

## 망간산화물을 이용한 수용액내 Bisphenol-A의 산화 반응성 평가

지상현 · 고석오<sup>†</sup>

경희대학교 토목공학과, 산학협력기술연구원

### Application of Manganese Oxide for the Oxidative Degradation of Bisphenol-A in Aqueous Phase

Jee, Sang-Hyun · Ko, Seok-Oh<sup>†</sup>

Department of Civil Engineering, Industrial Liaison Research Institute, Kyunghee University

(Received 26 June 2007, Accepted 11 September 2007)

#### Abstract

The objective of this study is to evaluate the detoxification method for the endocrine disrupting chemicals by manganese oxide. Manganese coated sand and bisphenol-A (BPA) was used as the reactive medium and the contaminant. Results showed that manganese oxide effectively degrades BPA by oxidative coupling reaction. The nonlinear oxidative coupling reaction orders were obtained for BPA and oxide, respectively. The reaction rate of BPA decreased as initial BPA concentration increased, as oxide loading decreased and as pH increased. The higher ionic strength, the higher reaction rate was observed. Divalent cations were adsorbed on the oxide surfaces, resulting in the decreased degradation rate of BPA.

**keywords** : Bisphenol-A, Endocrine disrupting chemicals, Intoxification, Manganese oxide, Oxidative coupling reaction

## 1. 서론

최근에 국내외적으로 내분비계 교란물질(endocrine disrupting chemicals: EDCs)이라고 하는 오염물에 대하여 관심이 증대되고 있다. 내분비계 교란물질은 동물이나 사람의 체내에 들어가서 내분비계의 정상적인 기능을 방해하거나 혼란시키는 화학물질로 정의된다. 이들 생태계 및 인간의 생식기능 저하, 기형, 성장장애, 암 등을 유발하는 물질로 추정되고 있어 전 세계적으로 생물종에 위협이 될 수 있다는 경각심을 일으켜 오존층 파괴, 지구온난화 문제와 함께 세계 3대 환경문제로 등장하였다. 국내에서는 상당수의 호르몬 유사물질이 규제대상에 포함되지 않고 있으며, 현재 우려물질 혹은 관찰물질로 지정되어 오염실태 및 위해성 평가에 대한 연구가 진행 중이다(환경부, 1999). 내분비계 교란물질중의 하나인 Bisphenol-A(BPA)는 산화방지제, PVC 안정제, 폴리카보네이트수지의 원료 등으로 쓰이며, 2004년 유통량이 248,663톤으로 환경으로의 배출량도 많은 편이다(환경부, 2004). 국내에서의 검출빈도는 거의 100%이며, 최고 0.97  $\mu\text{g/L}$ 까지 검출된 조사 결과가 있다(국립환경연구원, 2000).

외국의 경우에도 많은 사례가 보고되고 있다. 고농도의 EDCs가 이탈리아와 일본의 어패류에서 발견되었으며(Ferrara et al., 2001; Tsuda et al., 2001), 관련 피해가 보

고되었다(Yadete et al., 2002). 인간과 자연생태계에 미치는 EDCs 영향이 보고되었으며(Harries et al., 1997; Ying et al., 2002), 많은 나라에서 노닐페놀과 같은 EDC 물질의 사용을 금지하고 생산량을 줄이고 있다(Isobe et al., 2001; Renner, 1997). EDCs의 독성에 대한 연구뿐만 아니라 자연계에 축적된 EDCs의 처리를 위하여 많은 연구가 진행되어 왔으나 주로 생물학적인 방법에 중점을 둔 연구가 많이 되어왔고(Chen et al., 2007; Li et al., 2006) 물리화학적 방법에 의한 처리는 적은 수가 보고되고 있다(Snyder et al., 2007).

최근에 EDCs에 대한 흡착, 환원 및 고도산화기술 등을 적용한 연구를 진행하고 있으나 산화제 및 흡착제의 과다 사용으로 인해 비경제적인 점 등의 많은 문제점을 가지고 있어 실제 현장에서 이러한 산화·환원 조건의 제어는 거의 불가능하다고 할 수 있다. 따라서 독성물질의 경제적이고, 안전한 처리를 위한 무해화 기술에 대한 연구도 필요하다. 따라서 EDCs의 처리를 위한 공정의 경제적 측면과 반응효율 등을 고려할 때, 자연적으로 존재하는 금속과 오염물질과의 상호반응에 대한 이해를 바탕으로 반응 메커니즘을 이용한 자연 상태에서 많이 존재하는 금속을 반응재로서 활용하는 방안이 적극적으로 검토될 필요가 있다.

페놀이나 페놀 유도체 화합물은 방향족 고리에 치환되어 있는 수산기(-OH)에서 생물학적 또는 비생물학적 산화공유 결합에 의해서 중합체를 형성함으로써 제거될 수 있으며, 금속산화물질 및 생물학적 효소인 peroxidase를 이용해서도 중합체를 형성할 수 있다(Bollag, 1992). 토양 입자 중에 존

<sup>†</sup> To whom correspondence should be addressed.  
soko@khu.ac.kr

재하는 Mn(III/IV) 산화물은 이들의 높은 산화력으로 인해서 다양한 유기물에 대해 산화제로 작용할 수 있다. 전 등 (2005)은 망간산화물의 일종인 Birnessite를 이용하여, 클로로페놀류의 산화중합반응에 대해 연구한 바 있다.

본 연구에서 고려한 물질은 철 금속과 함께 지구상에 많이 존재하며 다양한 형태를 보이는 망간산화물로서 오염물의 흡착용량이나 반응성에 있어서 차이를 보인다. 따라서 망간산화물에 의한 EDC 물질의 무해화에 있어서 반응 메커니즘에 대한 기본적인 이해를 도모하며, 다양한 환경조건에서의 반응을 변화를 평가할 필요가 있다. 따라서 본 연구의 주목적은 망간산화물의 실질적인 적용 단계 이전에 EDC 물질과의 반응율과 환경 인자에 대한 영향을 정량적으로 평가하는 것이다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 실험재료 및 분석방법

유기오염물로서 본 연구에서 사용된 것은 대표적인 EDCs 물질중의 하나로 알려진 Bisphenol-A(BPA)를 선정하였다 (99+%, Aldrich). 망간산화물(Manganese dioxide)로는 확보의 용이성과 적용성을 감안하여 국내외에서 제철 제망간제로 많이 사용되고 있는 망간사(FEROX, Tohkemy, 일본)를 실험에 사용하였다. 망간사의 기본 특성은 아래 Table 1에 나타나 있다.

실험에 사용한 망간사 입경범위는 제 16번을 통과하고 40번 위에 남은 것을 사용하였다. 증류수에 의한 망간사로부터 망간 용출량 평가를 위하여 30 mL 증류수에 3 g의 망간사를 넣고 2시간동안 교반한 결과, 망간이온의 용출비율은 0.1477%(수용액상 농도 1.81 mg/L)였다. 반면에 앞의 조건(30 mL 증류수, 3 g 망간사, 2시간 교반)에서 Bisphenol-A 50 mg/L를 주입한 결과의 용출비율은 0.2531%(수용액상 농도 3.10 mg/L)로서 망간사에 증류수만 넣은 경우보다 높은 결과를 보여주었다. 이는, BPA와 망간사의 반응에 의해 더 많은 망간이온이 용출되었음을 의미한다. 그러나 일단, 용출된 망간이온이 그대로 수용액상에 존재하는 것이 아니라 망간사 표면에 재흡착되므로 수용액상의 망간이온 농도를 측정하여 BPA의 반응율을 평가하는 것은 무리가 있다. 따라서 본 연구에서는 직접 BPA의 농도를

시간에 따라 분석함으로써 반응율을 평가하였다. BPA의 농도분석은 자동분석기가 장착된 HPLC(영린기기)를 이용하였다. HPLC의 이동상은 acetonitrile(Sigma Co.)과 증류수의 부피 비를 70:30으로 하였고, 유속은 1.0 mL/min, 컬럼은 X-Terra C-18 column(5  $\mu$ m, 4.6×250 mm, Waters Inc.)을 사용하였다. 컬럼온도는 CTS30(영린기기)를 사용하였으며, 30°C로 일정하게 유지하였다. 분석 파장은 UV detector(UV730D, 영린기기)를 254 nm로 설정하여 측정하였다.

### 2.2. BPA 및 망간사 농도 영향

BPA 농도별 영향을 평가하기 위하여 갈색 시료병(250 mL)에 망간사와 용액(0.01M NaCl)을 1:20의 비율(wt/wt, 10.5 g : 210 mL)로 넣은 후, 고농도의 BPA 용액을 적정량 주입하여 BPA 농도가 10, 30, 50, 80 mg/L이 되도록 하였다. 시료의 pH는 5.64, 실내온도는 25°C로 일정하였다. 반응시간 동안 시료를 교반기(MS300, MTOPS)에 놓고 magnetic bar를 이용하여 균일하게 섞어주면서 반응시간별로 10 mL의 시료를 채취하여 원심분리관에 옮긴 후 2500 rpm으로 10분간 원심 분리하였다. 분리된 상등액은 HPLC 용 2 mL-sample vial에 옮겨 즉시 분석되게 하였다. 망간사 농도에 따른 BPA 제거율의 변화를 알아보기 위하여 갈색 시료병(250 mL)에 0.01M NaCl 210 mL를 채우고 망간사를 10.5, 21, 30 g 넣어 각각의 시료에서 망간사와 수용액의 비율이 1:20, 1:10, 1:7이 되도록 하였다. BPA 농도는 50 mg/L로 동일하게 하였다.

### 2.3. 수용액 pH 영향

갈색 시료병(250 mL)에 0.01M NaCl 210 mL를 채우고 망간사를 21 g 넣어 각 시료에서의 망간사와 수용액의 비율이 1:10이 되도록 하였다. HCl과 NaOH를 이용하여 pH를 각각 3, 4, 7, 8.5의 범위로 조정후 BPA를 50 mg/L의 농도로 하여 실험하였다. 시료를 혼합하고 반응 시작 후 각 시간별로 시료 10 mL를 취하여 0.45  $\mu$ L(PVDF) 친수성 시린지 필터로 필터링한 후 HPLC로 검량하였다. 반응전 pH에 대하여 반응후의 pH는 각각 3.1, 4.2, 6.9 및 8.6로서 초기 값에서 큰 차이를 보이고 있지 않았다. 이는 반응물과 중간생성물의 복잡한 관계에 의해 pH가 증가 또는 감소하는 단계가 상호 상쇄되었기 때문이라 판단된다.

### 2.4. 이온강도(ionic strength) 변화 영향

모든 시료는 갈색 시료병(250 mL)에 각각의 이온강도가 0.01M, 0.05M, 및 0.1M인 NaCl 용액 210 mL를 각각 채우고 망간사와 수용액의 비율이 1:10이 되도록 하였다. 수용액에 존재하는 이온 종류별 영향을 평가하기 위하여  $\text{Na}^+$  이온 이외에  $\text{Ca}^{2+}$ 와  $\text{Mn}^{2+}$  이온영향을 평가하였다. 즉,  $\text{CaCl}_2$  농도를 0.02M과 0.04M의 농도로 하여 실험을 하였으며  $\text{MnCl}_2$  농도를 0.004M, 0.02M, 0.04M의 농도로 하여 평가하였다. 최종적으로 총 이온강도가 0.1M인 경우에 대하여  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  및  $\text{Mn}^{2+}$ 의 영향을 비교하였다. 이온강도의

Table 1. Characteristics of manganese coated sand used in this study

Basic foundation medium	Chamotte
Constituents	SiO <sub>2</sub> 73%
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 16%
	MnO <sub>2</sub> 1%
Bulk density	0.95 ~ 1.05 kg/L
Real density	2.4 g/mL
Exchange capacity	1.5 gr/L
Particle distribution	1.0 ~ 2.5 mm
Uniformity coefficient	1.7 (below)
Operation temperature	60°C (max.)

계산은  $\mu = \frac{1}{2} C_i Z_i^2$ 을 이용하였다. 여기서,  $\mu$ 는 이온장도,  $C_i$ 는 이온농도,  $Z_i$ 는 원자가이다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. BPA 및 망간사 농도에 따른 BPA 제거율

BPA의 주입농도 및 망간사 농도에 따른 BPA 제거율 결과를 Fig. 1에 나타내었다. BPA의 초기 농도가 증가할수록 전체 시간에 대한 반응속도는 감소함을 보여주고 있다. 이는 망간산화물과 BPA의 상호반응이 BPA가 산화물 표면에 이동하여 흡착되는 단계에서부터 진행되기 때문이라 할 수 있다. 일반적으로 망간산화물을 수반하는 반응에서 오염물 분자와 산화표면영역에서의 상호작용이 매우 중요하다고 알려져 있으며 결과적으로 전체적인 반응율이 크게 변화될 수도 있다(Stone et al., 1984). 따라서 망간사와 BPA의 반응은 표면 화학 반응으로서 좌우되며, 전자의 이동이나 금속이온의 유리가 일어나기 전에 우선적으로 오염물의 분자와 표면영역 사이의 밀접한 결합이 요구되어진다.

기존 연구에 의하면 클로로페놀의 표면산화 반응은 지속적으로 증가되다가 일정시간이 경과함에 따라 반응율이 감소되는 경향을 나타낸다. 그 이유는 반응 산물인 Mn(II)와 오염물이 표면에 대하여 상호 경쟁함에 따른 결과라 판단된다(Scott, 1991). 즉, 망간산화물의 환원과정에서 발생된 망간이온(Mn(II) 또는 Mn(III))은 재흡착되어, MnO<sub>2</sub> 표면에 의한 페놀류의 산화를 제한하는 작용을 한다(Petrie et al., 2002). 따라서 망간이온의 강한 흡착에 의해 표면에서 클로로페놀이 떨어져 나갈 수 있으며, 경쟁적 표면화학반응에서의 우열 관계는 가릴 수 없으나, 반응은 표면영역이 포화됨에 따라 줄어들게 될 것이다. 결과적으로 BPA의 주입량이 증가하게 되면 산화표면이 포화되기 전까지는 반응율이 증가하겠지만, 표면산화반응으로 인해 망간이온 및 기타 생성물들이 발생하면서 망간사의 표면영역에 대해 경쟁하기 때문에 일정시간이 지나면 반응율은 점차 감소하게 된다.

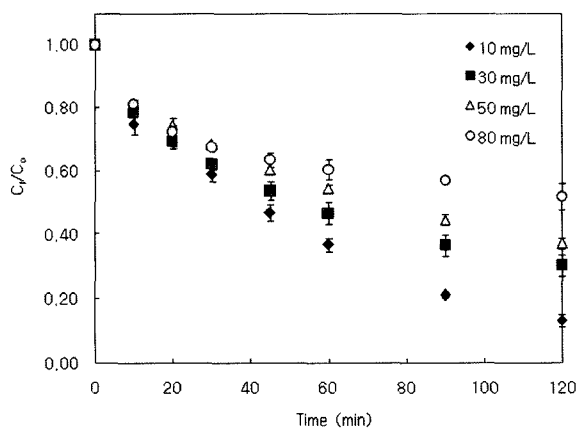


Fig. 1. Concentration ratio of bisphenol-A as a function of initial BPA concentration (0.01M NaCl=210 mL, Manganese sand = 10.5 g, pH 5.64, 25°C).

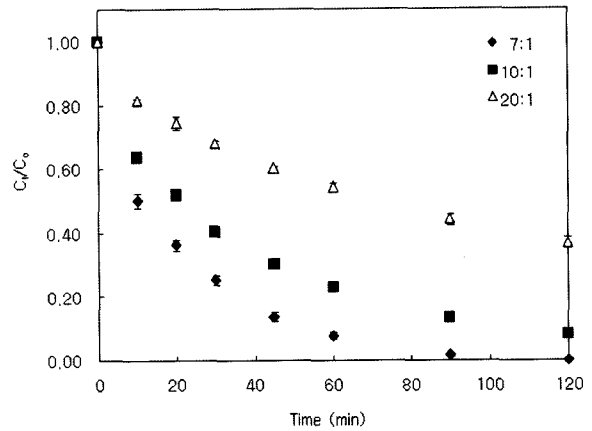


Fig. 2. Concentration ratio of BPA as a function of manganese sand concentration (Initial BPA concentration is 50 mg/L).

망간사의 농도에 따른 BPA의 시간별 농도변화율은 Fig. 2에 나타내었다. 실험결과 망간사 농도가 증가할수록 BPA의 제거율이 증가하였는데, 이러한 결과 역시 표면산화반응에 기인하는 것으로, 산화표면이 많이 제공될수록 반응의 기회가 증가하기 때문으로 사료된다. BPA가 반응함에 따라 중간생성물들이 발생하였으며 시간이 경과함에 따라 지속적인 생성물의 변화를 보여주었다. 중간생성물의 종류를 확인하기 위하여 LC/MS를 이용하였으나 성분의 확인이 어려웠으며 아주 복잡한 형태의 중합반응 생성물이라 판단된다.

#### 3.2. 망간사와 BPA의 반응율

망간사와 BPA의 반응에 대한 반응율을 정량화하기 위하여 실험결과를 이용하여 반응상수와 반응차수를 도출하였다. 망간사와 BPA의 반응은 다음과 같이 나타낼 수 있으며 초기반응율을 이용하여 계수를 정량화하였다(전, 2005).

$$r = -\frac{d[BPA]}{dt} = k[BPA]^\alpha [MnO_2]^\beta \quad (1)$$

여기서,  $r$ 은 반응속도,  $k$ 는 반응 상수,  $\alpha$ 와  $\beta$ 는 반응 차수이다. 망간산화물 양이 충분히 많을 때, 식 (1)은 식 (2), (3)과 같이 나타낼 수 있다.

$$r = k_{obs} [BPA]^\alpha \quad (2)$$

$$k_{obs} = k[MnO_2]^\beta \quad (3)$$

즉, 반응하는 동안에 망간사 양이 사실상 일정하기 때문에 가상의 일차상수( $k_{obs}$ )를 쓴다. BPA 농도를 다양하게 변환하여 초기상태에서의 반응 속도를 측정 후, BPA 농도에 대응하는 반응차수  $\alpha$ 를 식 (2)을 이용하여 구한다. 유사한 방법으로  $k_{obs}$ 를 측정하여, 식 (2)로부터  $\beta$ 와  $k$  값을 구한다. Fig. 3으로부터 반응차수  $\alpha$  값은 0.830을 얻었으며, 망간사 농도를 변화시킨 실험결과로부터 구한  $\beta$  값

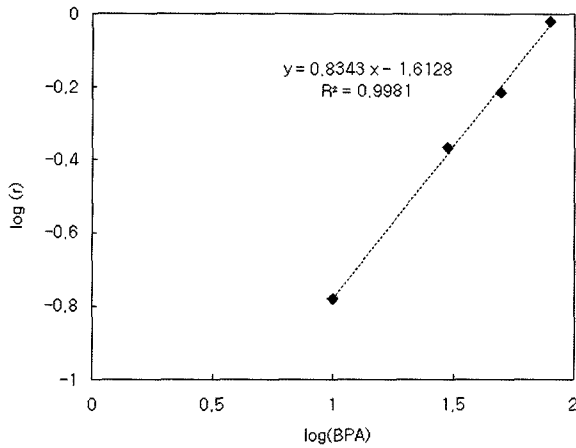


Fig. 3. Log-linearized relationship between reaction rate of BPA and manganese oxide as a function of BPA initial concentration.

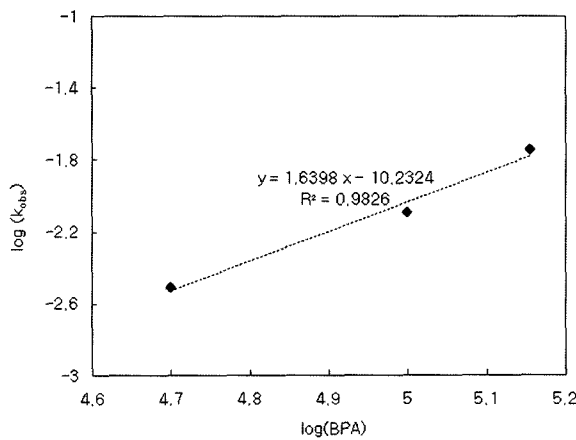


Fig. 4. Log-linearized relationship between observed rate coefficient and manganese oxide at fixed BPA concentration.

은 1.60으로서 1차 반응에서 벗어나는 반응을 보여주고 있다. 기존의 연구에서도 망간산화물의 종류 및 오염물의 종류에 따라 반응차수는 많은 차이를 보여주고 있으며 이는 특정조건에서의 사전 반응성에 대한 평가가 필요함을 나타내고 있다.

### 3.3. pH 변화에 따른 BPA 제거율

Fig. 5에 나타난 바와 같이 pH 값에 따라 BPA의 제거율은 많은 차이를 나타내었다. 수용액의 pH가 3~4의 범위에서는 높은 분해율을 나타내었으나, 보다 높은 pH에서는 BPA의 제거율이 현저하게 감소되었다. Fig. 6에 나타난 바와 같이 반응계수는 낮은 pH 값에서의 높은 값에서 pH가 증가할수록 급격히 감소하는 경향을 보여주고 있다. 이러한 결과는 본 연구진의 페놀류에 대한 연구결과와 유사함을 나타내고 있다(전 등, 2005). Nico 등(2000)은 Hausmannite와 Birnessite를 이용한 Cr(III)의 산화반응에 대한 연구에서 Birnessite의 경우 pH가 증가함에 따라 동일 조건에서 반응율이 9배 감소하는 것으로 나타났다. Petrie 등(2002)은 manganese(IV) oxide(MnO<sub>2</sub>)에 의한 pentachlorophenol(PCP)

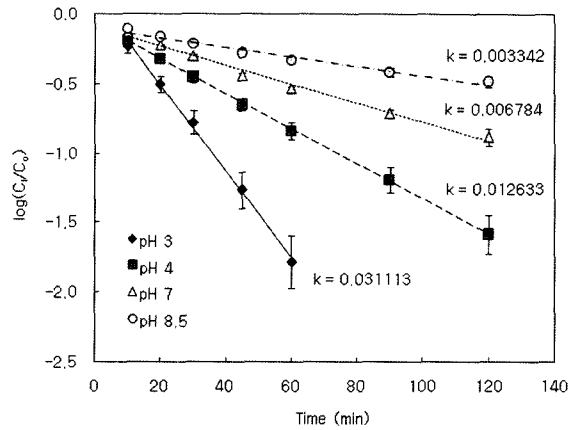


Fig. 5. Effect of pH on the concentration ratio of BPA with time.

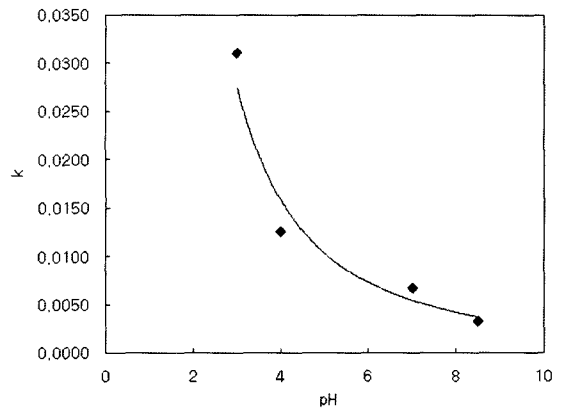


Fig. 6. Variation of reaction coefficient as a function of pH.

의 산화에 대한 연구에서 용존 PCP의 감소율은 pH에 따라 크게 달라지며 pH 5.0에서 최대임을 보여주었다. 이것은 최대 PCP 흡착이 Mn(II)의 최고 용존 pH와 같은 범위인 pH 5.0미만일 때로 관찰된 것과는 연관성이 있다고 보고하였다. Stone(1987)의 금속산화물에 의한 클로로페놀류의 제거 실험에서는 반응율이 pH가 낮아짐에 따라 곡선적으로 증가하였고, 낮은 pH에서 반응은 균일화되는 결과를 얻었다. 이러한 pH의 영향은 몇몇 복합인자와 더불어 일어나게 된다. 망간산화물의 표면 그룹은 >Mn(III)OH<sup>2+</sup>, >Mn(II)OH, >Mn(II)O<sup>-</sup>으로 나눌 수 있으며, 양성화된 영역인 >Mn(II)OH<sup>2+</sup>이 양성화되지 않은 영역(>Mn(II)O<sup>-</sup>)보다 우세할 때 산화 표면은 양성을 띠게 되며, 반대의 경우(-)를 띠게 된다. Zero point charge(ZPC) 이상인 pH에서는 산화표면이 음전하를 띠게 되므로 pH가 증가할수록 산화표면에 흡착되어 있는 BPA의 양이 줄어들게 되어 추후 발생하는 산화반응 또한 줄어들 것이다. 또한, 망간산화물의 환원산물로 발생된 망간이온(Mn(II), Mn(III))은 높은 pH에서는 산화 표면에 대한 Mn(II)의 흡착이 증가하기 때문에(Stone et al., 1989), 산화표면에서 이루어지는 BPA의 탈착에 의하여 반응이 억제된다. 따라서 낮은 pH에서는 오염물이 처음에는 빠르게 증가하다가 시간이 지남에 따라 반응이 줄어들게 되며, 높은 pH에서는 선형에 가까운 일정한 반응속도를 나타낸다. 실험의 결과에서도 Fig. 6에서 나타난 바와 같이

망간산화물에 의한 BPA의 반응은 pH 4값에서 8까지 거의 직선적으로 증가하나, pH가 4이하일 때에는 BPA 제거율이 대수적으로 증가함을 보여주고 있다.

3.4. 이온강도에 의한 BPA 제거율 평가

본 연구에서는 이온강도의 영향을 알아보기 위해 NaCl 농도를 0.001M, 0.05M, 0.1M의 농도로 하여, 망간사에 의한 BPA의 반응을 검토하였다. 실험 결과 Fig. 7과 같이 다른 NaCl 농도의 수용액을 사용하였을 때, 높은 이온강도에서 향상된 반응성을 보였다. 이는 이온강도가 증가할수록 수용액상의 BPA 분자가 salting out 효과에 의하여 수용액상에서 고체상인 망간산화물 표면으로 이동하게 됨으로써 고체표면에서의 반응성이 더 증가함에 기인한다고 판단된다.

또한, NaCl 외에 CaCl<sub>2</sub> 및 MnCl<sub>2</sub> 용액에 대한 비교를 한 결과를 동일한 이온강도 값(0.1)을 기준으로 하여 Fig. 8에 나타내었다. 그림에서 보는 것과 같이 Mn 이온을 사용한 결과 Na를 사용한 결과와 비교하여 BPA의 반응성은 낮아지는 결과를 나타내었다. 이러한 결과는 Ca 및 Mn 이온의 경우에는 Na 이온과 다르게 망간사 고체 표면에 상대적으로 강하게 흡착되어 BPA와 상대적으로 경쟁흡착을 하는 것에 기인한다고 판단된다. 즉, Mn, Ca 이온이 표면에 흡착되어 BPA가 흡착되는 유효한 site를 차지하게 됨에 따라 반응성이 감소하게 된다.

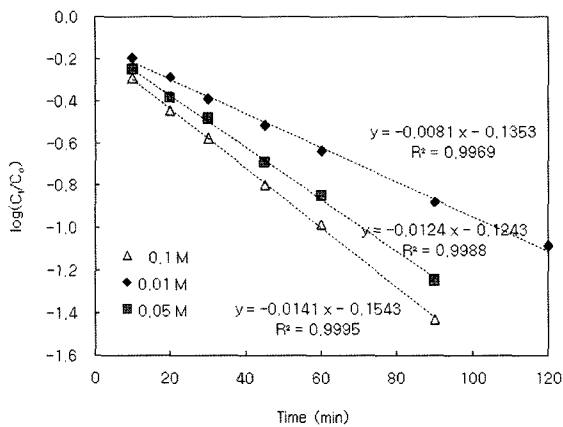


Fig. 7. Effect of ionic strength prepared by NaCl on the BPA degradation rate.

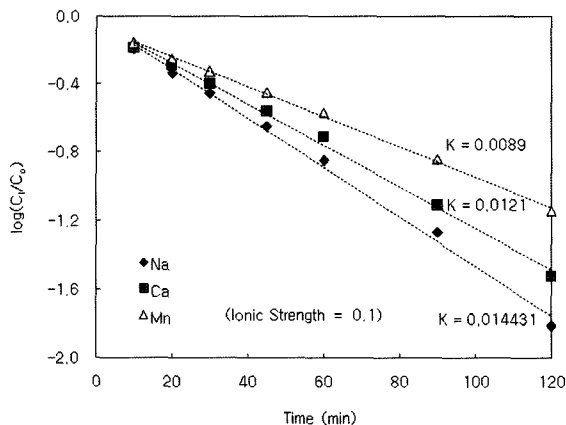


Fig. 8. Effect of each ion type on the BPA degradation rate.

4. 결론

금속산화물 중의 하나인 MnO<sub>2</sub>으로 코팅된 망간사(FEROX)를 이용하여 Bisphenol-A(BPA)의 중합반응을 유도함으로써 무해화를 위한 연구를 실시하였으며 다음과 같은 결과를 얻었다.

- 1) 제철, 제망간에 많이 사용되는 망간사를 이용한 실험결과, 내분비계 교란물질인 BPA의 제거에 효과적이었으며, MnO<sub>2</sub>에 의해 BPA는 산화 반응으로 제거된다. 이러한 제거와 함께 고분자의 반응생성물이 발견되었는데, 이것으로 미루어 망간사에 의한 BPA의 반응은 산화중합(휴믹화) 과정이라 할 수 있다.
- 2) 망간사에 의한 BPA의 반응차수 α 값은 0.830을 얻었으며, 망간사 농도를 변화시킨 실험결과로부터 구한 β 값은 1.60으로서 1차 반응에서 벗어나는 반응을 보였다.
- 3) 망간사에 의한 BPA 화합물의 반응은 표면의 흡착에 수반된 표면산화반응이다. 따라서 산화표면의 전위에 따라 반응물과 생성물들이 경쟁적으로 흡착되어지기 때문에 산화결합반응은 반응물의 농도나 pH등에 영향을 받는다. 실험 결과 BPA의 주입농도가 증가할수록 반응율은 감소하였으며, 망간사의 농도가 증가할수록 반응율은 증가하였다. 또한 망간사 반응은 낮은 pH에서 높은 반응율을 보였으며, pH가 증가할수록 반응율은 감소되는 경향을 나타내었다.
- 4) 이온강도의 조절을 NaCl로서 수행하여 각 이온강도별 반응율을 평가한 결과 이온강도가 증가할수록 salting out 효과에 의해 BPA의 반응율이 증가하였다. Na<sup>+</sup>와 Ca<sup>2+</sup> 및 Mn<sup>2+</sup> 이온에 대한 영향을 비교한 결과, BPA의 반응에 있어서 Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> 순으로 반응율이 감소하였다. 이는 2가 양이온들이 망간사 표면에 흡착되어 BPA와의 반응을 감소시키는 역할을 함에 기인된다고 판단된다. 본 연구의 결과로부터 다양한 환경 내에서 존재하는 BPA의 제거에 망간산화물이 매우 효과적인 반응재임을 증명하였다.

사 사

이 논문은 2005년 정부(교육인적자원부)의 재원으로 한국 학술진흥재단의 지원을 받아 수행된 연구입니다(KRF-2005-D00167). 본 연구에 있어서 오염물 분석을 도와준 장광희 군에게 감사드립니다.

참고문헌

국립환경연구원, 1999년 내분비계장애물질 조사·연구사업 결과보고서 (2000).  
 전선영, 독성 유기물로 오염된 퇴적토의 현장처리를 위한 Reactive Capping 재료의 반응성 평가, 석사학위논문, 경희대학교 (2005).  
 전선영, 고석오, 천연망간산화물을 이용한 클로로페놀류의

- 산화중합반응, *한국지하수토양환경학회지*, **10**(4), pp. 62-69 (2005).
- 환경부, *내분비계 장애물질 증장기사업계획* (1999).
- 환경부, *정수처리기술연구대상 유해물질 선정 보고* (2004).
- Bollag, J. M., Decontaminating soil with enzymes, *Environ. Sci. Technol.*, **26**(10), pp. 1876-1881 (1992).
- Chen, J. A., Li, X., Li, J., Cao, J., Qiu, Z., Zhao, Q., Xu, C. and Shu, W., Degradation of environmental endocrine disruptor di-2-ethylhexyl phthalate by a newly discovered bacterium, *Microbacterium* sp strain CQ0110Y, *Applied Microbiology and Biotechnology*, **74**(3), pp. 676-682 (2007).
- Ferrara, F., Fabietti, F., Delise, M., Bocca, A. P. and Funari, E., Alkylphenolic compounds in edible molluscs of the Adriatic sea(Italy), *Environ. Sci. Technol.*, **35**, pp. 3109-3112 (2001).
- Harries, J. E., Sheahan, D. A., Jobling, S., Matthiessen, P., Neall, P., Sumpter, J. P., Tylor, T. and Zaman, N., Estrogenic activity in five United Kingdom rivers detected by measurement of vitellogenesis in caged male trout, *Environ. Toxicol. Chem.*, **16**, pp. 534-542 (1997).
- Isobe, T., Nishiyama, H., Nakashima, A. and Takada, H., Distribution and behavior of nonylphenol, octylphenol, and nonylphenol monoethoxylate in Tokyo metropolitan area: their association with aquatic particles and sedimentary distribution, *Environ. Sci. Technol.*, **35**, pp. 1041-1049 (2001).
- Li, J., Chen, J. A., Zhao, Q., Li, X. and Shu, W., Bio-remediation of environmental endocrine disruptor di-n-butyl phthalate ester by *Rhodococcus ruber*, *Chemosphere*, **65**(9), pp. 1627-1633 (2006).
- Nico, P. S. and Zasoski, R. J., Importance of Mn(III) availability on the rate of Cr(III) oxidation on delta-MnO<sub>2</sub>, *Environ. Sci. Technol.*, **34**(16), pp. 3363-3367 (2000).
- Petrie, R. A., Grossl, P. R. and Sims, R. C., Oxidation of pentachlorophenol in manganese oxide suspensions under controlled eh and pH environments, *Environ. Sci. Technol.*, **36**(17), pp. 3744-3748 (2002).
- Renner, R., European bans on surfactant trigger transatlantic debate, *Environ. Sci. Technol.*, **31**, pp. 316A-320A (1997).
- Scott, M. J. Ph. D. Thesis, California Institute of Technology, Pasadena (1991).
- Snyder, S. A., Adham, S., Redding, A. M., Cannon, F. S., DeCarolis, J., Oppenheimer, J., Wert, E. C. and Yoon, Y., Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals, *Desalination*, **202** (1-3), pp. 156-181 (2007).
- Stone, A. T., and Morgan, J. J., Reduction and Dissolution of Manganese(III) and Manganese(IV) Oxides by Organics. 2. Survey of the Reactivity of Organics, *Environ. Sci. Technol.*, **18**, pp. 617-624 (1984).
- Stone, A. T. and Ulrich, H. J., Oxidation of chlorophenols adsorbed to manganese oxide surfaces, *Environ. Sci. Technol.*, **23**(4), pp. 421-428 (1989).
- Stone, A. T., Reductive dissolution of manganese (III/IV) oxides by substituted phenols, *Environ. Sci. Technol.*, **21**(10), pp. 979-988 (1987).
- Tsuda, T., Takino, A., Muraki, K., Harada, H. and Kojima, M., Evaluation of 4-nonylphenols and 4-tert-octylphenol contamination of fish in rivers by laboratory accumulation and excretion experiments, *Water Res.*, **35**, pp. 1786-1792 (2001).
- Yadette, F. and Male, R., Effects of 4-nonylphenol on gene expression of pituitary hormones in juvenile Atlantic salmon(*Salmo salar*), *Aquat. Toxicol.*, **58**, pp. 113-129 (2002).
- Ying, G. G., Williams, B. and Kookana, R., Environmental fate of alkylphenols and alkylphenol ethoxylates - a review, *Environ. Int.*, **28**, pp. 215-226 (2002).