

## 망간산화물을 이용한 TNT 환원부산물의 산화-결합반응에 의한 제거 연구

강기훈<sup>†</sup> · 임동민\* · 신현상\*

대림산업(주) 기술연구소 · \*서울산업대학교 환경공학과

(2005년 1월 28일 접수, 2005년 5월 11일 채택)

### Removal of TNT Reduction Products via Oxidative-Coupling Reaction Using Manganese Oxide

Ki-Hoon Kang<sup>†</sup> · Dong-Min Lim\* · Hyunsang Shin\*

Technology Research Institute, Daelim Industrial Co., Ltd.

\*Department of Environmental Engineering, Seoul National University of Technology

**ABSTRACT :** In this study, abiotic transformation of TNT reduction products via oxidative-coupling reaction was investigated using Mn oxide. In batch experiments, all the reduction products tested were completely transformed by birnessite, one of natural Mn oxides present in soil. Oxidative-coupling was the major transformation pathway, as confirmed by mass spectrometric analysis. Using observed pseudo-first-order rate constants with respect to birnessite loadings, surface area-normalized specific rate constants,  $k_{surf}$ , were determined. As expected,  $k_{surf}$  of diaminonitrotoluenes (DATs) ( $1.49 \sim 1.91 \text{ L/m}^2 \cdot \text{day}$ ) are greater about 2 orders than that of dinitroaminotoluenes (DNTs) ( $1.15 \times 10^{-2} \sim 2.09 \times 10^{-2} \text{ L/m}^2 \cdot \text{day}$ ) due to the increased number of amine group. In addition, by comparing the value of  $k_{surf}$  between DNTs or DATs, amine group on *ortho* position is likely to be more preferred for the oxidation by birnessite. Although cross-coupling of TNT in the presence of various mediator compounds was found not to be feasible, transformation of TNT by reduction using  $\text{Fe}^0$  followed by oxidative coupling using Mn oxide was efficient, as evaluated by UV-visible spectrometry.

**Key Words :** TNT, Oxidative-Coupling Reaction, Mn Oxide, Birnessite,  $\text{Fe}^0$

**요약 :** 본 연구에서는 망간산화물을 이용하여 TNT 환원부산물들의 산화-결합반응(oxidative-coupling reaction)에 의한 변환반응을 조사하였다. 회분식 실험으로부터 일반 토양중에 존재하는 망간산화물의 하나인 버네사이트(birnessite)에 의해 실험에 사용한 TNT 환원부산물들이 완전히 변환되고 있음을 확인하였다. 또한 이러한 변환의 주요 원인은 산화-결합반응을 통한 중합체 형성에 기인한 것임을 M/S 분석을 통해 확인할 수 있었다. 각 TNT 환원부산물을 대상으로 버네사이트의 양에 따른 반응속도 실험을 통해 유사-일차 반응상수를 구하였고, 이로부터 버네사이트 비표면적에 대해 표준화한 반응상수,  $k_{surf}$ 를 도출하였다. 아민기를 두 개 가지고 있는 diaminonitrotoluenes (DATs)의  $k_{surf}$ 값( $1.49 \sim 1.91 \text{ L/m}^2 \cdot \text{day}$ )이 아민기를 하나 가지고 있는 dinitroaminotoluenes (DNTs)의  $k_{surf}$ 값( $1.15 \times 10^{-2} \sim 2.09 \times 10^{-2} \text{ L/m}^2 \cdot \text{day}$ )에 비해 약  $10^2$ 배 정도 큼을 확인할 수 있었다. 또한 DNTs 혹은 DATs들간의  $k_{surf}$ 값을 비교함으로써 *ortho* 위치에 있는 아민기가 *para* 위치의 아민기에 비해 버네사이트에 의한 산화반응에 유리함을 확인할 수 있었다. TNT가 다양한 반응매개체(mediator)의 존재 하에서 상호결합 반응(cross-coupling)에 의해 제거되기는 어려우나,  $\text{Fe}^0$  및 망간산화물에 의한 연속처리로부터 TNT를 효과적으로 처리할 수 있음을 확인하였다.

**주제어 :** TNT, 산화-결합 반응, 망간산화물, 버네사이트, 영가 철

## 1. 서론

군수품 저장시설 및 포 사격장 주변의 토양 및 지하수층에 함유되어 있는 폭발성 오염물질은 대표적인 오염문제의 하나이다. 오염의 정도가 심한 경우 군사지역 내부의 토양 표면에서 결정상태의 폭발성 물질이 발견되는 경우가 보고된 바도 있다.<sup>1)</sup> 무기의 생산, 저장 및 무기 해체 등으로부터도 각종 병기에 포함되어 있는 폭발성 물질에 의한 토양 및 지하수 오염이 유발된다. 반면, 이러한 폭발성 물질은 호기성 환경 내에서 생물학적 분해에 대한 높은 내성을 가

지고 있어 주변 대수층으로의 확산이 용이하며, 이로 인해 토양 및 지하수의 오염이 심각해지게 되어 이의 복원에 장시간이 소요된다. 또한 포 사격 탄착점의 표토에서 발견되는 높은 오염도는 강우 유출수에 의한 주변 수계로의 오염 확산을 가져오는 전형적인 오염문제를 유발하게 된다.

이러한 폭발성 물질로 오염된 토양은 보건학적으로 높은 위해성을 가지고 있다.<sup>2)</sup> 특히 TNT(2,4,6-trinitrotoluene) 및 이들의 다양한 대사산물들은 이들이 가지는 높은 독성, 돌연변이성, 발암성 등으로 인해 환경적으로 매우 중요한 오염물질로 분류되고 있다.<sup>3)</sup>

폭발성 물질로 오염된 토양의 복원에는 소각이 가장 널리 사용되고 있다. 그러나 소각은 매우 고비용의 복원기법으로서, 특히 규모가 작은 오염지역에 적용할 경우 약 \$800/톤

<sup>†</sup> Corresponding author  
E-mail: khkang@daelim.co.kr  
Tel: 02-2011-8291

Fax: 02-2011-8068

가량의 비용이 소요되는 것으로 추산되고 있다.<sup>4)</sup> 더욱이 소각은 토양의 비옥도를 파괴할 뿐만 아니라 대기오염 및 소음 등의 부가적인 환경문제를 발생하게 된다.<sup>2)</sup> 이러한 단점으로 인해 에너지 소비면에서 보다 효율적인 대안으로 혐기성-호기성 슬러리 반응조,<sup>3,5)</sup> 혐기성/호기성 퇴비화 기법<sup>4,6)</sup> 등이 연구되고 있다.

그러나 생물학적 복원기법은 나이트로기(nitro group)가 가지는 높은 전자 친화력으로 인해 호기성 미생물의 산화 효소에 의한 산화반응의 저해로 인해 복원기간이 비교적 길뿐만 아니라 불완전하다. TNT의 생물분해성에 관한 최근의 연구들에서도 생물학적 분해에 대한 높은 내성을 보고하고 있다.<sup>3)</sup>

이러한 생물복원기법의 제한점으로 인해 최근에는 화학적 산화에 의한 복원기법이 연구되고 있다. 대부분의 이러한 기법들은 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 및 +2가 철염, 혹은 황철광(pyrite) 등과 같은 철 성분을 가지는 광물 등을 이용한 Fenton 혹은 유사 Fenton 반응을 이용하고 있다.<sup>2,7)</sup> 폭발성 물질을 함유하고 있는 폐수나 지하수의 처리를 위해서는 자외선-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>8)</sup> 혹은 오존-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>9)</sup> 등을 이용한 산화기법도 연구되고 있다. 그러나 실제 오염지역 내에서 이러한 화학적 산화기법은 매우 낮은 pH 조건(약 3 내외) 및 Fe<sup>2+</sup>, 탄산염, 토양유기물 등에 의한 수산화 라디칼의 소모반응(scavenging reaction) 등으로 인해 시스템의 최적화가 어렵다는 제한점을 가지고 있다. 또한 수산화 라디칼에 의한 산화반응은 비선택적이기 때문에 현장에서의 정화 효율은 실험실에서의 그것에 비해 매우 낮다.

한편 Agrawal 및 Tratnyek<sup>10)</sup>은 TNT를 포함하는 다양한 방향족 질소화합물의 영가 철에 의한 환원반응에 대해 회분식 실험을 하였으며, 이로부터 나이트로기의 환원에 의한 아닐린 화합물의 생성을 보고한 바 있다. 그들은 또한 실험 결과로부터 나이트로기가 순차적으로 환원되어 나이트로소(nitroso) 및 수산화아민(hydroxylamine)의 중간생성물을 거쳐 아닐린을 생성하는 과정을 주요 변환과정으로 판단하였으며, 이는 다음과 같이 양론적으로 표현될 수 있다.



여기서 Ar은 방향족 고리를 의미한다.

Fe<sup>0</sup>에 의한 방향족 질소화합물의 환원은 매우 빠르고 효과적이거나, 환원에 의한 생성물들은 방향족 아민 화합물들로서 여전히 환경오염물질이며, 따라서 이들의 처리를 위한 추가적인 기법이 적용되어야 한다는 제한점을 가지고 있다. Agrawal 및 Tratnyek<sup>10)</sup> 역시 이러한 점을 강조하였으며, 생물학적 분해, 혹은 효소에 의한 토양유기물로의 결합 등을 Fe<sup>0</sup>에 의한 환원반응의 후속 처리기법으로 제안하고 있다.

그러나 앞서 언급한 바와 같이 생물학적인 방법은 완전한 변환, 혹은 분해에 장시간이 소요될 뿐만 아니라 정확한 독성 효과가 평가되지 않은 다양한 대사산물을 생성하게 된다. 반면, peroxidase, laccase, tyrosinase 등과 같은 산화-환원 효소(oxidoreductive enzymes)의 방향족 아민 화합

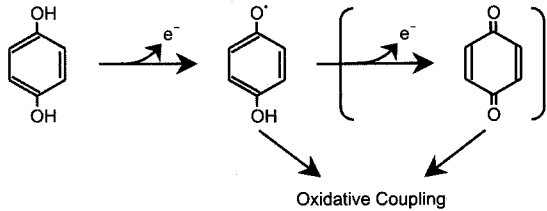
물에 대한 결합반응 효율은 이미 잘 알려져 있다. 따라서 이러한 효소를 적용할 경우 미생물을 직접 이용할 경우의 단점을 극복하는 것이 가능하나,<sup>11)</sup> 이들의 대량생산, 저장, 유통 등에 소요되는 비용이 아직 경제적이라고 하기 어려우며, 과산화물이나 산소 등과 같은 추가적인 전자수용체가 요구되는 등의 제한점을 가지고 있다.

한편, 다양한 금속(수)산화물은 자연적으로 발생하는 페놀 및 아닐린 화합물을 산화-결합반응(oxidative-coupling reaction)을 통해 휴믹물질과 같은 고분자 중합체를 생성할 수 있으며, 이러한 반응은 앞서 언급한 산화-환원 효소에 의한 반응과 매우 유사하다. Shindo와 Huang<sup>12,13)</sup>은 일반 토양양자층에 존재하는 다양한 금속산화물을 이용한 실험으로부터 비생물학적인 휴믹물질의 생성에 있어서 망간산화물이 가지는 역할의 중요성을 강조한 바 있다. 따라서 본 연구에서는 망간산화물에 의한 TNT 환원부산물의 산화-결합반응에 의한 제거 효율을 회분식 실험을 통해 조사하였다. 실험에는 일반 토양층에 존재하는 가장 일반적인 망간산화물의 형태인 버네사이트(birnessite, δ-MnO<sub>2</sub>)<sup>12~14)</sup>를 사용하였다. 버네사이트에 의한 TNT 환원부산물의 산화-결합반응 특성을 조사하기 위해 시간에 따른 변환효율을 조사하였으며, 이로부터 구한 반응상수들은 다시 버네사이트의 비표면적으로 표준화하여 보다 독립적인 반응상수를 구하였다. 또한 이러한 변환이 산화-결합반응에 의한 것임을 확인하기 위해 반응을 마친 반응용액에 대한 M/S 분석을 실시하였으며, TNT를 Fe<sup>0</sup> 및 버네사이트를 사용해 연속적으로 반응시켜 이들을 투수성 반응체벽 기법 등의 반응성 여재로 사용할 경우의 적용성을 간접적으로 평가하였다.

## 2. 망간산화물에 의한 산화-결합(oxidative-coupling) 반응

토양에 의한 오염물질의 고정화(immobilization) 과정은 오염물질의 생물 가용성을 현저히 줄일뿐만 아니라 지하수의 유출을 제한한다는 점에서 환경적으로 매우 중요한 요소중 하나이다.<sup>15)</sup> 이전의 연구 결과들은 화학적 및 물리적 작용에 의해 오염물질이 토양으로 결합될 수 있음을 보고하고 있다. 특히, 환경적 관점에서 볼 때 미생물 및 화학적 작용에 의해 재용출되기 어려운 강한 공유결합을 형성하는 화학적 결합이 보다 긍정적인 효과를 가져오게 된다. 이러한 화학적 결합은 주로 산화-환원 효소 및 일부 금속산화물에 의해 생물학적, 혹은 비생물학적으로 일어나는 산화-결합반응을 통해 발생하게 된다.

Fig. 1에 나타낸 바와 같이 산화-결합반응은 페놀로부터 전자 및 양성자의 손실에 의해 생성되는 라디칼간에 일어나는 다양한 결합반응으로 정의될 수 있다. 이러한 결합반응은 페놀화합물의 경우 C-C 및 C-O 결합, 아닐린 화합물의 경우 C-N 및 N-N 결합을 통해 이루어지게 된다.<sup>16)</sup> 페놀 및 아닐린 화합물의 산화-결합반응으로부터 고분자 중합체가 형성되며, 많은 경우 이로부터 침전의 형성 및 원래 물질이 가지고 있는 독성의 상실 효과 등을 가져오게 된다.



**Fig. 1.** Mechanisms of oxidative coupling reaction induced by oxidoreductive catalysts.

이러한 공유결합은 휴믹물질, 혹은 토양 유기물 등과 일어날 수 있으며, 이로부터 매우 안정한 복합체를 형성하게 된다. 결합 잔류물(bound residues)로 일컬어지는 이러한 복합체는 산 및 염기에 의한 가수분해, 열처리, 미생물에 의한 분해 등에 대해 매우 높은 내성을 가지게 된다.<sup>17)</sup> 또한 <sup>13</sup>C 혹은 <sup>15</sup>N을 사용한 실험으로부터의 반응생성물에 대한 NMR 분석을 통해서도 공유결합 형성에 대한 직접적인 증거가 제시된 바 있다.<sup>18,19)</sup>

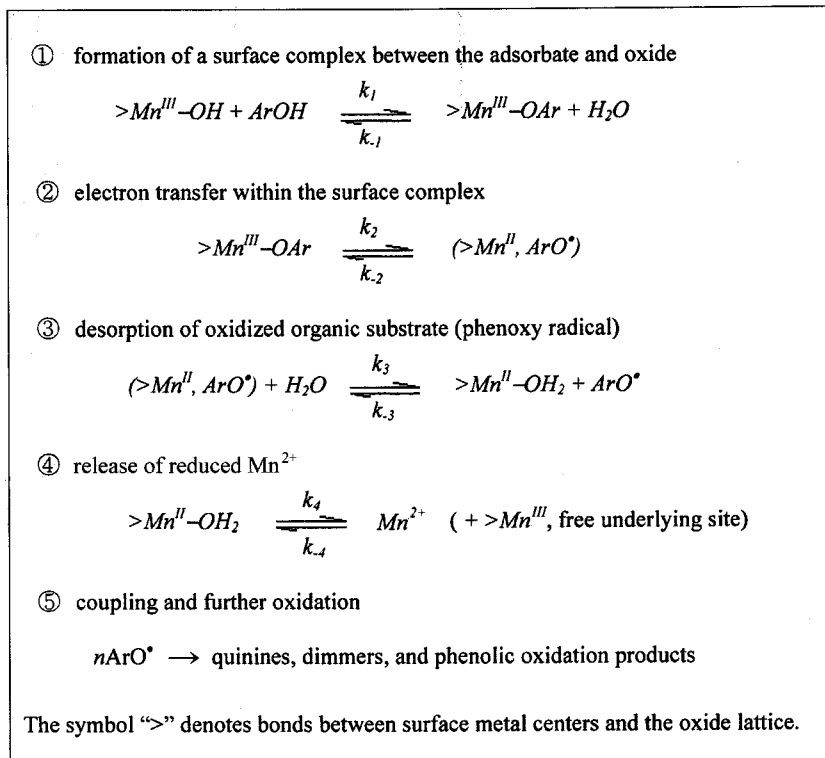
다양한 금속 (수)산화물 역시 비생물학적으로 페놀 및 아릴린 화합물의 산화-결합반응을 유도할 수 있다.<sup>12,13)</sup> 이러한 금속 산화물들중 버네사이트는 일반 토양중에 존재하는 망간산화물의 대표적 형태의 하나로서 그것이 가지는 비결정성 및 이로 인한 높은 비표면적으로 인해 산화-결합반응을 효과적으로 일으킬 수 있다.<sup>20)</sup>

Fig. 2에 나타난 바와 같이 페놀에 대한 반응 모델은 일반적으로 수산기가 망간산화물 표면의 망간원자와 결합함으로써 시작되는 것으로 가정하고 있으며, 이로부터 망간원자와 페놀간의 전자 이동이 발생하게 된다. 산화-환원반응

으로부터 생성된 Mn<sup>2+</sup> 및 산화된 페놀, 즉 페녹시 라디칼(phenoxyl radical)은 수용액중으로 용해된다.<sup>20,21)</sup> 이렇게 생성된 라디칼은 망간산화물 혹은 용존산소에 의해 추가적인 산화가 일어나 퀴논(quinone) 화합물을 생성하기도 하며, 라디칼 및 퀴논 화합물은 서로 공유결합을 형성하여 중합체를 생성한다.<sup>21)</sup>

Catechol이나 pyrogallol 등과 같은 다가페놀(polyphenol)은 망간산화물에 의한 결합반응으로부터 고리구조의 파괴 및 부분적 무기화가 동반됨이 반응으로부터 생성된 CO<sub>2</sub>의 측정으로부터 확인된 바 있다.<sup>22,23)</sup> 또한 염소치환 페놀화합물의 경우 망간산화물에 의한 중합반응으로부터 탈염소 반응이 일어나며,<sup>16,24)</sup> 기타 페놀화합물의 경우도 COOH 및 OCH<sub>3</sub> 등과 같은 치환기가 제거될 수 있다.<sup>25)</sup>

산화-결합반응을 일으키는 효소 및 금속 산화물은 특히 오염토양 및 지하수의 복원에 적용하기 위해 다양하게 연구되어 오고 있으나,<sup>11,15,16,23-26)</sup> 이들 촉매들은 주로 페놀 및 아릴린 화합물 등과 같은 오염물질에 대해서만 제한적으로 반응을 일으킨다는 한계를 가지고 있다. 그러나 이러한 제한점은 망간산화물에 대해 비교적 높은 반응성을 가지는 반응 매개체를 사용함으로써 극복될 수 있다. 즉, 망간산화물에 의해 산화된 매개체와 비반응성 유기물간의 상호결합(cross-coupling) 반응으로부터 다환방향족 탄화수소류 및 PCBs 등과 같은 난분해성 오염물질도 제거될 수 있음이 확인되었다.<sup>11,26,27)</sup> 따라서 산화-결합반응에 대한 정확한 이해는 특히 구조적인 안정성으로 인해 기존의 복원기술에 의한 정화가 어려운 방향족 유기오염물질에 대한 새로운 복원기술의 개발에 있어서 매우 중요하다고 할 수 있다.



**Fig. 2.** Reaction model of oxidative coupling by Mn(III/IV) oxide.

### 3. 실험 재료 및 방법

#### 3.1. 실험 재료

실험에 사용한 TNT 환원부산물들은 2-amino-4,6-dinitrotoluene (2-DNT), 4-amino-2,6-dinitrotoluene(4-DNT), 2,4-diamino-6-nitrotoluene(2,4-DAT), 2,6-diamino-4-nitrotoluene(2,6-DAT) 등으로서 ChemService(West Chester, PA) 및 AccuStandard (New Haven, CT)로부터 고순도(> 99.5%)의 표준물질을 구입하여 추가적인 정제과정 없이 사용하였다. TNT는 Chem-Service사로부터 구입하여 사용하였다. DNTs 및 TNT의 경우 1 mg/mL의 모용액을 HPLC급 메탄올을 사용하여 제조하여 실험에 사용하였다. DATs의 경우 제조사로부터 0.1 mg/mL의 농도로 공급되었으며, 이를 모용액으로 실험에 직접 사용하였다.

버네사이트는 McKenzie<sup>14)</sup>에 의해 제시된 방법에 준하여 합성하였다. 합성된 버네사이트 입자는 여과한 후 잔류 시약을 제거하기 위해 초순수를 사용하여 여러 차례 세척하였으며, 이를 동결건조하여 실험에 사용하였다. 건조된 버네사이트에 대한 FT/IR 분석 결과 다른 문헌에서 보고된 것과 동일한 930, 1,630 및 3,450 cm<sup>-1</sup>에서 나타나는 특성피크들을 확인할 수 있었다.<sup>21)</sup> 또한 Micromeritics사(Norcross, GA)의 ASAP 2010 표면적 분석기를 사용하여 분석한 BET 표면적은 55.4 m<sup>2</sup>/g이었다.

TNT의 상호결합 반응 실험을 위해 반응 매개체로서 잘 알려진 2,2'-azinobis(3-ethylbenzthiazoline-6-sulfonate) (ABTS), 1-hydroxybenzotriazole (HBT), guaiacol, syringaldehyde, 아닐린 등을 Sigma-Aldrich사(St Louis, MO)로부터 구입하여 사용하였다.

본 실험에 사용된 철 분말(>99%, 100 mesh 미만)은 Fisher Scientific사(Fair Lawn, NJ)로부터 구입하였으며, 사용에 앞서 10% HCl(v/v)을 사용하여 20분간 초음파 세척하여 표면의 산화물 및 불순물들을 제거하였다. 세척된 철 분말은 고순도 질소를 사용하여 탈산소한 초순수를 사용하여 수 회 세척한 후 100℃에서 동일한 질소를 사용하여 건조하였다.

#### 3.2. 회분식 실험

각 실험은 20 mL 용량의 serum bottle을 회분식 반응기로 사용하여 실시하였다. 각 serum bottle에는 모용액으로부터 10 mg/L의 농도로 준비한 DNTs 표준용액 20 mL, 또는 DATs 표준용액 10 mL를 준비한 후 여기에 일정량의 버네사이트(DNTs: 100-400 mg, DATs: 2.5-10 mg)를 주입하였으며, 이를 테플론 재질의 격막 및 알루미늄 캡을 사용하여 밀봉하였다. 각 serum bottle은 알루미늄박을 사용하여 빛의 유입을 차단한 뒤 회전식 교반기에 장착하여 20 rpm으로 회전 교반하였다. 반응을 시작한 후 시간별로 serum bottle로부터 500 µL의 시료를 채취하여 즉시 HPLC를 사용하여 분석하였다.

버네사이트를 사용한 예비실험에서 반응용액중의 용존산

소가 단기간의 반응에 유의할만한 수준의 영향을 보이지 않았으며, 이로부터 본 실험에서는 각 표준용액의 용존산소는 제어하지 않았다. 반응용액의 pH 역시 제어하지 않았으며, 이는 pH의 조절, 혹은 완충용액의 준비시 주입되는 이온성분이 망간산화물의 표면에 흡착하여 반응에 영향을 미치는 것을 방지하기 위함이다.

상호결합반응 실험 역시 20 mL 용량의 serum bottle을 사용하여 상기한 방법과 동일하게 진행하였다. 실험에 사용한 표준용액은 10 mg/L의 TNT와 함께 10 mg/L의 DNTs 혹은 DATs, 0.2 mM의 ABTS, HBT, guaiacol, syringaldehyde, 아닐린 등의 반응매개체중 하나를 포함하고 있으며, 400 mg의 버네사이트를 주입하여 반응을 시작하였다.

TNT로 오염된 토양 및 지하수의 복원에 대한 적용성을 평가하기 위해 TNT 표준용액을 Fe<sup>0</sup> 및 망간산화물을 이용하여 연속 회분식 반응실험을 수행하였다. 20 mg/L의 농도로 준비된 TNT 표준용액 20 mL를 고순도 질소를 사용하여 탈산소한 후 100 mg의 철분말을 주입하여 24시간 동안 상기한 방법과 동일하게 반응시켰다. 반응이 완료된 시료는 여과한 후 다시 100 mg의 버네사이트를 사용하여 24시간 동안 반응시켰으며, 각 반응 단계별로 Shimadzu사(Tokyo, Japan)의 UV-1700 자외선-가시광선 분광광도계를 사용하여 200-800 nm 파장 범위에 대한 흡광도 분석을 실시하였다.

모든 실험은 3회 반복 실시하였으며, 본 논문에 제시된 결과는 이들의 평균값을 나타낸 것이다.

#### 3.3. 분석방법

각 반응물질의 잔류농도는 Shimadzu사(Tokyo, Japan)의 HPLC 및 Waters사(Milford, MA)의 C18 4.6×150 mm 순상 컬럼을 사용하여 분석하였다. 이동상(50% acetonitrile)의 유량은 1.0 mL/min로 하였으며, 20 µL의 시료를 주입하여 230 nm의 자외선 검출기를 이용하여 분석하였다.

반응하지 않은 표준용액 및 주기적으로 채취된 시료는 셀룰로오스 재질의 0.20 µm 멤브레인 필터(Advantec MFS, Inc., Pleasanton, CA)를 사용하여 여과하였다. 여과된 멤브레인 필터는 다시 시료와 동일한 양의 메탄올을 사용하여 멤브레인 및 버네사이트에 흡착되어 있는 반응물질을 세척하였으며, 세척수는 여과된 시료와 혼합하여 분석하였다.

버네사이트에 의한 반응물질의 농도 저감이 산화-결합반응에 의한 것임을 확인하기 위해 LCQ DECA XP HPLC 및 ThermoElectron사(Woburn, MA)의 질량분석기를 사용하여 M/S 분석을 실시하였다.

### 4. 결과 및 토의

#### 4.1. 망간산화물에 의한 TNT 환원부산물의 산화-결합반응

버네사이트에 의한 TNT 환원부산물의 산화-결합반응 특성을 평가하기 위하여 화합물내 주요 반응자리인 아민기의 개수 및 위치(*ortho*- 및 *para*-)가 다른 환원부산물들을 대상

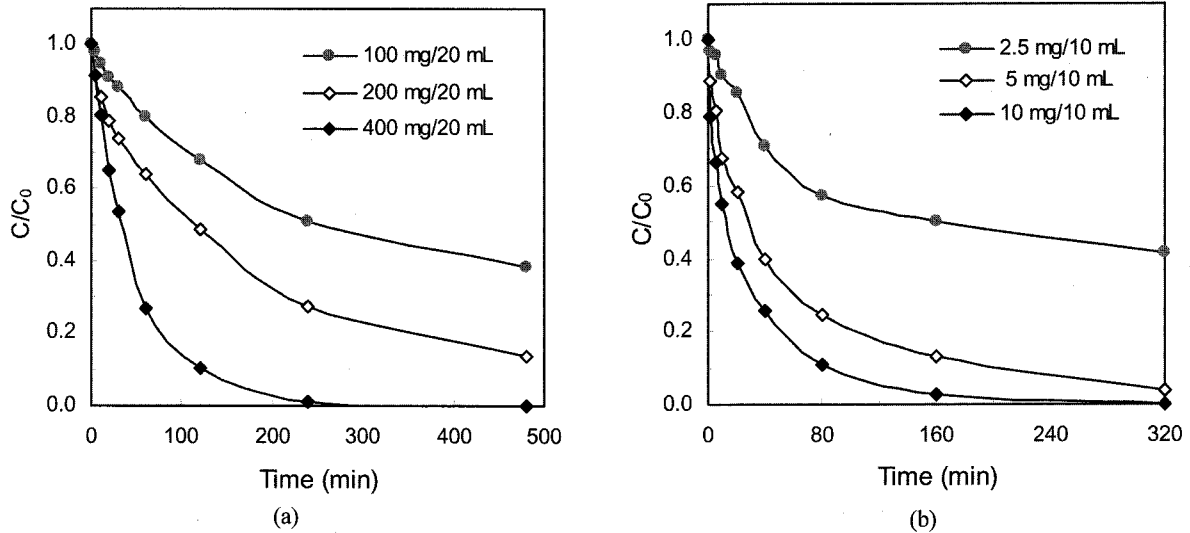


Fig. 3. Kinetics of oxidative transformation of (a) 2-amino-4,6-dinitrotoluene and (b) 2,4-diamino-6-nitrotoluene with respect to the amount of birnessite.

으로 변환반응 실험을 수행하였다. 버네사이트의 주입량을 DNTs는 400 mg/20 mL, DATs는 10 mg/10 mL로 하여 24 시간 동안 반응시킨 예비실험으로부터 모든 TNT 환원부산물들이 버네사이트에 의한 산화-결합반응으로부터 완전히 제거될 수 있음을 확인하였다. 또한 예상했던대로 두 개의 아민기를 가지는 DATs가 하나의 아민기를 가지는 DNTs에 비해 보다 효과적으로 반응을 일으킴을 확인하였다. 버네사이트를 주입하지 않은 대조 실험으로부터는 유의할만한 수준의 농도 저감을 확인할 수 없었다(< 2%).

Fig. 3은 다양한 버네사이트 양에 따른 2-DNT 및 2,4-DAT의 회분식 실험으로부터 구한 결과를 도시한 것이다. 4-DNT 및 2,6-DAT의 경우도 각각 2-DNT 및 2,4-DAT와 유사한 결과를 보여주었다. 2-DNT의 경우 400 mg/20 mL의 버네사이트 주입량에 대한 실험에서 4시간 후에 99%의 변환효율을 보여주었던데 반해, 4-DNT에서는 동일한 변환효율을 얻는데 8시간이 소요되었다. 반면, 2-DNT의 변환효율은 버네사이트 양의 감소에 따라 4-DNT에 비해 보다 민감하게 반응하여 100 및 200 mg/20 mL의 버네사이트 주입량에 대한 실험에서는 오히려 4-DNT의 제거 효율이 2-DNT에 비해 우수한 특성을 보여주었다.

산화-결합반응이 버네사이트에 의한 아민기의 산화에 의해 시작된다는 점을 고려할 때 아민기의 수가 증가할수록 반응속도가 빨라질 것을 쉽게 예상할 수 있다. Fig. 3에 나타난 바와 같이 버네사이트의 주입량을 1/20 줄였음에도 불구하고 DATs의 변환이 DNTs에 비해 빠르게 일어나고 있음을 알 수 있다. 즉, 버네사이트 주입량을 10 mg/10 mL로 한 실험에서 약 5.3시간 후에 DATs 농도는 검출한계 미만으로 감소하였다.

산화-결합반응에 의해 생성되는 중합체들은 침전을 형성하는 경우가 많으며, 특히 효소를 이용한 경우 이의 관찰이 용이하다.<sup>11)</sup> 그러나 버네사이트 등과 같은 망간산화물을

이용한 반응에서는 갈색의 망간산화물 입자가 용액중에 부유하고 있어 이의 관찰이 용이하지 않다. 그러나 산화-결합반응으로부터 침전이 형성될 경우에도 일부 저분자 중합체들은 여전히 용액중에 존재할 수 있다. 따라서 버네사이트에 의한 TNT 환원부산물의 제거가 산화-결합반응에 의한 것임을 확인하기 위해 DNTs의 반응이 종료된 용액에 대한 M/S 분석을 실시하였으며, Fig. 4에 그 결과를 도시하였다. Fig. 4의 스펙트럼에서 볼 수 있듯이 유의할만한 강도를 가진 피크나 DNTs의 분자량에 해당하는 일정한 증가양상을 보이는 피크는 확인할 수 없었다. 그러나 본 실험에서 사용한 질량 검출기의 검출 한계인 분자량 2,000까지 다양한 중합체들에 의한 피크들이 생성되었음을 알 수 있었으며, 이로부터 산화-결합반응이 주요 변환 경로임을 확인할 수 있었다. 이러한 다양하고 불규칙적인 피크들로 구성된 분석 결과는 산화-결합반응에 수반되는 고리 구조의 파괴<sup>22,23)</sup> 및 치환기의 제거<sup>16,24,25)</sup> 등과 같은 다양한 원인에 기인하는 것으로 판단된다.

## 4.2. 반응 동역학

버네사이트에 의한 TNT 환원부산물의 산화-결합반응 특성을 정량적으로 평가하기 위하여 다양한 버네사이트 주입량에 대한 실험 결과들을 사용하여 시간에 대한  $\ln(C/C_0)$ 의 선형회귀 분석을 실시하였다. 그 결과 초기 반응 시간 구간에서 높은 선형 회귀율을 얻을 수 있었으며, 이를 Fig. 5에 도시하였다. 이를 토대로 각 TNT 환원부산물에 대한 실험결과의 선형회귀 분석으로부터 유사-1차 반응상수,  $k$ 값을 결정하였다. 선형회귀에 대한 결정계수  $r^2$ 값은 DNTs는 0.958-0.999, DATs는 0.895-0.991이었다. DATs의 상대적으로 낮은 결정계수는 반응이 비교적 빠르게 일어나는 이상간의 반응(heterogeneous-phase reaction)에 의한 것으로 판단된다.

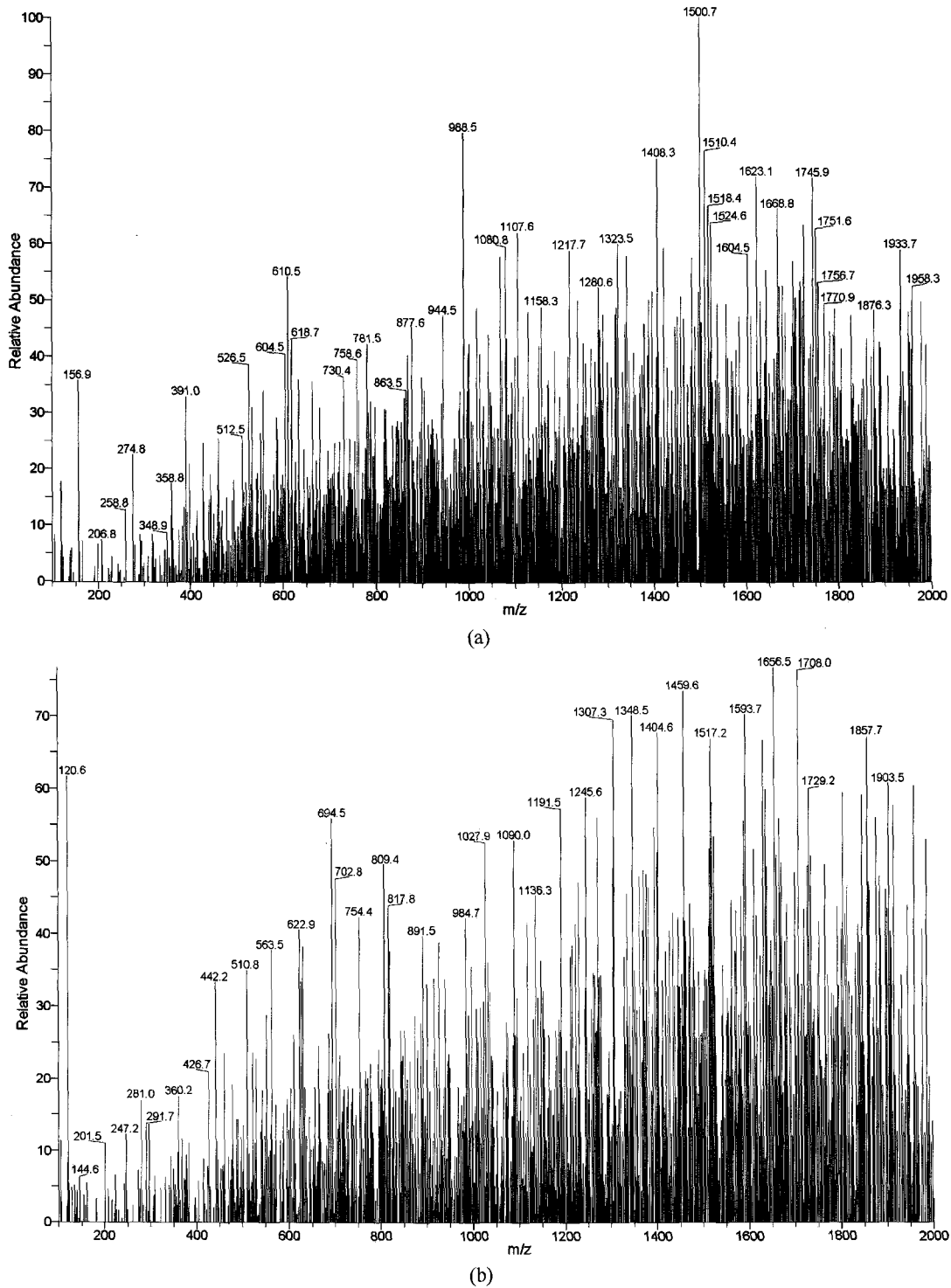


Fig. 4. Mass spectra of the oligomeric products formed during the birnessite-mediated oxidative coupling reaction of (a) 2-amino-4,6-dinitrotoluene, and (b) 4-amino-2,6-dinitrotoluene.

Table 1에 버네사이트의 주입량에 따른 DNTs 및 DATs의 유사-1차 반응상수 및 이에 해당하는 반감기를 정리하였다. 버네사이트 주입량이 400 mg/20 mL인 경우 2-DNT가 4-DNT에 비해 높은 반응속도를 가지는데 반해, 버네사이트의 양이 100 및 200 mg/20 mL로 감소할 경우 2-DNT의 반응상수가 4-DNT에 비해 작아지고 있으며, 이

는 앞서 언급한 반응특성을 정량적으로 설명해주는 결과이다. 또한 DATs의 경우 버네사이트의 양을 1/20 줄였음에도 불구하고 DNTs에 비해 높은 반응상수 값을 가지고 있으며, 이는 앞의 Fig. 3으로부터 예상한 것과 일치하는 결과이다. 또한 2,6-DAT의 반응상수가 2,4-DAT에 비해 큼을 알 수 있다.

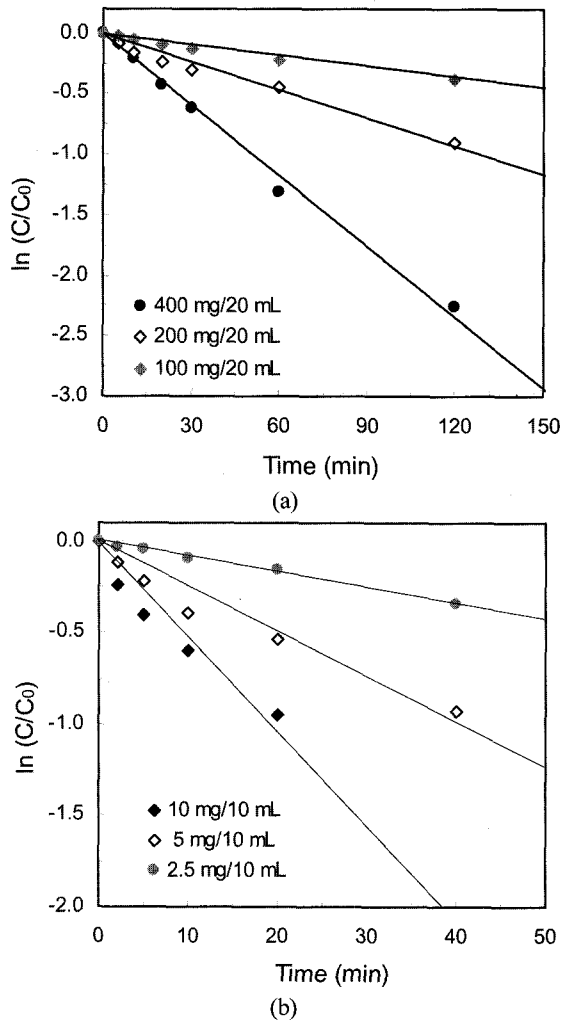


Fig. 5. Pseudo-first order disappearance of (a) 2-amino-4,6-dinitrotoluene and (b) 2,4-diamino-6-nitrotoluene with respect to the amount of birnessite (same experiment as Figure 3).

TNT 환원부산물들의 산화반응이 버네사이트의 표면에서 일어난다는 점에서 버네사이트의 양에 비해 가용한 버네사

이트 입자의 표면적이 반응동력학적 측면에서 보다 더 중요한 인자이다. 따라서 버네사이트의 양에 따른 실험 결과로부터 구한 유사-1차 반응상수들을 버네사이트 표면적에 대해 표준화 함으로써 보다 의미 있는 결과의 해석이 가능해진다.<sup>10)</sup> 즉, 버네사이트의 표면적을 측정된 결과치(55.4 m<sup>2</sup>/g)를 이용하여 유사-1차 반응상수를 버네사이트의 표면적에 대해 도시함으로써 Fig. 6에 나타낸 바와 같이 선형 관계를 구할 수 있으며, 이 때 선형회귀식의 기울기는 각 반응물에 대해 구한 반응상수를 1 m<sup>2</sup>/L의 버네사이트에 대해 표준화한 반응상수,  $k_{surf}$ 가 된다. 이 때 선형회귀의 적절성은 비교적 높은 결정계수값(0.983-0.998)으로부터 확인할 수 있으며, 각 TNT 환원부산물에 대한  $k_{surf}$  값을 Table 1에 유사-1차 반응상수 값과 같이 정리하였다.

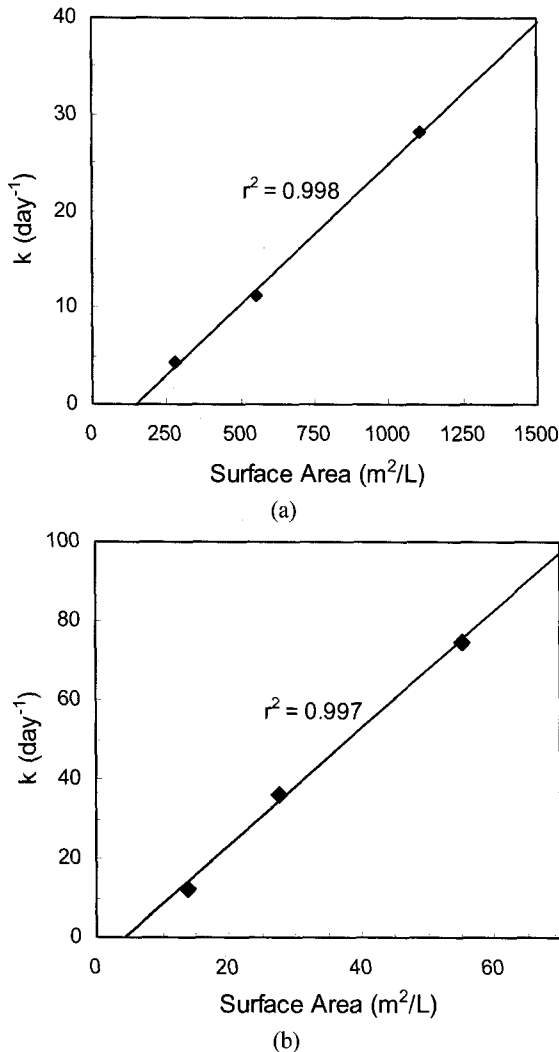
망간산화물의 결정구조가 균일하지 않을 뿐만 아니라 망간산화물 표면에 존재하는 다양한 산화상태를 가지는 망간 원자의 조성 역시 균질하지 않기 때문에 망간 산화물 표면의 반응성을 가지는 면적에 대한 정확한 밀도를 측정하는 것은 불가능하다고 할 수 있다. 그러나 표면적에 대해 표준화한 반응상수,  $k_{surf}$  값은 반응의 특성에 대해 보다 정확한 정보를 제공할 수 있다. 즉, 이러한 독립적 변수로서의 특성을 가지는  $k_{surf}$  값으로부터 각 반응물질에 대한 반응성의 양적 비교가 가능해진다. 앞서 언급한 바와 같이 DATs의 반응성은 DNTs에 비해 약 10<sup>2</sup>배 정도 우수한 반응성을 가지고 있음을 정량적으로 비교할 수 있으며, DNTs, 혹은 DATs간의  $k_{surf}$  값을 비교함으로써 *ortho* 위치에 있는 아민기가 *para* 위치에 있는 아민기에 비해 버네사이트 표면에서의 산화반응에 유리함을 알 수 있다.

### 4.3. 반응매개체에 의한 TNT의 상호결합(cross-coupling) 반응

앞서 언급한 바와 같이 망간산화물에 대해 반응성을 가지지 않는 비반응성 유기물도 산화-결합반응에 대해 높은 반응성을 가지는 반응물질이 존재할 경우 상호결합 반응을 통해 변환되어 제거될 수 있다.<sup>11,26,27)</sup> 더욱이 TNT에 의한

Table 1. Pseudo-first-order rate constants of DNTs and DATs with respect to birnessite loading and their corresponding surface area-normalized rate constants

Birnessite Loadings	2-amino-4,6-dinitrotoluene			4-amino-2,6-dinitrotoluene		
	5 g/L	10 g/L	20 g/L	5 g/L	10 g/L	20 g/L
$k$ (day <sup>-1</sup> )	4.3	11.2	28.1	7.7	12.1	17.5
$t_{1/2}$ (hr)	3.9	1.5	0.6	2.2	1.4	1.0
$r^2$	0.979	0.958	0.992	0.998	0.999	0.993
$k_{surf}$ (L/m <sup>2</sup> · day)	2.90 X 10 <sup>-2</sup>			1.15 X 10 <sup>-2</sup>		
Birnessite Loadings	2,4-diamino-6-nitrotoluene			2,6-diamino-4-nitrotoluene		
	0.25 g/L	0.5 g/L	1 g/L	0.25 g/L	0.5 g/L	1 g/L
$k$ (day <sup>-1</sup> )	12.2	36.0	74.8	18.0	50.2	98.4
$t_{1/2}$ (hr)	1.36	0.46	0.22	0.92	0.33	0.17
$r^2$	0.991	0.930	0.895	0.677	0.952	0.896
$k_{surf}$ (L/m <sup>2</sup> · day)	1.49			1.91		



**Fig. 6.** Effect of birnessite surface area concentration on the pseudo-first order rate constant for the oxidative transformation of (a) 2-amino-4,6-dinitrotoluene and (b) 2,4-diamino-6-nitrotoluene.

대부분의 오염지역에서는 토착 미생물에 의한 환원반응으로부터 환원부산물들이 함께 존재하게 되며, 본 연구의 결과로부터 TNT 환원부산물들이 망간산화물에 대해 높은 반응성을 가진다는 점을 감안할 때 TNT가 망간산화물에 의해 환원부산물들과 상호결합 반응을 일으켜 제거될 수도 있음을 시사하고 있다. 이는 Fe<sup>0</sup>에 의한 환원과정 없이 망간산화물만으로 오염지역을 복원할 수 있음을 의미하는 것이며, 오염지역의 특성으로 인해 환원부산물이 충분히 존재하지 않는 경우에도 매개체로서의 역할을 할 수 있는 반응성 물질의 주입을 통해 상호결합 반응을 유도할 수 있다.

그러나 이러한 가정을 확인하기 위하여 수행된 본 연구의 실험으로부터 TNT의 상호결합 반응을 통한 제거를 관찰할 수 없었다. 10 mg/L의 TNT와 역시 10 mg/L의 DNTs, 혹은 DATs중 하나를 동시에 함유하고 있는 표준용액을 버네사이트로 24시간 동안 반응시킨 결과, 반응매개체로 사용한 DNTs, 혹은 DATs는 완전히 제거되는데 반해, TNT 농도

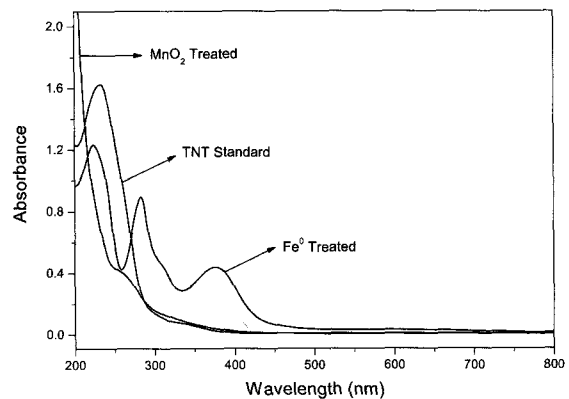
의 감소는 관찰되지 않았다. 또한 산화-결합반응의 매개체로서 잘 알려진 ABTS, HBT, 아닐린 및 guaiacol이나 syringaldehyde와 같은 페놀화합물 등을 사용한 실험으로부터도 TNT의 상호결합 반응에 의한 제거는 관찰되지 않았다.

상호결합 반응에 대한 TNT의 이러한 높은 내성은 세 개의 나이트로기가 가지는 강한 전자친화도에 기인하는 것으로 판단되며, 이로부터 망간산화물을 이용한 복원에 있어서 Fe<sup>0</sup>에 의한 환원 전처리는 반드시 필요한 과정임을 알 수 있다.

#### 4.4. Fe<sup>0</sup> 및 망간산화물을 사용한 TNT의 연속처리

상호결합 반응 실험 결과로부터 TNT의 환원은 망간산화물을 이용한 복원에 있어서 복원 목표의 달성을 위해 반드시 요구되는 과정임을 알 수 있다. 본 연구에서는 망간산화물에 의한 TNT 환원부산물들의 반응성을 평가하기 위해 개별 환원부산물을 이용하여 실험을 수행하였다. 따라서 망간산화물을 Fe<sup>0</sup>와 함께 현장에 적용했을 경우의 적용성을 평가하기 위한 실험으로서 TNT를 Fe<sup>0</sup> 및 버네사이트를 사용하여 회분식 반응기를 통해 연속처리 실험을 수행하였으며, 각 처리 단계별로 차외선-가시광선 흡광도 분석을 실시하였다.

Fig. 7은 반응 전의 TNT 표준용액과 Fe<sup>0</sup> 및 버네사이트를 이용해 순차적으로 반응시킨 후의 각 반응용액에 대한 차외선-가시광선 흡광도 스펙트럼을 도시한 것이다. 반응 전의 TNT 표준용액에 대한 스펙트럼은 λ<sub>max</sub> ~ 233 nm에서 TNT 분자 내의 주요 발색기인 벤젠 치환체의 1차 흡수대에 의한 특성피크를 보여주고 있다. 반면, Fe<sup>0</sup>에 의해 환원 처리된 반응용액은 λ<sub>max</sub> ~ 283 nm 및 λ<sub>max</sub> ~ 376 nm에서 추가적인 특성피크가 발생하였으며, 이는 Fe<sup>0</sup>에 의해 TNT 분자내 나이트로기(-NO<sub>2</sub>)의 아민기(-NH<sub>2</sub>)로의 환원에 의한 것으로 판단된다. 일반적으로 전자수용성기(e.g., -NO<sub>2</sub>)와 전자공여성기(e.g., -NH<sub>2</sub>)가 공존하는 벤젠 2치환체의 경우 1차흡수대의 장파장 이동(red shift) 정도는 각각의 치환체에 의한 단순 합보다 크게 나타나며, 각 치환체의 위치에 따라 다양하다.<sup>28)</sup> Fig. 7의 스펙트럼 형태로 볼 때 Fe<sup>0</sup>에 의



**Fig. 7.** UV-visible spectra of TNT standard before and after the incubation with Fe<sup>0</sup> and MnO<sub>2</sub>, consecutively.



한 아민기로의 환원부산물은 한 종류가 아닌 다양한 형태가 존재되어 있는 것으로 판단된다. 이는 DNTs 및 DATs 표준 용액에 대한 흡광도 스펙트럼의 분석 결과로부터도 확인할 수 있었다.

반면, Fe<sup>0</sup>에 이온 버네사이트를 사용한 연속반응을 완료한 시료에 대한 흡광도 스펙트럼은 특징적인 피크를 가지지 않으며, 파장이 증가하면서 흡광도가 서서히 감소하는 특성을 보여주고 있으며, 260-270 nm 부근 파장의 약한 흡광도 증가 특성이 관찰되었다. 이러한 비특징적 흡광도 스펙트럼 및 260-300 nm 사이 파장범위에서의 약한 흡광도 증가 특성은 휴믹물질의 전형적인 흡광도 스펙트럼 특성이다.<sup>29)</sup> 산화-결합반응이 휴믹물질의 형성에 있어서 가장 중요한 자연적인 과정의 하나임<sup>11~13,15,26)</sup>을 고려할 때 망간산화물에 의해 형성된 중합체가 휴믹물질과 매우 유사한 구조적 특성을 가지게 될 것임을 예상할 수 있다. 따라서 Fig. 7의 흡광도 스펙트럼은 TNT 환원부산물들이 버네사이트에 의한 산화-결합반응으로부터 제거됨을 입증하는 결과이며, 이는 또한 반응생성물들이 휴믹물질과 유사한 안정한 물질임을 의미한다.

결과적으로 Fe<sup>0</sup>에 의한 적정 환원반응 조건을 유지하여 TNT의 환원 정도를 향상시킬수록 망간산화물에 의한 이들의 산화-결합반응은 신속하고 효과적으로 발생함을 예상할 수 있으며, 이는 망간산화물을 Fe<sup>0</sup>과 결합하여 실제 오염현장에 적용할 경우의 효과적인 복원효율을 달성할 수 있음을 시사하는 결과라고 할 수 있다.

## 5. 결론

자연계 내에서 일어나는 유기물질의 탄소순환 과정은 분해 및 이의 상반되는 과정인 휴믹화 과정에 의해 지배된다.<sup>30)</sup> 즉, 분자량이 큰 유기물은 분해에 의해 분자량이 작아지게 되며, 이에 반해 주로 산화-결합반응에 의한 휴믹화 과정으로부터 분자량이 작은 유기물은 서로 결합하여 휴믹물질과 같은 고분자 물질을 형성하게 된다. 이렇게 생성된 휴믹물질은 원래의 물질이 가지고 있던 독성을 상실하게 될 뿐만 아니라 많은 경우 고정화 반응이 수반되어 안정화된다.

자연계 내에서 일어나는 이러한 유기물의 주요 순환과정을 고려할 때 현재까지 유기물의 처리, 혹은 정화와 관련된 대부분의 기술들은 분해에 의한 과정만을 주로 이용해 오고 있으며, 이로 인해 분해만이 “제거”의 유일한 방법으로 받아들여져 왔다. 폐놀 및 아닐린 화합물의 산화-결합반응에 대한 연구는 다양하게 이루어지고 있지만, 이러한 휴믹화 과정이 폐수의 처리, 혹은 오염지역의 정화에 있어서 유기오염물질 “제거”의 새로운 개념으로 고려될 수 있음은 외국의 경우에 있어서도 최근의 일이라고 할 수 있으며, 특히 국내의 경우는 이 분야에 대한 연구 및 인식이 부족한 실정이다.

본 연구에서는 망간산화물에 의한 TNT 환원부산물들의

산화-결합반응에 의한 반응 특성을 조사하는 연구의 수행을 통해 “제거”의 새로운 개념으로서 산화-결합 반응의 적용 가능성을 입증한 예라고 할 수 있다. 또한 이러한 과정이 Fe<sup>0</sup>에 의한 환원과 같은 다른 변환과정과 결합되어 적용될 수 있음을 확인하였다. 특히 구조적인 특성으로 인해 분해에 대해 상대적으로 높은 내성을 가지는 방향족 유기오염물질의 경우 산화-결합반응에 의한 휴믹화 과정은 이들 오염물질에 의한 오염의 저감 및 복원 목적에 효과적으로 적용될 수 있는 대안으로 고려될 수 있을 것이다.

## 참고문헌

1. Pennington, J. C. and Patrick, W. H., Jr., “Adsorption and desorption of 2,4,6-trinitrotoluene by soils,” *J. Environ. Qual.*, **19**, 559~567(1990).
2. Hundal, L. S., Singh, J., Bier, E. L., Shea, P. J., Comfort, S. D., and Powers, W. L., “Removal of TNT and RDX from water and soil using iron metal,” *Environ. Pollut.*, **97**, 55~64(1997).
3. Rieger, P.-G. and Knackmuss, H.-J., “Basic knowledge and perspectives on biodegradation of 2,4,6-trinitrotoluene and related compounds in contaminated soil,” *Biodegradation of Nitroaromatic Compounds*, Spain, J. C., (Ed.), Plenum Press, New York, pp. 1~18(1995).
4. Roberts, D. K., Kaake, R. H., Funk, S. B., Crawford, D. L., and Crawford, R. L., “Field-scale anaerobic bioremediation of dinoseb-contaminated soils,” *Biotreatment of Industrial and Hazardous Wastes*, Levin, M. A., and Gealt, M. A. (Eds.), McGraw-Hill, New York, pp. 219~244(1993).
5. Funk, S. B., Crawford, D. L., Crawford, R. L., Mead, G., and Davis-Hoover, W., “Full scale anaerobic bioremediation of trinitrotoluene (TNT) contaminated soil. A US EPA SITE program demonstration,” *Appl. Environ. Microbiol.*, **51**, 625~633(1995).
6. Pennington, J. C., Hayes, C. A., Meyers, K. F., Ocham, M., Gunnison, D., Felt, D. R., and McCormick, E. F., “Fate of 2,4,6-trinitrotoluene in a simulated compost system,” *Chemosphere*, **30**, 429~438(1995).
7. Arienzo, M., “Oxidizing 2,4,6-trinitrotoluene with pyrite-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> suspensions,” *Chemosphere*, **39**, 1629~1638(1999).
8. Venkatadri, R. and Peters, R. W., “Chemical oxidation technologies: ultraviolet light/hydrogen peroxide, Fenton’s reagent, and titanium dioxide-assisted photocatalysis,” *Hazard. Waste Hazard. Mater.*, **2**, 107~149(1993).
9. Zappi, M. E., Miller, J., Toro, E., Cerar, R., and O’Donnell, R., HSRC-WERC, Joint Conference on the Environment, Abstracts Book, Albuquerque, New Mexico, May 21~3, pp. 13~14(1996).

10. Agrawal, A. and Tratnyek, P. G., "Reduction of nitro aromatic compounds by zero-valent iron metal," *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 153~160(1996).
11. Kang, K.-H., Dec, J., Park, H., and Bollag, J.-M., "Transformation of the fungicide cyprodinil by a laccase of *Trametes villosa* in the presence of phenolic mediators and humic acid," *Water Res.*, **36**, 4907~4915(2002).
12. 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).
13. Shindo, H. and Huang, P. M., "Significance of Mn(IV) oxide in abiotic formation of organic nitrogen complexes in natural environments," *Nature (London)*, **308**, 57~58(1984).
14. McKenzie, R. M., "The synthesis of birnessite, cryptomelane, and some other oxides and hydroxides of manganese," *Miner. Mag.*, **38**, 493~502(1971).
15. Bollag, J.-M., "Decontaminating soil with enzymes: An *in situ* method using phenolic and anilinic compounds," *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 1876~1881(1992).
16. Dec, J. and Bollag, J.-M., "Dehalogenation of chlorinated phenols during oxidative coupling," *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 484~490(1994).
17. Roberts, T., "Non-extractable pesticide residues in soils and plants," *Pure Appl. Chem.*, **56**, 945~956(1984).
18. Thorn, K. A., Pettigrew, P. J., Golbenberg, W. S., and Weber, E. J., "Covalent binding of aniline to humic substances. 2. <sup>15</sup>N NMR studies of nucleophilic addition reactions," *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 2764~2775(1996).
19. Dec, J., Haider, K., Benesi, A., Rangaswamy, V., Schaffer, A., Plucken, U., and Bollag, J.-M., "Analysis of soil-bound residues of <sup>13</sup>C-labeled fungicide cyprodinil by NMR spectroscopy," *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 1128~1135(1997).
20. Stone, A. T. and Morgan, J. J., "Reduction and dissolution of manganese(III) and manganese(IV) oxides by organics. 1. Reaction with hydroquinone," *Environ. Sci. Technol.*, **18**, 450~456(1984).
21. McBride, M. B., "Oxidation of 1,2- and 1,4-dihydroxybenzene by birnessite in acidic aqueous suspension," *Clays Clay Miner.*, **37**, 479~486(1989).
22. Wang, M. C. and Huang, P. M., "Significance of Mn(IV) oxide in the abiotic ring cleavage of pyrogallol in natural environments," *Sci. Total Environ.*, **113**, 147~157(1992).
23. Majcher, E. H., 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**, 157~63(2000).
24. Pizzigallo, M. D. R., Ruggiero, P., Crecchio, C., and ininni, R., "Manganese and iron oxides as reactants for oxidation of chlorophenols," *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **59**, 444~452(1995).
25. Dec, J., Haider, K., and Bollag, J.-M., "Release of substituents from phenolic compounds during oxidative coupling reactions," *Chemosphere*, **52**, 549~56(2003).
26. 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**, 2737~2745(2004).
27. Call, H. and Mücke, I., "History, overview and application of mediated lignolytic systems, especially laccase-mediator systems (Lignozyms-Process)," *J. Biotechnol.*, **53**, 163~202(1997).
28. Stevenson, F. J., *Humus Chemistry*, John Wiley and Sons Inc., New York, pp. 303~324(1994).
29. Silverstein, R. M., Webster, F. X., *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 6th Ed., John Wiley & Sons(1997).
30. 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).