

망간산화물을 이용한 내분비계장애물질의 변환에 관한 연구

이승환 · 최용주 · 정재식 · 남택우 · 김영진 · 남경필*

서울대학교 건설환경공학부

Transformation of Endocrine Disrupting Chemicals (EDCs) by Manganese(IV) Oxide

Seunghwan Lee · Yong Ju Choi · Jae Shik Chung · Taek Woo Nam
Young-Jin Kim · Kyoungphile Nam*

Department of Civil and Environmental Engineering, Seoul National University

ABSTRACT

The occurrence of endocrine disrupting compounds (EDCs), chemicals that interfere with human hormone system, are increasing in the freshwater, wastewater and subsurface as well. In this study, we determined the reactivity of three EDCs in the presence of birnessite. In aqueous phase, bisphenol A, 2,4-dichlorophenol and 17 β -estradiol, which possesses phenoxy-OH, were very rapidly transformed by birnessite: up to 99% of initial concentrations (50 mg/L for bisphenol A, 100 mg/L for 2,4-dichlorophenol, and 1.5 mg/L for 17 β -estradiol) were destroyed within 60 minutes. Especially, bisphenol A was the most reactive chemical, disappearing by 99% in a few minutes. The reaction occurred on the surface of birnessite, showing a linear increase of first-order kinetic constants with the increase of the surface area of birnessite. In soil slurry phase, the reactivity of birnessite to EDCs was faster than in aqueous phase probably due to the cross coupling reaction of phenoxy radicals with soil organic matter. Considering the rapid transformation of the EDCs in the both phases, this oxidative cross coupling reaction mediated by birnessite would be an effective solution for the remediation of EDCs in environmental media, especially in soil.

Key words : Endocrine disrupting chemicals, Birnessite, Humification, Oxidative coupling

요 약 문

생물체내에 내분비계 기능을 방해하고 생식능력 감소, 암 등을 유발하는 내분비계장애물질이 상수나 폐수, 지표수, 토양 등에서 검출이 증가하는 추세이다. 본 연구에서는 토양 내 내분비계장애물질을 산화공유결합반응을 유도, 토양 유기물화 시켜 제거하기 위하여 망간 산화물인 버네사이트를 촉매로 이용하였다. 수산화 작용기를 갖는 내분비계장애물질인 bisphenol A, 2,4-dichlorophenol 및 17 β -estradiol을 각각 50, 100, 1.5 mg/L의 농도로 하여 수용액 상에서의 버네사이트 촉매 반응을 관찰한 결과, 모두 60분 이내에 99% 이상 제거되었다. 특히 bisphenol A는 5분 내에 96% 이상 제거되는 등 가장 높은 제거효율을 나타냈다. 또한 산화공유결합반응은 버네사이트 표면에서 일어나는 반응으로 버네사이트의 양, 즉 반응 표면적이 넓어질수록 일차반응속도상수가 선형적으로 증가함을 확인하였다. 토양 슬러리 상에서의 각 물질의 반응성을 확인한 결과, 수용액상보다 빠르게 변환되었는데, 이는 버네사이트에 의해 생성된 페록시 라디칼이 토양유기물과 교차결합하여 더욱 빠르게 제거되었기 때문으로 판단된다. 이러한 수용액 및 토양에서의 빠른 반응으로 비추어 볼 때, 버네사이트를 이용한 유기물화 기술은 수용액 상태뿐만 아니라 토양 내 내분비계장애물질의 효과적인 처리 방법이 될 것으로 보인다.

주제어 : 내분비계장애물질, 버네사이트, 산화공유결합반응, 유기물화

*Corresponding author : kpnam@snu.ac.kr

원고접수일 : 2008. 9. 4 심사일 : 2008. 9. 19 게재승인일 : 2009. 1. 13
질의 및 토의 : 2009. 4. 30 까지

1. 서 론

흔히 환경호르몬으로 알려진 내분비계장애물질(EDCs; endocrine disrupting compounds)은 생물체내의 정상적인 내분비계 기능을 방해하는 화학물질로서, 환경 중에 배출되거나 잔류하다가 체내로 유입되어 호르몬처럼 작용하는 물질로 생체 호르몬과 달리 쉽게 분해되지 않고, 생물체의 지방 및 조직에 축적되는 경향이 있다(국립환경과학원, 2005). 극미량으로도 생체에 심각한 영향을 미치는 것으로 알려져 있는 내분비계장애물질은 정자수 감소, 고환암, 전립선암, 유방암, 불임 및 기형아 증가 등 인간의 생식기능에 영향을 초래하는 것으로 추정되고 있는데(국립환경과학원, 2005; Campbell et al., 2006), 주로 도시지역 지표수, 생활하수 및 하수종말처리장 방류수 등에서 그 검출이 증가하는 추세이다. 내분비계에 영향을 미치는 것으로 추정되는 물질로는 살충제, 다환상방향족탄화수소(PAHs), 폴리염화비페닐(PCBs), 다이옥신, 프란, 알킬페놀, 프탈레이트 및 합성에스트로젠 등이 있다(국립환경과학원, 2005; Campbell et al., 2006). 최근 환경부 조사에 따르면, 전국 83개 조사지점에서 59종의 내분비계장애물질 농도를 파악한 결과 38종이 1개 이상의 환경매체에서 검출되었다(국립환경과학원, 2006).

토양 내 유기물질의 유기물화(humification) 반응은 일반적으로 잘 알려진 유기물질의 제거기작인 분해(degradation)에 대응되는 과정으로, 작은 분자들이 화학적으로 결합하여 고분자의 휴믹 물질을 생성하는 반응이다(Weber, Jr. and Huang, 2003). 산화공유결합반응(oxidative covalent coupling reaction)은 자연적인 유기물화의 대표적인 예로서, 수산화기(-OH)나 아민기(-NH₂) 등 전자공여반응이 쉽게 일어나는 작용기를 포함한 페놀류 물질이나 아닐린계 물질에서 잘 일어난다(Bollag, 1992; Weber, Jr. and Huang, 2003). 이 반응은 주로 축매의 작용으로 생성된 라디칼 또는 이온이 자가결합(self coupling) 반응을 통하여 서로 중합체를 형성하거나 교차결합(cross coupling) 반응을 통하여 토양유기물 등 다른 매체와 공유결합 함으로써 일어난다(Bollag, 1992; Jung et al., 2008). 교차결합 반응으로 형성된 결합잔류물(bound residue)은 토양 내에서 쉽게 탈착되지 않고 독성이 감소하며, 토양 중 평균체류시간(mean residence time)이 수십~수천년 이상으로 알려져 있어(Anderson and Paul, 1984; Balesdent et al., 1988) 최근 들어 토양 내 유기오염물질의 유효한 처리 방법으로 주목받고 있다. 대부분의 내분비계장애물질은 다양한 작용기를 가지고 있고, 특

히 PCBs, 알킬페놀류, bisphenol A(BPA), 합성 에스트로젠 등은 산화공유결합반응을 위한 수산화기를 포함하고 있어 이러한 산화공유결합반응을 통하여 효과적인 실질 오염도 저감을 달성할 수 있을 것으로 기대된다.

산화공유결합반응을 가속화할 수 있는 촉매로는 효소나 금속산화물 등이 있다(Shindo and Huang, 1982; Weber, Jr. and Huang, 2003; Zhang et al., 2003; Zhao et al., 2006). 효소는 전자수용체로 산소나 과산화물이 필요하고, 보관, 유통, 대량생산 등에 따르는 비경제성 등으로 현장 적용에 한계점을 가진(임동민 등, 2006) 반면, 금속산화물은 촉매역할 뿐 아니라 전자 수용체의 역할도 하므로 추가적인 산소나 과산화물의 공급이 필요하지 않고 자연계에 매우 풍부하게 존재하여 쉽게 사용할 수 있는 장점이 있다(Jung et al., 2008). 특히 버네사이트(birnessite, δ-MnO₂)는 망간산화물의 일종으로, 높은 표면적, 높은 산화환원준위와 넓은 비표면적, 그리고 낮은 PZC 값 등으로 자연계에 존재하는 다양한 유기물에 대한 산화제로 작용한다(Stone, 1987). 이에 따라 다양한 페놀류 및 아닐린계 물질이 버네사이트의 촉매작용에 의하여 자가결합 및 유기물과 교차결합하는 것으로 밝혀져 있다(Shindo and Huang, 1982; Stone, 1987; Pal et al., 1994; Kang et al., 2006).

본 연구에서는 버네사이트를 이용하여 토양 중의 내분비계장애물질을 결합잔류물화시키는 처리기술을 개발하기 위한 기초연구로 수용액 및 토양 슬러리 상에서 수산화기를 포함하는 세 가지 내분비계장애물질과 버네사이트의 반응성을 평가하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 대상 오염물질 및 시료

대상 오염물질로는 내분비계장애물질의 일종인 BPA, 2,4-dichlorophenol(2,4-DCP) 및 17β-estradiol(E2)을 사용하였다. 각 물질은 Sigma-Aldrich사(St. Louis, MO, USA)를 통해 구입하여 추가적인 정제과정 없이 조제하여 사용하였다. 대상 물질의 분자구조는 Fig. 1에 나타내었는데, 세 물질 모두 벤젠고리에 수산화기(-OH)를 포함하고 있다. 토양 시료는 서울대학교 관악캠퍼스 내 토양을 채취하여 풍건건조한 후 표준 체 #10(2.00 mm)을 통과하는 토양을 사용하였다. 사용한 토양의 물성은 Table 1과 같다.

2.2. 버네사이트의 제조

연구에 사용된 버네사이트는 McKenzie(1971)가 제안한

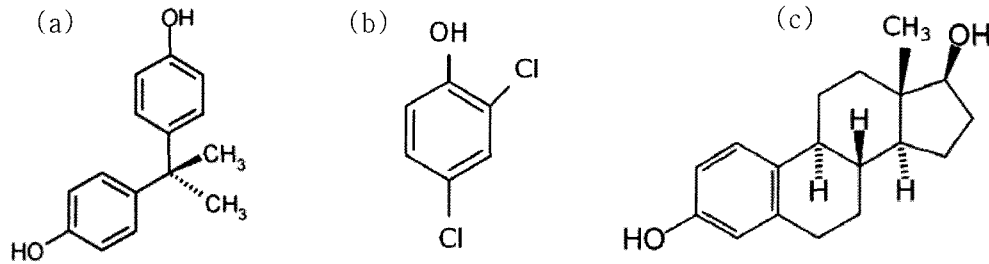


Fig. 1. Molecular structures of (a) BPA, (b) 2,4-DCP, and (c) E2.

Table 1. Properties of the soil sample

Texture	Composition	Organic matter	Total organic carbon
Sandy Loam	Sand 67.7%, Silt 23.8%, Clay 8.6%	2.53%	1.47%

방법에 따라 실험실에서 직접 제조하여 사용하였다. 제조 과정을 간단하게 설명하면, 1 M KMnO_4 수용액 2.5 L를 조성하여 교반하며 끓인다. 여기에 HCl 162.6 mL를 넣고 15분 이상 가열하고 GF/C 47 mm ϕ 여과지로 여과한다. 여과지 위에 남은 갈색 고체를 물로 충분히 씻어주고 회수하여 105°C 오븐에 넣어 건조한다. 완전히 건조된 물질을 곱게 갈아서 표준 체 #200(0.075 mm)를 통과한 입자를 모은다. 이렇게 제조된 벤투사이트는 X-Ray Diffraction (XRD; D5005, Bruker, Rheinstetten, Germany)을 이용하여 층간 간격을 파악하고, Field Emission-Scanning Electron Microscope(FE-SEM; JSM-6700F, JEOL, Tokyo, Japan)으로 표면을 관찰하였다. 또한, BET method(ASAP 2010, Micromeritics, Norcross, GA, USA)를 이용하여 비표면적을 측정하고 입도분석기(Malvern Mastersizer, Malvern Instruments Ltd., UK)로 입자크기 분석을 실시하였다.

2.3. 벤투사이트에 의한 내분비계장애물질의 반응성 평가

시간에 따른 벤투사이트에 의한 내분비계장애물질의 반응을 수용액 및 토양 슬러리 상에서 살펴보았다. 수용액 상에서의 반응성 평가를 위하여 증류수에 내분비계장애물질을 완전히 녹여 각각 BPA 50 mg/L, 2,4-DCP 100 mg/L, E2 1.5 mg/L 농도의 수용액을 조성하고, 각각 0.05 g(E2의 경우 0.02 g) 및 0.1 g의 벤투사이트를 담은 40 mL centrifuge tube에 20 mL씩 주입한다. 완성된 시료를 수평 교반기를 이용하여 교반하고 10분 간격으로 채취하되, 10분 내에 50% 이상의 반응이 일어나는 BPA 및 2,4-DCP의 경우에는 시간 간격을 보다 세분화하여 실시하였다. 채취된 시료를 0.45 μm GHP syringe filter로 여과하여 용액 상의 벤투사이트를 제거한 후 여과액의 내

분비계장애물질 농도를 분석하였다.

추가적으로 각 내분비계장애물질과 벤투사이트의 토양 슬러리 상에서의 반응을 평가하기 위한 실험을 실시하였다. 앞서 2.1절에 서술한 토양 시료 10 g을 40 mL centrifuge tube에 담고 벤투사이트 0.1 g을 추가한 후 각각 BPA 50 mg/L, 2,4-DCP 100 mg/L, E2 1.5 mg/L 수용액 20 mL(고액비 1:2)를 주입하였다. 시료를 수평 교반기를 이용하여 교반하면서 2, 3, 5, 10, 60분 이후 채취하였으며 이후의 실험 과정은 수용액 상의 실험과 동일하게 실시하였다.

각 물질의 분석은 HPLC(High Performance Liquid Chromatograph; Waters Alliance System, 2690 Separation Module, MA, USA)를 이용하였다. 분석칼럼은 reverse-phase C-18(Waters PAH Column, 5 μm , 4.6 \times 250 mm), 검출기는 Waters 996 Photodiode Array Detector를 사용하였다. 각 물질별 분석조건은 Table 2와 같다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 제조한 벤투사이트의 확인

망간산화물은 그 구조와 조성에 따라 30개가 넘는 다양한 종류가 있고, 종류에 따라 화학적 반응성도 다르기 때문에 제조한 망간산화물이 벤투사이트인지 확인하는 것은 중요한 일이다. 벤투사이트의 고유 층간간격은 7.0~7.4 Å의 범위에 있는 것으로 보고되어 있는데(Post, 1999; Li and Schwartz, 2004), 본 연구에서 제조한 망간산화물의 XRD 분석결과 층간간격이 7.24 Å로 이 범위에 포함됨을 확인하였다(Fig. 2(a)). 벤투사이트의 표면을 FE-SEM으로 관찰한 결과, 수많은 굴곡으로 덮여있는 수백 나노크기의 입자임을 알 수 있었다(Fig. 2(b)). 제조된 벤투사이트는

Table 2. HPLC analysis conditions

Analytes	Flow rate (mL/min)	Mobile phase (acetonitrile/water volume ratio)	Wavelength (nm)	Column temp. (°C)	Retention time (min)
BPA	0.8	50 / 50	254	27	5.5
2,4-DCP	0.8	50 / 50	254	27	6.7
E2	1.0	45 / 55	225	27	6.3

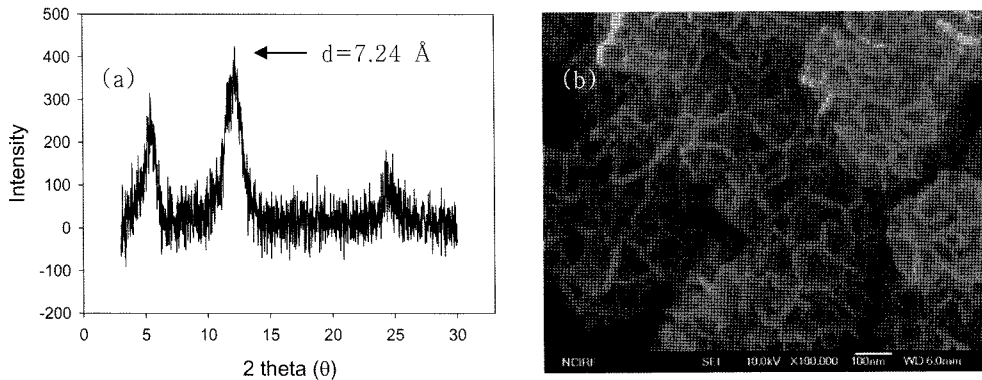


Fig. 2. (a) XRD result of synthesized birnessite and (b) surface of birnessite shown by FE-SEM.

40.0 m²/g의 매우 넓은 표면적을 가지고 있었으며 평균 입자 크기는 3.56 μm으로 측정되었다. 입도 누적분포의 10%, 50%에 해당하는 입자크기인 D₁₀ 및 D₅₀은 각각 0.71 μm, 2.33 μm이었다. 산화공유결합반응은 버네사이트 표면에서의 촉매작용에 의하여 일어나는 화학반응이므로 비표면적이 크다는 것은 촉매 효과 또한 큼을 의미한다.

3.2. 수용액에서 버네사이트와 내분비계장애물질의 반응

각 용액을 버네사이트 0.1 g과 반응시킨 결과 세 내분비계장애물질 모두 초기 20분 내에 80% 이상 사라졌으며 60분 이내에 99% 이상 제거되는 등 비교적 빠른 반응을 나타내었다. 특히 BPA는 초기 1분 동안 85% 이상, 5분 내에 96% 이상이 제거되는 등 가장 빠른 속도로 반응이 진행되었다(Fig. 3). 버네사이트는 페놀류 물질의 수산화 작용기에서 수소이온과 전자 하나를 떨어뜨려 반응성이 강한 페녹시 라디칼(phenoxy radical)을 생성시키고, 이렇게 생성된 라디칼끼리 결합하는 자가결합반응을 통해 중합체를 형성하는 것으로 알려져 있다(Dec et al., 2003). 따라서 수산화 작용기를 가지는 화합물의 경우 수용액 상에서 매우 빠른 속도로 반응한다(Jung et al., 2008). 본 연구에 사용된 세 가지 물질은 모두 수산화 작용기를 가지고 있으며, 따라서 버네사이트의 촉매작용으로 인해 생성된 페녹시 라디칼의 자가결합반응으로 수용액 내에 빠른 속도로 중합체를 형성하였을 것으로 보인다. 많은 연구자들에 의해 버네사이트의 촉매작용에 의한

결합반응은 반응물질에 대한 1차 반응을 따르는 것으로 보고되어 왔다(Jung et al., 2008; Kang et al., 2006; Zhang and Huang, 2003). 각 물질의 시간에 따른 반응을 반대수 평면에 도시하여 선형 회귀식을 작성한 결과, E2에 대하여서는 높은 상관관계(버네사이트 0.02 g 첨가시 R²=1.000, 0.1 g 첨가시 R²=0.990)를 갖는 반면, 나머지 물질에 대하여서는 높은 선형성을 갖지 못하였다. 이는 BPA 및 2,4-DCP가 1차반응을 따르지 않는다고 보아 매우 빠른 반응속도로 인하여 낮은 농도 범위에서의 왜곡이 발생하였기 때문인 것으로 판단되며, 따라서 이 두 물질에 대하여서는 초기 반응구간을 바탕으로 1차 반응속도상수를 산출하였다. 그 결과, 반응속도상수는 BPA, E2, 2,4-DCP의 순으로 크게 나타났으며, 첨가한 버네사이트의 양이 많을수록 선형적으로 증가하였다(Table 3).

버네사이트의 촉매작용은 벤젠 고리에 결합된 수산화 작용기가 버네사이트 표면에 결합하여 착화물을 형성한 후, 망간산화물과 산소원자 간에 전자교환이 일어나는 데 따른 것으로 알려져 있다(Stone, 1987). 즉, 결합반응에 필요한 페녹시 라디칼의 형성이 버네사이트 표면에서 일어나므로, 첨가한 버네사이트 양을 증가시키에 따라 반응속도가 증가한 것은 버네사이트 반응 표면적 증가에 따른 것으로 볼 수 있다. 버네사이트의 비표면적은 화학적 제조시의 온도 및 반응조건 등에 따라 달라질 수 있으며 미생물을 이용한 방법으로 보다 높은 비표면적을 갖는 버네사이트를 제조할 수도 있는 것으로 알려져 있다

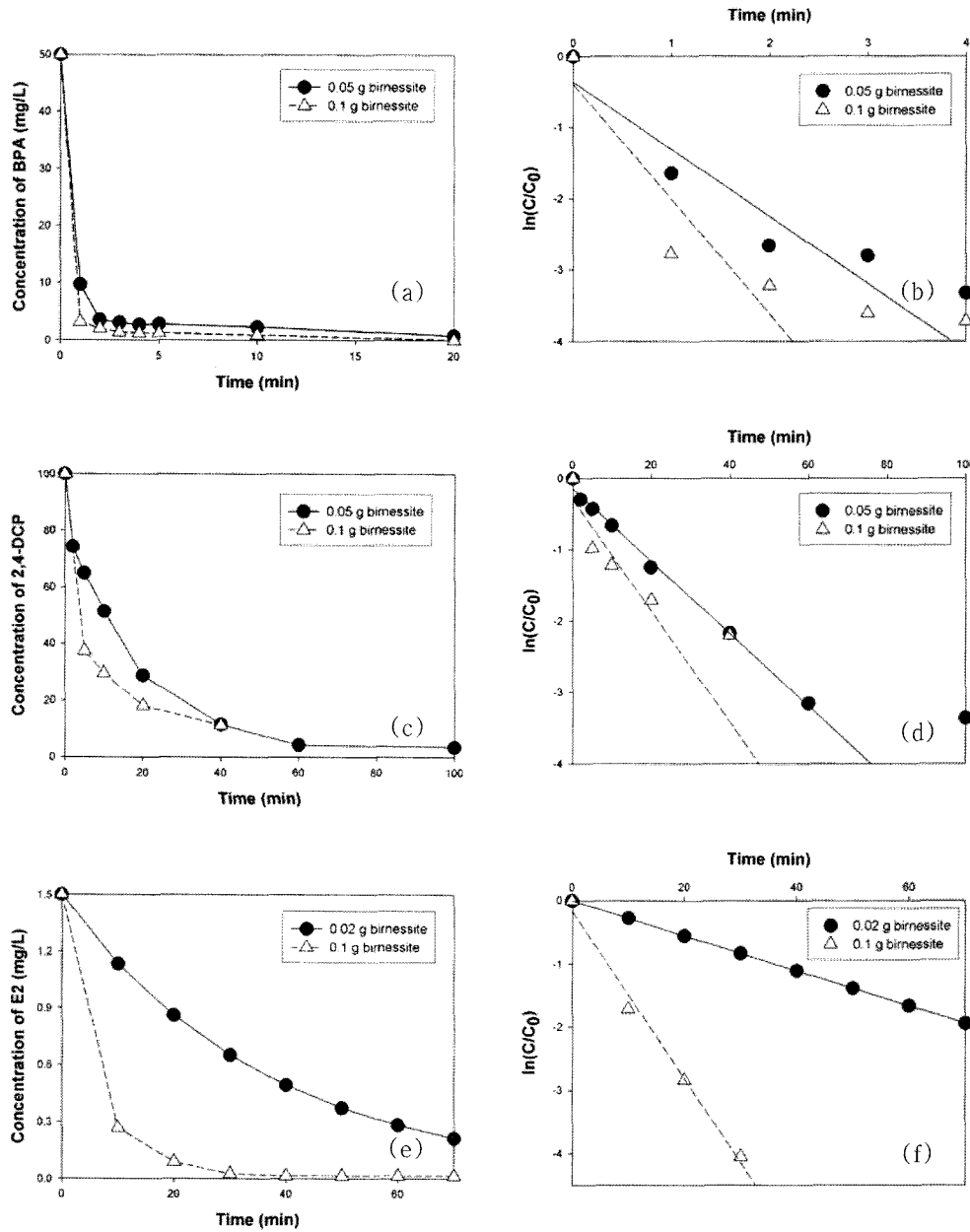


Fig. 3. Reaction kinetics of EDCs with birnessite; (a-b) BPA, (c-d) 2,4-DCP, and (e-f) E2.

Table 3. First-order kinetic constants of the EDCs with birnessite in aqueous phase

Addition of birnessite in 20 mL solution	BPA ^a	2,4-DCP ^b	E2 ^c
0.05 g	1360	73.1	40.0 ^d
0.1 g	2320	112	191

^{a,b,c} Initial concentrations of the aqueous solutions were 50 mg/L for BPA, 100 mg/L for 2,4-DCP, and 1.5 mg/L for E2

^d Kinetic constant of E2 with 0.02 g addition of birnessite.

(Villalobos et al., 2003). 이러한 방법을 통하여 높은 표면적을 갖는 버네사이트를 사용한다면 보다 효율적인 내

분비계장애물질의 처리가 가능할 것으로 기대된다.

3.3. 토양 슬러리 상태에서 버네사이트와 내분비계장애물질의 반응

토양 슬러리 상에서 내분비계장애물질의 시간에 따른 반응을 조사한 결과, 세 물질 모두 수용액 상보다 빠른 속도로 반응하였다. 특히 BPA와 E2는 버네사이트를 주입한 후 2분 내로 검출되지 않았고, 용액 내 2,4-DCP는 10분 이내에 모두 제거된 것으로 나타났다(Table 4). 이는 버네사이트에 의해 생성된 각 물질의 폐녹시 라디칼이 자

Table 4. Reaction of the EDCs with 0.1 g birnessite in slurry phase

Reaction time (min)	BPA	2,4-DCP	E2
0	50	100	1.5
2	ND ^a	8.916	ND
5	ND	ND	ND
10	ND	ND	ND
60	ND	ND	ND

^a ND: not detected.

가결합 뿐만 아니라 토양유기물과의 교차결합을 통해 제거되었기 때문으로 판단된다. 토양에 존재하는 유기물은 수산화기 및 아민기 등 다양한 작용기를 가지고 있으며 버네사이트는 이러한 작용기에도 라디칼 형성을 위한 촉매로 작용한다. 따라서 토양의 존재는 공유결합이 가능한 라디칼 농도를 증가시키는 작용을 하여 토양 내에서의 반응속도를 증가시키는 것으로 보인다. 이러한 토양 내에서의 반응속도 증가는 버네사이트의 촉매작용에 의한 hydroxy-PAHs의 제거를 통하여 확인된 바 있다(Jung et al., 2008).

위의 실험을 통하여 수산화 작용기를 가지는 내분비계장애물질이 버네사이트에 의해 수용액 및 토양 슬러리 상에서 빠른 속도로 반응함을 확인하였다. 주지한 바와 같이, 산화공유결합반응을 통한 결합잔류물 형성은 일반적인 흡착반응과는 달리 탈착속도가 매우 느리거나 비가역적인 화학적 흡착 반응으로, 추출, 가수분해, 열처리 및 미생물에 의한 분해 등에 대해 매우 저항성이 큰 것으로 알려져 있다(Bollag, 1992). 또한, 외부 환경 요인으로 인해 탈착되는 물질은 원래의 오염물질이 아닌 새로운 화합물의 형태로 미생물에 의해 쉽게 분해되어 무기화되기(Dec and Bollag, 1995) 때문에 결합잔류물 형성은 안정적이고 획기적인 새로운 개념의 토양오염물질 처리기술이 될 것으로 기대된다. 또한 대상오염물질을 다양한 내분비계장애물질 및 난분해성 물질로까지 확대하여 처리할 수 있는 가능성도 충분하므로 이에 대한 관심과 연구가 더욱 필요하다.

4. 결 론

본 연구에서 수산화기를 가지고 있는 BPA, 2,4-DCP 및 E2 등의 내분비계장애물질과 버네사이트와의 반응성을 파악하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 수용액상에서 내분비계장애물질은 버네사이트와 쉽게 반응하여 빠른 제거효율을 나타냈으며, 특히 BPA는

E2와 2,4-DCP에 비해 빠르게 제거됨을 확인하였다. 제거된 내분비계장애물질은 라디칼로 변환되어 용액 중에서 자가결합을 통해 중합체나 삼중합체 등의 고분자화되었을 것으로 사료된다.

(2) 내분비계장애물질의 반응속도는 버네사이트의 첨가량 증가에 따라 증가하였다. 이는 중합반응에 필요한 페녹시 라디칼 형성 반응이 버네사이트 표면적 증가에 따라 증가하기 때문인 것으로 판단된다.

(3) 토양 슬러리 상에서 내분비계장애물질은 수용액 상보다 더욱 반응속도가 높았고, 이는 생성된 라디칼이 자가결합뿐 아니라 토양유기물과의 교차결합을 통해 더욱 빨리 제거되었기 때문으로 판단된다. 토양유기물화된 오염물질은 토양 내에 안정화되어 독성이 감소하고 쉽게 탈착되지 않는 안정한 결합잔류물을 형성한다.

사 사

본 연구는 서울시 산학연 협력사업(과제번호 10676)과 한국과학재단 지정 포항공과대학교 차세대바이오환경기술 연구센터(AEBRC)의 지원으로 수행되었습니다. 또한 서울대학교 연구지원소의 기술적 지원에도 감사드립니다.

참 고 문 헌

국립환경과학원, 2005, 내분비계장애물질의 이해.
 국립환경과학원, 2006, 내분비계장애물질 환경 중 잔류실태조사.
 임동민, 강기훈, 신현상, 2006, 망간산화물을 이용한 1-Naphthol의 산화 제거 연구, 대한환경공학회지, **28**, 535-541.
 Anderson, D.W. and Paul, E.A., 1984, Organo-mineral complexes and their study by radiocarbon dating, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **48**, 298-301.
 Balesdent, J., Wagner, G.H., and Mariotti, A., 1988, A., Soil organic matter turnover in long-term field experiments as revealed by carbon-13 natural abundance, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **52**, 118-124.
 Bollag, J.-M. 1992, Decontaminating soil with enzymes, *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 1876-1881.
 Champbell, C.G., Borglin, S.E., Green, F.B., Grayson, A., Wozel, E., and Stringfellow, W.T., 2006, Biologically directed environmental monitoring, fate, and transport of estrogenic endocrine disrupting compounds in water: a review, *Chemosphere*, **65**, 1265-1280.
 Dec, J. and Bollag, J.-M., 1995, Effect of various factors on dehalogenation of chlorinated phenols and anilines during oxida-

- tive coupling, *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 657-663.
- Dec, J., Haider, K., and Bollag, J.-M., 2003, Release of substituents from phenolic compounds during oxidative coupling reactions, *Chemosphere*, **52**, 549-556.
- Jung J.-W., Lee, S., Ryu, H., Nam, K., and Kang, K.-H., 2008, Enhanced reactivity of hydroxylated polycyclic aromatic hydrocarbons to birnessite in soil: reaction kinetics and nonextractable residue formation, *Environ. Toxicol. Chem.*, **27**, 1031-1038.
- Kang, K.-H., Lim, D.-M., and Shin, H., 2006, Oxidative-coupling reaction of TNT reduction products by manganese oxide, *Water Res.*, **40**, 903-910.
- Li, X.D. and Schwartz, F.W., 2004, DNAPL remediation with in situ chemical oxidation using potassium permanganate: part I. mineralogy of Mn oxide and its dissolution in organic acids, *J. Contam. Hydrol.*, **68**, 39-53.
- McKenzie, R.M., 1971, The synthesis of birnessite, cryptomelane, and some other oxides and hydroxides of manganese, *Mineral. Mag.*, **38**, 493-502.
- Pal, S., Bollag, J.-M., and Huang, P.M., 1994, Role of abiotic and biotic catalysts in the transformation of phenolic compounds through oxidative coupling reactions, *Soil Biol. Biochem.*, **26**, 813-820.
- Post, J.E., 1999, Manganese oxide minerals: crystal structures and economic and environmental significance, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.*, **96**, 3447-3454.
- Shindo, H. and Huang, P.M., 1982, Role of Mn (IV) oxide in abiotic transformation of humic substances in the environment, *Nature*, **298**, 363-365.
- Stone, A.T., 1987, Reductive dissolution of Manganese (III/IV) oxides by substituted phenols, *Environ. Sci. Technol.*, **21**, 979-988.
- Villalobos, M., Toner, B., Bargar, J., and Sposito, G., 2003, Characterization of the manganese oxide produced by *Pseudomonas putida* strain MnB1, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **67**, 2649-2662.
- Weber, Jr., W.J. and Huang, Q., 2003, Inclusion of persistent organic pollutants in humification process: direct chemical incorporation of phenanthrene via oxidative coupling, *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 4221-4227.
- Zhang, H. and Huang, C.-H., 2003, Oxidative transformation of triclosan and chlorophene by manganese oxides, *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 2421-2430.
- Zhao, L., Yu, Z., Peng, P., Huang, W., Feng, S., and Zhou, H., 2006, Oxidation kinetics of phetachlorophenol by manganese dioxide, *Environ. Toxicol. Chem.*, **25**, 2912-2919.