TSPP16010-061-12

서남극 환경에서의 유기 오염물질과 중금속간의 산화●환원 반응 연구

KOPRI
극지연구소

한림대학교

제 출 문

극지연구소장 귀하

본 보고서를 “서남극 빙붕 변화 모니터링 관측 시스템 구축 및 제4기 해빙사 복원 기술 개발” 과제의 위탁연구 “서남극 환경에서의 유기 오염물질과 중금속간의 산화•환원 반응 연구” 과제의 최종보고서로 제출합니다.

2017. 1. 31

(본과제) 총괄연구책임자 : 윤 호 일

위탁연구기관명 : 한림대학교

위탁연구책임자 : 김 정 원

위탁참여연구원 : 주 진 중

“ : 최 예 진

보고서 초록

위탁연구과제명	서남극 환경에서의 유기 오염물질과 중금속간의 산화•환원 반응 연구				
위탁연구책임자	김 정 원	해당단계 참여연구원수	2	해당단계 연구비	30,000,000원
연구기관명 및 소속부서명	한림대학교 환경생명공학과		참여기업명		
국제공동연구	상대국명 : 체코		상대국연구기관명 : Masaryk University		

요약(연구결과를 중심으로 개조식 500자이내)	보고서 면수	

페놀계 오염물질/크롬 6가 이온 및 유기산/철 2가 이온간의 산화・환원 반응을 얼음상과 액상에서 비교함. 액상에서는 물질들간의 산화・환원이 일어나지 않거나 매우 느렸으나, 얼음상에서는 매우 빠르게 진행되었음. 얼음상에서의 향상된 산화・환원 반응속도는 주로 동결 농축효과 (물이 어는 과정에서 얼음내 준액체층에 물질, 수소이온, 산소가 농축되는 현상)에 기인한다는 것을 증명하였음. 페놀계 오염물질과 크롬 6가 이온은 얼음상에서의 산화・환원 반응에 의해 독성이 낮은 페놀계 물질 (또는 유기산)과 크롬 3가 이온으로 변환됨. 또한, 유기산과 철 2가 이온 존재하 얼음상에서 유기산과 철 2가 이온의 복합체 형성을 통한 하이드록실 라디칼 생성은 액상에 비해 크게 향상되었고, 이에 의해 얼음상에서 페놀계 오염물질의 분해 속도가 크게 증가하였음.

KOPRI 극지연구소

색 인 어 (각 5개 이상)	한 글	얼음화학, 동결농축효과, 중금속, 유기 오염물질, 산화•환원 반응
	영 어	ice chemistry, freeze concentration effect, heavy metals, organic pollutants, redox reaction

요 약 문

Ⅰ. 제 목

서남극 환경에서의 유기 오염물질과 중금속간의 산화·환원 반응 연구

Ⅱ. 연구개발의 목적 및 필요성

얼음 내에서의 유기 오염물질과 중금속간의 산화·환원 반응을 규명하고, 이를 바탕으로 빙붕 붕괴시 유출되는 물질들의 종류, 농도를 예측함으로써, 기후 변화 예측 프로그램 개발에 필요한 원천 정보를 제공하고자 한다.

Ⅲ. 연구개발의 내용 및 범위

1. 얼음 내에서의 페놀계 오염물질과 크롬 6가 이온간의 산화·환원 반응 연구
   - 얼음 내에서 페놀계 오염물질과 크롬 6가 이온의 농도 변화 분석
   - 실험 조건 (pH, 온도, 농도)에 따른 산화·환원 속도 측정
2. 얼음 내에서의 유기산과 철 2가 이온간의 산화·환원 반응 연구
   - 얼음 내에서 유기산과 철 2가 이온이 동시에 존재할 때 하이드록실 라디칼 발생량 측정
   - 실험 조건 (pH, 온도, 농도, 유기물 종류)에 따른 하이드록실 라디칼에 의한 페놀계 오염물질 분해 속도 측정

Ⅳ. 연구개발결과

1. 얼음 내에서의 페놀계 오염물질과 크롬 6가 이온간의 산화·환원 반응 속도 측정 및 메커니즘 규명
2. 얼음 내에서의 유기산과 철 2가 이온간의 산화·환원 반응 속도 측정, 하이드록실 라디칼 생성 메커니즘 및 이에 의한 페놀계 오염물질 분해 규명

Ⅴ. 연구개발결과의 활용계획

1. 환경 공학적 수처리 분야, 즉 동결을 이용한 환경 오염물질 제거에 적용 가능
2. 본 연구를 통해 개발한 연구방법 및 이론을 다양한 유·무기 오염물질과 중금속간의 산화·환원 반응 연구에 적용 가능

S U M M A R Y
(영 문 요 약 문)

I. Title

Study on redox reactions between organic pollutants and heavy metals in the West Antarctic

II. Purpose and Necessity of R&D

We want to investigate the redox reactions between organic pollutants and heavy metals in ice to predict the types and concentrations of matters discharged by ice shelf collapse. This study can provide information required to develop the climate change prediction program.

III. Contents and Extent of R&D

KOPRI 극지연구소

1. Study on redox reactions between phenolic pollutants/chromate in ice
   - Investigation of concentration change in ice under various conditions
2. Study on redox reactions between organic acids/ferrous ions in ice
   - Investigation of hydroxyl radical production and phenolic pollutants degradation in ice under various conditions

IV. R&D Results

1. Investigations on the redox conversion rate of phenolic pollutants and chromate in ice and its mechanism.
2. Investigations on the redox conversion rate of organic acids and ferrous ions in ice, the production mechanism of hydroxyl radical, and its effect on the degradation of phenolic pollutants

V. Application Plans of R&D Results

1. This study can be applied to the development of freezing system for wastewater treatment
2. Methods and theories developed through this study can be applied to the studies on redox reactions between various organic/inorganic pollutants and heavy metals in ice.

목 차

제 1 장 서론.....6
제 1 절 연구개발의 목적.....6
제 2 절 연구개발의 필요성.....7
제 3 절 연구개발의 범위.....7

제 2 장 국내외 기술개발 현황.....9
제 1 절 국내 기술개발 현황.....9
제 2 절 국외 기술개발 현황.....10
제 3 절 국내외 기술개발현황에 차지하는 위치.....12

제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과.....13
제 1 절 얼음 내에서의 페놀계 오염물질과 크롬 6가 이온간의 산화·환원 반응 연구.....13
제 2 절 얼음 내에서의 유기산과 철 2가 이온간의 산화·환원 반응 연구.....18

제 4장 연구개발목표 달성도 및 대외기여도.....25
제 1 절 연구개발목표의 달성도.....25
제 2 절 관련분야의 기술발전에의 기여도.....26

제 5 장 연구개발결과의 활용계획.....27
제 1 절 추가연구의 필요성.....27
제 2 절 타연구에의 응용.....27

제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보.....28

제 7 장 참고문헌.....29

KOPRI 극지연구소

제 1 장 서론

제 1 절 연구개발의 목적

- 지구 전체의 물 중 97%는 바다이고, 나머지 3%는 얼음, 지하수, 수증기, 호수, 강, 바이오매스내 수분, 토양내 수분으로 구성되어 있다. 바다를 제외한 3%의 물 중에서 79%가 얼음으로 이루어져 있다 (그림 1). 즉, 얼음에 대한 연구는 일반적으로 많이 수행되고 있는 강, 호수, 지하수, 폐수 등의 연구에 비해 글로벌 관점에서 훨씬 중요한 물 관련 분야라 할 수 있다.

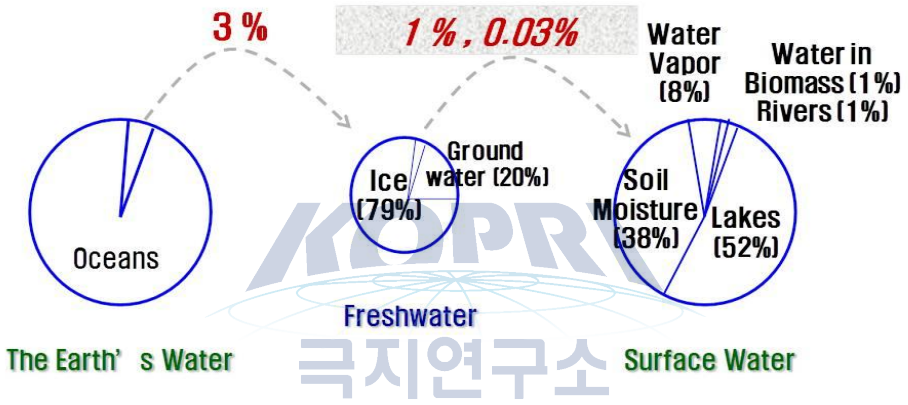

그림 1. 지구의 물 분포

- 남극에는 지구상에 존재하는 전체 빙하 면적의 86%, 체적의 90%에 해당하는 빙하가 존재하고 그 면적은 약 1,400만 km^2에 달한다. 최근 지구 온난화로 해수의 온도가 증가하고 있으며, 이로 인해 남극의 빙붕 붕괴 현상이 급속히 진행되고 있다. 남극의 빙붕에는 다량의 유기 물질과 중금속이 함유되어 있기 때문에 빙붕이 녹으면서 방출되는 유기 물질과 중금속은 남극의 생태계 및 나아가 기후 변화에 큰 영향을 미칠 수 있다.

- 대부분의 산화·환원 반응은 온도가 낮아질수록 그 속도가 느려진다. 하지만, 최근 연구결과에 따르면 몇몇 산화·환원 반응들은 액상에 비해 얼음상에서 그 속도가 현저히 증가한다. 얼음상에서의 빠른 산화·환원 반응으로 인해 극지방의 빙하 주위에서 매우 높은 농도의 철 2가 이온, 망간 2가 이온, 하이드록실 라디칼, 질소 산화물, 알데하이드, 아세톤, 할로겐 물질이 검출되었다. 이러한 높은 농도의 물질들은 식물성 플랑크톤의 생산성, CO_2의 농도, 대기 조성에 영향을 줌으로써 결국 기후 변화에 중요한 인자로 작용할 수 있다.

- 따라서, **본 연구에서는 얼음 내에서의 유기 오염물질과 중금속간의 산화·환원 반응을 규명하고, 이를 바탕으로 빙붕 붕괴시 유출되는 물질들의 종류, 농도를 예측함으로써, 기후 변화 예측 프로그램 개발에 필요한 원천 정보를 제공하고자 한다.**

제 2 절 연구개발의 필요성

- 물에서의 물질들간의 산화·환원 반응과 얼음 내에서의 물질들간의 산화·환원 반응은 반응 속도와 메커니즘에 있어 분명한 차이가 있다. 남극은 기온이 매우 낮아 남극에서의 물은 대부분 얼음으로 존재한다. 따라서 얼음 내에서의 물질들간의 산화·환원 반응 속도 및 메커니즘을 연구함으로써 해당 물질 (오염물질 및 중금속)의 환경 영향을 예측할 수 있다.

제 3 절 연구개발의 범위

- 본 연구는 **"얼음 내에서의 페놀계 오염물질과 크롬 6가 이온간의 산화·환원 반응 연구"**와 **"얼음 내에서의 유기산과 철 2가 이온간의 산화·환원 반응 연구"**로 구성되어 있다.

KOPRI 극지연구소

- "얼음 내에서의 페놀계 오염물질과 크롬 6가 이온간의 산화·환원 반응 연구"의 연구개발 범위는 다음과 같다.

  - 얼음 내에서의 페놀계 오염물질의 산화 속도 및 분해 산물 측정
  - 얼음 내에서의 크롬 6가 이온의 환원 속도 측정
  - pH에 따른 산화·환원 속도 측정
  - 농도에 따른 산화·환원 속도 측정
  - 온도에 따른 산화·환원 속도 측정
  - 실제 크롬 폐수와 페놀계 오염 물질간의 산화·환원 속도 측정

- "얼음 내에서의 유기산과 철 2가 이온간의 산화·환원 반응 연구"의 연구개발 범위는 다음과 같다.

  - 얼음 내에서의 하이드록실 라디칼 발생량 측정
  - 하이드록실 라디칼에 의한 페놀계 오염물질의 분해 속도 측정
  - pH에 따른 분해 속도 측정

- 농도에 따른 분해 속도 측정
- 온도에 따른 분해 속도 측정
- 유기물 종류에 따른 분해 속도 측정
- 눈(snow)에서의 페놀계 오염물질 분해 속도 측정

KOPRI
극지연구소

제 2 장 국내외 기술개발 현황

제 1 절 국내 기술개발 현황

- 한국, 포항공과대학교, 최원용 교수 그룹, 유기물 존재하에서 산화철과 산화망간의 광화학적 용출반응이 액상에서보다 얼음상에서 빨라진다는 것을 보고하였다 [1-2]. 얼음상에서 향상된 산화철과 산화망간의 용출반응은 얼음 내 존재하는 준액체층 (얼음결정 사이의 액체층, liquid-like grain boundary)에 산화철 (또는 산화망간) 입자, 수소 이온 및 유기물이 농축되기 때문임을 증명하였다 (그림 2). 본 연구결과는 철이온 및 망간이온과 같이 생물의 생장에 필수적인 영양 원소들의 농도가 극지방, 동토층, 고층 대기, 저위도 지방 겨울철에 얼음내 광화학 반응에 의해 크게 증가할 수 있다는 것을 제시한다.

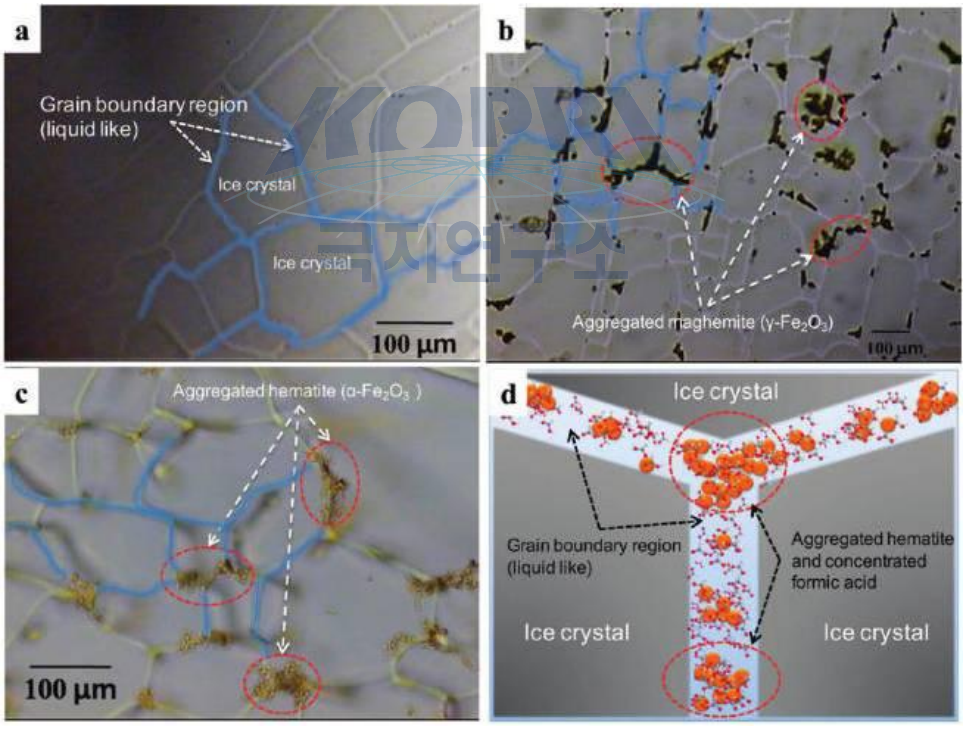

그림 2. 얼음 내 준액체층에 농축된 산화철, 수소 이온 및 유기물

제 2 절 국외 기술개발 현황

- 일본, Osaka Prefecture University, Norimichi Takenaka 교수 그룹, 얼음에서 아질산염의 산화 속도가 물에서 보다 10^5배 빨라진다는 것을 보고하였다. 이는 용액이 어는 과정에서 얼음 결정 주위에 존재하는 준-액체층에 화학물질 (아질산염, 수소이온, 산소)들이 농축되게 되고 (동결농축효과), 화학물질의 농도 증가를 야기함으로써 화학물질간의 산화·환원 반응 속도가 향상되었기 때문이다 (그림 3) [3-4].

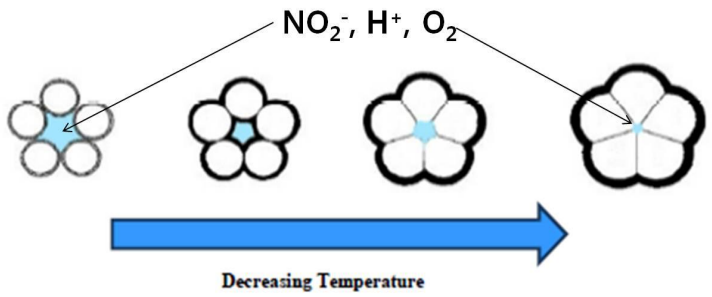

그림 3. 얼음에서 향상된 아질산염의 산화 메커니즘 (동결농축효과)

- 미국, Villanova University, Amanda M. Grannas 교수 그룹, 얼음에서 p-nitroanisole과 pyridine의 광화학 반응 속도가 물에서 보다 최대 40배 빨라진다는 것을 보고하였다 [5]. 또한, 물에서 보다 얼음에서 용존 자연 유기물 (Dissolved natural organic matter)의 광화학 반응에 의한 일중항산소 생산 및 이에 의한 aldrin 분해가 1000배 빠르게 진행되었다 [6]. 이러한 얼음에서 향상된 광화학 반응 속도는 얼음이나 눈의 특성, 온도, 반응 물질의 종류, 농도 및 용해도에 따라 차이가 있음을 규명하였다. (그림 4).

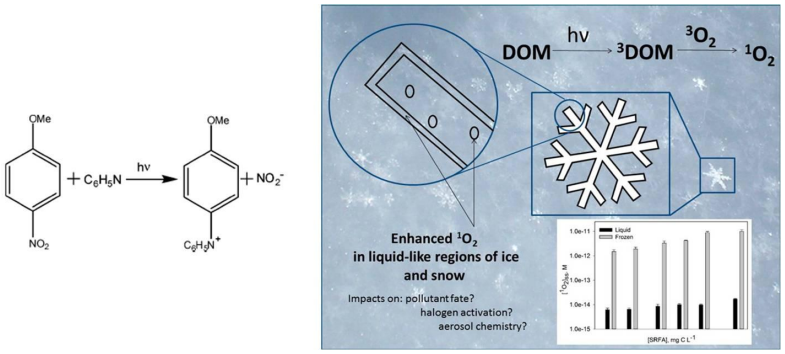

그림 4. 얼음에서 향상된 p-nitroanisole과 pyridine의 광화학 반응 및 용존 자연 유기물의 광화학적 일중항산소 생성

- 체코, Masaryk University, Petr Klán 교수 그룹, 1,1-diphenylethylene과 오존의 반응으로 인한 benzophenone의 생성이 물에서 보다 눈 표면에서 빨라진다는 것을 보고하였다. 물이 어는 과정에서 1,1-diphenylethylene은 눈 표면에 농축되고, 따라서 공기중에 있는 오존과의 반응이 향상된다. 극지방 공기중의 오존의 농도가 20ppbv임을 고려하면 극지방에서 1,1-diphenylethylene의 반감기는 5일임을 제시하였다 (그림 5) [7].

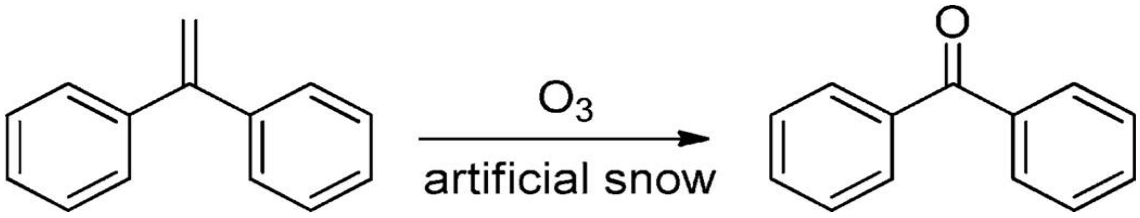

그림 5. 눈 표면에서 1,1-diphenylethylene과 오존의 반응으로 인한 benzophenone의 생성

- 일본, Tokyo Institute of Technology, Tetsuo Okada 교수 그룹, 얼음에서의 fluorescein diacetate의 가수분해 반응이 물에서 보다 빨라진다는 것을 보고하였다. fluorescein diacetate는 가수분해 반응에 의해 fluorescein으로 변한다. 이렇게 변환된 fluorescein의 형광을 얼음상에서 측정하여 직접적인 얼음상에서의 동결 농축효과 및 fluorescein diacetate의 가수분해 메커니즘을 제시하였다 (그림 6) [8].

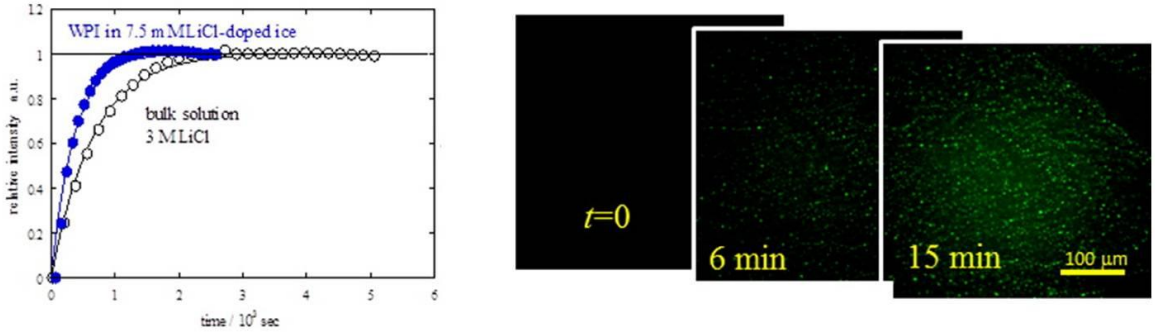

그림 6. 물과 얼음에서 fluorescein diacetate의 가수분해로 생성된 fluorescein의 형광 결과

제 3 절 국내외 기술개발현황에 차지하는 위치

- 본 연구에서는 얼음 내에서의 페놀계 오염물질/크롬 6가 이온과 유기산/철 2가 이온간의 산화·환원 반응이 물에서 보다 빠르다는 것을 실험을 통해 증명하고, 그 메커니즘을 규명하였다. 이는 서남극 환경에서의 빙붕 붕괴시 유출되는 물질들의 종류, 농도를 예측하는데 중요한 정보를 제공하고, 나아가 기후 변화 예측 프로그램 개발에 필요한 원천 정보를 제공한다.

- 페놀계 오염물질은 얼음 내에서 광화학 반응에 의해 주로 독성이 높은 coupling (diphenolic) product로 변환된다고 보고되었다 [9]. 하지만, 페놀계 오염물질과 크롬 6가 이온은 얼음상에서의 산화·환원 반응에 의해 독성이 낮은 페놀계 물질(또는 유기산)과 크롬 3가 이온으로 변환되었다. 이는 **극지방과 동토층에서 일어나는 페놀계 오염물질과 크롬 6가 이온의 자연적 독성 저감 반응에 대한 메커니즘을 제시**한다.

- 얼음 내에서 향상된 유기산/철 2가 이온간의 산화·환원 반응 및 이에 의한 하이드록실 라디칼 생산의 증가와 페놀계 오염물질의 분해 향상은 전지구적 자정작용에 큰 비중을 차지하고 있는 하이드록실 라디칼 생산이 극지방과 동토층에서 얼음내 화학반응에 의해 빨라질 수 있음을 시사한다. 또한, **하이드록실 라디칼 반응에 의해 극지방의 유기 오염물질들이 빠르게 분해될 수 있다는 새로운 사실을 밝혔다는 점에서 영향력이 큰 연구 성과**라 할 수 있다.

KOPRI 극지연구소

제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

제 1 절 얼음 내에서의 페놀계 오염물질과 크롬 6가 이온간의 산화·환원 반응 연구

1. 실험적 접근 방법

- 6가 크롬과 4-클로로페놀의 농도는 보통 20μM을 사용하였다. 6가 크롬과 4-클로로페놀을 혼합하고 과염소산 ($HClO_4$)과 수산화나트륨 (NaOH)으로 초기 pH를 설정하였다. 이 혼합된 용액을 코니칼 튜브 (15mL)에 주입하고 저온 항온 순환 수조에 고정시켜 설정한 온도 (보통 -20℃)로 냉각시켰다. 반응의 시작점 (time zero)은 코니칼 튜브를 저온 항온 순환 수조에 넣은 순간으로 하였다. 반응이 끝난 후 동결된 시료는 미온수 (35℃)에 넣어 녹였다. 액상에서의 반응은 같은 방법으로 코니칼 튜브에 주입하고 실온 (약 25℃)에서 수행하였다.

- 6가 크롬의 농도는 디페닐카바자이드 (DPC; Diphenylcarbazide) 방법을 이용하여 분석하였다. 자외선-가시광선 분광광도계 (UV-visible spectrophotometer, Shimadzu UV-2600)를 이용하여 540 nm에서 흡광도를 측정하여 6가 크롬의 농도를 산정하였다. 4-클로로페놀 및 페놀계 오염물질의 농도는 고속 액체크로마토그래피 (HPLC; high performance liquid chromatography, Agilent 1120)를 이용하여 분석하였다. 이때 자외선-가시광선 검출기(UV-visible detector)가 사용되었으며, 특정 파장에서의 흡광도를 측정하여 농도를 산정하였다. 컬럼은 ZORBAX 300SB C-18 컬럼 (4.6 mm × 150 mm)을 이용하였으며, 용리액은 0.1% 인산용액 (phosphoric acid solution)과 아세토나이트릴 (acetonitrile)을 80:20의 부피비로 사용하였다.

2. 연구 내용 및 결과

가. 액상과 얼음상에서의 6가 크롬과 4-클로로페놀간의 산화·환원 반응

- 6가 크롬과 4-클로로페놀의 혼합 용액을 동결하였을 경우, 6가 크롬의 환원과 4-클로로페놀의 분해가 빠르게 일어난 것을 확인할 수 있다. 하지만, 혼합 용액을 동결하지 않거나, 각 물질만을 동결한 경우에는 제거 반응이 일어나지 않았다 (그림 7). 6가 크롬과 4-클로로페놀의 혼합 용액을 동결하게 되면 용액이 얼게 된다. 상기 용액이 얼면, 6가 크롬, 4-클로로페놀 및 수소이온이 얼음 결정 주위에 존재하는 준-액체층에 농축되게 된다. 따라서 준-액체층에 존재하는 6가 크롬

과 4-클로로페놀의 농도가 증가하고, 수소이온의 농도 또한 증가하여 pH가 감소하게 된다. 이와 같이 냉각에 의해 준-액체층에 6가 크롬, 4-클로로페놀 및 수소이온이 농축되는 경우 4-클로로페놀로부터 6가 크롬으로 전자가 원활히 전달됨으로써 6가 크롬의 환원 및 4-클로로페놀의 분해 반응이 효과적으로 일어날 수 있다 .

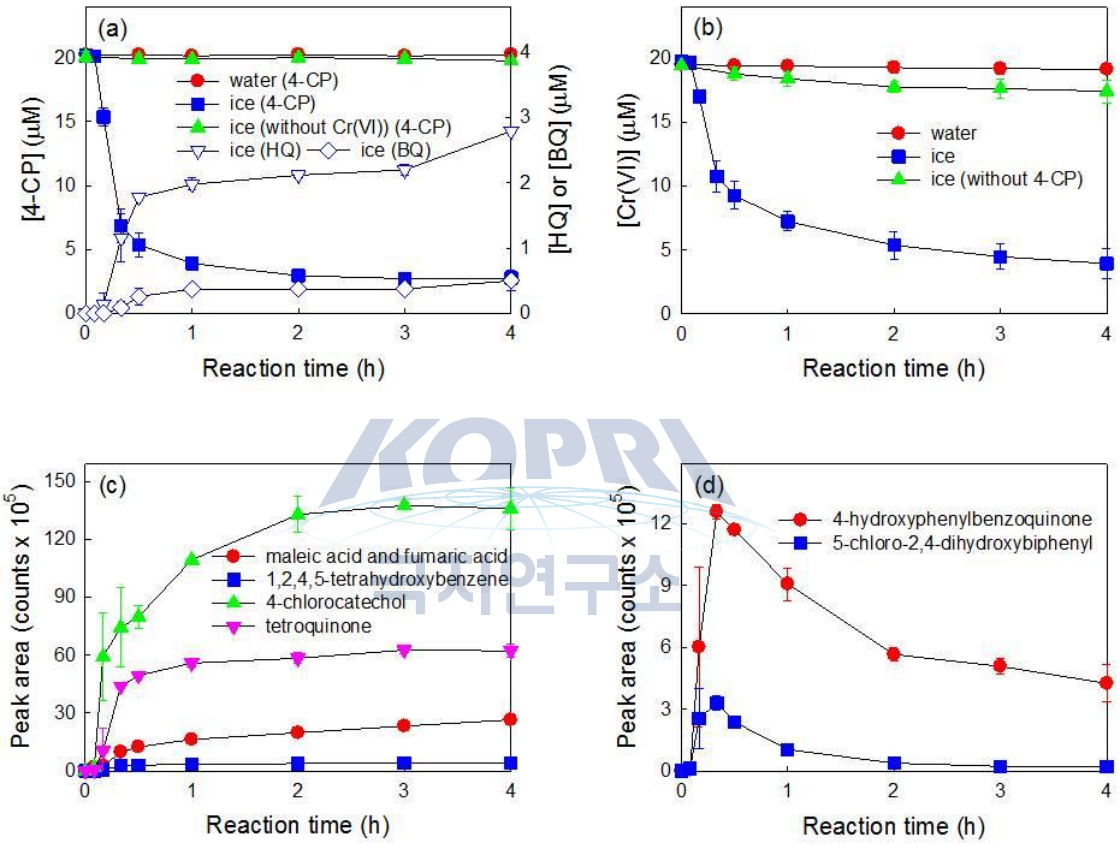

그림 7. (a-b) 액상과 얼음상에서의 6가 크롬과 4-클로로페놀의 산화·환원 반응 및 (c-d) 얼음상에서 4-클로로페놀의 분해로 생성되는 부산물

나. 다양한 실험 조건하 얼음상에서의 6가 크롬과 4-클로로페놀간의 산화·환원 반응

- 4-클로로페놀의 농도가 일정할 때 6가 크롬의 초기 주입 농도를 증가시킴에 따라 4-클로로페놀의 분해량이 증가하였다. 또한, 6가 크롬의 농도가 일정할 때 4-클로로페놀의 초기 주입 농도를 증가시킴에 따라 환원된 6가 크롬의 양이 증가하였다. 즉, 4-클로로페놀이 분해된 양과 6가 크롬이 환원된 양은 서로의 초기 농도가

높아질수록 커진다는 것을 알 수 있다. 혼합 용액의 초기 pH를 5 미만으로 조절하였을 때 효과적으로 6가 크롬의 환원과 4-클로로페놀의 분해가 일어남을 알 수 있다. 또한, 일반적으로 초기 pH를 낮게 조절할수록 6가 크롬의 환원과 4-클로로페놀의 분해가 더욱 효과적임을 알 수 있다. 6가 크롬의 환원과 4-클로로페놀의 분해는 실험 조건인 -10℃ 내지 -30℃에서 모두 효과적으로 진행되었다. 특히 온도가 낮을수록 6가 크롬의 환원과 4-클로로페놀의 분해가 빠르게 진행되었다 (그림 8).

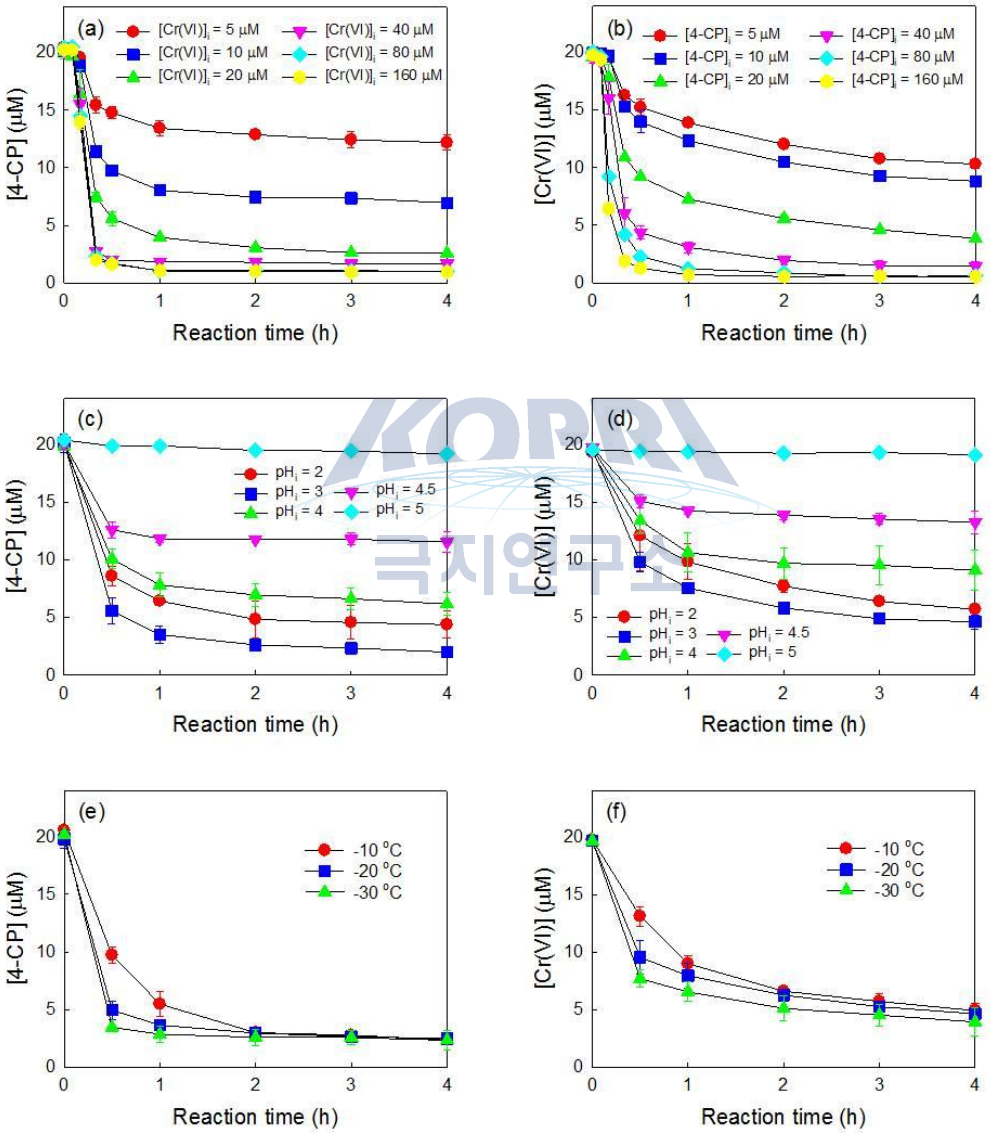

그림 8. (a) 6가 크롬 농도에 따른 4-클로로페놀의 산화, (b) 4-클로로페놀 농도에 따른 6가 크롬의 환원, (c) pH에 따른 4-클로로페놀의 산화, (d) pH에 따른 6가 크롬의 환원, (e) 동결온도에 따른 4-클로로페놀의 산화, (f) 동결온도에 따른 6가 크롬의 환원

다. 6가 크롬과 4-클로로페놀간의 산화·환원 반응에 있어서의 동결농축효과의 영향

- 동결 과정 중 6가 크롬, 4-클로로페놀 및 수소이온은 얼음 결정 주위에 존재하는 준-액체층에 농축되게 되고, 이러한 농축은 아래식에서와 같이 6가 크롬과 4-클로로페놀간의 산화·환원 반응을 향상시킨다.

$$HCr^{VI}O_4^- + 3(4\text{-}CP) + 7H^+ \rightarrow Cr^{3+} + 3(4\text{-}CP^{\bullet +}) + 4H_2O$$

$$E = 0.55 - 0.14pH + 0.02\log([HCr^{VI}O_4^-]/[Cr^{3+}]) + 0.06\log([4\text{-}CP]/[4\text{-}CP^{\bullet +}])$$

- 동결농축효과에 의한 6가 크롬과 4-클로로페놀간의 산화·환원 반응 향상을 증명하기 위하여 고농도의 6가 크롬/낮은 pH에서의 4-클로로페놀의 분해와 고농도의 4-클로로페놀/낮은 pH에서의 6가 크롬의 환원을 액상에서 측정하였다 (그림 9). pH만 낮추었을 경우 6가 크롬과 4-클로로페놀간의 산화·환원 반응은 거의 진행되지 않았다. 하지만, 낮은 pH하 6가 크롬의 농도를 증가시켰을 경우 4-클로로페놀의 분해가 진행되었으며, 낮은 pH하 4-클로로페놀의 농도를 증가시켰을 경우에도 6가 크롬이 환원되었다. 이러한 결과는 얼음상에서 향상된 6가 크롬과 4-클로로페놀간의 산화·환원 반응은 동결농축효과에 기인한다는 것을 나타낸다.

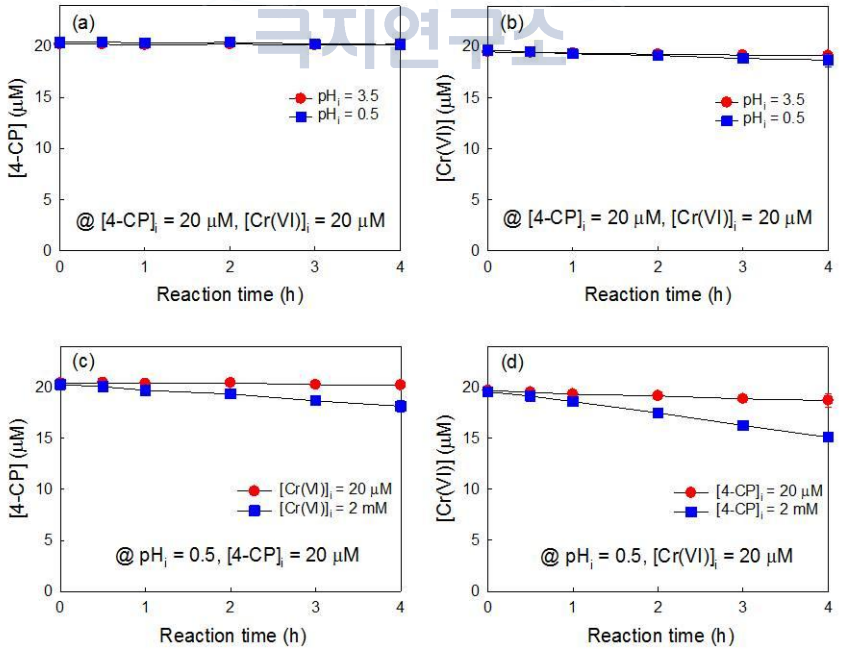

그림 9. 액상에서의 (a) 4-클로로페놀 분해에 대한 pH 저감 효과, (b) 6가 크롬 환원에 대한 pH 저감 효과, (c) 4-클로로페놀 분해에 대한 pH 저감/6가 크롬 농도 증가 효과, (d) 6가 크롬 환원에 대한 pH 저감/4-클로로페놀 농도 증가 효과

라. 6가 크롬과 다양한 페놀계 오염물질간의 산화·환원 반응

- 다양한 페놀계 오염물질과 6가 크롬 간의 산화·환원 반응 속도를 얼음상과 액상에서 비교하였다. 페놀계 오염물질의 종류에 따라 6가 크롬과의 산화·환원 반응 속도에 차이가 있었으나, 실험에 사용된 모든 페놀계 오염물질에 대해 얼음상에서의 페놀계 오염물질과 크롬 6가 이온간의 산화·환원 반응 속도가 액상에서보다 훨씬 빨랐다 (표 1).

표 1. 액상과 얼음상에서 30분 동안 산화된 페놀계 오염물질과 환원된 6가 크롬의 농도

type[a]	concentration of phenolic pollutant oxidized (μM)		concentration of Cr(VI) reduced (μM)	
	water	ice	water	ice
4-CP	n.d.[b]	14.8(±0.3)	n.d.	10.6(±0.3)
P	n.d.	15.9(±0.5)	n.d.	16.0(±0.8)
4-BP	n.d.	15.0(±0.2)	n.d.	10.7(±0.2)
2-CP	n.d.	9.1(±1.0)	n.d.	9.5(±1.2)
2,4-DCP	n.d.	8.6(±1.2)	n.d.	5.4(±0.7)
BPA	n.d.	7.5(±0.7)	n.d.	14.0(±0.6)

KCPRI 극지연구소

[a] 4-CP: 4-chlorophenol, P: phenol, 4-BP: 4-bromophenol, 2-CP: 2-chlorophenol, 2,4-DCP: 2,4-dichlorophenol, and BPA: bisphenol A.

[b] Not determined due to very low value.

마. 실제 폐수 속 6가 크롬과 4-클로로페놀간의 산화·환원 반응

- 실제 폐수 속 6가 크롬과 4-클로로페놀간의 산화·환원 반응 속도를 액상과 얼음상에서 비교하였다. 실제 폐수 속 6가 크롬과 4-클로로페놀간의 산화·환원 반응 역시 액상에서보다 얼음상에서 훨씬 빠르게 진행되었다. 특히, 6가 크롬 함유 폐수 (전기도금 폐수)는 6가 크롬 이외에 많은 양의 금속이온과 유기물질들을 함유하고 있음에도 불구하고 그것들은 6가 크롬과 4-클로로페놀간의 산화·환원 반응 속도에 거의 영향을 주지 않았다 (그림 10). 이는 4-클로로페놀과 6가 크롬간의 반응성이 4-클로로페놀과 다른 금속이온 또는 6가 크롬과 다른 유기물질보다 빠르다는 것을 의미한다.

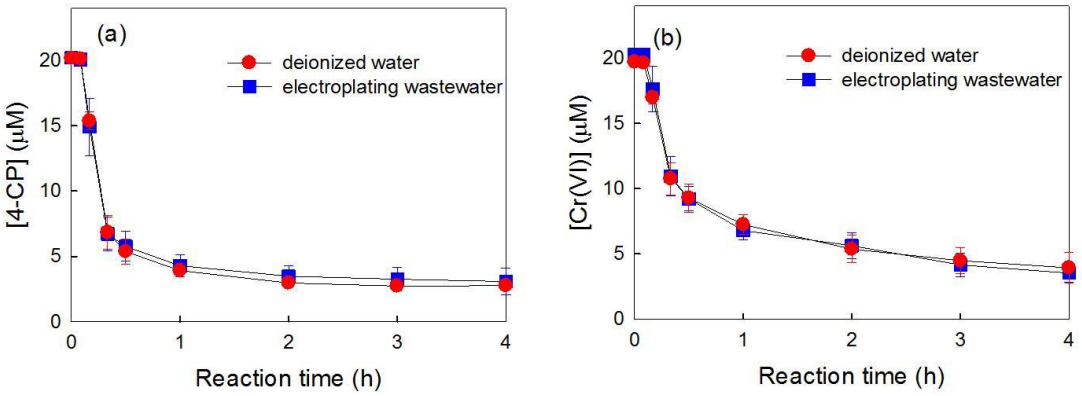

그림 10. 증류수와 전기도금 폐수에서의 (a) 4-클로로페놀의 산화와 (b) 6가 크롬의 환원

제 2 절 얼음 내에서의 유기산과 철 2가 이온간의 산화·환원 반응 연구

KOPRI 극지연구소

1 실험적 접근 방법

- 2가 철 이온, 옥살산, 4-클로로페놀의 농도는 보통 100 μM, 500 μM, 10 μM을 사용하였다. 2가 철 이온, 옥살산, 4-클로로페놀을 혼합하고 과염소산 ($HClO_4$)과 수산화나트륨 (NaOH)으로 초기 pH를 설정하였다. 이 혼합된 용액을 코니칼 튜브 (15mL)에 주입하고 저온 항온 순환 수조에 고정시켜 설정한 온도 (보통 -20℃)로 냉각시켰다. 반응의 시작점 (time zero)은 코니칼 튜브를 저온 항온 순환 수조에 넣은 순간으로 하였다. 반응이 끝난 후 동결된 시료는 미온수 (35℃)에 넣어 녹였다. 액상에서의 반응은 같은 방법으로 코니칼 튜브에 주입하고 실온 (약 25℃)에서 수행하였다.

- 4-클로로페놀의 농도는 고속 액체크로마토그래피 (HPLC; high performance liquid chromatography, Agilent 1120)를 이용하여 분석하였다. 이때 자외선-가시광선 검출기(UV-visible detector)가 사용되었으며, 228 nm에서의 흡광도를 측정하여 농도를 산정하였다. 컬럼은 ZORBAX 300SB C-18 컬럼 (4.6 mm × 150 mm)을 이용하였으며, 용리액은 0.1% 인산용액 (phosphoric acid solution)과 아세토나이트릴 (acetonitrile)을 80:20의 부피비로 사용하였다.

- OH 라디칼의 생성량은 OH 라디칼과 쿠마린 (coumarin)이 반응하여 생성된 쿠마린-OH 부가물 (coumarin-OH adduct)인 7-하이드록시쿠마린 (7-hydroxycoumarin)이 방출하는 형광 방출 강도 (fluorescence emission intensity)를 측정함으로써 산정되었다. 분광형광계 (spectrofluorometer, Shimadzu RF-5301)를 통하여 입사되는 332 nm의 단파장을 받은 7-하이드록시쿠마린이 방출하는 형광 방출 강도는 460 nm에서 측정되었다.

2. 연구 내용 및 결과

가. 액상과 얼음상에서의 2가 철 이온-옥살산 복합체에 의한 OH 라디칼 발생

- 2가 철 이온 (Fe^{2+})과 옥살산 (oxalate)이 있는 조건에서 2가 철 이온은 옥살산과 결합하여 2가 철 이온-옥살산 복합체 (Fe^{II}-oxalate complex)를 형성한다. 이후 2가 철 이온-옥살산 복합체에서 산소로 전자가 전달되어, 즉 산소가 환원되어 과산화수소 (H_2O_2)가 생성되며, 과산화수소는 2가 철 이온-옥살산 복합체에 의해 또다시 환원됨으로써 OH 라디칼이 발생된다. 이렇게 생성된 OH 라디칼은 수중 오염물질과 반응함으로써 수중 오염물질이 분해될 수 있다 (그림 11) [10].

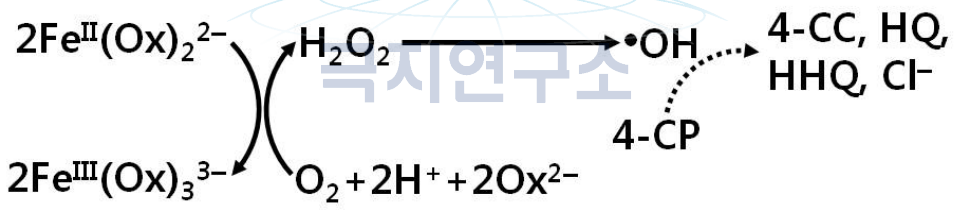

그림 11. 2가 철 이온-옥살산 복합체에 의한 수중 오염물질 분해 메커니즘

- OH 라디칼 발생량은 쿠마린 (coumarin)과 OH 라디칼이 반응하여 생성된 쿠마린-OH 부가물 (coumarin-OH adduct)인 7-하이드록시쿠마린 (7-hydroxycoumarin)의 형광 방출 강도와 직접적으로 비례한다. 2가 철 이온과 옥살산 존재 하 액상에서는 형광 방출 강도가 서서히 증가하였으나, 얼음상에서는 급격히 증가하였다 (그림 12). 이는 얼음상에서 철 2가 이온-옥살산 복합체에 의한 OH 라디칼 발생 속도가 액상에 비해 훨씬 빠르다는 것을 나타낸다.

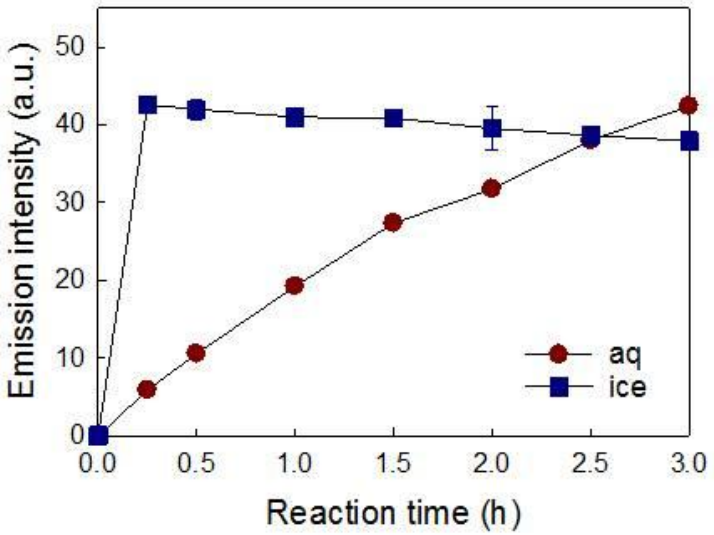

그림 12. 철 2가 이온과 옥살산 존재하 액상과 얼음살에서의 OH 라디칼 발생량

나. 액상과 얼음상에서의 2가 철 이온-옥살산 복합체에 의한 4-클로로페놀 분해

- 액상에서보다 얼음상에서 2가 철 이온-옥살산 복합체에 의한 4-클로로페놀 분해가 훨씬 빠르게 진행되었다. 또한 4-클로로페놀의 분해에 의해 생성되는 부산물, 즉 4-클로로카테콜과 염소 이온의 발생 속도 역시 얼음상에서 훨씬 빨랐다 (그림 13). 이는 2가 철 이온과 옥살산 존재 하 얼음상에서 2가 철 이온-옥살산 복합체 형성 및 이에 의한 OH 라디칼 생성이 액상에 비해 빠르기 때문이다.

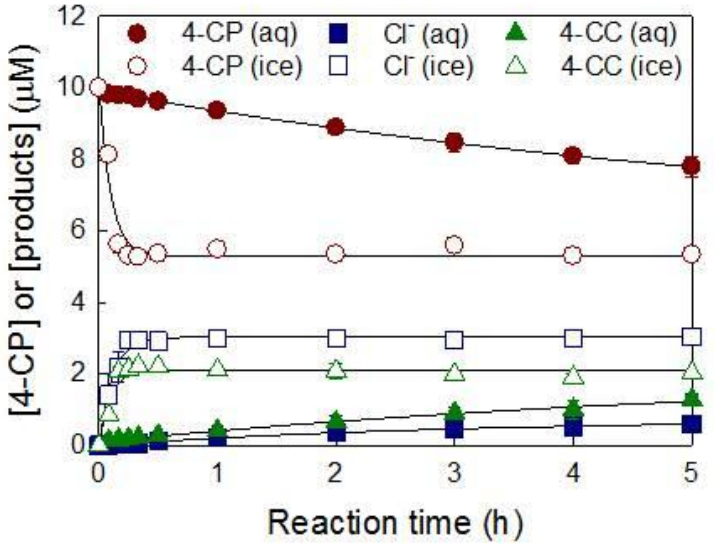

그림 13. 철 2가 이온과 옥살산 존재하 액상과 얼음살에서의 4-클로로페놀 분해

다. 다양한 실험 조건하 얼음상에서의 2가 철 이온-옥살산 복합체에 의한 4-클로로페놀 분해

- 다양한 실험 조건, 즉 산소가 없는 조건, 옥살산이 없는 조건, 2가 철 이온이 없는 조건, 과산화수소 제거 물질인 peroxidase가 있는 조건, OH 라디칼 제거 물질인 메탄올이 있는 조건에서 2가 철 이온-옥살산 복합체에 의한 4-클로로페놀의 해를 측정하였다 (그림 14). 산소가 없는 조건, 옥살산이 없는 조건, 2가 철 이온이 없는 조건에서 4-클로로페놀의 분해가 거의 일어나지 않았다. 또한, 과산화수소 제거 물질인 peroxidase가 있는 조건, OH 라디칼 제거 물질인 메탄올이 있는 조건에서도 4-클로로페놀은 분해되지 않았다. 이는 얼음상에서도 철 이온-옥살산 복합체에서 산소로 전자가 전달되어 과산화수소가 생성되며, 과산화수소는 2가 철 이온-옥살산 복합체에 의해 또다시 환원됨으로써 OH 라디칼이 발생되고, 이렇게 생성된 OH 라디칼에 의해 4-클로로페놀이 분해됨을 나타낸다.

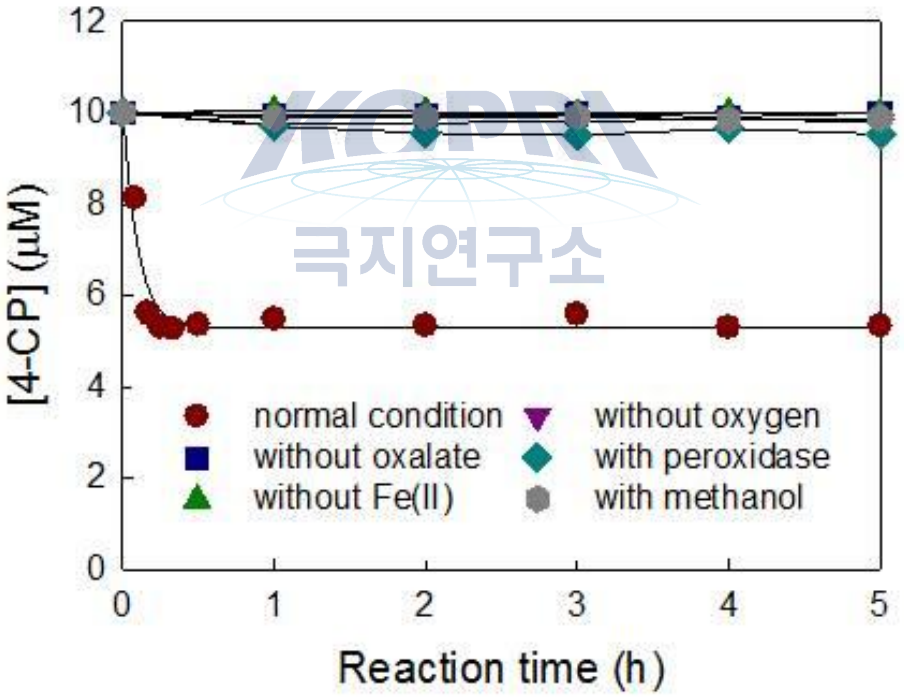

그림 14. 다양한 실험 조건하 얼음상에서의 2가 철 이온-옥살산 복합체에 의한 4-클로로페놀 분해 (1)

- pH가 5.0이고, 2가 철 이온의 농도가 100 μM 일 때 옥살산의 농도가 500 μM에서 2가 철 이온-옥살산 복합체에 의한 4-클로로페놀 분해가 가장 높았다. pH가 5.0이고, 옥살산의 농도가 500 μM 일 때 2가 철 이온의 농도가 100 μM에서 2가 철 이온-옥살산 복합체에 의한 4-클로로페놀 분해가 가장 높았다. 2가 철 이온의

농도가 100 μM이고 옥살산의 농도가 500 μM 일 때 pH 5.0에서 2가 철 이온-옥살산 복합체에 의한 4-클로로페놀 분해가 가장 높았다 (그림 15). 이는 2가 철 이온-옥살산 복합체 형성에 유리한 조건일수록 4-클로로페놀의 분해가 향상된다는 것을 나타낸다. 또한, -15℃ ~ -35℃에서 동결 온도에 따른 2가 철 이온-옥살산 복합체에 의한 4-클로로페놀 분해는 큰 차이가 없었다 (그림 15). 이는 액상 용액이 얼기만 하면 2가 철 이온-옥살산 복합체에 의한 4-클로로페놀의 분해가 비슷한 속도로 진행된다는 것을 나타낸다. 모든 실험 조건하 얼음상에서의 4-클로로페놀의 분해가 액상에서보다 빠르게 진행되었다.

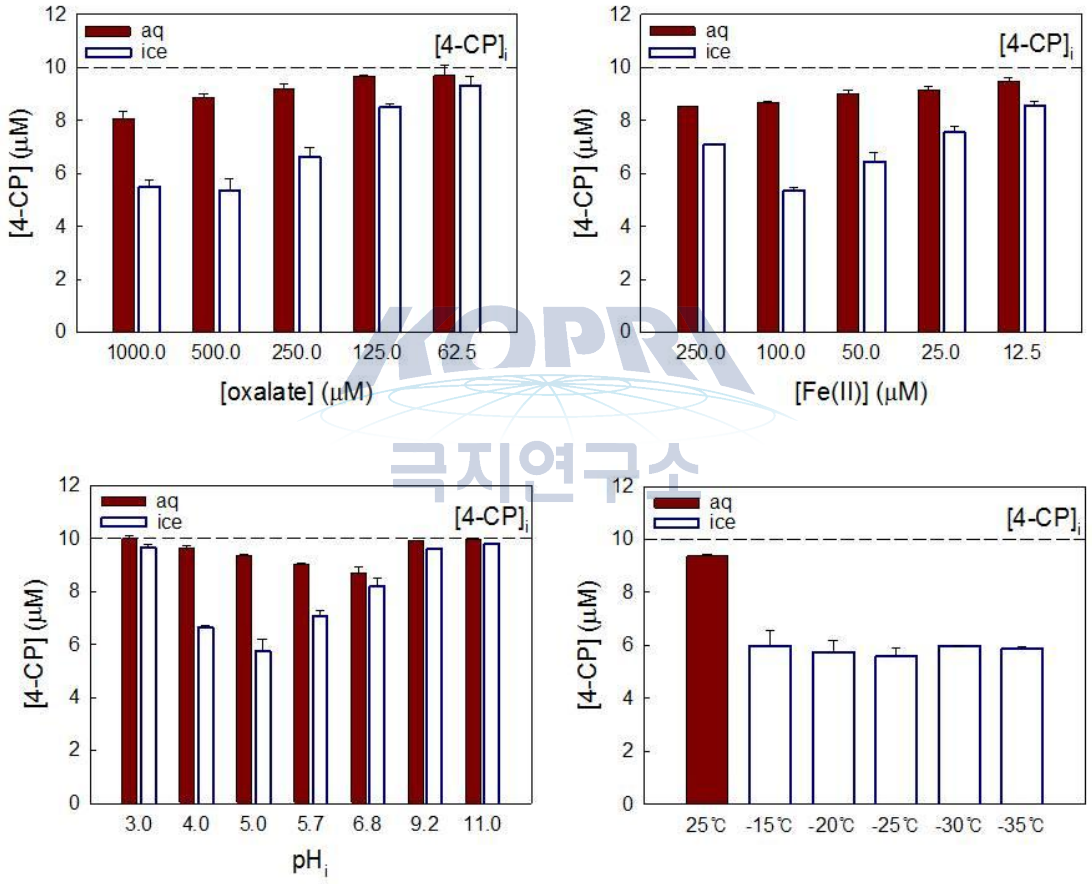

그림 15. 다양한 실험 조건하 얼음상에서의 2가 철 이온-옥살산 복합체에 의한 4-클로로페놀 분해 (2)

마. 유기산 종류에 따른 2가 철 이온-유기산 복합체에 의한 4-클로로페놀 분해

- 다양한 유기산 (옥살산, 아세트산, 구연산, EDTA, 말론산)을 대상으로 얼음상에서의 2가 철 이온-유기산 복합체에 의한 4-클로로페놀의 분해를 측정하였다 (그

림 16). 이중 2가 철 이온-옥살산 복합체의 4-클로로페놀의 분해 효율이 가장 높았고, 2가 철 이온-구연산 복합체, 2가 철 이온-말론산 복합체, 2가 철 이온-아세트산 복합체, 2가 철 이온-EDTA 복합체 순이었다. 이는 2가 철 이온-유기산 복합체의 환원력이 높을수록, OH 라디칼과의 반응성이 낮은 유기산일수록 4-클로로페놀의 분해 효율이 높음을 나타낸다.

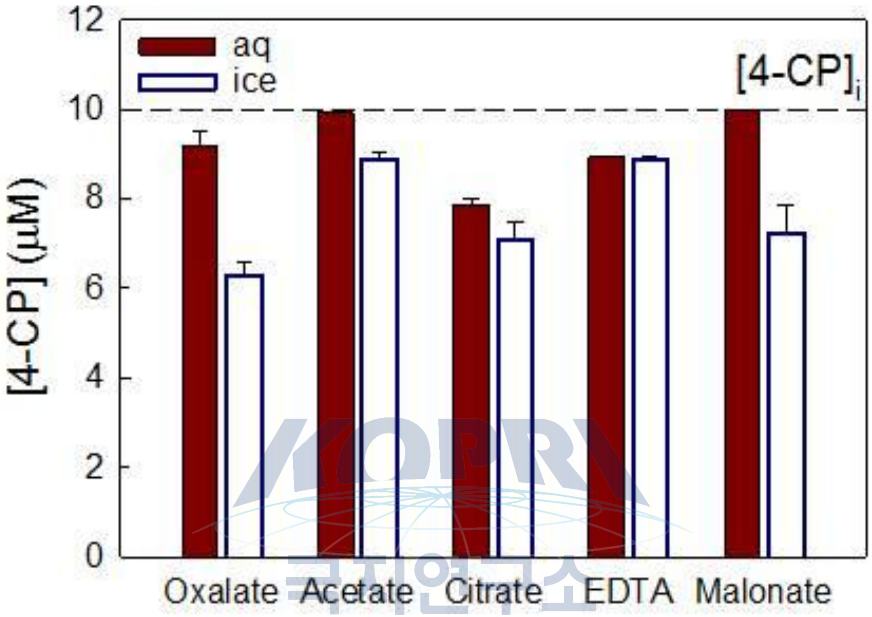

그림 16. 유기산 종류에 따른 2가 철 이온-유기산 복합체에 의한 4-클로로페놀의 분해

바. 2가 철 이온-옥살산 복합체에 의한 4-클로로페놀 분해에 있어서의 동결농축효과의 영향

- 동결농축효과에 의한 4-클로로페놀의 분해 향상을 증명하기 위하여 고농도의 2가 철이온/옥살산, 낮은 pH, 산소 주입 조건에서의 4-클로로페놀 분해를 액상에서 측정하였다 (그림 17). 2가 철이온과 옥살산의 농도를 10배 증가시킨 경우 4-클로로페놀의 분해가 향상되었다. pH를 5.0에서 3.0으로 낮춘 경우에는 4-클로로페놀의 분해가 오히려 감소하였다. 산소를 주입한 경우에는 4-클로로페놀의 분해가 향상되었다. 이는 동결농축효과에 의해 증가한 2가 철이온, 옥살산, 산소의 농도가 향상된 4-클로로페놀 분해의 원인임을 나타낸다.

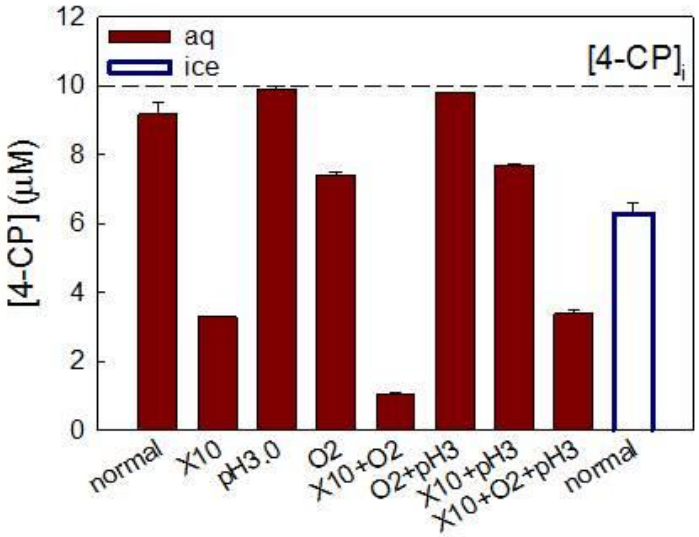

그림 17. 액상에서의 4-클로로페놀 분해에 대한 pH 저감 효과, 2가 철이온과 옥살산 농도 증가 효과, 산소 주입 효과 및 복합 효과

사. 눈 녹은 물에서의 2가 철 이온-옥살산 복합체에 의한 4-클로로페놀 분해

- 눈을 녹인 물을 이용하여 2가 철 이온-옥살산 복합체에 의한 4-클로로페놀 분해를 액상과 얼음상에서 비교하였다 (그림 18). 기존에 증류수를 이용한 실험 결과와 같이 눈 녹은 물을 사용한 경우에도 얼음상에서 2가 철 이온-옥살산 복합체에 의한 4-클로로페놀의 분해가 액상에 비해 훨씬 빠르게 진행되었다.

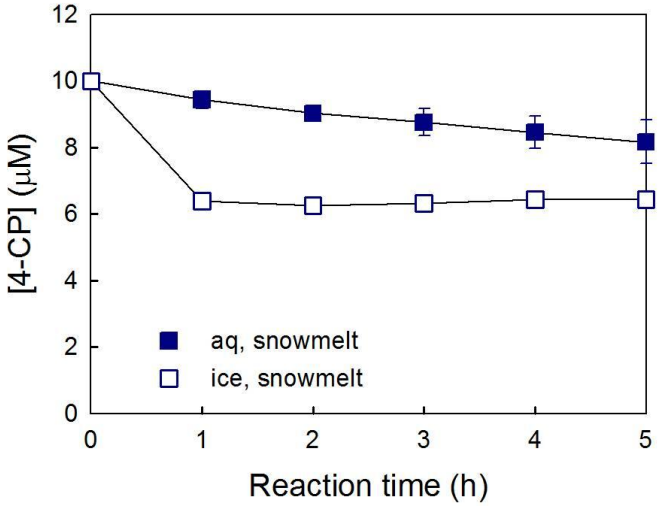

그림 18. 눈 녹은 물에서의 2가 철 이온-옥살산 복합체에 의한 4-클로로페놀 분해

제 4 장 연구개발목표 달성도 및 대외기여도

제 1 절 연구개발목표의 달성도

1. 정성적 성과

성과목표	세부목표		평가지표(핵심성과 스펙)	가중치 (%)	달성도 (%)
얼음 내에서의 페놀계 오염물질과 크롬 6가 이온간의 산화・환원 반응 연구	1-1	얼음 내에서의 페놀계 오염물질과 크롬 6가 이온의 농도 변화 분석	- 페놀계 오염물질의 산화 속도 및 분해 부산물 측정 - 크롬 6가의 환원 속도 측정	25	100
	1-2	실험 조건 (pH, 온도, 농도)에 따른 산화・환원 속도 측정	- 페놀계 오염물질의 산화 속도 측정 - 크롬 6가의 환원 속도 측정	25	100
얼음 내에서의 유기산과 철 2가 이온간의 산화・환원 반응에 의한 하이드록실 라디칼 생성 연구	2-1	얼음 내에서 유기산과 철 2가 이온이 동시에 존재할 때 하이드록실 라디칼 발생량 측정	- 하이드록실 라디칼 발생량 측정	25	100
	2-2	실험 조건(pH, 온도, 농도, 유기물 종류)에 따른 하이드록실 라디칼에 의한 페놀계 오염물질 분해 속도 측정	- 하이드록실 라디칼에 의한 페놀계 오염물질의 분해 속도 측정	25	100

KOPRI 극지연구소

2. 정량적 성과

구분	계획	성과	달성도 (%)
논문	국외 SCI 논문 1편	<u>국외 SCI 논문 1편 게재</u> 논문명: Accelerated redox reaction between chromate and phenolic pollutants during freezing 저널명: Journal of Hazardous Materials 년, 볼륨, 페이지 번호: 2017, 329, 330-338 저자명: Jinjung Ju, Jaesung Kim, Ľubica Vetráková, Jiwon Seo, Dominik Heger, Changha Lee, Ho-Il Yoon, Kitae Kim, Jungwon Kim	100
특허	0건	<u>국내 특허 1건 출원</u> 특허명: 냉각을 이용한 6가 크롬과 페놀계 오염물질의 동시 제거 방법 출원일자: 2016.02.12 출원번호: 10-2016-0016108 발명자명: 김정원, 주진중, 김기태, 김재성, 윤호일	100
학회 발표	0건	<u>학회 발표 1회 실시</u> 학회명: 2016 추계 한국공업화학회 제목: 얼음상에서 향상된 6가 크롬과 페놀계 오염물질간의 산화환원 반응 발표일자: 2016.10.27 발표자명: 김정원	100

제 2 절 관련분야의 기술발전에의 기여도

- 물에서 일어나는 화학적 자정작용에 대한 연구는 많이 되었으나, 얼음에서 일어나는 화학적 자정작용 연구는 거의 실시되지 않았다. 본 연구결과 (얼음 내에서의 페놀계 오염물질과 크롬 6가 이온간의 산화·환원 반응, 얼음 내에서의 유기산과 철 2가 이온간의 산화·환원 반응)는 얼음에서 일어나는 화학적 자정작용의 좋은 예를 제시한다.

- 얼음 내에서의 화학 반응 후 빙붕 붕괴시 유출되는 물질 (크롬 3가, 크롬 6가, 4-클로로페놀 및 분해 산물)들의 농도를 예측하는데 중요한 정보를 제공한다.

제 5 장 연구개발결과의 활용계획

제 1 절 추가연구의 필요성

- 얼음 내에서의 유기 오염물질과 중금속간의 산화·환원 반응에 대해 실험실에서 기초적인 실험을 수행하였다. 또한, 액상에서보다 얼음상에서 향상된 원인에 대해 미시적인 관점에서 규명하였다. 하지만 보다 신뢰성 있는 결과를 얻기 위해서는 **서남극 환경에서의 현장 실험이 필요**하다.

- 얼음에서 일어나는 화학적 자정작용은 무궁무진할 것으로 예상된다. 얼음 내에서의 **다양한 유·무기 오염물질과 중금속간의 산화·환원 반응에 대한 폭넓은 연구가 필요**하다.

제 2 절 타연구에의 응용

- 실제 폐수처리 공정은 자연에서 일어나는 물리, 화학, 생물학적 자정작용을 모방하고 있다 (그림 19). 본 연구에서는 얼음에서 일어나는 화학적 자정작용을 발견하고, 환경 조건별 화학적 자정작용 속도, 화학적 자정작용 프로세스, 하이드록실 라디칼 생성 메커니즘 및 환경 오염물질 분해 메커니즘을 규명하였다. 이를 **얼음 내에서의 향상된 산화·환원 반응을 이용한 새로운 환경 정화 기술 개발에 응용** 할 수 있다.

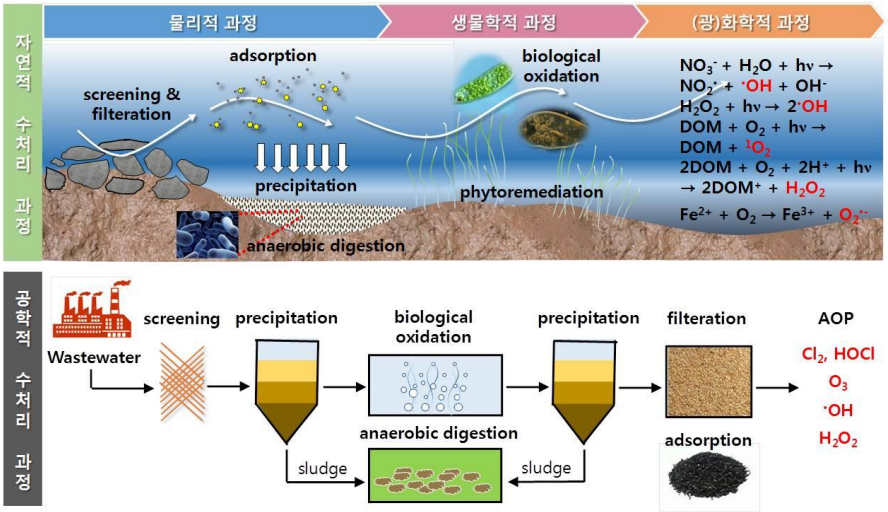

그림 19. 자연적 수처리 과정과 공학적 수처리 과정

제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보

- 체코 Masaryk University의 Dominik Heger 교수 연구팀과의 공동 연구를 통해 얼음 내에서의 pH 측정 방법을 습득하였다.

- 크레졸 레드 (cresol red)는 pH에 따라 최대 흡광도를 나타내는 파장이 변한다. 크레졸 레드가 있는 용액을 동결시킨 후 자외선-가시광선 분광 광도계 (UV-visible spectrophotometer)를 이용하여 얼음 내에서의 크레졸 레드의 최대 흡광도를 나타내는 파장을 측정함으로써 얼음상에서의 pH를 알 수 있다.

- Matlab의 lsqnonneg function을 사용하여 monoprotonated 크레졸 레드와 diprotonated 크레졸 레드 (또는 deprotonated 크레졸 레드와 monoprotonated 크레졸 레드)의 농도비를 구하고 아래에 식에 대입하여 얼음상에서의 pH를 산정한다.

$$\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_{a1} + \log([\text{monoprotonated 크레졸 레드}]/[\text{diprotonated 크레졸 레드}])$$
$$\text{or } \mathrm{p}K_{a2} + \log([\text{deprotonated 크레졸 레드}]/[\text{monoprotonated 크레졸 레드}])$$
$$(\mathrm{p}K_{a1} = 1.10 \text{ and } \mathrm{p}K_{a2} = 8.15)$$

KOPRI 극지연구소

제 7 장 참고문헌

1. Kim, K.; Yoon, H.-I.; Choi, W. Enhanced dissolution of manganese oxide in ice compared to aqueous phase under illuminated and dark conditions. Environ. Sci. Technol. 2012, 46, 13160-13166.
2. Kim, K.; Choi, W.; Hoffmann, M. R.; Yoon, H.-I.; Park, B.-K. Photoreductive dissolution of iron oxides trapped in ice and its environmental implications. Environ. Sci. Technol. 2010, 44, 4142-4148.
3. Takenaka, N.; Ueda, A.; Maeda, Y. Acceleration of the rate of nitrite oxidation by freezing in aqueous solution. Nature 1992, 358, 736-738.
4. Takenaka, N.; Ueda, A.; Daimon, T.; Bandow, H.; Dohmaru, T.; Maeda, Y. Acceleration mechanism of chemical reaction by freezing: the reaction of nitrous acid with dissolved oxygen. J. Phys. Chem. 1996, 100, 13874-13884.
5. Grannas, A. M.; Bausch, A. R.; Mahanna, K. M. Enhanced aqueous photochemical reaction rates after freezing. J. Phys. Chem. A 2007, 111, 11043-11049.
6. Fede, A.; Grannas, A. M. Photochemical production of singlet oxygen from dissolved organic matter in ice. Environ. Sci. Technol. 2015, 49, 12808-12815.
7. Ray, D.; Kurková, R.; Hovorková, I.; Klán, P. Determination of the specific surface area of snow using ozonation of 1,1-diphenylethylene. Environ. Sci. Technol. 2011, 45, 10061-10067.
8. Anzo, K.; Harada, M.; Okada, T. Enhanced kinetics of pseudo first-order hydrolysis in liquid phase coexistent with ice. J. Phys. Chem. A 2013, 117 10619-10625.
9. Klanova, J.; Klán, P.; Nosek, J.; Holoubek, I. Environmental ice photochemistry: monochlorophenols. Environ. Sci. Technol. 2003, 37, 1568-1574.
10. Lee, J.; Kim, J.; Choi, W. Oxidation of aquatic pollutants by ferrous - oxalate complexes underdark aerobic conditions. J. Hazard. Mater. 2014, 274, 79-86.

KOPRI 극지연구소

주 의

1. 이 보고서는 극지연구소 위탁과제 연구결과 보고서입니다.

2. 이 보고서 내용을 발표할 때에는 반드시 극지연구소에서 위탁연구과제로 수행한 연구결과임을 밝혀야 합니다.

3. 국가과학기술 기밀유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 안됩니다.

KOPRI 극지연구소