

## 포피린의 촉매작용에 의한 니트로톨루엔의 환원 및 니트로톨루엔과 황화수소의 동시 제거

조 정 국 · 강 안 수\*

Center for Environmental Research & Technology, Univ. of Tulsa

\*명지대학교 공과대학 화학공학과

(1993년 6월 5일 접수, 1993년 10월 12일 채택)

### Reduction of Nitrotoluenes and Simultaneous Removal of Hydrogen Sulfide and Nitrotoluenes by $\text{Co}^{3+}$ -centered Hematoporphyrin

Jeong-Guk Cho and An-Soo Kang\*

Center for Environmental Research & Technology, Univ. of Tulsa

\*Dept. of Chem. Eng., Myong Ji Univ., Seoul 120-728, Korea

(Received June 5, 1993, Accepted October 12, 1993)

**요 약:** 포피린을 촉매로 하고 1, 4-dithiothreitol(DTT)과 황화수소 등 여러 가지 환원제의 존재하에서 니트로톨루엔을 아미노톨루엔으로 환원시켰다. 니트로톨루엔의 환원 결과 생기는 중간체 및 최종 생성물이 확인되었으며, 니트로기의 아미노기의 환원에 대한 반응경로 및 최적 pH값을 구하였다. 포피린의 촉매로서의 기능이 UV/VIS분광분석에 의해 확인되었으며 또한 반응속도상수를 측정하였다. 환원제 중에서 DTT, sodium hydrosulfite 및 황화수소가 포피린을 촉매로 한 니트로톨루엔의 환원에 대해 탁월한 환원력을 나타냄을 알 수 있었다. 특히 황화수소가 환원제로 사용될 때는 기액 반응에 의해 기상의 황화수소와 액상의 니트로톨루엔이 동시에 제거되는 효과를 얻을 수 있었다.

**Abstract:** Mononitrotoluenes were reduced to aminotoluenes using porphyrin as a catalyst in the presence of several types of reductants including hydrogen sulfide and 1, 4-dithiothreitol(DTT). Intermediates and final products of porphyrin-catalyzed reduction of mononitrotoluenes were identified and a pathway for the reduction of the nitro group to the corresponding amino group was proposed. The optimum pH for the reduction was determined. The catalytic activity of the porphyrin was confirmed by UV/VIS absorption spectra and basic kinetics of porphyrin-catalyzed reduction were studied. Of several types of reductants tested, DTT, sodium hydrosulfite, and hydrogen sulfide were seen to give significant reduction of nitro bodies. When hydrogen sulfide was used as a reductant, hydrogen sulfide and nitrotoluenes were removed simultaneously.

#### 1. 서 론

니트로톨루엔, 니트로벤젠, 니트로페놀 및 니트로벤조익산과 같은 니트로방향족 화합물은 염료, 살충

제, 공업용매 및 폭발물 등의 제조에 광범위하게 사용되고 있으며 현재 폐수중에 그대로 방류되고 있고 독성이 매우 강하기 때문에 중요한 공해 유발물질로 분류되고 있다. 몇 가지 미생물이 니트로방향족 화

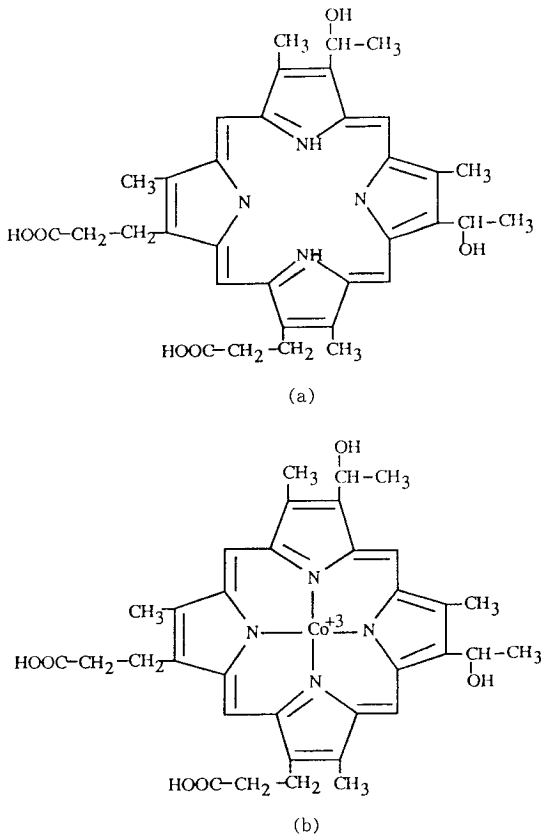


Fig. 1. Molecular structures of hematoporphyrin (a) and Co<sup>3+</sup>-centered hematoporphyrin (b).

합물을 분해하는 것으로 알려져 있지만 생화학적으로 분해가능한 물질로 분해하기는 어렵다. 따라서 보다 효과적으로 니트로방향족 화합물을 분해할 수 있는 폐수처리 방법의 하나로서 포피린-메탈 복합체의 산화환원 촉매기능을 이용하여 니트로방향족 화합물을 생화학적으로 분해가능한 아미노화합물로 전환시킬 수 있는 폐수처리 방법이 필요하다.

포피린은 생물체 내에 존재하는 분자로서 4개의 pyrrole형 고리가 4개의 methine bridge로 연결되어 큰 고리형을 이루고 있다. 이 고리안에 질소에 연결된 두개의 중심 수소 원자가 한 개의 Mg<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> 및 Zn<sup>2+</sup> 등과 같은 금속 이온과 치환되어 포피린-메탈 복합체를 형성한다. Mg<sup>2+</sup> 이나 Fe<sup>2+</sup>이 치환된 포피린은 엽록소나 헤모글로빈에 각각 존재한다. 본 연구에 사용된 헤마토포피린과 Co<sup>3+</sup> 이온이 치환된 헤마토포피린(Co<sup>3+</sup>-함침 헤마토

포피린)의 분자 구조를 Fig. 1(a)와 (b)에 각각 나타내었다. 포피린-메탈 복합체, 특히 철 이온이 치환된 경우는 생물체 내에서 전자의 운반체로서 작용하며 이는 산화환원작용에 관여하는 효소의 활성점에서 발견된다[1].

포피린의 산화환원작용에 대한 연구 사례로는 포피린의 환원작용에 의한 할로겐화 탄화수소로부터의 할로겐 원소의 제거[2, 3], 여러 종류의 포피린-메탈 복합체에 의한 lindane의 분해[4] 및 염소화 페놀의 산화[1] 등이 있다. 환원된 포피린은 본 연구의 니트로방향족 화합물과 같은 유기 공해유발물질을 환원시킴으로써 폐수의 전처리 과정에 응용할 수 있다. 이 때 포피린-메탈 복합체는 니트로방향족 화합물에 전자를 제공하여 산화되고 자신은 다시 환원제에 의해 환원되는 촉매의 역할을 한다.

포피린을 촉매로 한 니트로화합물의 환원에 있어 포피린-메탈복합체가 존재하더라도 반응은 환원제 없이는 기대할 수 없다. 환원제는 반응 도중 자신은 산화하므로 산화에 의해 제거될 수 있는 공해물질을 환원제로 사용한다면 포피린을 촉매로 한 니트로화합물의 환원에 의해 니트로화합물 및 환원제의 동시 제거를 기대할 수 있다. 특히 황화수소를 환원제로 택한 경우 포피린-메탈 복합체를 촉매로 하는 니트로방향족 화합물의 환원은 포피린-메탈 복합체를 매개로 하여 황화수소로부터 전자를 빼앗아 니트로방향족 화합물에 제공함으로써 황화수소의 산화 및 니트로방향족 화합물의 환원에 의한 이들 공해물질들의 동시 제거라는 점과 포피린을 촉매로 한 니트로방향족 화합물의 환원 공정에 드는 비용을 절감할 수 있는 장점이 있다. 황화수소는 사람이 600~1500ppm의 농도로 2분간 흡입했을 경우 사망할 정도로 독성이 매우 강할 뿐만 아니라[5] 철과 강철 등 금속에 대한 부식성때문에 이들로 제작된 파이프, 밸브, 펌프 등 화학장치에 황화수소가 접촉함으로써 심한 손상을 준다. 따라서, 황화수소의 자연계로의 방출은 매우 위험하며 그의 제거는 필수적이다.

본 연구에서는 하천오염의 주요 유발물질 중의 하나인 니트로톨루엔을 황화수소, DTT 및 sodium hydrosulfite 등을 환원제로 사용하고 포피린을 촉매로 하여 생화학적으로 분해 가능한 아미노톨루엔으로 환원시키고 그에 따른 반응경로, 최적pH값, 반응속도론, 포피린의 촉매작용 및 환원제의 영향을 비교

검토하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 실험재료

2-니트로톨루엔(2NT), 4-니트로톨루엔(4NT), 2-아미노톨루엔(2AmT) 및 4-아미노톨루엔(4AmT) 등은 Aldrich화학사 제품을 사용하였고 위에 열거한 화합물들의 표준용액(50~100mg/l) 등은 Chem. Service 제품을 사용하였다. 1, 4-dithiothreitol, sodium sulfide 및 sodium hydrosulfite 등은 Sigma사,  $\text{Co}^{3+}$ -함침 헤마토포피린은 Porphyrin Products사 제품을 사용하였다. 황화수소가스 혼합물(1.0%  $\text{H}_2\text{S}$ , 5.0%  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  balance)은 Big Three 공업가스사 제품을 사용하였다.

### 2.2. 실험방법

$\text{Co}^{3+}$ -함침 헤마토포피린 촉매에 의한 니트로톨루엔 화합물의 환원은 모든 실험을 38°C에서 다음 조건으로 하였다. 반응혼합물은 니트로톨루엔, 환원제 및 촉매로서 포피린을 포함하며 반응의 개시는 환원제를 포함하는 니트로톨루엔 용액에 포피린의 기준용액을 가함으로써 시작되었다. 비교 실험은 반응혼합물에서 포피린을 포함하지 않는 위와 동일한 조건에서 하였다. pH 9.0의 100 mM 트리스/염산 완충용액으로  $\text{Co}^{3+}$ -함침 헤마토포피린(0.308mM)과 니트로톨루엔(0.36~0.49mM)의 기준 용액이 만들어졌다. 모든 용액은 가능한 광화학적 반응을 피하기 위해 어두운 곳에 얼음에 채워 보관하였고, pH 5.0, 6.0 및 7.0의 경우에는 100mM 인산염 완충용액을 사용하였다. 포피린을 촉매로 한 니트로톨루엔 화합물의 환원 반응속도상수 결정 실험은 니트로톨루엔과 DTT 및 포피린의 농도를 각각 0~0.15mM와 0~25mM 및 0~60 $\mu\text{M}$  범위에서 변화시키면서 측정하였다. 환원제의 농도는 DTT, sodium sulfide 및 sodium hydrosulfite를 각각 0~15mM, 0~23.1mM 및 0~14.5mM 범위에서 변화시켰다.

환원제로 황화수소가 사용될 때는 반응기로 serum bottle를 사용하였고 4ml의 4NT를 포함하는 120ml 용량의 serum bottle은 Teflon막이 안쪽에 부착된 알루미늄 마개(Baxter Sci. Products)로 단단히 봉하여졌다. 초기에 들어있던 공기는 진공펌프로 제거하고 황화수소가스 혼합물(1.0%  $\text{H}_2\text{S}$ , 5.0%

$\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  balance)로 채워졌다. 여기에 산소가 제거된 4ml의  $\text{Co}^{3+}$ -함침 헤마토포피린을 gas tight syringe를 사용하여 첨가하고 반응을 수행하였다. 동일한 조건하에서 포피린을 포함하지 않는 비교실험은 gyratory shaker (Lab Line Incubator)를 사용하여 38°C, 200rpm의 조건하에서 혼합이 잘 되도록 하였다.

### 2.3. 분석

$\text{Co}^{3+}$ -함침 헤마토포피린 용액의 농도는 UV/VIS 분광분석에 있어서  $\alpha$  및  $\beta$ 에 근거한 검량선의 사용으로 정확도를 기하였다[6]. 니트로톨루엔의 농도는 고성능 액체 크로마토그래피(HPLC)를 사용하여 표준용액과의 비교에 의해 결정하였다. 비교실험을 포함한 모든 반응생성물은 주기적으로 채취하여 HPLC로 분석하였다. HPLC의 검출기는 가변파장 diode array detector가 사용되었으며, 파장은 210nm와 560nm에 고정시켰다. 유동상은 메탄올과 물의 1:1 혼합물을 사용하였고 주입량은 0.5 $\mu\text{l}$ , 유속은 1.5ml/min, 온도는 40°C로 고정하였다. 분석을 위해 모든 시료는 0.45 $\mu\text{m}$  나일론 필터(Genex Corp.)로 여과하였다. 본 실험에 사용된 니트로톨루엔과 아미노톨루엔에 대한 머무름시간은 2-니트로톨루엔, 4-니트로톨루엔, 2-아미노톨루엔 및 4-아미노톨루엔에 대해 각각 3.5, 3.6, 1.5 및 2.4분이었다.

황화수소의 농도는 열전도도 검출기가 장착된 Gas Chromatography(Hewlett Packard 5890A)를 사용하여 분석하였으며 column은 80/100 Porapak QS(Water Associates)가 충전된 10ft X 1/8 in의 Teflon column이 사용되었다. Column의 온도는 90°C로 고정되었으며, 주입구 및 detector의 온도는 120°C로 고정하였다. 운반가스로 He를 30ml/min의 유속으로 주입하였으며, 시료의 양은 1ml이었다. 이러한 조건하에서 황화수소에 대한 체재시간은 3.7분이었다. 황화수소의 양은 기지농도의 chromatogram과 비교하여 결정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 포피린 촉매반응에 의한 니트로톨루엔의 반응 생성물

니트로톨루엔 화합물(2NT과 4NT)은 DTT를 환원제로 하고  $\text{Co}^{3+}$ -함침 헤마토포피린을 촉매로 사용

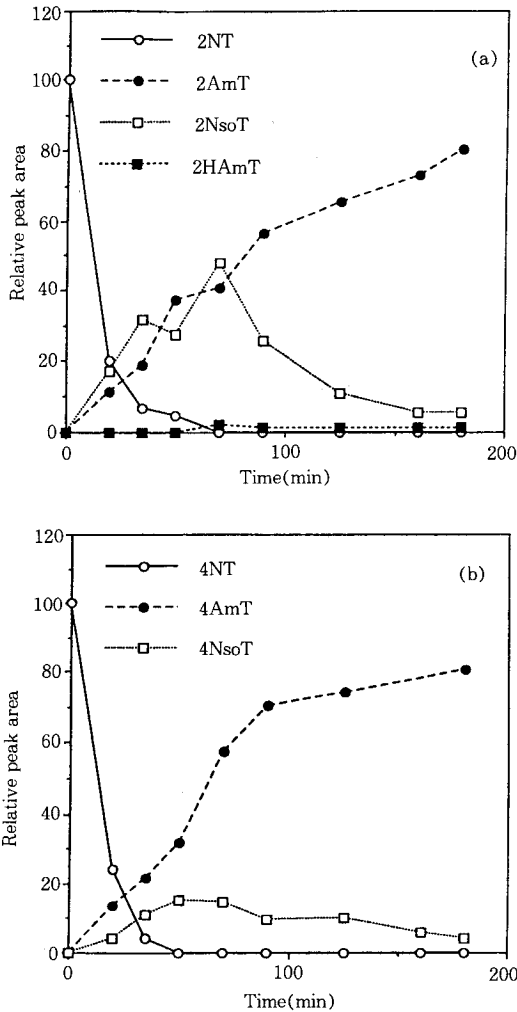


Fig. 2.  $\text{Co}^{3+}$ -centered hematoporphyrin catalyzed reduction of 2-nitrotoluene (a) and 4-nitrotoluene (b): Temp.  $38^\circ\text{C}$ ; pH 9.0; 9.73 mM dithiothreitol; 0.36 mM initial [2NT] and [4NT].

하였을 때 아미노톨루엔(2AmT과 4AmT)으로 환원됨을 알 수 있었다. 즉, 96%의 2NT 및 94%의 4NT가 각각 니트로소톨루엔(NSoT)과 하이드록시아미노톨루엔(HAmT)을 중간체로 하여 2-아미노톨루엔 및 4-아미노톨루엔으로 환원되었으며, 그 결과를 Fig. 2(a), (b)에 나타내었다. 그러나 4NT의 환원시 II 단계보다 III 단계의 속도상수가 매우 커서 4HAmT는 관찰되지 않았다. 니트로톨루엔의 아미노톨

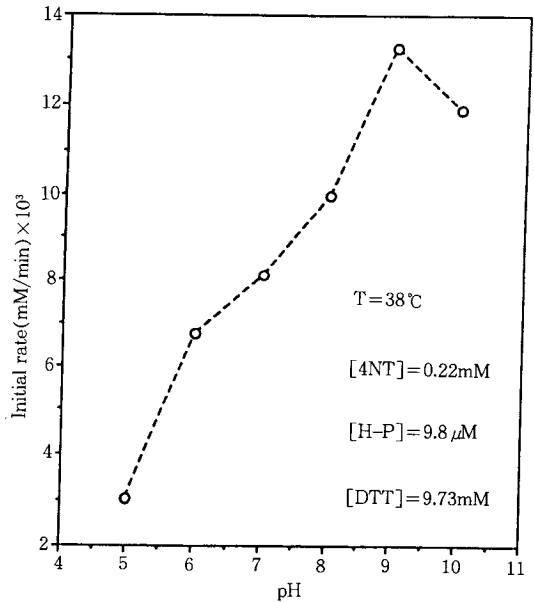
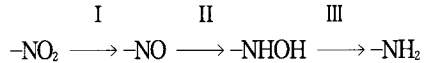


Fig. 3. Effect of pH on  $\text{Co}^{3+}$ -centered hematoporphyrin catalyzed reduction of 4-nitrotoluene.

루엔으로의 완전한 전환은 환원제의 양이 충분할 때만 관찰되었다. 이러한 결과를 토대로 하여 포피린을 촉매로 하였을 때, 니트로기가 아미노기로 환원되는 반응경로를 다음과 같이 세 단계로 가정하였다.



한편, 상온에서 포피린을 포함하지 않는 비교실험에서는 16%의 2NT 및 30%의 4NT가 2시간만에 니트로소톨루엔 및 미확인 중간체로 변환되었으나, 이 양은 온도를 낮춤으로써 줄일 수 있었다. 즉,  $4^\circ\text{C}$ 의 4NT의 비교실험에서는 2% 미만의 환원만이 관찰되었다. 그러나, 포피린이 없는 아미노톨루엔은 생성되지 않았다.

3. 2. 반응속도론(Kinetics)

포피린을 촉매로 한 니트로톨루엔의 환원에 대한 최적 pH값은 각각 다른 pH값에서 반응 혼합물로부터의 4-니트로톨루엔의 분해속도를 비교함으로써 결정하였으며 Fig. 3과 같이 pH 9.0이 최적값으로 결정되었으나, 그 이유는 밝혀지지 않았다.

포피린을 촉매로 한 니트로톨루엔의 환원은 0~0.15mM의 농도로 변화시켰을 때 2NT 및 4NT에 대

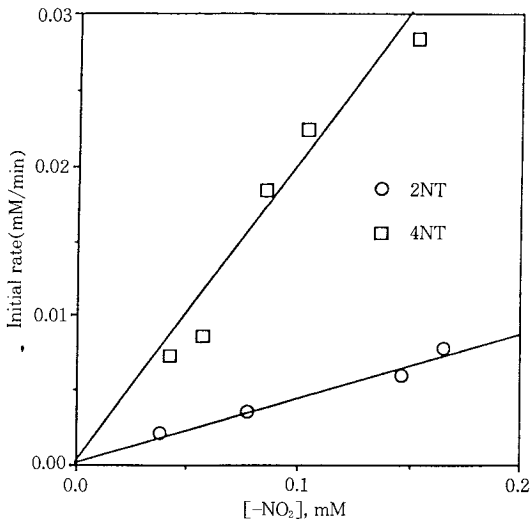


Fig. 4. Effect of nitrotoluene concentration on Co<sup>3+</sup>-centered hematoporphyrin catalyzed reduction of nitrotoluenes: Temp. 38°C; pH 9.0; 9.73 mM DTT; 12.5 M Co<sup>3+</sup>-centered hematoporphyrin.

해 1차 반응임이 밝혀졌고, 1차 반응속도식에 의해 다음과 같이 나타낼 수 있었다.

$$\text{Rate} = -d[-\text{NO}_2]/dt = k[-\text{NO}_2]$$

여기서 k는 포피린 농도항을 포함한 유사 1차 반응속도상수(pseudo-1st order reaction rate constant)이고, [-NO<sub>2</sub>]는 반응에 참여한 니트로톨루엔의 농도를 나타낸다. 포피린의 촉매기능에 대해 포화 kinetics가 기대되었으나 포화는 본 실험의 농도 범위에서는 일어나지 않았고 이 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 니트로톨루엔의 낮은 용해도 때문에 나타내지 않은 고농도 범위에서는 포화 kinetics를 보일 것으로 추측된다.

4NT의 환원반응의 유사 1차 반응속도상수가 2NT보다 커서 4NT와 2NT에 대한 반응속도상수는 각각 15.6 mM<sup>-1</sup>min<sup>-1</sup>과 4.6mM<sup>-1</sup>min<sup>-1</sup>이었다. 이 반응속도 상수의 차이는 분자간의 입체 구조 차이에 의한 작용기의 공격에 대한 용이도에 기인하는 것으로 생각되었다. 즉, 파라위치의 니트로, 니트로소 및 하이드록시아미노기가 오르토 위치보다 입체장애가 적어서 포피린에 더욱 접근하기 쉽다는 것을 알

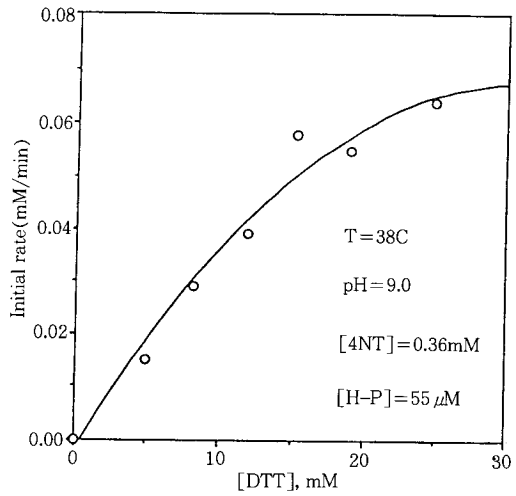


Fig. 5. Effect of dithiothreitol concentration on Co<sup>3+</sup>-centered hematoporphyrin catalyzed reduction of 4-nitrotoluene.

수 있었다.

Fig. 5는 환원제 DTT의 농도가 초기 반응속도에 미치는 영향을 나타낸 것으로 0~15.0mM의 농도 범위에서 포화 kinetics의 경향을 보여주는 것은 고농도 범위에서는 반응속도가 DTT의 농도에 무관한 것으로 사료된다. 이는 포피린이 DTT로 포화되어 항상 모든 포피린-메탈 복합체의 코발트 이온이 Co<sup>2+</sup> 상태로 존재하여 과잉의 DTT가 반응에 영향을 주지 못하기 때문으로 추정하였다.

반응속도에 대한 포피린 농도의 영향을 Fig. 6에 나타내었다. 반응속도는 포피린 농도 0~60μM의 범위에서 포피린의 농도가 증가할수록 빨라졌다. 이 농도범위에서 반응속도는 1차 반응보다 낮았는데 이는 포피린의 농도범위가 높은 경우 불충분한 환원제에 기인한 것으로 보였으며, 따라서 반응에 필요한 환원제의 양은 반응물질뿐만 아니라 포피린의 농도에 따라 결정하여야 될 것으로 생각되었다.

### 3. 3. 포피린의 촉매작용

포피린, 반응물질(4NT) 및 환원제 등을 포함하는 반응혼합물을 UV/VIS 분광분석으로 반응이 시작될 때와 반응 개시 후 주기적으로 분석하였다. 순수한 Co<sup>3+</sup>-함침 헤마토포피린과 포피린, 4NT 및 DTT 반

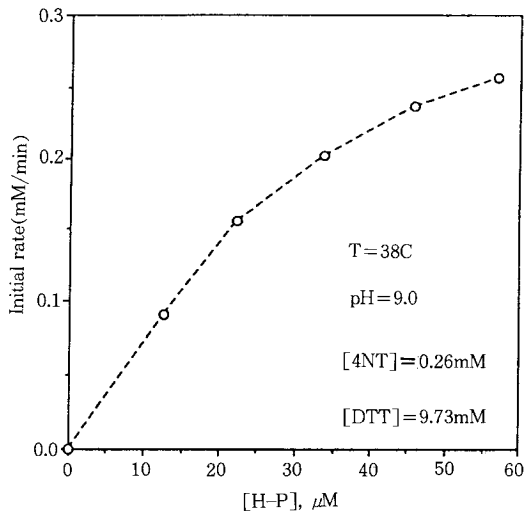


Fig. 6. Effect of  $\text{Co}^{3+}$ -centered hematoporphyrin concentration on  $\text{Co}^{3+}$ -centered hematoporphyrin catalyzed reduction of 4-nitrotoluene.

응혼합물의 반응초기(0분)와 35분 후의 UV/VIS 스펙트럼을 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7에서 알 수 있는 바와 같이 순수  $\text{Co}^{3+}$ -함침 헤마토포피린에 대해서는 두 개의 peak가 가시광선 영역인 파장 528nm와 560nm에서 관찰되었다. 반응이 시작된 후 이 peak들은 사라지고 하나로 합쳐져 파장 548nm에서 새로운 peak를 나타내었고, 반응이 계속됨에 따라 이 peak는 다시 쪼개져서 528nm와 560nm의 파장에서 두 개의 peak를 나타내었다. 이것은 이 반응계에서의 포피린의 촉매 역할을 제시한다고 볼 수 있다. 포피린-메탈 복합체에서 코발트 이온은  $\text{Co}^{3+}$  상태로 안정되고,  $\text{Co}^{3+}$ -함침 헤마토포피린은 파장 528nm와 560nm에서 두 개의 peak를 나타낸다[6]. 그러나  $\text{Co}^{2+}$ -함침 헤마토포피린은 일반적으로 500~600nm의 파장영역에서 한 개의 peak를 나타내며, 이러한 흡수분광 분석결과는  $\text{Co}^{3+}$ -함침 헤마토포피린의 코발트 이온이 환원제로부터 전자를 받아  $\text{Co}^{2+}$  상태로 전이하는 반응 메커니즘과 일치하였다.  $\text{Co}^{2+}$ -함침 헤마토포피린의 코발트 이온은 다시 니트로기에 전자를 주고  $\text{Co}^{3+}$  상태로 산화된다. 이론적으로는 충분한 양의 환원제와 반응물질이 존재하는 한 반응은 계속되며 환원제가 고갈되었거나 모든 반응물질이 변환되었을 때 반응은 끝이 난다.

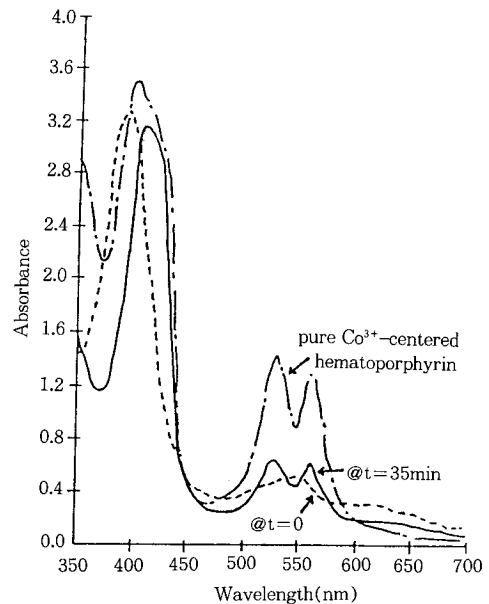


Fig. 7. Absorbance spectrum of pure  $\text{Co}^{3+}$ -centered hematoporphyrin (0.184mM) and reaction mixture including  $\text{Co}^{3+}$ -centered hematoporphyrin (0.092mM), 4NT(0.18mM), and DTT (9.73mM) @t=0 and @t=35 min.

### 3. 4. 포피린 촉매반응에 대한 환원제의 영향

포피린을 촉매로 하는 니트로톨루엔의 환원반응에서 borohydride, 황화물, 아황산염, 인산염 및 차아인산염 등과 같은 여러 종류의 환원제들이 사용되었으며, 이 중 DTT, sodium hydrosulfite, 황화수소 등이 니트로톨루엔의 환원에 탁월한 효과를 보였다.  $\text{Co}^{3+}$ -함침 헤마토포피린(0.05mM)을 촉매로하는 니트로톨루엔(0.36~0.49mM)의 환원에 대해 환원제로서 DTT(9.73mM), sodium hydrosulfite (8.13mM) 및 sodium sulfide(23.1mM) 등을 사용했을 때 반응속도상수는 각각 15.6, 3.8 및 0.15  $\text{mM}^{-1}\text{min}^{-1}$ 으로 DTT의 환원력이 가장 좋았다. 이 중 sodium sulfide로는 중간체들이 관찰되지 않았다. 환원제의 종류에 따라 환원력의 차이를 보이는 이유는 주로 환원제의 redox potential에 기인하나 반응물과의 부반응에 의한 환원력의 소모도 원인이 된다.

황화수소를 환원제로 사용했을 때 황화수소(10,000ppm) 및 4NT(0.22mM)의 동시제거가  $\text{Co}^{3+}$ -함침 헤마토포피린(0.15mM)을 촉매로한 반응에 의해 6시간만에 관찰되었으며 이를 Fig. 7에 나타내었다.

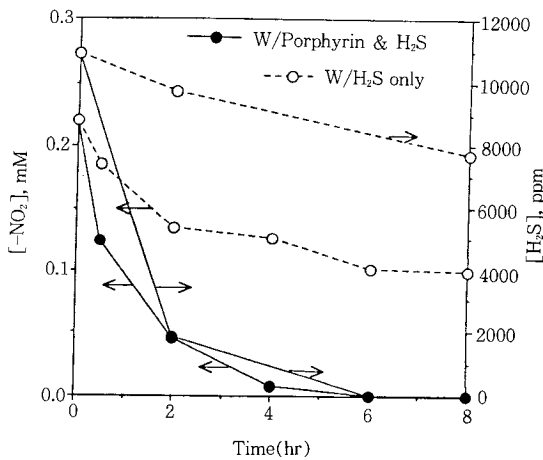


Fig. 8.  $\text{Co}^{3+}$ -centered hematoporphyrin catalyzed reduction of 4-nitrotoluene with hydrogen sulfide as the reductant: Temp.  $38^\circ\text{C}$ ; pH 9.0; 0.22 mM initial [4NT]; 10,000 ppm initial  $[\text{H}_2\text{S}]$ ; 0.15 mM  $\text{Co}^{3+}$ -centered hematoporphyrin.

포피린을 포함하지 않는 비교실험에서는 같은 반응 시간 동안에 25%의 황화수소 및 50%의 4NT만이 제거되었다.

포피린의 촉매작용에 의해 매우 유독하며 생물학적으로 분해가 어려운 니트로 방향족화합물이 분해 가능한 아미노 치환체로 전환될 수 있음이 보여짐으로써, 염료, 살충제, 또는 화학 제재공장에서부터의 니트로화합물 폐수의 생물학적 처리에 대한 전처리로서 포피린의 사용이 추천된다. 포피린을 촉매로한 니트로 방향족화합물의 환원공정이 보다 경제적으로 운용되기 위해서는 값비싼 포피린 및 환원제의 대응으로 포피린의 기능을 갖는 효소 및 값싼 환원제를 찾아야 한다.

#### 4. 결 론

포피린을 촉매로 하고 1, 4-dithiothreitol(DTT) 및 황화수소 등 여러 가지 환원제의 존재하에서 니트로톨루엔을 아미노톨루엔으로 환원시켰다. 니트로톨루엔(2NT, 4NT)은 각각 니트로소톨루엔과 하이드록시톨루엔을 중간체로 하여 아미노톨루엔으로 환원되었고 2NT와 4NT의 전환율은 각각 96과 94%이었다. 환원반응에서 최적 pH값은 9이었고 1차 반응속도식으로 나타낼 수 있었으며 4NT와 2NT의 반응속도상수는 각각  $15.6 \text{ mM}^{-1}\text{min}^{-1}$  과  $4.6 \text{ mM}^{-1}\text{min}^{-1}$ 이었다. 포피린의 촉매작용은 UV/VIS분광분석에 의해  $\text{Co}^{3+}$ -함침 헤마토포피린의 코발트 이온이 환원제로부터 전자를 받아  $\text{Co}^{2+}$  상태로 전이하고  $\text{Co}^{2+}$ -함침 헤마토포피린의 코발트 이온은 다시 니트로기에 전자를 주고  $\text{Co}^{3+}$  상태로 산화되는 것을 확인하였다. 포피린의 촉매작용에 의해 니트로방향족 화합물이 생물학적으로 분해 가능한 아미노치환체로 환원시킬 수 있음을 밝혀내었다. 황화수소가 환원제로 사용되는 경우 니트로화합물과 황화수소의 동시 제거 및 경제적인 포피린 촉매반응을 기대할 수 있었다.

#### 참고 문헌

1. S. Hasan, J. Cho, K. L. Sublette, D. Pak, and A. Maule, *J. Biotech.*, **24**, 195(1992).
2. R. L. Holmstead, *J. Agric. Food Chem.*, **24**, 620 (1976).
3. G. M. Klecka and S. J. Gonsior, *Chemosphere*, **13**, 391(1984).
4. T. S. Marks, J. D. Allpress, and A. Maule, *J. Appl. Env. Microbiol.*, **55**, 1258(1989).
5. R. N. Curry, "Fundamentals of Natural Gas Conditioning", PennWell Publishing Co., Tulsa, OK. (1981).
6. K. M. Smith, "Porphyrins and Metalloporphyrins", Elsevier, Amsterdam(1975).