

망간산화물에 의한 방향족 유기화합물의 산화-공유결합반응 및 이를 이용한 오염토양 정화기법

강기훈^{1*} · 신현상² · 남경필³

¹대림산업(주) 기술연구소, ²서울산업대학교 환경공학과, ³서울대학교 지구환경시스템공학부

Oxidative-Coupling Reaction of Aromatic Compounds by Mn Oxide and Its Application for Contaminated Soil Remediation

Kang, Ki-Hoon^{1*} · Hyunsang Shin² · Kyoungphile Nam³

¹Technology Research Institute, Dealim Industrial Co., Ltd.

²Department of Environmental Engineering, Seoul National University of Technology

³School of Civil, Urban and Geosystem Engineering, Seoul National University

ABSTRACT

Immobilization of contaminants in subsurface environment is one of the major processes that determine their fate. Especially, immobilization by oxidative-coupling reactions, which is irreversible in the bio-chemical reactions and results in a significant reduction of toxicity, can be successfully applied for the remediation of contaminated soil and groundwater more effectively than conventional degradation. As a catalyst of this oxidative-coupling reaction, manganese oxide has many advantages in practical aspects as compared to microorganisms or oxidoreductive enzymes extracted from microorganisms, fungi, or plants. This paper is to present recent research achievements on the treatment mechanisms of various organic contaminants by manganese oxide. Especially, treatment methods of non-reactive organic compounds to Mn oxide are the main focus; i.e., application of reaction mediator, PAHs treatment method, combination with an appropriate pretreatment such as reduction using Fe⁰, which suggests the potential of a wide range of engineering application. Concerning the natural carbon cycle processes, immobilization and stabilization by oxidative coupling reaction can be effectively applied as an environmentally-friendly remediation method especially for aromatic contaminants which possess a high resistance to degradation.

Key Word: Oxidative-coupling reaction, Mn oxide, Immobilization, Remediation

요약문

토양환경내 오염물질의 고정화 현상은 오염물질의 거동을 결정하는 주요 과정중 하나이다. 특히 생물화학적 반응에 대해 비가역적이며, 이로부터 오염물질의 독성도 동시에 제거되는 산화-공유결합반응에 의한 고정화 반응은 오염물질의 주요한 자연정화 메커니즘중 하나일 뿐만 아니라, 이를 공학적으로 응용함으로써 기존의 분해에 의존해 오던 정화 방법에 비해 보다 효과적으로 오염토양 및 지하수의 복원에 적용될 수 있다. 특히 이러한 산화-공유결합반응을 일으키는 촉매로서의 역할을 하는 망간산화물은 미생물 자체, 혹은 미생물을 포함한 균류, 식물체 등으로부터 추출한 산화-환원 효소를 이용하는 것에 비해 실용적인 측면에서 많은 장점을 가지고 있다. 이에 본고에서는 망간산화물을 이용한 유기오염물질의 정화 기작에 대한 최근의 다양한 연구 결과들을 정리하였다. 특히 망간산화물에 대해 반응성을 가지지 않는 안전한 유기오염물질의 처리를 위한 관련 연구로서 반응매개체를 적용한 사례와, PAHs 처리기법, Fe⁰를 이용한 환원 전처리 등 적절한 전처리 기법과의 조합에 의한 처리방법 등에 대한 연구결과를 소개하였으며, 이

*Corresponding author : khkang@daelim.co.kr

원고접수일 : 2007. 9. 6 게재승인일 : 2007. 9. 28

질의 및 토의 : 2007. 12. 31 까지

로부터 보다 광범위한 적용 가능성을 제시하고자 하였다. 자연계 내에서 일어나는 탄소의 순환과정을 고려할 때 산화-공유결합 반응에 의한 고정화 및 안정화 반응은 특히 분해에 대해 높은 내성을 가지는 방향족 유기오염물질의 제거에 보다 효과적으로 적용될 수 있는 친환경적 기법으로 사용될 수 있을 것이다.

주제어 : 산화-공유결합 반응, 망간산화물, 고정화, 복원

1. 서 론

토양으로의 고정화(immobilization or binding) 현상은 토양환경 내에서 오염물질의 거동을 결정하는 주요 과정의 하나이다. 토양환경 내로 유출되는 오염물질중 상당부분은 토양 표면에 의해 고정화되어 유기 용매를 이용한 추출에 의해서도 쉽게 용출되지 않는다(Roberts *et al.*, 1984). 이러한 고정화의 정도는 오염물질이 토양환경에 노출된 기간이나 오염물질의 구조적 특성, 그리고 토양 입자의 특성 등에 의해 결정된다(Hatzinger and Alexander, 1995). ^{14}C 방사성 동위원소를 이용한 다양한 유기오염물질에 대한 실험 결과에서도 수 %에서 90% 이상의 ^{14}C 방사능이 토양으로 고정화됨이 확인된 바 있다(Calderbank, 1989). 이러한 토양환경 내에서의 고정화 현상은 오염물질의 이동성을 제한하여 지하수로의 오염 확산을 저감한다는 점에서 그 환경적 중요성이 크다고 할 수 있다. 또한 고정화된 오염물질은 용액 내에 남아 있는 오염물질에 비해 미생물에 대한 노출 기회가 줄어들게 되어 생물학적인 분해 정도 역시 감소하게 된다(Alexander, 1994; Dec, *et al.*, 1997).

토양에 의한 오염물질의 고정화 현상은 단순 흡착에 의한 물리적 반응, 혹은 휴믹물질(humic substances)이나 토양광물 입자 표면의 반응성을 가지는 위치에서 일어나는 화학적 반응에 기인한다(Calderbank, 1989; Dec and Bollag, 1997). 즉, 단순 흡착은 고정화의 가장 대표적인 현상이라고 할 수 있으며, 흡착시간의 경과로 인해 토양 입자의 미세공극 내부로 확산되어 흡착, 분배(partitioning) 및 고정(entrapment) 등의 현상에 의한 고정화, 즉 'sequestration'에 의해 보다 견고히 고정화될 수 있다(Alexander, 1995). 이렇게 고정화된 화합물은 유기용매에 의한 격렬한 추출에 의한 회수는 가능하나 일반적인 토양환경 내에서의 탈착은 용이하지 않다(Hatzinger and Alexander, 1995).

토양환경 내에서의 노출시간 증가에 따른 또 다른 현상은 생물화학적 혹은 비생물화학적 작용에 의한 공유결합의 발생과 이로 인한 토양유기물로의 화학적 결합이다(Calderbank, 1989). 이 경우는 상기한 고정화 현상과 달리 유기용매를 사용한 격렬한 추출과정을 통해서도 회수

하는 것이 용이하지 않다(Roberts *et al.*, 1984). 즉, 공유결합의 형성으로 인해 유기오염물질은 토양유기물의 일부가 되며, 따라서 미생물의 작용이나 혹은 화학적 처리를 통한 재용출이 매우 어려워지게 된다(Dec and Bollag, 1988). 결과적으로 토양환경 내에서 발생하는 고정화 과정중 공유결합에 의한 고정화가 환경적으로 가장 바람직한 과정으로 고려될 수 있다.

채광, 정유, 제지, 석탄 및 제강 산업 등이나 농약류, 염료, 방직, 플라스틱 및 세제류 등으로부터 유출되는 폐놀화합물이나 방향족 아민 화합물들과 같은 독성 유기오염물질들은 토양환경 내에서 공유결합에 의해 고정화되는 대표적인 오염물질이다(Klibanov, *et al.*, 1980). 이러한 폐놀 및 아닐린계 오염물질들은 2,4-D 나 프로파닐(propanil) 등과 같은 농약류의 미생물에 의한 분해에 의해 토양환경 내에 잔류하는 대표적인 오염물질이기도 하다(Hsu and Bartha, 1974; Bollag, 1992).

이러한 비가역적 공유결합에 의한 고정화 현상은 토양환경 내에 존재하는 미생물에 의해 분비되는 산화환원효소(oxidoreductase)가 주된 역할을 하는 것으로 알려져 있으며, 페놀산화효소(phenoloxidases)라고 불려지기도 하는 이러한 효소들은 토양환경 내에 존재한다는 사실이 이미 보고된 바 있다(Leonowicz and Bollag, 1987). 이들은 토양환경 내에서 산화-공유결합반응(oxidative coupling reaction)을 일으켜 리그닌 등의 분해과정으로부터 생성되는 휴믹 전구물질(humic monomers, 주로 페놀 화합물)들로부터 휴믹물질을 형성하는 주요 역할을 하게 된다(Skujins, 1967). 많은 폐놀 및 아닐린계 오염물질 역시 이러한 자연적으로 발생하는 휴믹 구성성분과의 구조적 유사성으로 인해 다양한 산화환원 효소에 대해 높은 반응성을 가지고 있으며, 따라서 산화-공유결합반응을 통해 토양유기물로 결합하여 고정화 될 수 있다(Bollag, 1992). 산화-공유결합반응에 의한 고정화는 오염물질이 가지고 있는 독성을 상실시키는 것으로 알려져 있으며, 따라서 이러한 과정이 오염정화를 위한 좋은 수단으로 적용될 수 있음이 제시되어 왔다(Sjoblad and Bollag, 1981).

산화-공유결합반응에 의한 고정화 현상은 효소 이외에도 토양입자 중에 존재하는 다양한 금속 산화물에 의해서 생물학적으로 일어날 수 있다. 이는 Shindo와 Huang

(1982)이 토양중에 존재하는 다양한 금속(수)산화물이 휴믹물질의 형성에 미치는 역할의 중요성을 처음 보고하면서 알려지기 시작하였다. 특히 다양한 금속산화물들중 망간산화물의 반응성이 상대적으로 큼이 보고되었으며, 이후 이와 관련한 연구에서 이들의 반응 기작이 산화환원효소에 의한 것과 매우 유사함이 밝혀지게 되어(Bollag, *et al.*, 1988, 1995; Kung and McBride, 1988; McBride, 1987; Stone, 1987; Stone and Morgan, 1984) 이 역시 오염토양의 정화를 위해 적용될 수 있음이 시사되었다(Kang *et al.*, 2004).

특히 망간산화물은 산화환원효소가 가지는 단점, 즉, 대량생산, 저장, 유통 등에 소요되는 비용이 아직은 경제적이지 않으며, 과산화물이나 산소 등과 같은 별도의 전자수용체가 필요하다는 제한점이 없다는 점에서 공학적인 이용에 매우 큰 장점을 가지고 있다고 할 수 있다. 따라서 본고에서는 이러한 고정화 과정의 이론에 대해 그동안의 연구 결과들을 간략히 소개하고, 산화환원 반응의 측면에서 망간산화물을 이용한 난분해성 유기오염물질의 산화-공유결합 반응에 의한 복원기법과 관련한 최근의 연구 결과들을 소개하고자 한다.

2. 망간산화물에 의한 산화-공유결합 반응

Fig. 1에 나타낸 바와 같이 산화-공유결합반응은 페놀로부터 전자 및 양성자의 손실에 의해 생성되는 라디칼(radical) 간에 일어나는 다양한 결합반응으로 정의될 수 있다(Sjoblad and Bollag, 1981; Dec and Bollag, 1994). 이러한 결합반응은 페놀화합물의 경우 C-C 및 C-O 결합, 아닐린 화합물의 경우 C-N 및 N-N 결합을 통해 이루어지게 된다(Bollag, 1983). 즉, 산화환원 효소에 의해 산화된 두 개의 라디칼은 ortho 및 para 위치에서 서로 결합하여 이량체(dimer)를 형성하게 되며, 이러한 반응의 진행으로 인해 휴믹물질과 같은 형태를 띠는 중합체를 형성하게 된다.

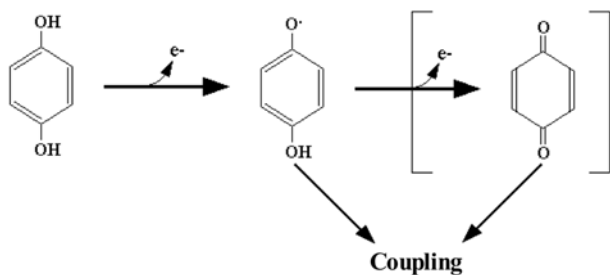


Fig. 1. Mechanisms of oxidative coupling reaction induced by oxidoreductive catalysts.

를 형성하게 된다. 많은 경우 이러한 중합반응 생성물들은 침전을 형성하며, 원래 물질이 가지고 있는 독성의 상실 효과도 가져오게 된다.

이러한 공유결합은 휴믹물질, 혹은 토양 유기물 등과 일어날 수 있으며, 이로부터 매우 안정한 복합체를 형성하게 된다. ^{13}C 혹은 ^{15}N 을 사용한 실험으로부터의 반응생성물에 대한 NMR 분석을 통해서도 공유결합 형성에 대한 직접적인 증거가 제시된 바 있다(Thorn *et al.*, 1996; Dec *et al.*, 1997). 결합 잔류물(bound residues)로 일컬어지는 이러한 복합체는 산 및 염기에 의한 가수분해, 열처리, 미생물에 의한 분해 등에 대해 매우 높은 내성을 가지게 된다(Roberts, 1984).

앞서 언급한 바와 같이 토양 입자중에 존재하는 금속(수)산화물은 토양환경 내에서 휴믹물질의 형성에 중요한 비생물학적 역할을 한다. Shindo와 Huang(1982)은 dihydroxybenzenes를 사용하여 토양 내에 존재하는 다양한 금속산화물에 의한 휴믹물질 형성 반응의 상대적 효율을 결정하기 위한 체계적인 실험을 실시하여 토양환경 내에서 망간산화물 역할의 중요성을 강조하였으며, Baker와 Mayfield(1980)는 염소치환 페놀화합물과 같은 합성유기오염물질도 이러한 비생물학적 과정에 포함될 수 있음을 처음 보고하였다.

망간산화물에 의한 산화-공유결합반응은 페놀 및 아닐린계 화합물을 산화시켜 라디칼 및 퀴논 화합물을 생성한다는 점에서 산화환원 효소에 의한 반응과 매우 유사하다(Bollag *et al.*, 1988, 1995). 페놀화합물에 대한 반응경로는 페놀의 수산기가 망간산화물 표면의 망간원자와 결합(coordination)됨으로써 시작된다. 이렇게 결합된 망간산화물과 페놀화합물 사이에 전자의 교환이 이루어진 후 환원된 망간과 산화된 페놀화합물, 즉 라디칼은 수용액 중으로 방출된다(McBride, 1987; Stone, 1987; Stone and Morgan, 1984). 이렇게 생성된 라디칼은 망간산화물 혹은 용존산소에 의해 더 산화되어 퀴논 화합물을 형성하게 되며, 퀴논 및 라디칼은 서로 공유결합을 함으로써 분자량이 큰 중합체를 형성하게 된다(McBride, 1989). 토양환경 내에서 이러한 과정은 Mn^{2+} 를 용존시키는 중요한 과정이 되기도 하나, Mn^{2+} 가 실제 수용액 중에 존재하는 정도는 용존된 Mn^{2+} 가 용존산소에 의해 재산화 되는 정도에 의해 결정된다(McBride, 1989). Fig. 2는 망간산화물 및 다양한 산화환원 효소들에 의한 페놀 및 아닐린 화합물의 반응에 의한 초기 산화생성물들을 도시한 것으로써 망간산화물에 의한 반응 생성물은 peroxidase 및 laccase와 동일함을 알 수 있다.

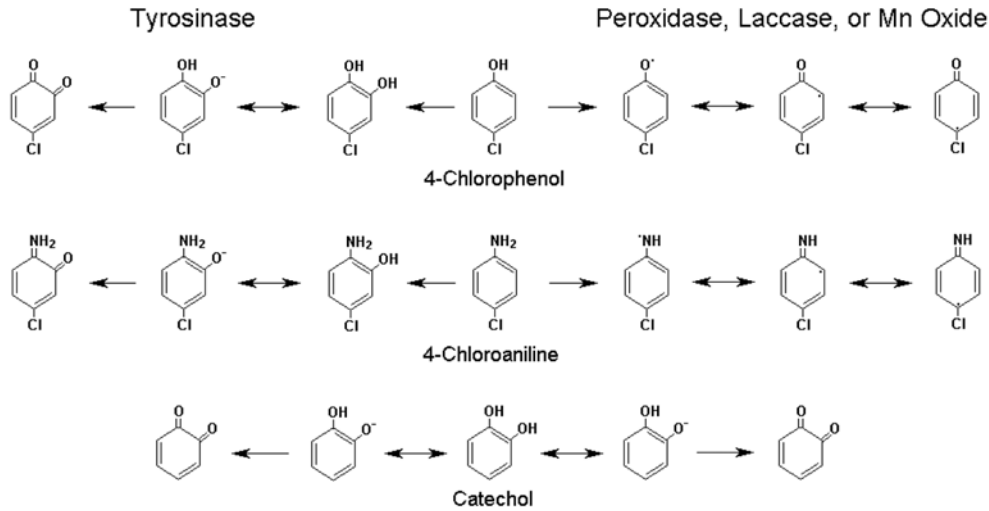


Fig. 2. Oxidation of phenols and anilines in the presence of various oxidoreductive catalysts (Park *et al.*, 1999).

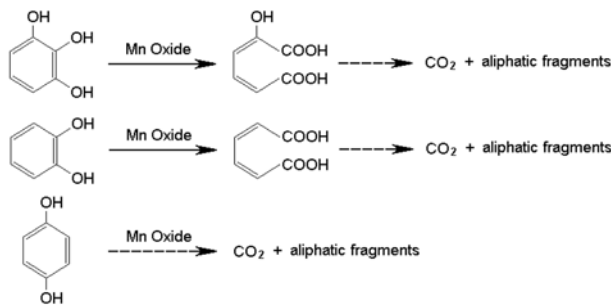


Fig. 3. Proposed reaction processes for the ring cleavage of polyphenols and subsequent release of CO₂ (Wang and Huang, 1992).

망간산화물은 산화환원 효소와 달리 산화-공유결합반응을 일으킴과 동시에 페놀화합물의 고리구조를 파괴하여 부분적 혹은 완전 분해반응을 수반한다는 것이 반응으로부터 생성된 CO₂ 농도를 측정함으로써 밝혀진 바 있으며 (Majcher *et al.*, 2000), Fig. 3은 이러한 분해반응의 경로를 도시한 것이다. 또한 염소치환 페놀화합물의 경우는 탈염소반응을 수반한다는 사실이 수용액중의 염소이온 농도를 측정함으로써 확인되었다(Dec and Bollag, 1994; Pizzigallo *et al.*, 1995). 뿐만 아니라 망간산화물은 휴믹 물질을 분해하여 저분자 물질을 생성할 수 있으며(Sunda and Kieber, 1994), 이는 Mn(II)를 망간산화물로 산화하여 미생물의 표면에 축적하는 망간산화 미생물이 휴믹물질을 탄소원으로 이용하는 중요한 경로임을 시사하는 것이라고 할 수 있다.

망간산화물의 산화력은 토양 내에 존재하는 일부 중금속 물질의 거동에도 영향을 미치게 되며, 이로 인해 중금속 물질의 독성 및 이동성에 영향을 미치게 된다. 예를

들면, As(III)는 망간산화물에 의해 As(V)로 산화되어 독성 및 이동성이 감소하게 되며(Oscarson *et al.*, 1981), 반면 Cr(III)는 Cr(VI)로 산화되어 독성 및 이동성이 증가하게 된다(Nico and Zasoski, 2000). 이러한 연구 결과들로부터 산화환원 효소와 함께 망간산화물을 토양환경 내에서 오염물질을 제거하기 위해 적용하고자 하는 다양한 연구들이 수행되어지고 있다(Kung and McBride, 1988; McBride, 1987; Kang *et al.*, 2004; Baker and Mayfield, 1980; Majcher *et al.*, 2000; Pizzigallo *et al.*, 1995). 더욱이 망간산화물은 앞서 설명한 바와 같이 산화-공유결합반응에서 전자수용체로 작용하기 때문에 산화-환원 효소와 달리 별도의 전자수용체를 요구하지 않을 뿐만 아니라 일반 토양입자중에 존재하는 자연발생 물질이라는 점에서 오염토양 및 지하수의 정화에 친환경 매체로서 활용될 수 있다.

3. 망간산화물을 이용한 오염복원 적용성 평가 - 주요 연구결과들

산화환원 효소 및 망간산화물에 의한 산화-공유결합 반응에 대해 유의할만한 수준의 반응성을 보이는 물질은 페놀 및 아닐린계 화합물 등으로 비교적 제한적이며, 이는 산화-공유결합 반응의 적용성 역시 이에 따라 제한됨을 의미하는 것이다. 그러나 이러한 단점은 산화환원 촉매에 대해 우수한 반응성을 가지는 화합물을 반응 매개체로 사용함으로써 극복이 가능하다(Kim *et al.*, 1997; Kang *et al.*, 2002). 또한 white rot fungus가 리그닌 성분을 분해

할 수 있는 효소를 분비하지 못함에도 불구하고 oxalate 나 veratryl alcohol 등과 같은 대사산물을 분비하여 이들을 반응 매개체로 사용하여 리그닌을 분해한다는 사실이 보고된 이후(Evans *et al.*, 1994) 2,2'-azinobis(3-ethylbenzthiazoline-6-sulfonate)나 1-hydroxybenzotriazole 등과 같은 유기물을 반응 매개체로 사용하여 산화환원 촉매에 대해 전혀 반응성을 가지지 않는 안정한 난분해성 유기오염물질을 제거한 사례들이 보고되었다(Call and Mücke, 1997).

그러나 이와 관련한 대부분의 연구들에서 사용한 반응 매개체는 앞서 언급한 바와 같이 또 다른 오염원으로 작용할 수 있는 합성 유기물이라는 제한점을 가지고 있다. 이를 극복하기 위한 연구의 일환으로 Kang 등(2002, 2004)은 기존의 합성 유기물을 대체하는 친환경 재료라고 할 수 있는 리그닌 등의 분해과정으로부터 자연적으로 발생하는 13종의 다양한 페놀화합물을 반응매개체로 사용하여 이들의 적용성 여부를 평가하였다. 산화환원 효소 혹은 망간산화물에 대해 반응성을 가지지 않는 난분해성 유기오염물질인 사이프로디닐(cyprodinil)을 사용한 실험으로부터 메톡시기를 갖는 페놀화합물의 경우 사이프로디닐의 제거에 효과적임을 확인하였다. 이들은 특히 페닐고리를 ¹⁴C으로 균일하게 분포시킨 사이프로디닐을 사용한 실험으로부터 제거된 사이프로디닐이 대부분의 망간산화물에 의해 산화된 페놀화합물과의 상호 결합반응(cross-coupling reaction)을 일으켜 침전을 형성하여 수용액으로부터 제거됨을 확인하였다. 또한 침전을 형성하지 않고 반응산물이 액상에 존재하는 경우도 사이프로디닐이 페놀화합물과 상호 결합반응을 통해 중합체를 형성함을 방사능 검출기를 이용한 LC 분석 및 LC/MS 분석으로부터 확인하였다.

대표적인 토양오염물질의 하나인 PAHs는 낮은 농도에서도 독성이 강하며, 대부분 발암물질로 알려져 있어 미국 EPA에 의해 주요 토양오염물질로 분류되고 있다. 그러나 이들 화합물은 구조적인 안정성으로 인해 분해에 대해 매우 높은 내성을 가지고 있는 대표적인 오염물질로서 산화-공유결합반응에 대해서도 매우 안정한 화합물이다. Weber 및 Huang(2003)은 peroxidase를 이용한 페놀의 산화-공유결합반응 연구로부터 phenanthrene의 제거효율에 대한 실험결과를 발표한 바 있으나, phenanthrene이 직접적으로 반응에 관여하고 있다는 실험적 증거를 제시하지 못하였으며, 페놀의 중합반응에 의한 침전 형성시 침전물로의 흡착이나 물리적 고립(sequestration) 등에 의한 제거를 주요 메커니즘으로 설명하고 있다.

따라서 PAHs를 보다 효율적으로 처리하기 위해선 이들 화합물을 직접 처리하기 보다는 적절한 전처리 과정을 거

침으로서 효과적인 산화-공유결합반응을 유도하는 것이 필요하다. PAHs의 미생물에 의한 주요 분해 산물은 고리구조의 부분적 분해로부터 생성되는 hydroxylated PAHs이며, 이들은 산화-공유결합반응에 대한 반응성이 매우 높음에 몇몇 연구자들에 의해 확인된 바 있다. 특히 이들 hydroxylated PAHs는 PAHs에 비해 독성은 유사한 반면, 용해도가 매우 높아 환경 내로의 오염 용이성뿐만 아니라 이동성이 높아지는 특성을 가지고 있어 주요 관심대상 오염물질이다.

임동민 등(2006)은 이러한 hydroxylated PAHs(1-naphthol)의 산화-공유결합반응에 대한 반응성을 평가하기 위한 실험으로부터 이들이 망간산화물에 의해 매우 신속히 제거됨을 확인하였으며, 이러한 반응은 유사 1차 반응을 따르고 있음을 제시하였다. 또한 반응이 망간산화물의 표면에서 일어난다는 사실로부터 각 망간산화물의 양을 달리한 실험으로부터의 결과를 망간산화물 표면적에 대해 표준화한 반응상수, K_{surf} 를 구하여 제시하였다. 또한 반응이 진행되면서 반응산물이 생성됨을 반응시간에 따른 반응용액의 HPLC 분석으로부터 확인하였으며, 이를 다시 UV-vis 흡광도 분석 및 LC/MS, GC/MS 등을 이용한 분석으로부터 중합체의 형성이 1-naphthol의 주요 제거 기작임을 설명하고 있다.

Jung 등(2007a)도 수산기가 치환된 phenanthrene 및 pyrene의 산화-공유결합 반응에 의한 반응성에 대한 평가를 수행하였다. 특히 이들은 반응을 수용액상에서만 아니라 토양의 존재 하에서 수행하여 반응이 토양의 존재 하에서 보다 신속히 일어남을 확인하였으며, 특히 반응 후 토양유기물의 추출실험으로부터 이들 PAHs가 토양 유기물과의 공유결합에 의한 결합잔류물(bound residue)을 형성함을 간접적으로 확인하였다.

PAHs의 분해에 의한 수산기의 치환은 PAHs의 구조적 안정성으로 인해 자연계 내에서 그 속도가 매우 느리며, 따라서 PAHs의 보다 신속하고 효과적인 처리를 위해선 적절한 전처리의 필요성이 대두하게 되었다. 이승환 등(2007)은 이러한 연구의 일환으로 *Sphingomonas yanoikuyae* B1의 돌연변이체인 *S. yanoikuyae* B8/36 strain을 이용하여 PAHs를 분해하여 수산기를 가진 중간생성물을 형성시키고, 이를 망간산화물을 이용하여 후속처리함으로써 제거하는 것이 가능함을 실험을 통해 확인하였다. 실험으로부터 망간산화물의 유무가 미생물의 활성에 저해를 미치지 않음을 확인하였으며, 미생물에 의해 수산기를 가지는 중간산물(dihydrodiol)의 생성과, 이의 망간산화물에 의한 제거를 확인하였다. 즉, Table 1에 나타낸 바와 같

Table 1. Dihydrodiol formation from phenanthrene degradation by *S. yanoikuyae* B8/36 (20 mg phenanthrene + 10 g soil in 20 mL MSB-succinate) (이승환 등, 2007)

Time (hr)	0	2	5	10	24	48	72	96	168	
Mn Oxide	0 g	0	0.12	48.20	—	—	68.50	85.10	100	98.38
	0.1 g	0	0.03	20.15	30.30	35.74	31.63	14.55	0.02	N.D.

이 망간산화물이 없을 경우 phenanthrene은 *S. yanoikuyae* B8/36 strain에 의해 분해되어 수산기가 치환된 dihydrodiol을 생성하여 축적되는 반면, 망간산화물이 존재할 경우 생성된 dihydrodiol이 산화-공유결합반응에 의해 중합체를 형성하거나 토양유기물과의 공유결합을 통해 제거됨을 실험적으로 확인하였다. 또한 이렇게 생성된 결합잔류물의 독성 평가에서도 모화합물(phenanthrene)에 비해 독성이 발현되지 않음을 확인하였다.

이와 같이 망간산화물에 의한 산화-공유결합 반응은 다양한 전처리 과정과 함께 조합되어 성공적으로 적용될 수 있다. 망간산화물에 의한 반응이 산화반응이라면, 경우에 따라서는 환원 전처리 반응과 조합될 수도 있으며, 이렇게 처리될 수 있는 대표적인 오염물질이 방향족 질소화합물이라고 할 수 있다. Agrawal 및 Tratnyek(1996)은 TNT를 포함한 다양한 방향족 질소화합물이 영가 철에 의해 환원될 수 있음을 실험적으로 입증하여 보고하였으며, 적절한 후속처리 공정과의 조합을 통해 성공적으로 적용될 수 있음을 시사한 바 있다.

이러한 연구 결과를 바탕으로 Kang 등(2006)은 TNT의 다양한 환원부산물물을 대상으로 망간산화물에 의한 산화-공유결합 반응 효율을 평가하였으며, 이로부터 영가 철에 의한 폭발성 오염물질을 포함한 다양한 방향족 질소화합물의 환원반응을 망간산화물에 의한 산화-공유결합 반응과 결합함으로써 매우 신속하고 효과적인 복원방법으로 적용될 수 있음을 보고하였다. 특히 이들 연구에서는 TNT를 영가 철과 망간산화물로 순차 처리하면서 TNT가 휴믹물질과 유사한 UV 흡광도 특성을 가지는 다양한 중합체를 형성한다는 실험결과를 보고하고 있다(Fig. 4).

망간산화물에 의한 중합체, 혹은 결합잔류물의 형성 방법은 이러한 반응의 결과가 오염물질의 독성을 저감시키는지의 여부에 따라 성공적인 현장 적용성 여부가 결정될 것이다. 특히 자연적인 휴믹물질 및 토양유기물의 형성 과정에 대한 전통적인 연구들의 대부분은 토양의 비옥도(fertility)와 관련한 농학적인 관점에서 이루어져 왔으며, 이로 인해 오염물질의 산화-공유결합 반응산물의 독성에 대한 연구는 반응 그 자체에 대한 연구에 비해 다소 활발히 이루어져 오지 못했던 것이 사실이다. 그러나 최근

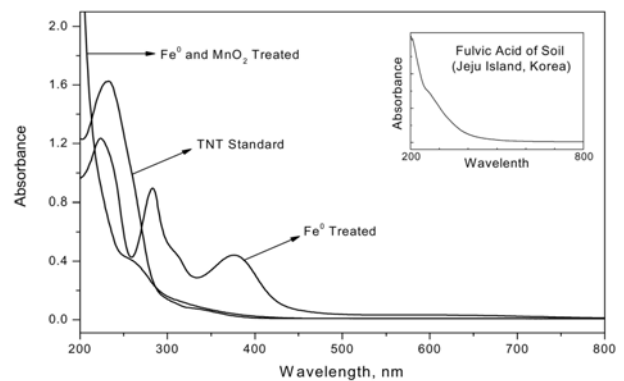


Fig. 4. UV-visible spectra of TNT standard before and after the incubation with Fe⁰ and Mn oxide, consecutively (Shown inside was a spectrum of fulvic acid extracted from soil of Jeju island, Korea) (Kang, *et al.*, 2006).

Jung 등(2007a, 2007b)은 Microtox System[®](Azur Environmental, USA)을 이용하여 망간산화물에 의한 폐놀 및 hydroxylated PAHs의 반응산물에 대한 독성평가를 수행한 바 있으며, 이들 반응으로부터 독성이 현저히 저감됨을 보고하고 있다.

망간산화물은 독립적인 입자의 형태로서 토양 내에 광범위하게 존재하고 있는 물질이고, 그 종류 역시 매우 다양하다. 대표적인 것들로는 cryptomelane, pyrolusite, nsutite, birnessite, artridgeite, husmanite, feitknechtite, magnetite, todorokite, buserite 등이 있으며, 이들은 양론적으로 정확히 표현되지 않는 형태를 하고 있는 것으로 알려져 있다. 오염물질 제거를 위한 망간산화물의 공학적 응용을 위해서는 기존의 반응특성 연구에 주로 사용되고 있는 합성 망간산화물보다는 자연계에서 얻어지는 천연 및 폐자원 망간원석의 이용이 경제성이 있다. 천연에서 얻어지는 망간원석은 다양한 결정상의 망간산화물 혼합물로서 출처에 따라 다양한 구조적 특성 및 산화-환원 전위를 갖는다. 이에 다양한 출처로부터 얻은 망간원석의 특성 및 오염물질과의 반응특성 연구는 망간원석의 공학적 활용을 위해서 중요한 의미를 가진다.

Kang 및 Park(2006)은 국내로 수입되는 망간 원석을 이용하여 다양한 염소치환 폐놀 및 아닐린 화합물에 대한 반응성을 합성 망간산화물인 버네사이트(birnessite, δ -

MnO₂)와 비교 평가실험을 수행하였으며, 이로부터 이들의 적용 가능성을 시사하고 있다. 이두희 등(2007)도 1-naphthol을 이용한 실험에서 다양한 천연망간산화물과 합성망간산화물(버네사이트)에 의한 반응 특성의 비교, 평가 연구를 수행하였다. 이들은 다양한 천연 망간산화물과 합성 망간산화물에 대한 FT-IR 및 XRD 분석을 통해 합성 망간산화물이 대부분 버네사이트의 결정특성을 보여주고 있는데 반해, 천연 망간산화물은 버네사이트 외에도 cryptomelane, pyrolusite, hausmannite, feitknechtite, buserite, spinel, hollandite 등의 다양한 천연 망간산화물의 표면 특성을 동시에 가지고 있음을 보고하였다. 이러한 망간산화물의 표면 특성으로 인해 각 망간산화물별로 반응 속도에서는 다소간의 차이를 보여주고 있으나, 실험에 사용한 모든 천연 망간산화물이 1-naphthol의 제거에 훌륭히 적용될 수 있음을 보고하고 있다.

4. 결론 및 시사점

자연계 내에서 일어나는 유기물질의 탄소순환 과정은 분해 및 이와 상반되는 과정인 휴믹화 과정에 의해 지배된다(Fig. 5, Weber and Huang, 2003). 즉, 분자량이 큰 유기물은 분해에 의해 분자량이 작아지게 되며, 이에 반해 주로 산화-공유결합반응에 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 과정에만 의존해 오고 있는 것이 사실이며, 이로 인해 분해만이 “제거” 혹은 “정화”의 유일한 방법으로 받아들여져 왔다. 폐놀 및 아닐린 화합물의 산화-공유결합반응에 대한 연구는 다양하게 이루어지고 있지만, 이러한 휴믹화 과정이 오염지역의 정화 혹은 폐수처리 분야에 있어서도 유기오염물질 “제거”의 새로운 개념으로 고려될 수 있음은 외국의 경우에 있어서도 최근의 일이라고 할 수 있으며, 국내의 경우도 최근 일부 연구자들에 의해 이를 응용하기 위한 시도들이 이루어지고 있다.

본고에서 다양한 연구 사례들을 통해 제시한 비와 같이 망간산화물에 의한 산화-공유결합반응은 친환경적 복원기법으로서의 적용 잠재력이 매우 크다는 것을 알 수 있다. 특히 반응 경로상의 특성으로 인해 주요 적용대상 오염물

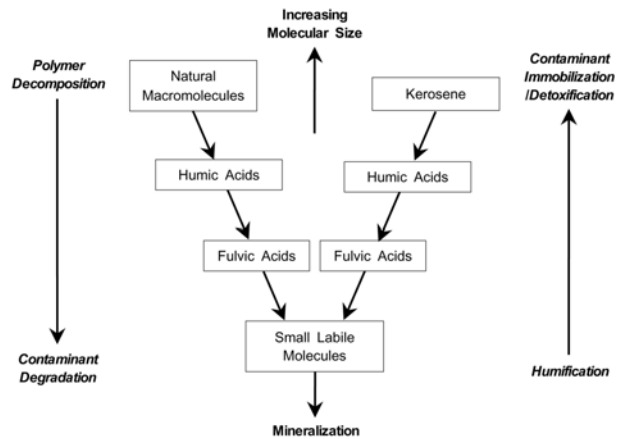


Fig. 5. Biogeochemical turnover of natural and anthropogenic organics (Weber and Huang, 2003).

질이 분해에 대해 상대적으로 높은 내성을 가지고 있는 방향족 유기오염물질들을 감안할 때 “분해”에 의한 제거에 비해 상대적으로 효과적인 복원 기법으로 적용될 수 있을 것이다.

적용 기법에 있어서도 최근 처리의 경제성 및 효율성으로 인해 보다 많은 주목을 받고 있는 지중(in situ) 처리 기법에 매우 효과적으로 적용될 수 있다. 즉, 합성 망간산화물뿐만 아니라 천연 망간원석도 분쇄에 의해 쉽게 수 μm의 입자상태로 준비할 수 있으며, 이들 입자를 오염지역, 혹은 오염지역의 하류부에 주입함으로써 반응대(reactive zone)를 구성하여 지하수와 함께 이동하는 오염물질의 처리할 수 있다. 혹은 망간산화물을 적절한 매체에 코팅하는 등의 방법을 통해 충분한 투수성을 확보할 경우 투수성 반응체벽(permeable reactive barrier)의 반응성 여재로의 활용도 가능하다. 또한 앞서 다양한 연구 사례에서 소개한 비와 같은 비반응성 오염물질의 정화에 적용하기 위해선 정화대상 오염물질의 특성을 고려해서 적절한 반응매개체의 공급방안을 마련하거나, 혹은 두 가지 이상의 여재를 순차적으로 적용하는 등의 방법을 통해 요구되는 정화목적의 달성이 가능할 것이다.

망간산화물을 반응성 여재로 적용할 경우 반응으로부터 망간원자의 환원-용해에 의해 지하수중 Mn²⁺ 농도가 일시적으로 증가할 수 있으나, 이는 하류부로 이동하면서 산소에 의해 재산화되어 다시 토양입자 표면에 (수)산화물의 형태로 침전되게 된다. 이는 반응대나 반응체벽의 반응지역이 하류부로 이동하면서 지속적인 반응성을 유지할 수 있음을 시사하는 것이기도 하나, 적용 대상지역 하류부의 토양환경내 산화-환원 조건에 대한 사전조사와 인접 지하수나 지표수의 상수원 사용계획에 대한 고려가 동시

에 이루어져야함을 의미하는 것이다.

외국에서는 이미 산화-환원 효소를 이용한 산화-공유결합 반응을 폐수처리에 적용하려고 하는 시도가 10여 년 전부터 이루어져 오고 있으며(Karam & Nicell, 1997), 국내에서도 망간산화물을 반응매개체로 한 산화-공유결합 반응을 폐수처리 분야에 적용하기 위한 연구가 본고에서 제시된 관련 연구를 수행하고 있는 일부 국내 연구진들에 의해 시도되고 있다. 즉, “제거”에 대한 새로운 패러다임의 확립을 통해 고전적인 방법을 탈피한 보다 효율적인 다양한 신기술의 개발이 가능하며, 이로부터 오염도양 정화분야뿐만 아니라 다양한 환경정화 관련 분야의 기술 선진화를 유도할 수 있을 것으로 기대된다.

참 고 문 헌

- 이두희, 신현상, 임동민, 강기훈, 2007, 천연 망간산화물에 의한 폐놀계 화합물의 제거특성 비교, 대한환경공학회 · 한국대기환경학회 · 한국폐기물학회 2007년 공동학술대회 논문집(CD Rom), p. 1656-1660.
- 이승환, 정재웅, 류혜림, 김영진, 남경필, 2007, 돌연변이 미생물 균주와 birnessite를 이용한 토양 내 phenanthrene 제거, 대한환경공학회 · 한국대기환경학회 · 한국폐기물학회 2007년 공동학술대회 논문집(CD Rom), p. 938-941.
- 임동민, 강기훈, 신현상, 2006, 망간산화물을 이용한 1-Naphthol의 산화 제거 연구, 대한환경공학회, 28(5), 535-542.
- Agrawal, A. and Tratnyek, P.G., 1996, Reduction of nitro aromatic compounds by zero-valent iron metal, *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 153-160.
- Alexander, M., 1994, Biodegradation and bioremediation, Academic Press, San Diego, CA.
- Alexander, M., 1995, How toxic are toxic chemicals in soil?, *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 2713-2712.
- Baker, M.D. and Mayfield, C.I., 1980, Microbial and non-microbial decomposition of chlorophenols and phenols in soil, *Water Air Soil Pollut.*, **13**, 411-424.
- Bollag, J.-M., 1983, In *Aquatic and terrestrial humic substances*, Christman, R. F., Gjessing, E. T., Eds., Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, MI., p. 127-141.
- Bollag, J.-M., 1992, Decontaminating Soil with Enzymes: An *in situ* method using phenolic and anilinic compounds, *Environ. Sci. Technol.*, **26**, p. 1876-1881.
- Bollag, J.-M., Shuttleworth, K.L., and Anderson, D.H., 1988, Laccase-mediated detoxification of phenolic compounds, *Appl. Environ. Microbiol.*, **54**, 3086-3091.
- Bollag, J.-M., Myers, C., Pal, S., and Huang, P.M., 1995, The role of abiotic and biotic catalysts in the transformation of phenolic compounds, In *Environmental impact of soil component interactions*, Vol. 1, P. M. Huang et al., Eds., CRC/Lewis Publishers, p. 299-310.
- Calderbank, A., 1989, The occurrence and significance of bound pesticide residues in soil, *Rev. Environ. Contam. Toxicol.*, **108**, 71-103.
- Call, H.P. and Mücke, I., 1997, History, overview and application of mediated lignolytic systems, especially laccase-mediator systems (Lignozym-Process), *J. Biotechnol.*, **53**, 163-202.
- Dec, J. and Bollag, J.-M., 1988, Microbial release and degradation of catechol and chlorophenols bound to synthetic humus, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **52**, 1366-1371.
- Dec, J. and Bollag, J.-M., 1994, Dehalogenation of chlorinated phenols during oxidative coupling, *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 484-490.
- Dec, J. and Bollag, J.-M., 1997, Determination of covalent and noncovalent binding interactions of water polluted with phenols, *Biotechnol. Bioeng.*, **44**, 1132-1139.
- Dec, J., Haider, K., Rangaswamy, V., Schffer, A., Fernandes, E., and Bollag, J.-M., 1997, Formation of soil-bound residues of cyprodinil and their plant uptake, *J. Agric. Food Chem.*, **45**, 514-520.
- Evans, C.S., Dutton, M.V., Guillen, F., and Veness, R.G., 1994, Enzymes and small molecular mass agents involved with lignocellulose degradation, *FEMS Microbiol. Rev.*, **13**, 235-240.
- Hatzinger, P.B. and Alexander, M., 1995, Effect of aging of chemicals in soil on their biodegradability and extractability, *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 537-545.
- Hsu, T.-S. and Bartha, R., 1974, Biodegradation of chloroaniline-humus complexes in soil and in culture solution, *Soil Sci.*, **118**, 213-220.
- Jung, J.-W., Lee, S., Ryu, H., Nam, K., and Kang, K.-H., 2007a, Enhanced reactivity of hydroxylated PAHs to birnessite in soil: reaction kinetics and nonextractable residue formation, *Environ. Toxicol. Chem.*, *In Press*
- Jung, J.-W., Lee, S.H., Ryu, H., Kang, K.-H., and Nam, K., 2007b, Detoxification of phenol through bound residue formation by birnessite in soil: transformation kinetics and toxicity, *Environ. Sci. Health Part A*, *In Press*.
- Kang, K.-H. and Park, H., 2006, Oxidative-coupling reaction of phenolic and aniline compounds using primary mineral of Mn oxide, *Advances in Asian Environ. Eng.*, **5**(1), 1-8.
- Kang, K.-H., Dec, J., Park, H., and Bollag, J.-M., 2002, Transformation of the fungicide cyprodinil by a laccase of *Trametes villosa* in presence of phenolic mediators and humic acids, *Wat. Res.*, **36**, 4907-4915.

- Kang, K.-H., Dec, J., Park, H., and Bollag, J.-M., 2004, Effect of phenolic mediators and humic acid on cyprodinil transformation in presence of birnessite, *Wat. Res.*, **38**, 2737-2745.
- Kang, K.-H., Lim, D.-M., and Shin, H., 2006, Oxidative-coupling reaction of TNT reduction products by manganese oxide, *Wat. Res.*, **40**(5), 903-910 (2006).
- Karam, J. and Nicell, J.A., 1997, Potential applications of enzymes in waste treatment, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **69**, 141-153.
- Kim, J.-E., Fernandes, E., and Bollag, J.-M., 1997, Enzymatic coupling of the herbicide bentazon with humus monomers and characterization of reaction products, *Environ. Sci. Technol.*, **31**(8), 2392-2398.
- Klibanov, A.M. Alberti, B.N., Morris, E.D., and Felshin, L.M., 1980, Enzymatic removal of toxic phenols and anilines from wastewater, *J. Appl. Biochem.*, **2**, 414-421.
- Kung, K.-H. and McBride, M.B., 1988, Electron transfer processes between hydroquinone and hausmannite (Mn_3O_4), *Clays and Clay Minerals*, **36**, 297-302.
- Leonowicz, A. and Bollag, J.-M., 1987, Laccases in soil and the feasibility of their extraction, *Soil Biol. Biochem.*, **19**, 237-242.
- Majcher, E.H., Chorover, J., Bollag, J.-M., and Huang, P.M., 2000, Evolution of CO_2 during birnessite-induced oxidation of ^{14}C -labeled catechol, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **64**, 157-163.
- McBride, M.B., 1987, Adsorption and oxidation of phenolic compounds by iron and manganese oxides, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **51**, 1466-1472.
- McBride, M.B., 1989, Oxidation of dihydroxybenzenes in aerated aqueous suspensions of birnessite, *Clays and Clay Minerals*, **37**, 341-347.
- Nico, P.S. and Zasoski, R.J., 2000, Importance of Mn(III) availability on the rate of Cr(III) oxidation on δ - MnO_2 , *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 3363-3367.
- Oscarson, D.W., Huang, P.M., Defosse, C., and Herbillon, A., 1981, Oxidative power of Mn(IV) and Fe(III) oxides with respect to As(III) in terrestrial and aquatic environments, *Nature (London)*, **291**, 50-51.
- Park, J.-W, Dec, J., Kim, J.-E., and Bollag, J.-M., 1999, Effect of humic constituents on the transformation of chlorinated phenols and anilines in the presence of oxidoreductive enzymes or birnessite, *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 2028-2034.
- Pizzigallo, M.D.R., Ruggiero, P., Creccchio, C., and Mininni, R., 1995, Manganese and iron oxides as reactants for oxidation of chlorophenols, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **59**, 444-452.
- Roberts, T.R., Klein, W., Still, G.G., Kearney, P.C., Drescher, N., Desmoras, J., Essen, H.O., Aaharonson, N., and Vonk, J., 1984, Non-extractable pesticide residues in soils and plants, *Pure Appl. Chem.*, **56**, 945-956.
- Shindo, H. and Huang, P.M., 1982, Role of Mn(IV) oxide in abiotic formation of humic substances in the environment, *Nature (London)*, **298**, 363-365.
- Sjogblad, R.D. and Bollag, J.-M., 1981, Oxidative coupling of aromatic compounds by enzymes from soil microorganisms, In: *Soil Biochemistry*, Vol. 5, Paul, E. A., and Ladd, J. N. Eds., Marcel Dekker, New York., p. 113-152.
- Skujins, J.J., 1967, Enzymes in soil, In: McLaren, A.D., and Peterson, G.H. Eds., *Soil biochemistry*, Vol. 1, Marcel Dekker, New York, p. 371-414.
- Stone, A.T., 1987, Reductive dissolution of manganese(III/IV) oxides by substituted phenols, *Environ. Sci. Technol.*, **21**, 979-988.
- Stone, A.T. and Morgan, J.J., 1984, Reduction and dissolution of manganese(III) and manganese(IV) oxides by organics. 1. Reaction with Hydroquinone, *Environ. Sci. Technol.*, **18**, 450-456.
- Sunda, W.G. and Kieber, D.J., 1994, Oxidation of humic substances by manganese oxides yields low-molecular-weight organic substances, *Nature (London)*, **367**, 62-64.
- Thorn, K.A., Pettigrew, P.J., Golbenberg, W.S., and Weber, E.J., 1996, Covalent binding of aniline to humic substances. 2. ^{15}N NMR studies of nucleophilic addition reactions, *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 2764-2775.
- Wang, M.C. and Huang, P.M., 1992, Significance of Mn(IV) oxide in the abiotic ring cleavage of pyrogallol in natural environments, *Sci. Total Environ.*, **113**, 147-157.
- Weber, Jr., W.J. and Huang Q., 2003, Inclusion of persistent organic pollutants in humification processes: direct chemical incorporation of phenanthrene via oxidative coupling, *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 4221-4227.