

천연망간산화물에 의한 클로로페놀의 산화결합생성물을 매개로 한 다환방향족화합물(PAH) 오염물의 고정화 효과

전선영¹ · 박재우² · 신원식³ · 고석오^{2*}

¹신우엔지니어링 상하수도 사업부

²한양대학교 토목공학과

³경북대학교 환경공학과

²경희대학교 토목건축공학부, 환경연구센터

Enhancement of Phenanthrene Sorption Rate on Natural Manganese Oxide Using the Oxidative Coupling Reaction of Phenanthrene.

Sun-Young Jeon¹ · Jae-Woo Park · Won Sik Shin³ · Seok-Oh Ko^{4*}

¹Department of Water and Wastewater Treatment, Shinwoo Engineering

²Department of Environmental Engineering, Hanyang University

³Department of Environmental Engineering, Kyungpook National University

⁴Department of Civil Engineering, Environmental Research Center, Kyunghee University

ABSTRACT

The sorption/desorption characteristics of phenanthrene on the natural manganese oxide (NMD) were investigated in the presence of phenolic compounds. 4-chlorophenol (4-CP) was effectively oxidized by NMD catalyzed reaction and transformed into humic-like macromolecular compound through inter-or cross-coupling reaction between byproducts. As 4-CP was degraded with time, sorbed amount of phenanthrene on NMD was significantly increased, resulting from the formation of oxidative coupling products. These results imply that NMD can be used for simultaneous treatment of phenolic contaminants and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soils, sediments, or water. Also, sorbed phenanthrene on NMD in the presence of 4-CP showed high degree of desorption resistance, indicating that sequestration process of phenanthrene was ongoing with time.

Keywords : Manganese oxide, Chlorophenol, Polycyclic aromatic hydrocarbon, Sorption, Desorption

요약문

본 연구에서는 다환방향족화합물의 하나인 phenanthrene를 이용하여 천연망간산화물에 흡착/탈착되는 특성을 평가하였다. 토양, 퇴적물이나 수체에 다양한 오염물이 동시에 존재하는 경우를 고려하여 페놀계 오염물이 있는 경우, 다환방향족화합물의 흡탈착에 미치는 영향을 조사하였다. 망간산화물에 의하여 4-클로로페놀은 효과적으로 산화되었으며 반응산물은 고분자화(휴믹화) 되는 경향을 나타내었다. 4-클로로페놀이 분해됨에 따라 망간산화물 표면에 흡착되는 phenanthrene의 양은 급격히 증가하였다. 또한, 4-클로로페놀이 존재하는 경우 흡착된 phenanthrene의 탈착에 대한 저항성은 4-클로로페놀 농도가 증가할수록 강하게 나타남으로써 고분자화된 4-클로로페놀 반응산물에 phenanthrene이

*Corresponding author : soko@khu.ac.kr

원고접수일 : 2005. 2. 25 게재승인일 : 2005. 5. 30

질의 및 토의 : 2005. 12. 31 까지

강하게 흡착되어 있다는 결과를 도출하였다. 결과적으로 망간산화물은 폐놀계 오염물과 다환방향족화합물을 동시에 처리하는 데 효과적으로 사용될 수 있음을 보여주었다.

주제어 : 망간산화물, 클로로페놀, 다환방향족화합물, 흡착, 탈착

1. 서 론

다환방향족탄화수소(PAH, Polycyclic Aromatic Hydrocarbon)는 육각의 벤젠 고리를 2개 이상 갖는 화합물의 총칭이고, 환경에 자주 검출되는 것은 6 환위까지이다. 이들 성분은 분자량은 동일하지만 구조가 다른 이성체가 많이 존재하며, 물에 대한 용해도가 낮아 환경내에서 잔존성이 강하며 미량으로도 암을 유발시킬 수 있는 발암물질이거나 돌연변이성을 가진 물질이다. 수용액상에서의 PAH 제거는 다양한 방법이 사용될 수 있으며 그중에서도 화학적 결합과 흡착에 의한 기술을 적용할 수 있다. 즉, PAH는 용해도가 낮아 소수성이 아주 강한 특성을 보임에 따라 활성탄이나 기타 금속물질을 이용하여 고체상으로 흡착시켜 환경위해성을 크게 감소시키는 방법이 효과적일 수 있다.

많은 종류의 고체물질 중에서 망간산화물은 여러 기존 문헌에서 표면적이 큰 반응매질로써 오염물의 흡착에도 많이 이용되었다. Nico와 Zasoski(2000)는 망간산화물을 이용하여 크롬의 흡착에 대하여 연구하였고 Petrie 등(2002)은 manganese(IV) oxide(MnO₂)에 의한 pentachlorophenol(PCP)의 제거를 연구하였다. 또한, 망간산화물을 다양한 형태로 적용하여 합성된 망간 산화물을 필터에 코팅시키기도 하였다(Merkle et al., 1997).

폐놀류와 같은 오염물은 PAH와 마찬가지로 큰 독성을 가져 생태계에 큰 위협이 되고 있다. 망간산화물에 의한 폐놀류의 분해는 휴믹화 과정으로써 폐놀화합물은 산화중합반응(oxidative coupling reaction)을 통해 고분자화 되는데, 이러한 자연적 휴믹화 과정은 폐놀류로 오염된 토양의 현장처리에 효과적인 방법으로 보고되고 있다(Bollag, 1992). Weber 등(2002)은 미생물 효소인 peroxidase와 과산화수소를 이용하여 폐놀화합물의 분해반응을 연구하였으며 폐놀류의 산화중합반응의 산물에 의하여 동시에 존재하는 PAH 물질 또한 영향을 받는다고 보고하였다. 즉, 침전 생성물의 형성으로 인하여 PAH의 수용액상 농도가 폐놀과 함께 감소되는 것을 볼 수 있었으며, PAH와 폐놀 오염물의 동시처리가 가능하다고 제시하였다. 이러한 결과는 폐놀 기질로부터 나온 폐놀라디칼과 함께 교차중합(cross-coupling) 반응으로 PAH의 침전형성물이 발생되거나 폐놀의 반응에 의해 형성된 중합생성물에 의해 PAH가 흡착되어 고정화(sequestration) 된다고 판단된다.

그러나 기존의 연구는 실제 오염현장에서 사용하기 어려운 물질을 이용하여 적용성이 낮은 단점이 있다. 본 연구에서는 경제적으로 사용이 가능한 천연광물인 망간산화물을 이용하여 폐놀화합물과 PAH 오염물을 동시제거할 수 있는 방안에 대한 타당성을 검토하였다. 즉, 폐놀화합물의 망간산화물에 의한 제거효과를 살펴봄과 동시에 시간에 따른 PAH 물질의 흡착효과를 평가하였으며 동시에 존재하는 폐놀화합물의 농도에 따른 PAH 흡착량 변화를 평가하였다. 또한, 흡착된 PAH 물질의 탈착저항성을 평가함으로써 망간산화물에 의한 고정화의 효과를 살펴보았다.

2. 휴믹화 과정과 PAHs의 고정화(sequestration)

자연상태에서 고분자는 더 불안정하고 쉽게 광물화되는 미세입자로 분해된다. 반대로, 휴믹화(humification)는 미세입자가 화학적으로 모여서 고분자 휴믹물질(macromolecular humic substance)의 형태로 되는 것이다. 두 가지 변형 경로 모두 환경위해성을 크게 감소시킴에 따라 공학적 반응 시스템으로 응용되며 향상된 현장 처리에 이용될 수 있다. Fig. 1의 개략도에서, 유기물의 생물화학적 성상이 하향일수록 미네랄 성분으로 변화하여 위해성이 감소되며 반대로 상위로 향하는 휴믹화(humification)를 통한 방법은 분해나 광물화보다 더 낮은 위해성을 나타낼 수 있다(Weber and Huang, 2003). 휴믹화 반응의 사례인 폐놀과 aniline의 산화결합(oxidative coupling)은 최근 오염방지 및 오염된 장소의 복원에 대두되어 관심을 끌고 있다(Bollag, 1992; Park et al., 1999). 표면산화반응 과정에 의한 산화중합반응(oxidative coupling reaction)은 자연적인 휴믹화 과정(humification processes)에 중요한 단계이며(Stone and Morgan, 1984), 토양계에서 이러한 반응은 폐놀류나 아닐린류의 오염물을 무해하게 할 수 있다고 보고되고 있다(Park et al., 1999; Balistreri et al., 1987). 또한 SOM이 없는 수계에서의 폐놀 오염물은 결합반응에 의해 고분자화되어 침전생성물을 형성하며, 이는 침전 또는 여과되어 제거되게 된다(Bollag, 1992). 또한, 휴믹화 반응은 pH condition에 따라 달라지므로, 자연계에서 독성물질의 가수분해가 더 가속화 될 수도 있다(Stone, 1987).

산화중합반응에 의하여 생성된 휴믹화 물질에 PAH 오

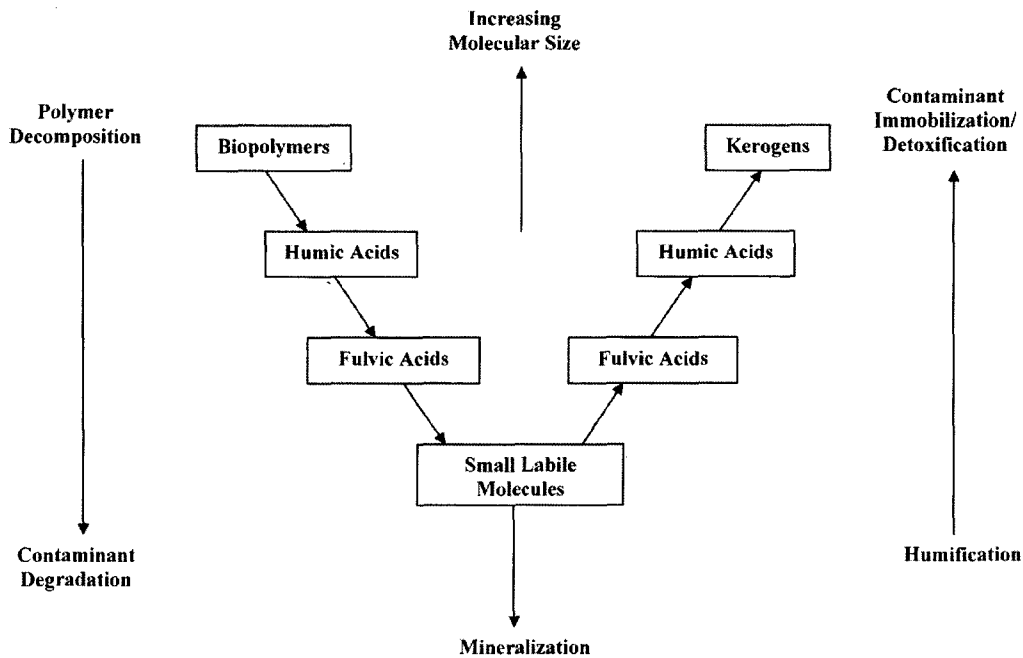


Fig. 1. Biochemical turnover of natural and anthropogenic organic matter(Weber and Huang, 2003).

염물의 흡착이 일어나고 충분한 기간 동안 숙성효과(aging effects)로 인하여 고정화(sequestration) 현상이 발생할 수 있다고 알려져 있다. 또한 이러한 효과는 동역학적으로 특성이 변화하는 흡착제가 동시에 존재하는 반응계에서는 더욱 빠르게 진행되어 PAH 물질의 흡착은 더 증가되고, 탈착은 적어질 것이라 평가되고 있다(Weber and Huang, 2003).

3. 실험 준비 및 방법

3.1. 실험재료 및 분석방법

대표적인 페놀화합물과 PAH 물질로서 각각 4-CP와 phenanthrene을 본 연구에 사용하였으며 Aldrich 사의 99%+의 결정상 시약을 사용하였다. 4-CP와 phenanthrene의 특성은 다음 Table 1과 같다. 4-CP와 phenanthrene의 농도분석은 HPLC(high-performance liquid chromatography, 영린기기)를 이용하였다. HPLC의 이동상은 acetonitrile(Sigma Co.)과 증류수를 70 : 30으로 하였고, 유속은 1.5 mL/min 컬럼은 X-Terra C-18 column (Waters Inc.)을 사용하였다. Ultraviolet(UV) detector는 Absorbance Detector UV730D이며, 4-CP는 224 nm로 설정하여 측정하였고, phenanthrene의 경우 254 nm로 설정하여 측정하였다. 두 가지 물질이 함께 존재할 때에는 이중파장으로 설정하여 동시 측정하였다.

Table 1. Physico-chemical characteristics of 4-CP and phenanthrene

	4-chlorophenol	phenanthrene
Molecular formula	C ₆ H ₅ ClO	C ₁₄ H ₁₀
Molecular Weight	128.56	178.23
Density	1.306 g/mL	1.063 g/mL
Solubility	≈ 24,000mg/L-water	≈ 1.2mg/L-water

천연망간산화물(Natural Manganese Dioxide, NMD)은 한합산업에서 구입한 것을 사용하였으며, 표면적은 BET 방법으로 21.3±0.124 m²/g로 측정되었다. NMD의 Zero Point of Charge(ZPC)는 제타포텐셜 측정기(ZetaPlus, Brookhaven Ins)를 이용하였으며 3.39의 값을 나타내었다. 입도분석기(Malvern Mastersizer S, Version 2.19, 영국)를 이용하여 분석한 NMD입자의 크기는 15.44 μm (Volume 50%)로 측정되었다(전선영, 2005).

3.2. 천연망간산화물과 4-CP의 반응에 의한 시간별 PAH 흡착율

4-CP의 산화중합반응이 망간산화물에 의한 PAH의 흡착에 미치는 영향을 알아보기 위해 같은 농도의 phenanthrene 용액에 4-CP의 농도를 0 mg/L, 10 mg/L, 50 mg/L, 100 mg/L으로 각각 다르게 주입하여 반응을 시험을 수행하였다. Phenanthrene stock solution 은 입자상의 시약을 메탄올에 녹여 1,000 mg/L로 준비하였으며,

250 mL의 갈색 시료병에 각각 초순수로 제조된 물을 넣고 NMD를 25 g씩 넣은 후, phenanthrene 농도가 1 mg/L가 되도록 하는 동시에 다른 농도의 4-CP를 주입하였다. 각 시료를 교반시키며 반응시간별로 5 mL 유리피펫을 이용하여 10 mL씩의 시료를 채취하여 유리 바이알에 담은 후 2500 rpm으로 10분간 원심분리하였다. 분리된 상등액은 손실량이 적은 일회용 유리피펫을 이용하여 HPLC용 2 mL-sample vial에 옮겨 담아 즉시 분석하였다.

3.3 천연망간산화물에 의한 phenanthrene 흡착과 탈착 저항성

다양한 농도의 4-CP가 존재하는 경우 NMD에 대한 phenanthrene 흡착평형 실험은 40 mL의 vial에 초순수로 제조된 물을 35 mL, NMD를 4.5 g씩 넣은 후, phenanthrene의 농도를 0.3 mg/L~1.2 mg/L의 범위에서 다양하게 하여 배치식의 형태로 실험하였다. 이때 4-CP 농도는 0, 10, 50 mg/L로 하였다. 모든 시료의 vial은 회전식 교반기에서 평형에 이르도록 2일 동안 혼합시켰다. 평형에 도달한 시료는 NMD 입자의 분리를 위해 2500 rpm으로 20분 동안 원심분리한 후, 상등액을 채취하여 HPLC로 측정하였다. 흡착평형 결과를 도출한 후 시료의 상등액을 털어내고 초순수로 제조된 물을 같은 양으로 넣은 후 탈착실험을 행하였다. 탈착실험은 1일이 지난 후 상등액 농도를 분석한 시료에 다시 새로운 초순수로 제조된 물을 넣어 phenanthrene을 탈착시키는 과정을 3일 동안 반복하였다. 모든 시료의 NMD와 용액의 비율은 1:10으로 동일하게 하였다.

4. 실험결과 및 토의

4.1 천연망간산화물과 4-CP의 반응에 의한 phenanthrene 흡착

Fig. 2에 4-CP를 100mg/L로 주입한 것과 phenanthrene이 단독으로 존재할 때의 시간에 따른 용액내 phenanthrene의 농도변화를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 phenanthrene 단독으로 존재할 경우는 2일 후에 흡착평형상태에 도달하며, 주입한 phenanthrene의 60%가 NMD에 흡착됨을 알 수 있다. 4-CP가 동시에 존재할 경우 4-CP의 제거와 함께 phenanthrene이 NMD에 흡착된 양은 98%로 나타났다. 이러한 차이를 보이는 이유는 4-CP가 NMD에 의하여 산화 분해되고 연속적인 중합반응이 발생됨에 따라 phenanthrene이 반응에 참여하거나 새롭게 발생하는 고분자 물질로 phenanthrene이 흡수되는

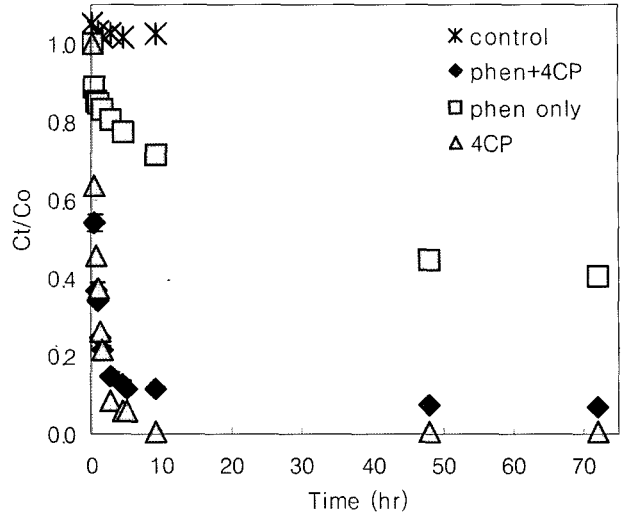


Fig. 2. Concentration ratio of phenanthrene and 4-CP in the presence of NMD(4-CP = 100 mg/L, phenanthrene = 1.0 mg/L).

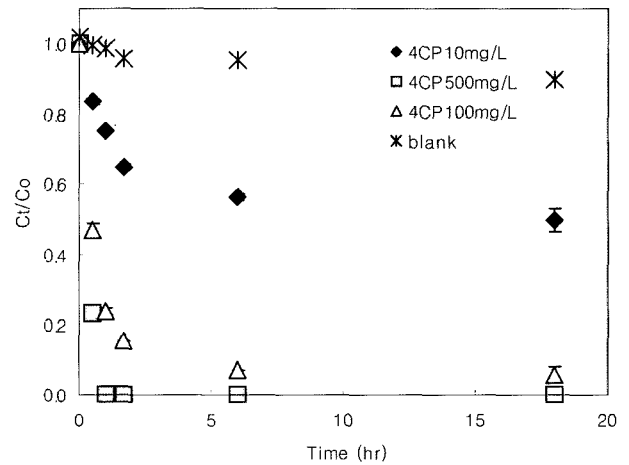


Fig. 3. Temporal variation of phenanthrene concentration as a function of 4-CP concentration.

현상에 기인된다고 판단된다. 결과적으로 4-CP가 동시 존재할 때 천연망간산화물에 의한 phenanthrene 흡착은 4-CP의 산화결합반응을 매개로 하여 향상된 것으로 나타났다. 이러한 4-CP의 산화결합반응에 의한 phenanthrene의 흡착능 향상은 4-CP의 주입농도에 따라 Fig. 3과 같이 나타났다. 4-CP가 10 mg/L로 소량 존재할 때에도 흡착능이 향상되어 18시간 동안의 반응후에 50%의 phenanthrene이 흡착되어 제거되었으며, 반응 2일 후에는 55%의 흡착율을 나타내었다. 또한 4-CP의 주입농도가 증가할수록 phenanthrene의 제거되는 비율은 증가하였으며, 반응의 속도 또한 빨라지는 것으로 나타났다. 4-CP 100 mg/L를 주입하였을 때는 반응 2일 후에 수용액중 phenanthrene의 농도가 96%까지 감소하였으며, 4-CP 500 mg/L를 주입

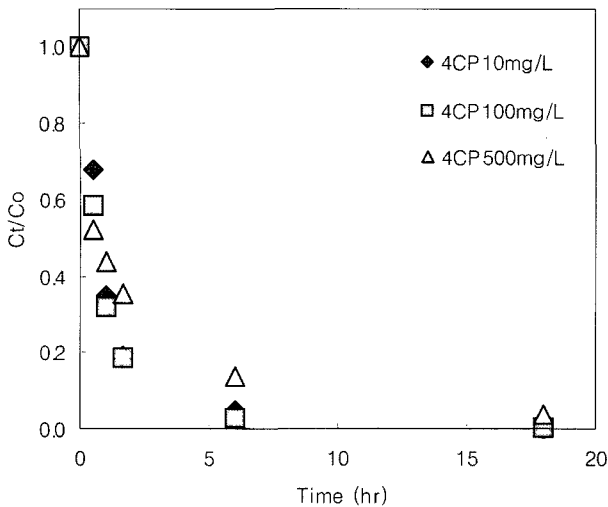


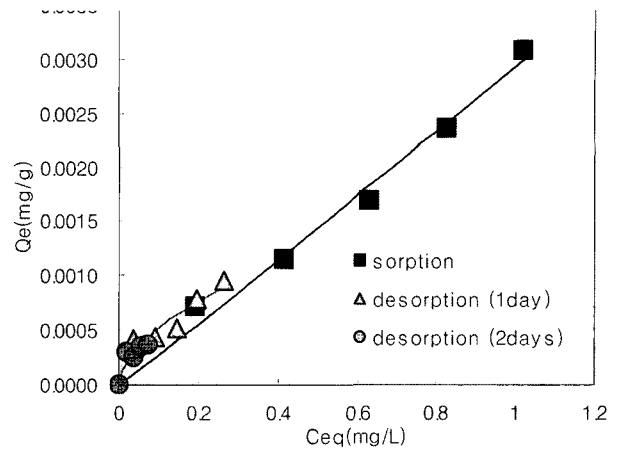
Fig. 4. Temporal variation of 4-CP concentration as a function of 4-CP concentration.

하였을 때에는 반응 1시간 후에 거의 제거되어졌다. Fig. 4은 각 시료에서의 4-CP 농도변화를 나타내었으며, 4-CP 농도가 증가할수록 반응율은 감소하는 경향을 보인다. 즉, 4-CP의 농도를 높여서 주입하는 경우 초기농도에 대한 비율(C_t/C_o)은 저농도를 주입한 경우보다 작으나 산화결합생성물의 발생비율은 높아지므로 phenanthrene의 흡착율은 증가함을 보이게 된다. 이 결과로부터 폐놀화합물류가 고농도로 토양, 퇴적물이나 하천수에 오염되어 있는 경우에 망간산화물을 이용하여 처리를 하는 경우, 동시에 존재하는 PAH 화합물의 무해화 또한 더욱 효과적으로 달성할 수 있다는 점을 예상할 수 있다.

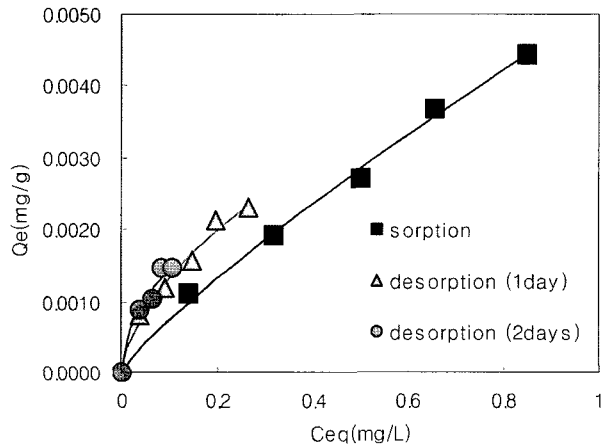
4.2. 천연망간산화물에 의한 PAH 흡착 및 탈착저항성

Fig. 5에 NMD에 흡착된 phenanthrene의 평형흡착곡선을 나타내었다. 먼저 4-CP가 존재하지 않을 경우, 평형흡착곡선의 기울기는 4-CP가 존재하는 경우보다 작은 값을 나타냄을 알 수 있다. 이는 앞 절에서 설명한 바와 같이 망간산화물에 의한 4-CP의 산화중합반응의 결과로 인하여 생성된 비 용존성 고분자 물질에 phenanthrene이 흡착되거나 산화중합반응에 참여한 결과로 판단된다. 4-CP의 농도가 증가할수록 phenanthrene의 평형흡착곡선의 기울기는 증가함을 나타내고 있어 4-CP의 중합반응율이 phenanthrene의 흡착에 결정적인 역할을 하고 있음을 알 수 있다. 각 흡착평형곡선은 Freundlich 식 ($Q_e = K_p C_{eq}^n$)에 일치하는 경향을 보였으며 각각의 파라미터는 통계분석 소프트웨어인 STATISTICA에 의해 계산하였으며, Table 2에 나타내었다.

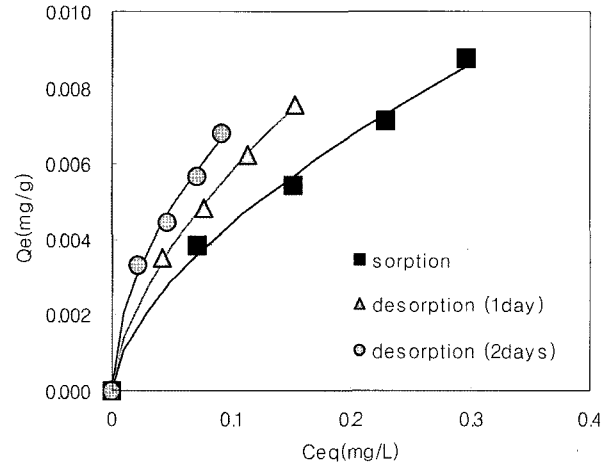
망간산화물에 의한 4-CP의 산화결합반응을 매개로 하



(a) phenanthrene only



(b) phenanthrene + 4-CP (10mg/L)



(c) phenanthrene + 4-CP (50mg/L)

Fig. 5. Equilibrium sorption and desorption isotherms of phenanthrene on NMD in the presence of 4-CP.

여 phenanthrene의 흡착능은 향상되었으나 흡착에 관한 실험결과만으로는 고정화(sequestration)의 진행여부를 판

Table 2. Sorption/desorption parameters of Freundlich isotherm

type	conditions	K_p	n	R^2
phenanthrene only	sorption	0.0025 ± 0.0006	0.72 ± 0.12	0.99
	desorption	0.004 ± 0.0008	0.57 ± 0.09	0.92
phenanthrene+ 4-CP 10mg/L	sorption	0.0069 ± 0.0003	0.82 ± 0.02	0.99
		0.0104 ± 0.004	0.59 ± 0.05	0.97
phenanthrene+ 4-CP 50mg/L	sorption	0.035 ± 0.006	0.60 ± 0.09	0.91
		0.046 ± 0.007	0.61 ± 0.12	0.89

단할 수 없기 때문에 탈착저항성에 대한 평가를 수행하였다. 탈착저항성은 탈착 실험시 결합력이 얼마나 오래 지속되는지를 알아보는 것으로서, phenanthrene이 단독으로 존재할 때와 4-CP가 10 mg/L, 50 mg/L씩 동시 존재할 때의 실험결과로 평가되었다. 탈착저항성에 대한 실험 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Fig에서 보는 바와 같이 phenanthrene 단독으로 존재하는 경우 탈착곡선이 흡착곡선의 기울기와 유사한 결과를 나타내어 탈착에 대한 저항성이 그다지 크지 않음을 알 수 있다. 그러나 4-CP의 농도가 증가할수록 탈착 곡선의 기울기는 흡착곡선에 비하여 큰 값을 나타내 탈착저항성이 큼을 알 수 있다. 각 흡착 및 24시간 경과 후 탈착 곡선에 대한 Freundlich 파라미터는 Table 2에 나타내었다.

이상과 같은 phenanthrene의 흡/탈착 실험으로부터 망간 산화물에 의한 phenanthrene의 흡착은 페놀에 의한 산화중합반응을 매개로 하여 향상될 수 있다고 판단되며, 산화결합반응을 매개로 한 흡착은 정적상태에서의 Aging effect와 유사하게 phenanthrene을 고정화(sequestration)시키게 되어 탈착되어 나오는 오염물질의 양도 줄어드는 것으로 나타났다. Weber와 Haung(2003)은 페놀의 산화결합반응에 의하여 발생된 동역학적으로 재형성된 흡착제(sorbent)의 전위 효과(potential effect)에 의해 시간이 지남에 따라 초기에는 흡착제의 표면에 집중되어 있던 phenanthrene이 서서히 흡착제의 중심부로 들어가게 되어 고정화된다고 설명하였다. 따라서 망간산화물은 토양, 퇴적토 및 수체상의 페놀계 오염물의 제거 뿐만 아니라 동시에 존재하는 PAH 오염물의 고정화에도 효과적인 반응매질로 이용될 수 있을 것이다.

5. 결 론

금속산화물 중의 하나인 망간 산화물을 이용하여 페놀 화합물을 분해함과 동시에 PAH의 고정화를 촉진시키는 효과를 확인하기 위하여 다양한 농도의 4-CP이 존재하는

경우 망간산화물에 의한 phenanthrene의 흡착효과를 평가하였다. 망간산화물의 흡착능력은 phenanthrene이 단독으로 존재하는 경우에 비하여 4-CP이 동시에 존재하는 경우 크게 향상되었다. 이는 망간산화물에 의한 4-CP의 산화중합반응(oxidative coupling reaction)에 phenanthrene 분자가 참여되었거나 반응의 결과로 생성된 고분자 물질에 흡착됨에 기인한 것이라 판단된다. 또한 탈착실험의 결과 4-CP의 농도가 증가할수록 탈착저항성도 증가하였으며, 결과적으로 본 연구를 통하여 4-CP의 산화중합반응에 의한 후미화를 통하여 phenanthrene의 고정화가 향상된다는 것을 입증하였다. 또한 토양, 퇴적토 및 수체내에 존재하는 페놀계 화합물과 PAH 오염물질을 효과적으로 무해화할 수 있는 경제적인 반응재로서 천연망간산화물을 활용할 수 있다는 결과를 얻었다.

사 사

본 연구는 2004년도 한국과학재단 특정기초과제(과제번호 R01-2003-000-10593-0)에 의해 연구되었습니다.

참 고 문 헌

- 전선영, 2005, 독성 유기물로 오염된 퇴적토의 현장처리를 위한 Reactive Capping 재료의 반응성 평가, 경희대학교 석사학위논문.
- Balistreri, L.S. and Murray, J.W., 1987, The influence of the major ions of seawater on the adsorption of simple organic acids by goethite, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **51**(5), 1151-1160.
- Bollag, J.M., 1992, Decontaminating soil with enzymes. An in situ method using phenolic and anilinic compounds, *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 1876-1881.
- Merkle, P.B., Knocke, W.R., and Gallagher, D.L., 1997, Method for coating filter media with synthetic manganese oxide, *J. Environ. Eng.-ASCE*, **123**(7), 642-649.
- Nico, P.S. and Zasoski, R.J., 2000, Importance of Mn(III) availability on the rate of Cr(III) oxidation on delta-MnO₂, *Environ.*

Sci. Technol., **34**(16), 3363-3367.

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**(12), 2028-2034.

Petrie, R.A., Grossl, P.R., and Sims, R.C., 2002, Oxidation of pentachlorophenol in manganese oxide suspensions under controlled eh and pH environments, *Environ. Sci. Technol.*, **36**(17), 3744-3748.

Stone, A.T. and Morgan, J.J., 1984a, Reduction and dissolution of manganese(III) and manganese(IV) oxides by organics. 1. Reaction with hydroquinone, *Environ. Sci. Technol.*, **18**(6), 450-456.

Stone, A.T. and Morgan, J.J., 1984b, Reduction and dissolution

of manganese(III) and manganese(IV) oxides by organics. 2. Survey of the reactivity of organics, *Environ. Sci. Technol.*, **18**(8), 617-624.

Stone, A.T., 1987, Reductive dissolution of manganese(III/IV) oxides by substituted phenols, *Environ. Sci. Technol.*, **21**(10), 979-988.

Huang Q., Selig H. and Weber, W.J. Jr., 2002, Peroxidase-catalyzed oxidative coupling of phenols in the presence of geosorbents: Rates of non-extractable product formatio, *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 596-602.

Weber, W.J. Jr. and Huang, Q., 2003, Inclusion of persistent organic pollutants in humification processes: direct chemical incorporation of phenanthrene via oxidative coupling, *Environ. Sci. Technol.*, **37**(18), 4221-4227.