의 반응으로 형성되는 RES의 반응 중간체(즉, phenoxy anion)가 공명(resonance)구조를 형성하지 않기 때문으로 해석하였다. 또 다른 예로서 Kennedy 등<sup>21)</sup>은 *m*-치환체를 가진 페놀 및 아닐린계 화합물을 대상으로 한 전기화학적 중합반응(polymerization) 실험에서 페놀계의 RES에서는 산화-중합(coupling) 반응이 효과적이지 않음을 보고한 바 있다. 이상의 결과로부터 2가 페놀계 화합물 중에서는 HQ이 1-ID의 산화-변환 제거를 위한 반응매개체로서 효과적임을 알 수 있다.

HQ 이외에 메톡실기(-OCH<sub>3</sub>)를 포함하는 페놀계 반응매개체인 4-MeP과 2,6-DiMeP에서도 각각 58.8%와 49.3%로 상대적으로 높은 제거율을 보였다. 반면, 카르복실기(-COOH)를 포함하는 반응매개체인 3,4-DiHBA, FeA 및 VA에서는 9~17%의 낮은 제거율을 나타냈다. 특히, 두 개의 카르복실기를 포함하는 3,4-DiHBA에서는 9.2%로 가장 낮은 1-ID의 제거율을 보였다. 이러한 결과는 전자주개(electron donating) 작용기인 메톡실기를 포함하는 페놀계 화합물이 전자끌개(electron withdrawing) 작용기인 카르복실기를 포함하는 페놀계 화합물에 비해 망간산화물에 의한 1-ID의 교차 결합 반응에 보다 효과적인 반응매개체로 작용함을 의미한다.<sup>22)</sup> 이는 각각 CAT 존재하에서의 1-ID 제거율(21.8%)에 비해 CAT 분자의 *p*-위치에 카르복실산이 추가된 3,4-DiHBA

에서는 제거율 9.2%로 감소된 것과 2,6-DiMP (49.3%)과 비교해 *p*-위치에 카르복실산이 추가된 SyA에서의 제거율이 39.4%로 감소된 결과를 통해서도 확인할 수 있다. 한편 카르복실기보다 전자끌개 능력이 낮은 알데히드기(-CHO)를 포함하는 반응매개체인 SyA와 VA의 경우 1-ID의 제거율은 각각 49.7%와 39%로 메톡실기 포함 페놀계 반응매개체(49~59%)보다는 낮으나, 카르복실산 포함 반응매개체(SyA-39.4% VA-14.5%)에 비교해서는 우수한 반응성을 보였다.

### 3.2. 반응매개체 존재 하에서의 1-ID의 교차 결합 반응 확인

케톤계 화합물인 1-ID이 페놀계 반응매개체 존재 하에서 교차 결합반응을 통해 제거되고 있음은 Fig. 1의 크로마토그램을 통하여 간접적으로 확인할 수 있다.<sup>23)</sup> 예로서 Fig. 1은 4-MeP 존재 하에서의 1-ID의 제거과정을 반응시간대별로 제시한 것이다. HPLC 크로마토그램 상에서 머무름 시간(Retention Time; RT) 2.25 min.에서의 반응매개체인 4-MeP 피크는 반응 2시간 경과 후 망간산화물과의 산화 변환(oxidative transformation)반응을 통해 모두 제거되었으며(Fig. 1(b)), 1-ID 피크(RT 3.62 min.)는 이후 반응시간이 경과하면서 일정하게 감소하는 것을 볼 수 있다. 이 과정에서 RT 1.2~1.8 min. 영역에서 반응생성물 피크가 생성되어 반응시간 경과에 따라 서서히 증가하는 경향을 보였다(Fig. 1(b)~(e)). Fig. 2는 반응생성물의 피크가 1-ID의 제거와 직접 연관됨을 확인하기 위하여 반응시간 경과에 따른 1-ID과 반응생성물 피크세기의 증감을 나타낸 것이다. 반응생성물 피크는 반응 초기(< 5 hr) RT ~1.3 min. 영역에서 중첩된 상태로 나타났으나 이후(> 12 hr) RT ~1.2 min(반응생성물 A)과 1.3~1.5 min.(반응생성물 B) 영역에서의 두 개의 피크로 분리되었으며, 각 피크 세기는 반응시간 경과에 따라 서로 다른 변화 양상을 보였다. 이로부터 각 반응생성물 피크 세기의 변화를 분리하여 도시하였다.

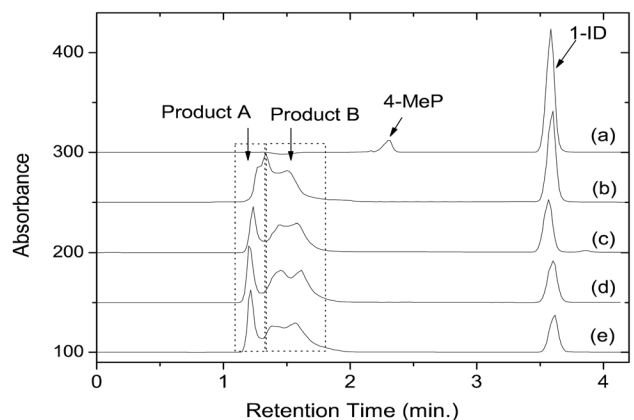


Fig. 1. HPLC chromatograms of 1-indanone and 4-methoxyphenol and their reaction products (A, B) by birnessite with reaction times of (a) 0 hr, (b) 2 hr, (c) 24 hr, (d) 72 hr, (e) 128 hr (experimental conditions; 10 mg/L 1-ID and 1.0 g/L  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>, 0.3 mM phenolic mediator at 20°C and pH 5 in the dark).

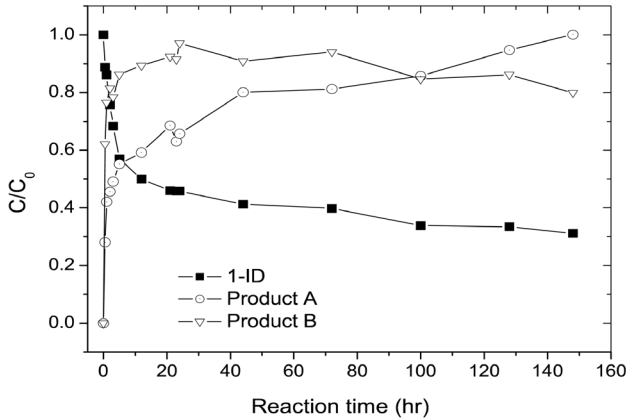


Fig. 2. Disappearance of 1-indanone and appearance of its reaction products (A, B) with reaction time (same experiment as Fig. 1).

그림에서 볼 수 있듯이 반응 초기(< 5 hr)에는 1-ID의 급속한 감소와 함께 반응생성물(A, B)의 급속한 증가를 보였으며, 이후 반응시간 동안(12~148 hr) 1-ID 피크가 완만하게 감소하면서 반응생성물의 피크(반응생성물 A)도 서서히 증가한 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 1-ID이 페놀계 반응매개체인 4-MeP 존재하에서의 교차결합 반응을 통해 점진적으로 새로운 반응생성물로 전환되었음을 제시한다. 유사한 예로서 Bialk 등<sup>15)</sup>은 SyA 존재하에서 항미생물제인 Sulfonamide의 중합 반응생성물에 대한 핵자기공명분광(NMR) 분석을 통해 Sulfonamide의 제거가 SyA와의 망간산화물을 매개로한 교차결합에 의한 것임을 밝힌 바 있으며, Kang 등<sup>16)</sup>은 망간산화물에 대하여 비 반응성을 띠는 Cyprodinil의 제거가 페놀계 반응매개체와의 교차 결합을 통한 중합체(polymerization) 형성에 해당함을 질량분석(MS) 기법을 통해 입증하였다.

한편, 반응생성물 피크 A가 반응시간 12시간 이후 지속적으로 증가한 반면, 반응생성물 피크 B는 정체 또는 감소하는 경향을 보였다. 이는 반응초기(Fig. 2(b)) 생성된 반응생성물(B)이 주로 4-MeP의 산화 중합반응생성물에 해당하며, 이후 이들을 매개로한 1-ID의 교차결합 반응이 진행되면서 보다 친수성을 띠는 중합체 생성물(피크 A)로 서서히 변환되었음을 제시한다. 즉, 반응초기 생성된 중합반응 생성물(피크 B)이 망간산화물을 매개로한 추가 산화 변환 반응을 통해 소모되면서 새로운 반응생성물(피크 A)로 변환된 것으로 해석된다. 이러한 해석을 뒷받침하는 결과로서 Lu 등<sup>24)</sup>은 페놀계 화합물인 acetaminophen을 대상으로 반응시간에 따른 반응생성물 분석(HPLC/MS)을 통해 반응초기 형성된 acetaminophen dimer이 추가적인 반응을 통해 trimer, tetramer 등으로 지속적인 변환반응을 통해 고분자화됨을 제시하였으며, Simmons 등<sup>25)</sup>은 리그닌 유도체인 Guaiacol의 산화 결합 및 고분자화 반응 규명 연구에서 중합체간의 C-C 결합을 통한 고분자화 반응이 자연계에서의 휴믹물질(humus) 생성 과정과 유사함을 제시하였다. 1-ID의 중합체 생성에 대한 보다 정확한 해석을 위해서는 반응시간대별 반응생성물에 대

한 LC/MS 등의 추가 분석을 통한 분자수준의 규명이 필요할 것으로 판단된다.

### 3.3. 반응매개체 별 1-ID의 교차 결합반응 반응속도 비교 해석

망간산화물에 의한 1-ID의 교차결합 제거에 미치는 반응매개체의 구조적 특성에 대한 보다 정확한 비교를 위하여 동역학적 제거 특성을 비교 평가하였다. Fig. 3은 각 페놀계 반응매개체 존재 하에서의 1-ID의 반응시간 경과에 따른 제거율(C/C<sub>0</sub>)을 도시한 것이다. 1-ID의 제거양상은 반응매개체에 따라 차이를 보였으나 높은 제거효과를 보이는 반응매개체일수록 전체적으로 반응초기(< 5 hr)에는 제거가 빠르게 진행되며 이후 반응단계에서는 서서히 진행되는 경향성을 보였다. 이는 기존 문헌에 보고된 망간산화물을 매개로한 교차결합 반응 특성과도 유사한 것으로서 1-ID의 제거도 반응시간 대에 따라 서로 다른 반응기작을 거칠 수 있음을 제시한다.<sup>15,25,26)</sup> 즉, Bialk 등<sup>15)</sup>과 Choi 등<sup>26)</sup>은 교차결합 반응의 초기단계는 페놀계 반응매개체가 빠르게 산화-변환되면서 생성되는 페녹시 래디칼(phenoxy radical)과 오염물질 사이의 친핵성 결합(neucleophilic coupling)반응이 우세하며, 이후 반응단계에서는 초기에 생성된 교차결합 생성물과 오염물질사이의 망간산화물 입자표면을 매개로한 표면반응(흡착 및 전자전달반응)에 의해 반응이 서서히 진행됨을 제시하였다. 특히, Lu 등<sup>24)</sup> 및 Ulrich와 Stone<sup>27)</sup>은 중합체의 고분자화에 따라 망간산화물 표면에서의 유기물 흡착과 전자전달 효율이 저하되며, 이로 인해 망간산화물을 매개로한 산화 변환 반응효율이 낮아짐을 보고한 바 있다. 이러한 기존 문헌자료를 토대로 본 연구에서의 페놀계 반응매개체별 1-ID 제거율 결과(Fig. 3)는 반응초기단계(< 5 hr)와 이후 반응단계(12~144 hr)로 구분하여 해석하였다. Fig. 4는 반응초기단계에서의 1-ID의 제거율 결과를 유사-일차(pseudo-first-order) 반응식에 적용하여 해석한 결과를 도시한 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이 반응시간에 따른 ln(C/C<sub>0</sub>)의 선형회귀 분석결과 결정계수(r<sup>2</sup>) 값은 0.80~0.99로서 높은 선형회

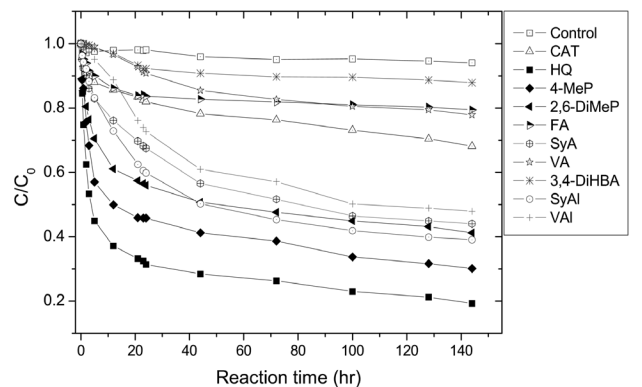


Fig. 3. Removals of 1-ID by Mn oxide in the presence of different phenolic mediators with reaction times (experimental conditions; 10 mg/L 1-ID, 0.3 mM phenolic mediator, 1.0 g/L δ-MnO<sub>2</sub>, 20°C and pH 5.0, in the dark).

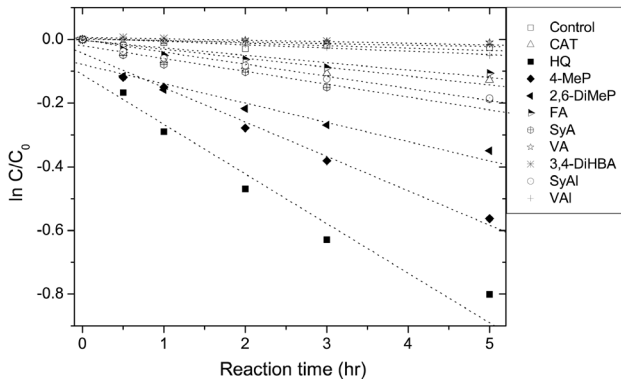


Fig. 4. Pseudo-first-order rate plots for the transformation of 1-ID at different phenolic mediators for the reaction time from 0 to 5 hr (same experiment as Fig. 3).

Table 3. Summary of kinetic constants for the oxidative transformation of 1-indanone by birnesste in the presence of various phenolic mediators

Phenolic mediators	1-Indanone (10 mg/L)				
	$K_{int}$ ( $hr^{-1}, \times 10^{-2}$ ) <sup>b)</sup>	$r^2$	$K$ ( $hr^{-1}, \times 10^{-2}$ ) <sup>c)</sup>	$r^2$	
None (control)	0.36	0.37	0.03	0.93	
Dihydroxyl-Phenol	HQ	15.0	0.95	0.41	0.99
	CAT	4.1	0.86	0.19	0.99
Methoxy-Phenol	4-MeP	10.1	0.99	0.34	0.99
	2,6-DiMeP	6.2	0.90	0.25	0.96
Acidic-Phenol	SyA	3.5	0.93	0.37	0.92
	VA	0.48	0.80	0.13	0.93
	3,4-DiHBA	0.58	0.81	0.10	0.92
	FeA	1.9	0.90	0.10	0.99
Aldehyde-Phenol	SyAl	3.50	0.98	0.40	0.92
	VAl	1.24	0.97	0.37	0.92

<sup>a)</sup>In the absence of phenolic mediator

<sup>b)</sup>Initial rate constants for the reaction time up to 5 hr

<sup>c)</sup>Rate constants for the reaction time from 12 to 144 hr

귀울을 보였다. 이후 반응단계(12~144 hr)에서의 제거율 결과에 대해서도 유사-일차 반응식을 적용한 결과 결정계수( $r^2$ ) 값은 > 0.92의 높은 선형회귀율을 보였다(data not shown). 이로부터 페놀계 반응매개체 존재 하에 망간산화물에 의한 1-ID의 교차-결합 반응은 각 반응단계별로는 유사-일차 반응식에 부합함을 알 수 있었으며, 해석 결과는 Table 3에 제시하였다.

반응초기단계에서의 반응속도 상수 값( $K_{int}, hr^{-1}$ )은 0.48~15.0의 넓은 범위에서 각 반응매개체별로 큰 차이를 보였다. 반면, 이후반응단계에서의 속도상수 값( $K, hr^{-1}$ )은 0.10~0.41의 범위에서 반응매개체별 차이가 상대적으로 적었다. 이는 앞서 기술한 교차결합 반응특성과도 일치하는 것으로서, 반응매개체의 구조적 특성에 따른 반응성의 차이는 페놀계 화합물이 망간산화물과 빠르게 반응하는 반응초기 단계(친핵성 결합)에서 뚜렷하며, 이후 생성된 중합체 생성물을 매개로한 1-ID의 제거반응단계에서는 반응매개체의 특

성에 따른 영향이 현격히 감소됨을 알 수 있다. 한편, 반응초기단계의 속도상수 값( $K_{int}$ )은 이후 반응단계의 속도상수 ( $K$ )보다 약 3~45배 높았으며, 그 차이는 1-ID와의 교차결합 반응효율이 높은 전자주개 친환체를 가진 페놀계 매개체 (즉, HQ, 메톡실기 치환 화합물)에서 높았다. 초기 반응단계 이후 이러한 속도 저하는 반응초기 생성된 중합체 생성물이 망간산화물에 의한 지속적인 산화-변환반응을 통해 고분자화(polymerization)되면서 망간산화물 입자와의 표면착물 반응이 저하되기 때문으로 해석된다.

한편 반응매개체별 초기반응속도를 비교한 결과, Table 3에서 볼 수 있듯이 1-ID 제거의 반응유도능은 HQ, 4-MeP, 2,6-DiMeP 등 전자주개 치환기(-OCH<sub>3</sub>, -OH)를 포함하는 반응매개체에서 높았으며, 알데히드기(-CHO), 카르복실기(-COOH) 등 전자끌개 치환체를 포함하는 반응매개체에서는 상대적으로 낮은 반응 유도능을 보였다. 또한, 전자끌개 치환체의 경우 SyAl > SyA 및 VAl > VA 등 전자 끌개 능력이 상대적으로 낮은 알데히드 치환체가 카르복실기에 비해 높은 반응 유도능을 보였으며, 2가 페놀화합물의 경우 CAT에 비교해 HQ에서 높은 반응효율을 보였다. Camarero 등<sup>28)</sup>은 산화-환원 효소촉매(Laccase)에 의한 염료 탈색(dye decolorization) 평가실험에서 전자주개 치환체는 벤젠고리의 전기화학 전위(electrochemical potential)를 낮추어 주는 효과로 인해 페놀계 화합물의 반응효율을 증진시킴을 밝힌 바 있으며, Canas와 Camarero<sup>22)</sup>는 *p*-위치에 존재하는 전자 주개 작용기가 페록시 라디칼 사이의 자체결합(self-coupling)을 막아줌으로서 반응효율을 증진시킬 수 있음을 보고하였다. 한편, 4-MeP에 비교해 2,6-DiMeP에서 상대적인 반응유도능이 낮게 나타난 것은 입체효과(steric effect)에 기인한 것으로 해석된다.

### 3.4. 휴믹산이 1-ID의 교차 결합반응에 미치는 영향 평가

환경 중에 널리 존재하는 자연유종 유기물인 휴믹산(HA)은 중금속 및 유기오염물질과의 흡착 뿐 만아니라 분자 내에 포함된 퀴논구조단위를 매개로한 산화-환원 변환 반응에 관여하는 것으로 알려진다.<sup>14,28)</sup> 이에 본 연구에서는 망간산화물을 매개로한 1-ID의 산화 변환 반응에 있어서 HA의 존재에 따른 영향을 평가하기 위해 반응매개체인 CAT (0.3 mM) 존재 하에서 HA의 주입농도(1, 2, 5, 10 mg/L, pH 5)에 따른 제거특성을 조사하였다. 본 실험에서의 CAT은 자연유기물인 휴믹물질의 주요 구조단위로 알려지며 실제 토양 및 수환경에서의 반응매개체 역할을 모사하기 위한 모델화합물로 널리 사용된다.<sup>14)</sup> 실험결과 Fig. 5에서와 같이 1-ID의 제거특성(제거율과 반응속도)은 HA의 주입농도에 다르게 나타났다. 반응 48시간 경과 후 1-ID의 제거율은 HA 주입농도가 낮을 경우(1~5 mg/L) HA가 존재하지 않은 대조군에 비교해 향상된(22~29%) 제거율을 보였으나 10 mg/L의 HA 주입농도 조건에서는 오히려 제거율 감소효과를 보였다. 한편, 반응매개체를 포함하지 않는 HA 자체만 존재하는 경우 1-ID는 망간산화물에 대하여 비 반응성을 보였으며, 이로부터

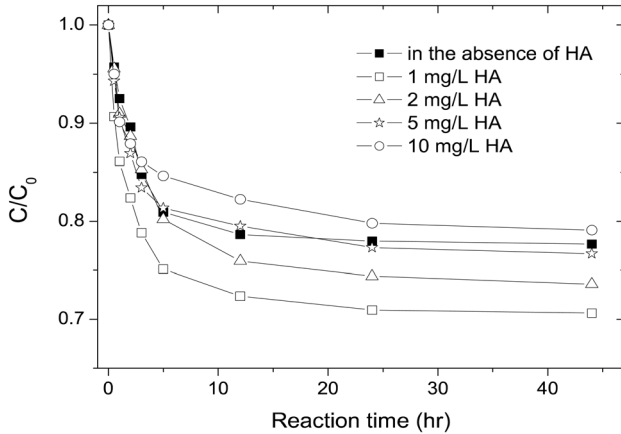


Fig. 5. The effect of the HA concentration (1~10 mg/L) on the Mn oxide-mediated removal of 1-indanone in the presence of catechol (experimental conditions; 10 mg/L 1-ID, 0.3 mM CAT, 1.0 g/L δ-MnO<sub>2</sub>, 20°C and pH 5.0, in the dark).

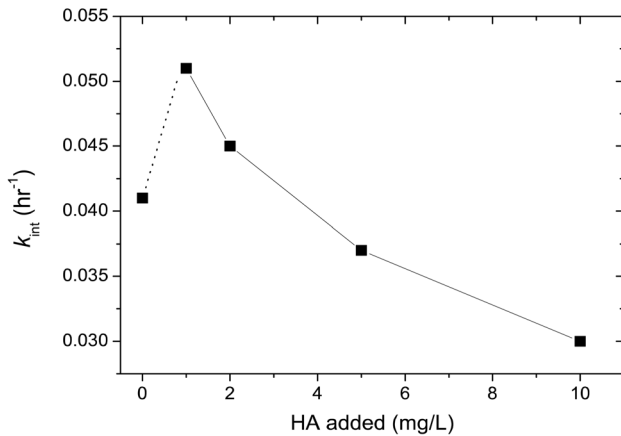


Fig. 6. The effect of the HA concentration (1~10 mg/L) on the manganese oxide-mediated removal of 1-indanone in the presence of catechol (same experiment as Fig. 6).

터 고분자 유기산인 HA 자체는 본 실험조건하에서 1-ID 산화 변환 반응에 반응매개체로 작용하지 않는 것으로 나타났다(data not shown).

HA의 존재에 따른 영향을 보다 정량적으로 비교하기 위하여 반응초기(< 5 hr)단계에서의 1-ID의 제거율 자료를 유사-일차 반응속도식에 적용하여 해석하였고, Fig. 6에 HA 농도별 초기반응속도 상수( $K_{int}$ , hr<sup>-1</sup>) 값을 도시하였다. 그림에서 보는 바와 같이 1.0 mg/L와 2.0 mg/L의 HA가 존재하는 경우 각각 반응속도 상수가 0.051 ( $r^2 = 0.91$ )와 0.045 ( $r^2 = 0.94$ )로 HA가 존재하지 않는 경우(0.041,  $r^2 = 0.96$ )에 비해 상승하였으나, 전체적으로는 HA 농도가 증가하면서 반응속도 상수가 일정하게 감소하는 경향을 보였다. 이러한 결과는 일반 자연수 조건의 낮은 HA 농도(1~2 mg/L as TOC)에서는 HA의 존재가 1-ID의 교차결합 반응효율을 증가시키는 작용을 하나, HA 농도가 높아지면서 망간산화물 입자 표면 반응자리에의 HA 흡착(blocking) 및 CAT 산화 중합반응생성물과의 경쟁반응 등을 통해 1-ID의 교차결합 반응효

율을 저감시키는 효과가 있음을 제시한다. 유사한 예로서 Kang 등<sup>16)</sup>은 o-methoxy phenol 존재 하에서의 망간산화물에 의한 Cyprodinil의 산화 변환실험에서 HA의 농도가 증가하면서 제거율이 감소함을 제시하였으며, Chen 등<sup>29)</sup>은 항생제인 Licosamide의 산화 제거 연구에서 용존 유기물(DOM)에 의한 반응효율의 저하는 망간산화물의 용해(dissolution) 및 표면반응자리에의 경쟁흡착 등에 기인함을 밝혔다. 이상의 연구결과는 망간산화물을 매개로한 오염물질의 산화 변환 제거반응에 있어서의 자연유기물(즉, HA) 영향을 이해하는데 유용한 기초자료로 활용가능하다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 PAHs의 분해반응산물로서 알려진 케톤화합물(1-indanone, 1-ID)을 대상으로 다양한 작용기(수산화기(-OH), 메톡시기(-OCH<sub>3</sub>), 알데히드기(-CHO), 카르복실기(-COOH))를 가진 페놀계 반응매개체 및 자연산 용존유기물인 휴믹산(HA) 존재하에서의 망간산화물에 의한 산화 변환 반응을 통한 제거특성을 평가하였다. 본 연구를 통해 망간산화물 자체에 대해서는 비반응성을 띠는 케톤계 화합물도 페놀계 반응매개체 존재 하에서 교차결합 반응을 통해 효과적으로 제거 가능성을 확인하였고, HA의 존재가 반응효율에 미치는 영향에 대한 유용한 정보를 얻을 수 있었다. 본 연구를 통해 얻은 주요 연구결과를 요약하면 다음과 같다.

1) 1-ID은 다양한 페놀계 반응매개체 존재 하에서(phenolic mediators = 0.3 mM, 1-ID = 10 mg/L, δ-MnO<sub>2</sub> = 1.0 g/L, pH 5) 48시간 반응 후, 9.2~71.6%의 범위의 제거율을 보였다. 제거율은 2가 페놀 화합물인 HQ (71.6%)과 메톡시기 포함 화합물인 4-MeP (58.8%), 2,6-DiMeP (49.3%) 등에서 높았으며, 카르복실기(-COOH)를 포함하는 반응매개체인 3, 4-DiHBA, FeA 및 VA에서는 9~17%의 낮은 제거율을 나타냈다.

2) 1-ID의 제거는 망간산화물을 매개로한 페놀계 반응매개체와의 교차결합(cross coupling) 반응에 의해 진행됨을 반응시간에 따른 HPLC 분석을 통해 제시하였다. 페놀계 반응매개체는 반응 개시 후 2시간 이내 대부분(> 95%) 제거되었으며, 이후 반응시간의 경과에 따른 1-ID 피크(RT 3.62 min.)의 감소는 반응생성물 피크(RT 1.2~1.8 min.)의 증가 양상과 일치하였다. 또한 반응생성물 피크 영역별(A와 B) 분리 해석과 기존 문헌자료의 분석을 토대로 1-ID의 교차결합 반응 기작에 대해 고찰하였다.

3) 1-ID의 제거에 대한 동역학적 해석을 통해 페놀계 반응매개체(즉, CAT) 존재 하에서의 1-ID의 제거는 반응시간에 따라 서로 다른 반응기작을 거치고 있음을 확인하였다. 반응초기단계(< 5 hr)와 이후 반응단계(12~144 hr)로 구분하여 해석한 1-ID의 제거는 유사-일차 반응식을 따랐으며 ( $r^2 = 0.80\sim 0.99$ ), 초기반응속도 상수 값( $K_{int}$ , hr<sup>-1</sup>)은 0.48~

15.0의 넓은 범위에서 폐놀계 반응매개체 종류에 따라 큰 차이를 보인 반면, 이후 반응단계에서의 속도상수 값( $K$ ,  $\text{hr}^{-1}$ )의 차이는 적게 나타났다(0.10~0.41). 이러한 결과는 초기반응단계가 CAT의 산화-변환 반응물과 1-ID사이의 자체결합이 우세한 영역인 반면, 이후 반응단계는 망간산화물 입자를 직접 매개로한 표면반응이 우세한 영역임을 제시한다.

4) 초기반응속도 상수 값( $K_{int}$ ,  $\text{hr}^{-1}$ )의 비교를 통해 폐놀계 반응매개체의 구조적 특성이 망간산화물을 매개로한 1-ID의 교차결합 반응유도능에 미치는 영향을 평가한 결과, 반응유도능은 HQ, 4-MeP, 2,6-DiMeP 등 전자주개 치환기(-OCH<sub>3</sub>, -OH)를 포함하는 반응매개체에서 높고, 알데히드기(-CHO)와 카르복실기(-COOH) 등 전자끌개 치환체를 포함하는 반응매개체에서 낮음을 확인하였다. 또한, 치환기의 위치에 의한 반응 유도능은 벤젠고리의 *m*-위치보다는 *p*-위치에서 효과적이었으며 입체효과(steric effect)는 반응매개체의 반응유도능을 저하시킴을 확인하였다.

5) 휴믹산(HA)이 CAT 존재 하에 1-ID의 교차 결합반응에 미치는 영향을 평가한 결과, HA의 주입농도(1~10 mg/L)가 증가할수록 1-ID의 제거율과 반응속도가 일정하게 감소하는 경향을 보였다. 이는 망간산화물 입자의 표면반응자리에의 HA 흡착 및 1-ID과 CAT 산화-변환 반응물과의 경쟁반응 등에 기인한 반응 저해 효과로 해석된다. 한편, 낮은 HA 농도(1~2 mg/L) 조건에서는 1-ID은 HA가 존재하지 않은 대조군에 비교해 향상된 제거효율을 보인 것으로부터 반응 조건에 따라 저 농도의 HA는 오히려 1-ID의 교차결합 반응효율을 증기시킬 수 있음을 확인하였다.

## 사사

이 연구는 서울과학기술대학교 교내 학술연구비 지원으로 수행되었습니다.

KSEE

## 참고문헌

- Edwards, N. T., "Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the terrestrial environment: a review," *J. Environ. Qual.*, **12**(4), 427~441(1983).
- Muligan, C. N., Young, R. N. and Gibbs, B. F., "Surfactant-enhanced remediation of contaminated soil: a review," *Eng. Geol.*, **60**(1-4), 371~380(2001).
- 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).
- Lundstedt, S., "Analysis of PAHs and their transformation products in contaminated soil and remedial processes," *Ph. D. thesis, Umea Univ., Sewden*, (2003).
- Ferrarese, E., Andreottola, G. and Oprea, I. A., "Remediation of PAH-contaminated sediments by chemical oxidation," *J. Hazard. Mater.*, (2007).
- Sehlin, E., "A study of the availability of PAHs and oxygenated PAHs in a contaminated soil," *Degree Project in Chem., 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. Saf.*, **43**, 204~212(1999).
- Benjamin A. Musa Bandowe, Jaroslava Sobocka, Wolfgang Wilcke, "Oxygen-containing polycyclic aromatic hydrocarbons (OPAHs) in urban soils of Bratislava, Slovakia: Patterns, relation to PAHs and vertical distribution," *Environ. Pollut.*, **159**, 539~549(2011).
- Schlanges, I., Meyer, D., Palm, W. U. and Ruck, W., "Identification, quantification and distribution of PAC-metabolites, heterocyclic PAC and substituted PAC in groundwater samples of tar-contaminated sites from Germany," *Polycyclic Aromatic Compounds*, **28**, 320~328(2008).
- 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).
- 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. Huang, J. Berthelin, J. M. Boallg, W. B. McGill, A. L. Pake eds.), CRC Press, Boca Raton, FL, pp. 299~310(1995).
- Sparks, D L., "Environmental Soil Chemistry," pp. 99~139, Academic Press Inc., California, USA(1995).
- Klibanov, A. M., Tu, T. M. and Scott. K. P., "Peroxidase catalyzed removal of phenols from coal-conversion waste waters," *Sci.*, **221**, 259~26(1983).
- 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 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 14C-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).



20. Chang Chein, S. W., Chen, H. L., Wang, M. C. and Seshiaiah, K., "Oxidative degradation and associated mineralization of catechol, hydroquinone and resocinol catalyzed by birnessite," *Chemosphere*, **74**, 1125~1133(2009).
21. Kennedy, B., Glidle, A. and Cunnane, V. J., "A study of the oxidation and polymerization of meta substituted phenol and aniline derivatives," *J. Electroanal. Chem.*, **608**, 22~30 (2007).
22. Canas, A. and Camarero, S., "Laccases and their natural mediators: Biotechnological tools for sustainable eco-friendly processes," *Biotechnol. Advances*, **28**, 694~705(2010)
23. 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).
24. Lu, J., Huang, Q. and Mao, L., "Removal of acetaminophene using enzyme-mediated oxidative coupling processes:1. Reaction rate and pathways," *Environ. Sci. Technol.*, **43**, 7062~7067(2009).
25. Simmons, K. E., Minard, R. D., Bollag, J.-M., "Oxidative coupling and polymerization of guaiacol, a lignin derivative," *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **52**, 1356~1360(1988).
26. Choi, C. K., Harn, Y., Kim, S. U. and Shin, H. S., "Removals of PAH-quinones using birnessite-mediated oxidative-transformation processes," *J. KEEE*, **33**(6), 396~404(2011).
27. Ulrich, H. J. and Stone, A. T., "The oxidation of chlorophenols adsorbed to manganese oxide surface," *Environ. Sci. Technol.*, **23**, 421~428(1989).
28. Camarero, S., Ibarra, D., Martinez, M. J. and Martinez, A. T., "Lignin-derived compounds as efficient laccase mediators for decolorization of different types of recalcitrant dyes," *Appl. Environ. Microbiol.*, **71**, 1775~1784(2005).
29. Chen, W., Ding, Y., Johnston, C. T., Teppen, B. J., Body, S. A. and Li, H., "Reaction of Lincosamide antibiotics with manganese oxide in aqueous solution," *Environ. Sci. Technol.*, **44**, 4486~4492(2010).