

얼음내에서 일어나는 화학적 자정작용 규명
및 수처리에 응용 가능한 얼음화학 반응 발굴

Investigation of chemical self-purification processes
in ice and their application for water treatment



한림대학교

제 출 문

극지연구소장 귀하

본 보고서를 “얼음화학 특성연구를 통한 극지방 자연현상 규명 및 응용기술 개발” 과제의 위탁연구 “얼음내에서 일어나는 화학적 자정작용 규명 및 수처리에 응용 가능한 얼음화학 반응 발굴” 과제의 최종보고서로 제출합니다.



(본과제) 총괄연구책임자	: 김 기 태
위탁연구기관명	: 한림대학교
위탁연구책임자	: 김 정 원
위탁참여연구원	: 최 예 진
“	: Le Thi Hong Nhat
“	: Nguyen Thi Thao Nguyen
“	: Najmul Hasan

보고서 초록

위탁연구과제명	얼음내에서 일어나는 화학적 자정작용 규명 및 수처리에 응용 가능한 얼음화학 반응 발굴				
위탁연구책임자	김 정 원	해당단계 참여연구원수	4	해당단계 연구비	130,000,000원
연구기관명 및 소속부서명	한림대학교 환경생명공학과		참여기업명		
국제공동연구	상대국명 : 체코, 스페인 상대국연구기관명 : Masaryk University, Institute of Physical Chemistry Rocasolano				
요약(연구결과를 중심으로 개조식 500자 이내)				보고서 면수	40
<p>과요오드산염 (periodate)/과산화일황산염 (peroxymonosulfate)과 동결을 이용한 유기 오염물질 분해와 얼음내에서 과산화일황산염 (peroxymonosulfate)과 염소이온 (chloride)간의 화학반응에 의한 하이포염소산 (hypochlorous acid) 생성 및 이에 의한 오염물질 분해에 대해 연구함. 액상에서는 유기 오염물질의 분해가 일어나지 않거나 매우 느렸으나, 얼음상에서는 매우 빠르게 진행되었음. 또한, 얼음내에서 요오드산염 (iodate)과 아질산염 (nitrite)간의 화학반응에 의한 분자성 요오드 (molecular iodine) 생성과 철 2가 이온, 옥살산 및 산소간의 화학반응에 의한 하이드록시 라디칼 생성 및 이에 의한 오염물질 분해에 대해 연구함. 이 역시 액상에서 보다 얼음상에서 화학반응이 빠르게 진행되었음. 얼음상에서의 향상된 화학반응은 주로 동결 농축효과 (물이 어는 과정에서 얼음내 준액체층에 물질 및 수소이온이 농축되는 현상)에 기인한다는 것을 증명하였음. 다양한 실험 조건별 화학반응 속도를 측정하였으며, 얼음상에서의 반응 메커니즘을 체계적으로 제시하였음.</p>					
색 인 어 (각 5개 이상)	한 글	얼음화학, 동결농축효과, 자정작용, 수처리, 산화·환원 반응			
	영 어	ice chemistry, freeze concentration effect, self-purification, water treatment, reduction•oxidation reaction			

요 약 문

I. 제 목

얼음내에서 일어나는 화학적 자정작용 규명 및 수처리에 응용 가능한 얼음화학 반응 발굴

II. 연구개발의 목적 및 필요성

얼음내에서 일어나는 새로운 화학적 자정작용을 규명하고, 이를 바탕으로 수처리에 응용 가능한 얼음화학 반응을 발굴한다.

III. 연구개발의 내용 및 범위

1. 얼음내에서 오염물질간의 산화·환원 반응에 의한 오염물질 제거 연구
 - 얼음내에서 향상된 오염물질간의 산화·환원 반응 발굴
 - 실험 조건 (pH, 온도, 농도 등)에 따른 오염물질 제거 속도 측정
 - 얼음내에서의 오염물질 제거 메커니즘 규명
2. 얼음내에서의 화학 반응에 의한 활성 산소종 생성 및 이에 의한 오염물질 분해 연구
 - 얼음내에서 향상된 활성 산소종 (하이드록시 라디칼, 슈퍼옥사이드 라디칼 등) 생성 및 이에 의한 오염물질 분해 발굴
 - 실험 조건 (pH, 온도, 농도 등)에 따른 오염물질 분해 속도 측정
 - 얼음내에서의 오염물질 분해 메커니즘 규명

IV. 연구개발결과

1. 과요오드산염 (periodate)과 동결을 이용한 유기 오염물질 분해 방법 발굴, 실험 조건에 따른 오염물질 제거 속도 측정 및 얼음내에서의 오염물질 제거 메커니즘 규명
2. 과산화일황산염 (peroxymonosulfate)과 동결을 이용한 유기 오염물질 분해 방법 발굴, 실험 조건에 따른 오염물질 제거 속도 측정 및 얼음내에서의 오염물질 제거 메커니즘 규명
3. 얼음내에서 요오드산염 (iodate)과 아질산염 (nitrite)간의 화학반응에 의한 분자성 요오드 (molecular iodine) 생성 발굴, 실험 조건에 따른 요오드 분자 생

성 속도 측정 및 요오드 분자 생성 메커니즘 규명

4. 얼음내에서 과산화일황산염 (peroxymonosulfate)과 염소이온 (chloride)간의 화학반응에 의한 하이포염소산 (hypochlorous acid) 생성 및 이에 의한 오염물질 분해 발굴, 실험 조건에 따른 오염물질 제거 속도 측정 및 얼음내에서의 오염물질 제거 메커니즘 규명

5. 얼음내에서 철 2가 이온, 옥살산 및 산소간의 화학반응에 의한 하이드록시 라디칼 생성 및 이에 의한 오염물질 분해 발굴, 철 2가 이온, 다양한 유기물 및 산소간의 화학반응에 의한 오염물질 분해 장기 모니터링 및 얼음내에서의 분해 부산물 측정

V. 연구개발결과의 활용계획

1. 아직까지 밝혀지지 않은 새로운 얼음내에서의 자정작용을 규명함으로써 극지에서의 오염물질 거동 및 변화 예측에 중요한 정보를 제공

2. 얼음내에서의 자정작용 연구는 세계적으로도 초기 경쟁 단계에 있음. 따라서 핵심 기술 및 이론을 선점함으로써 세계적 리딩 그룹으로 자리매김

3. 저명한 국제학술지에 연구결과를 발표함으로써 극지 연구에 대한 우리나라의 역량을 국제학계에 알림

4. 공학적 수처리 분야, 즉 동결을 이용한 환경 오염물질 제거에 적용

5. 관련 핵심 기술 및 특허 확보, 기술 이전 등을 통해 경제적 이윤을 얻음

극지연구소

S U M M A R Y

(영 문 요 약 문)

I. Title

Investigation of chemical self-purification processes in ice and their application for water treatment

II. Purpose and Necessity of R&D

We want to investigate the chemical self-purification processes in ice and apply them to water treatment.

III. Contents and Extent of R&D

1. Study on the removal of pollutants through redox reactions between pollutants in ice

- Finding of the enhanced redox reactions between pollutants in ice
- Investigation of removal rate of pollutants in ice under various conditions
- Investigation of removal mechanism of pollutants in ice

2. Study on the generation of reactive oxygen species (ROS) through redox reactions in ice and ROS-mediated degradation of pollutants

- Finding of the enhanced generation of ROS (hydroxyl radical, superoxide radical, and etc.) and ROS-mediated degradation of pollutants in ice
- Investigation of removal rate of pollutants in ice under various conditions
- Investigation of removal mechanism of pollutants in ice

IV. R&D Results

1. Finding of the method for the degradation of organic pollutants using

periodate and freezing, investigation of removal rate of pollutants in ice under various conditions, and investigation of removal mechanism of pollutants in ice

2. Finding of the method for the degradation of organic pollutants using peroxymonosulfate and freezing, investigation of removal rate of pollutants in ice under various conditions, and investigation of removal mechanism of pollutants in ice

3. Finding of the generation of molecular iodine through chemical reaction between iodate and nitrite, investigation of generation rate of molecular iodine in ice under various conditions, and investigation of generation mechanism of molecular iodine in ice

4. Finding of the generation of hypochlorous acid through chemical reaction between peroxymonosulfate and chloride in ice and hypochlorous acid-mediated degradation of pollutants, investigation of removal rate of pollutants in ice under various conditions, and investigation of removal mechanism of pollutants in ice

5. Finding of the enhanced generation of hydroxyl radical through chemical reaction among ferrous ion, oxalate, and oxygen and hydroxyl radical-mediated degradation of pollutants in ice, long term monitoring of pollutant degradation through chemical reactions among ferrous ion, various organic compounds, and oxygen, investigation of degradation products in ice

V. Application Plans of R&D Results

1. Chemical self-purification processes in ice can provide useful information about pollutants behavior and climate change prediction in polar regions

2. Our research group can become a world leading group in the field of chemical self-purification processes in ice based on methods and theories developed through this study

3. This study can be published in high-impact factor journal

4. This study can be applied to the development of freezing system for wastewater treatment

5. Economic benefits through core technologies and patents securing and technology transfer

목 차

제 1 장 서론.....	8
제 1 절 연구개발의 목적.....	8
제 2 절 연구개발의 필요성.....	9
제 3 절 연구개발의 범위.....	9
제 2 장 국내외 기술개발 현황.....	11
제 1 절 국내 기술개발 현황.....	11
제 2 절 국외 기술개발 현황.....	12
제 3 절 국내외 기술개발현황에 차지하는 위치.....	14
제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과.....	16
제 1 절 얼음내에서 오염물질간의 산화·환원 반응에 의한 오염물질 제거 연구.....	16
제 2 절 얼음내에서의 화학 반응에 의한 활성 산소종 생성 및 이에 의한 오염물질 분해 연구.....	24
제 4 장 연구개발목표 달성도 및 대외기여도.....	33
제 1 절 연구개발목표의 달성도.....	33
제 2 절 관련분야의 기술발전예의 기여도.....	35
제 5 장 연구개발결과의 활용계획.....	37
제 1 절 추가연구의 필요성.....	37
제 2 절 타연구에의 응용.....	37
제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보.....	38
제 7 장 참고문헌.....	40

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.

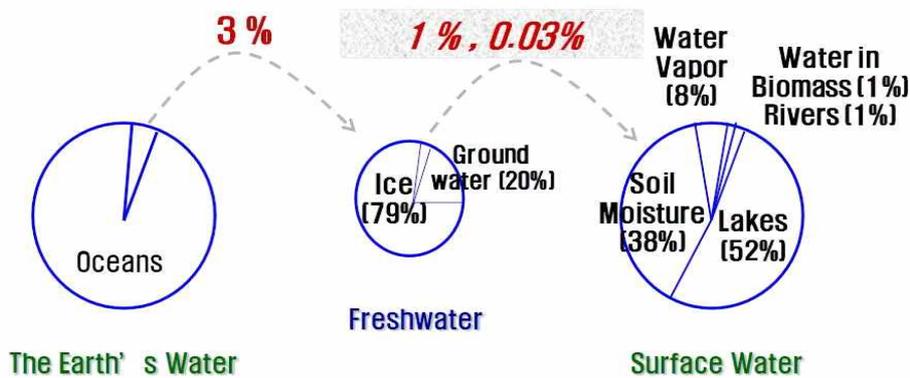


그림 1. 지구의 물 분포

- 대부분의 산화 · 환원 반응은 온도가 낮아질수록 그 속도가 느려진다. 하지만, 최근 연구결과에 따르면 몇몇 산화 · 환원 반응들은 액상에 비해 온도가 낮은 얼음상에서 그 속도가 현저히 증가한다. 이는 결국 얼음화학 반응이 극지에서의 오염물질 거동 및 변화에 중요한 영향을 미칠 수 있다는 것을 의미한다.
- 실제 수처리 공정은 자연에서 일어나는 물리, 화학, 생물학적 자정작용을 모방하고 있다 (그림 2). 본 연구에서는 얼음내에서 일어나는 새로운 화학적 자정작용을 발굴하고, 환경 조건별 화학적 자정작용 속도, 화학적 자정작용 프로세스, 활성 산소종 생성 및 오염물질 분해 메커니즘을 규명하고자 한다. 또한, 얼음내에서 일어나는 화학적 자정작용의 실제 환경에서의 적용 가능성을 검증하고, 나아가 수처리에 응용 가능한 얼음화학 반응을 발굴하고자 한다.

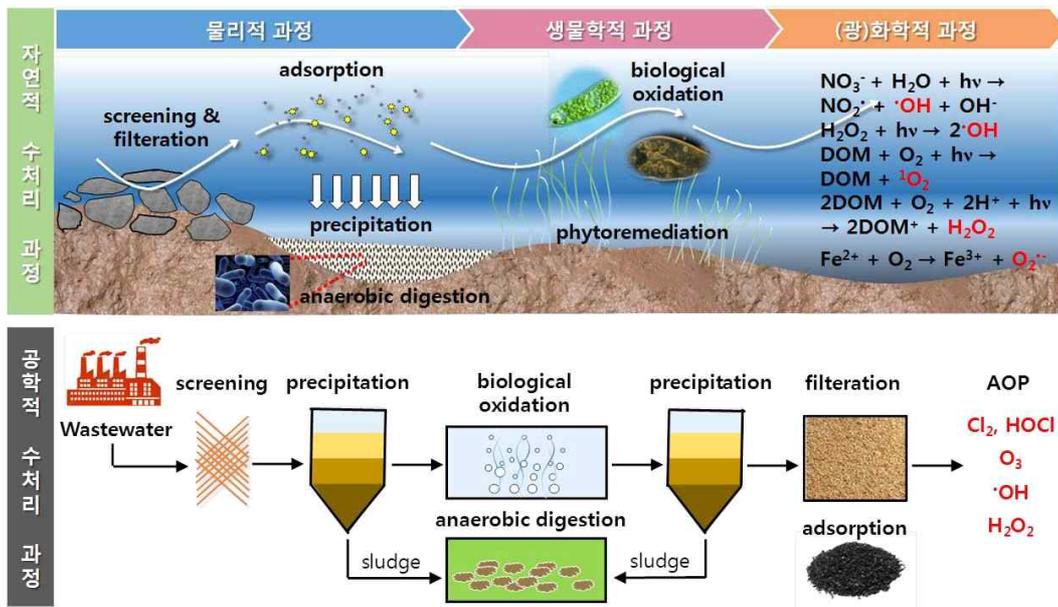


그림 2. 자연적 수처리 과정과 공학적 수처리 과정

제 2 절 연구개발의 필요성

- 얼음에서 일어나는 화학적 자정작용은 무궁무진하다. 하지만, 이를 연구하는 그룹은 세계적으로도 10개 내외로 현재 초기 연구 단계에 있다. 기후 변화와 관련하여 환경지구화학에 대한 중요성이 강조되고 있는 현 시점에서 앞으로 얼음에서 일어나는 자정작용 연구가 더욱 활발하게 진행될 것이며, 이와 더불어 선도적 위치를 선점하고자 하는 경쟁이 치열해질 것이다.
- 새로운 수처리 공정 개발을 통해 관련 핵심 기술 및 특허를 확보하고, 이를 바탕으로 기술 이전을 함으로써 경제적 이윤을 얻을 수 있다.

제 3 절 연구개발의 범위

- 본 연구는 “얼음내에서 오염물질간의 산화 · 환원 반응에 의한 오염물질 제거 연구 (1차년도)”와 “얼음내에서의 화학 반응에 의한 활성 산소종 생성 및 이에 의한 오염물질 분해 연구 (2차년도)”로 구성되어 있다.
- “얼음내에서 오염물질간의 산화 · 환원 반응에 의한 오염물질 제거 연구”의 연

구개발 범위는 다음과 같다.

- 얼음내에서 향상된 오염물질간의 산화 · 환원 반응 발굴
- 실험 조건 (pH, 온도, 농도 등)에 따른 오염물질 제거 속도 측정
- 얼음내에서의 오염물질 제거 메커니즘 규명

- “얼음내에서의 화학 반응에 의한 활성 산소종 생성 및 이에 의한 오염물질 분해 연구”의 연구개발 범위는 다음과 같다.

- 얼음내에서 향상된 활성 산소종 (하이드록시 라디칼, 슈퍼옥사이드 라디칼 등) 생성 및 이에 의한 오염물질 분해 발굴
- 실험 조건 (pH, 온도, 농도 등)에 따른 오염물질 분해 속도 측정
- 얼음내에서의 오염물질 분해 메커니즘 규명



제 2 장 국내외 기술개발 현황

제 1 절 국내 기술개발 현황

- 한국, 한림대학교, 김정원 교수 그룹, 얼음상에서 6가 크롬 이온과 다양한 유, 무기 물질들간의 산화, 환원 반응을 유도하여 6가 크롬 이온의 제거와 유, 무기 오염물질의 분해를 달성하였다 (그림 3) [1-3]. 얼음상에서 향상된 6가 크롬 이온의 제거와 유, 무기 오염물질의 분해는 얼음 내 존재하는 준액체층 (얼음결정 사이의 액체층, liquid-like grain boundary)에 6가 크롬 이온, 수소 이온 및 유, 무기 오염물질이 농축되기 때문임을 증명하였다. 본 연구결과는 얼음화학 반응을 이용하여 수처리를 달성할 수 있다는 것을 제시하였다.

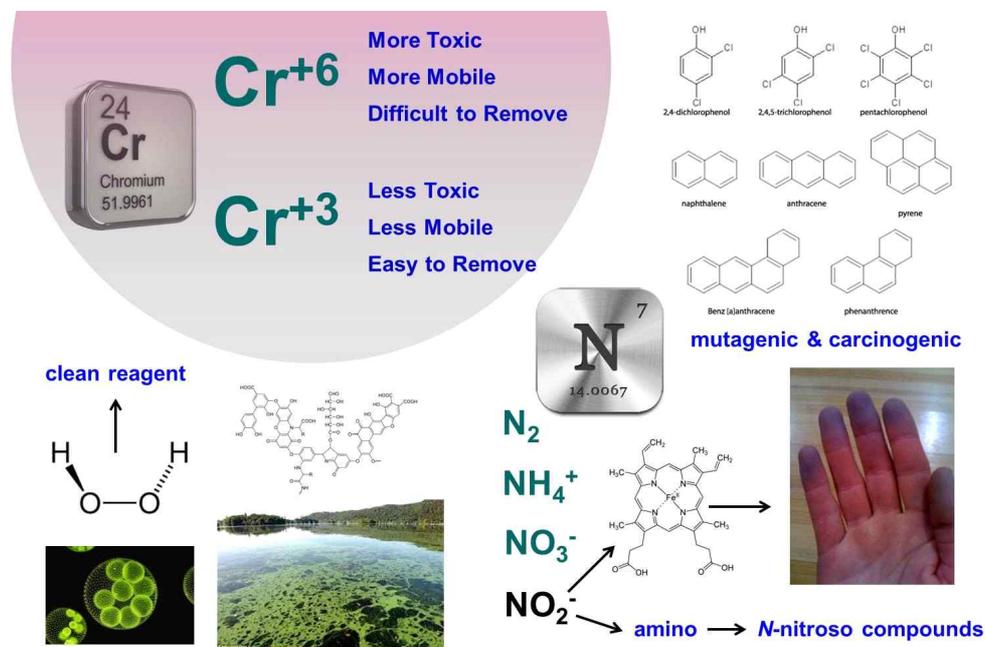


그림 3. 얼음상에서 6가 크롬 이온과 다양한 유, 무기 물질들의 산화, 환원 반응

- 한국, 포항공과대학교, 최원용 교수 그룹, 유기물 존재하 산화철과 산화망간의 광화학적 용출반응이 액상에서보다 얼음상에서 빨라진다는 것을 보고하였다 [4-5]. 얼음상에서 향상된 산화철과 산화망간의 용출반응은 얼음 내 존재하는 준액체층에 산화철 (또는 산화망간) 입자, 수소 이온 및 유기물이 농축되기 때문임을 입증하였다 (그림 5). 본 연구결과는 얼음화학 반응에 의해 생물의 생장에 필수적인 영양 원소들의 농도가 증가할 수 있음을 나타낸다.

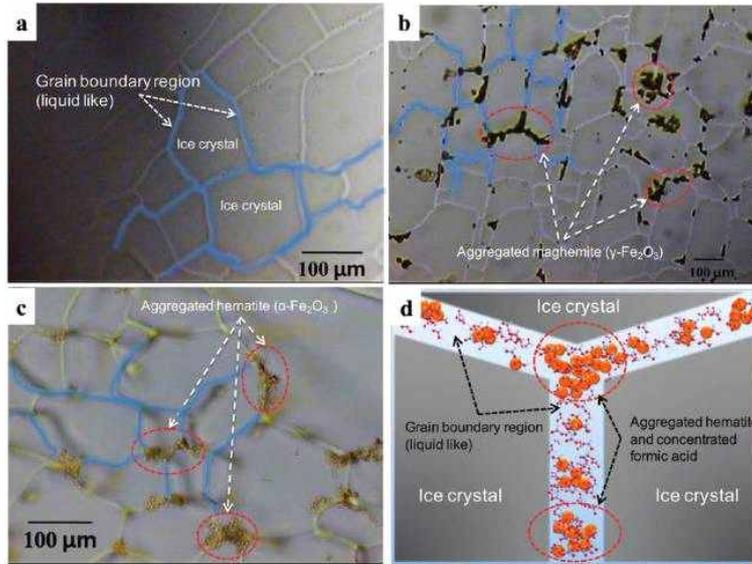


그림 5. 얼음 내 준액체층에 농축된 산화철, 수소 이온 및 유기물

제 2 절 국외 기술개발 현황

- 싱가포르, Nanyang Technological University, Yan Zhou 교수 그룹, 동결시 아질산염 (nitrite)에 의한 약물질의 하나인 sulfamethoxazole의 분해가 급속히 빨라진다는 것을 보고하였다. 이는 용액이 어는 과정에서 얼음 결정 주위에 존재하는 준액체층에 화학물질 (아질산염, 수소이온, sulfamethoxazole)들이 농축되게 되고 (동결농축효과), 이를 통해 free radical의 생성이 급격히 증가하기 때문이다. 얼음상 sulfamethoxazole의 분해를 통해 생성되는 다양한 분해 산물의 종류를 LC-ESI-MS 분석을 통해 규명하였다 (그림 6) [6].

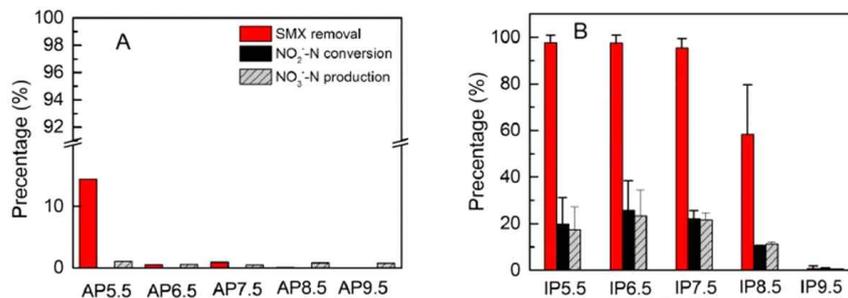


그림 6. (A) 액상과 (B) 얼음상에서 아질산염에 의한 sulfamethoxazole 분해

- 싱가포르, Nanyang Technological University, Yan Zhou 교수 그룹, 동결과 아질산염 (nitrite)에 의해 슬러지의 용해도와 탈수율이 급격히 증가한다는 것을 보고하였다. 동결과 아질산염에 의해 슬러지의 용존 유기탄소는 크게 증가하였으며 (29.5 mg/g → 48.8 mg/g), 동결 온도와 동결 속도는 슬러지의 용해도에 큰 영향을 미친다는 것을 실험을 통해 규명하였다. 하지만, 정확한 메커니즘에 대한 연구는 진행되지 않았다 [7].
- 미국, Villanova University, Amanda M. Grannas 교수 그룹, 얼음에서 p-nitroanisole과 pyridine의 광화학 반응 속도가 물에서 보다 최대 40배 빨라진다는 것을 보고하였다 [8]. 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 [9]. 이러한 얼음에서 향상된 광화학 반응 속도는 얼음이나 눈의 특성, 온도, 반응 물질의 종류, 농도 및 용해도에 따라 차이가 있음을 규명하였다. (그림 7).

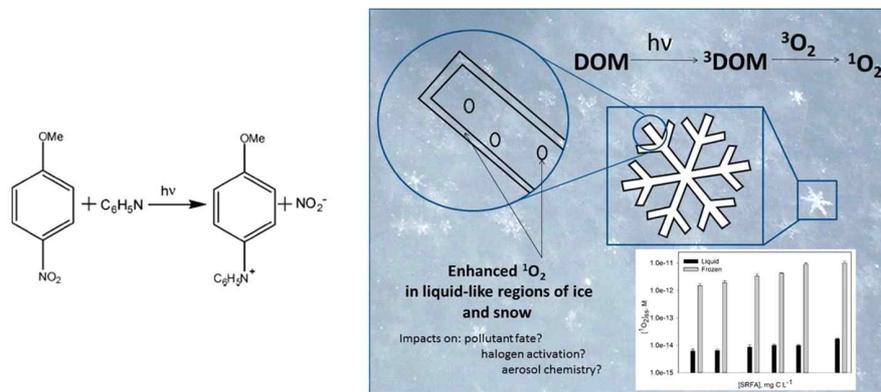


그림 7. 얼음에서 향상된 p-nitroanisole과 pyridine의 광화학 반응 및 용존 자연 유기물의 광화학적 일중항산소 생성

- 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 8) [10].

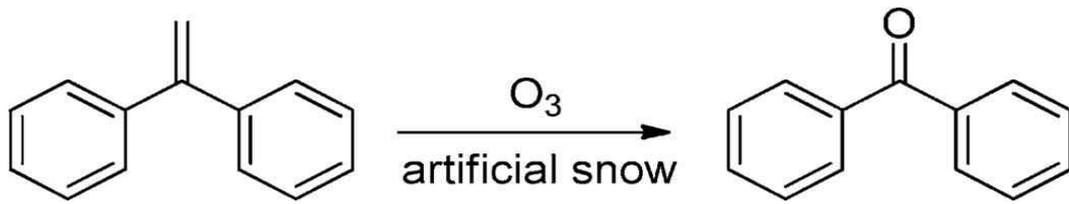


그림 8. 눈 표면에서 1,1-diphenylethylene과 오존의 반응으로 인한 benzophenone의 생성

- 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 9) [11].

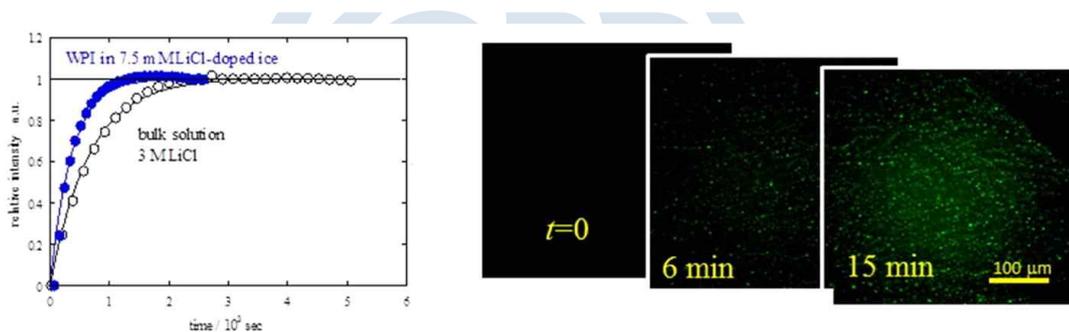


그림 9. 물과 얼음에서 fluorescein diacetate의 가수분해로 생성된 fluorescein의 형광 결과

제 3 절 국내외 기술개발현황에 차지하는 위치

- 본 연구에서는 과요오드산염 (periodate)/과산화일황산염 (peroxymonosulfate)과 동결을 이용한 유기 오염물질 분해 방법을 발굴하고, 실험 조건에 따른 오염물질 제거 속도를 측정하였으며, 얼음내에서의 오염물질 제거 메커니즘을 규명하였다. 이는 새로운 수처리 방법으로, 극지방에서 동결을 이용한 환경 오염물질 제거에 적용 가능하다.
- 또한, 얼음내에서 과산화일황산염 (peroxymonosulfate)과 염소이온 (chloride)간의 화학반응에 의한 하이포염소산 (hypochlorous acid) 생성 및 이에 의한 오염물질 분해를 발굴하고, 실험 조건에 따른 오염물질 제거 속도를 측정하였으며, 얼음내

에서의 오염물질 제거 메커니즘을 규명하였다. 과산화일황산염/염소이온/동결 시스템은 매우 효과적으로 다양한 유기 오염물질을 분해시켰다. 이는 새로운 고효율의 수처리 방법으로 다양한 종류의 폐수 처리에 적용 가능하다.

- 얼음내에서 요오드산염 (iodate)과 아질산염 (nitrite)간의 화학반응에 의한 분자성 요오드 (molecular iodine) 생성 연구는 환경적으로 중요한 분자성 요오드 (오존 파괴, 구름 생성의 핵)의 새로운 생성 메커니즘을 제시하였다. 이는 극지방에서의 높은 분자성 요오드 농도에 대한 실마리를 제공한다.
- 얼음내에서 철 2가 이온, 옥살산 및 산소간의 화학반응에 의한 하이드록시 라디칼 생성 및 이에 의한 오염물질 분해 연구는 새로운 하이드록시 라디칼 생성 메커니즘을 제시하였을 뿐만 아니라, 생성된 하이드록시 라디칼에 의해 유기 오염물질이 어떻게 분해되고, 환경적으로 어떠한 영향을 미치는지를 설명한다.



제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

제 1 절 얼음내에서 오염물질간의 산화 · 환원 반응에 의한 오염물질 제거 연구

1. 실험적 접근 방법

- 얼음 화학 반응기 (ice reaction model system)를 사용하여 동결에 의한 오염물질간의 산화 · 환원 반응을 유도한다. 적정 농도의 오염물질이 담긴 수용액을 플라스틱 코니칼 튜브에 넣고 에탄올을 냉매로 사용하는 순환형 저온 냉각 구조 (-30 °C - +30 °C)를 이용하여 얼린 후 일정 시간동안 반응시킨다. 액상에서의 실험은 순환형 저온 냉각 구조의 온도를 상온 (25 °C)으로 고정시킨 후, 동일한 방법으로 실험을 수행한다. 폐놀계 오염물질 및 분해 부산물의 농도는 UV-visible detector가 장착된 high-performance liquid chromatography (HPLC, Agilent 1220)를 사용하여 측정한다. 유기 오염물질의 분해로 생성된 CO₂의 양은 gas chromatography (Agilent 7820B)를 사용하여 측정한다. 수중 총 유기탄소 (total organic carbon, TOC)의 농도는 nondispersive infrared sensor (NDIR)가 장착된 TOC analyzer (Shimadzu TOC-V_{CSH})를 이용하여 측정한다. 이온의 농도는 ion chromatography (IC, Dionex ICS-1100)를 사용하여 측정한다. 중금속의 농도는 발색법에 기반하여 UV-visible spectrophotometer (Shimadzu UV-2600)로 측정하거나 inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy (ICP-OES, Thermo iCAP 6300 Duo)를 사용하여 측정한다 (그림 10).



그림 10. 얼음화학 반응 실험 및 분석 방법

2. 연구 내용 및 결과

가. 과요오드산염 (periodate)과 동결을 이용한 유기 오염물질 분해

- 과요오드산염을 이용한 수중 오염물질 분해는 예전부터 많이 시도되었다. 하지만 과요오드산염은 산화력이 크지 않아 이를 수중 오염물질 분해에 적용하기 위해서는 자외선, 메탈, 초음파 등을 이용하여 과요오드산염을 활성화시켜야 한다. 본 연구에서는 동결을 이용하여 과요오드산염을 활성화시켰다. 과요오드산염에 의한 퍼프릴 알코올의 분해는 액상에서는 거의 일어나지 않았지만, 얼음상에서는 빠르게 진행되었다 (그림 11a). 과요오드산염과 퍼프릴 알코올의 혼합 용액을 동결하게 되면, 과요오드산염, 퍼프릴 알코올, 수소 이온이 얼음결정 주위에 존재하는 준액체층에 농축되게 된다. 따라서 준액체층에 존재하는 과요오드산염, 퍼프릴 알코올, 수소 이온의 농도가 증가한다. 과요오드산염과 퍼프릴 알코올 간의 산화, 환원반응은 수소 이온의 농도가 높을 때에만 일어난다 (식 1과 2). 따라서, 동결에 의해 수소 이온의 농도가 증가하게 되면 과요오드산염은 퍼프릴 알코올을 효과적으로 분해할 수 있다. 이때 동결에 의해 높아진 과요오드산염과 퍼프릴 알코올의 농도는 과요오드산염과 퍼프릴 알코올 간의 반응 속도를 향상시킴으로써 퍼프릴 알코올의 분해 속도를 향상시킨다. 과요오드산염은 퍼프릴 알코올을 분해하고 요오드산염이 된다. 이렇게 생성된 요오드산염은 퍼프릴 알코올을 추가적으로 분해할 수 있다. 동결 후 요오드 이온과 요오드 분자의 생성은 동결에 의해

요오드산염이 퍼프릴 알코올을 분해할 수 있음을 나타낸다 (그림 11b, 식 3과 4).

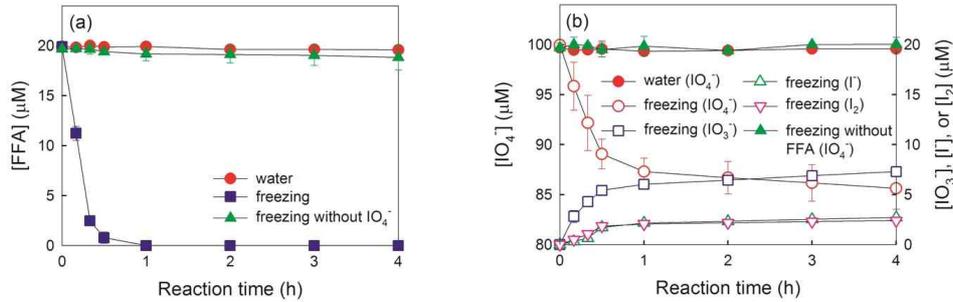
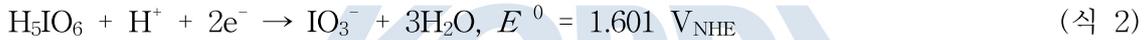
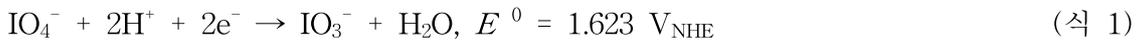


그림 11. 과요오드산염과 퍼프릴 알코올이 동시에 존재하는 조건에서 얼음상과 액상에서의 (a) 퍼프릴 알코올 분해와 (b) 과요오드산염의 변환



- 과요오드산염과 동결을 이용한 퍼프릴 알코올 분해에서 과요오드산염의 농도가 증가할수록 퍼프릴 알코올의 분해 속도가 증가하였다 (그림 12a). 이는 과요오드산염의 농도가 높을수록 과요오드산염과 퍼프릴 알코올의 반응 속도가 증가하기 때문이다. 과요오드산염과 동결을 이용한 퍼프릴 알코올 분해에서 과요오드산염과 퍼프릴 알코올 혼합 용액의 초기 pH를 5 이하로 조절하였을 때 과요오드산염에 의한 퍼프릴 알코올 분해가 관측되었다. 혼합 용액의 초기 pH가 낮을수록 동결 후 pH 역시 낮고, 과요오드산염과 퍼프릴 알코올 간의 산화·환원반응에 필요한 수소 이온의 농도가 높기 때문에 퍼프릴 알코올의 분해 속도가 증가하였다 (그림 12b). 또한 동결 온도가 낮을수록 퍼프릴 알코올의 분해 속도가 증가하였다 (그림 12c). 동결 온도가 낮을수록 얼음 결정의 성장 속도가 빨라지고, 얼음 결정 주위에 존재하는 준액체층의 부피가 더욱 빨리 감소한다. 준액체층의 부피가 더욱 빨리 감소하면 과요오드산염, 퍼프릴 알코올, 수소 이온의 농도가 더욱 빨리 증가하고, 따라서 과요오드산염에 의한 퍼프릴 알코올의 분해 속도가 증가한다.

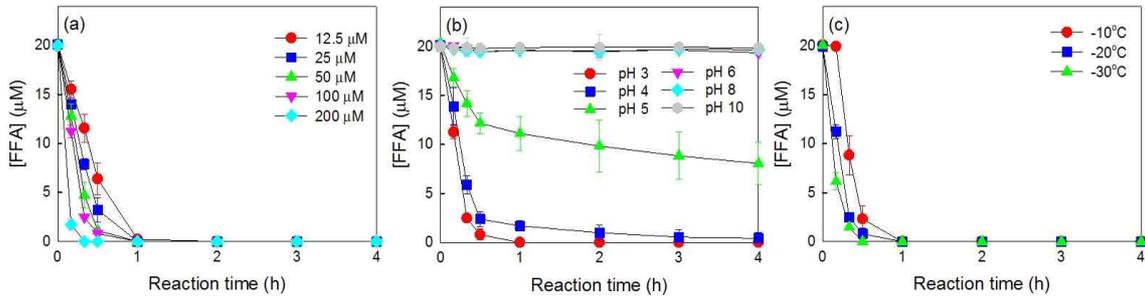


그림 12. (a) 과요오드산염 농도, (b) pH, (c) 동결 온도에 따른 퍼프릴 알코올 분해

- 그림 13a와 b는 각각 액상과 얼음상에서 과요오드산염에 의한 다양한 유기 오염 물질 (퍼프릴 알코올, 시메티딘, 트립토판, 페놀, 4-클로로페놀, 비스페놀 A)의 분해를 나타낸다. 액상에서 유기 오염물질의 분해는 일어나지 않거나, 분해 속도가 매우 느렸다. 반면 얼음상에서는 모든 유기 오염물질의 분해가 관측되었으며, 그 분해 속도도 액상에 비해 훨씬 빨랐다. 이는 과요오드산염/동결 시스템을 다양한 오염물질이 함유된 폐수 처리에 적용 할 수 있음을 나타낸다.

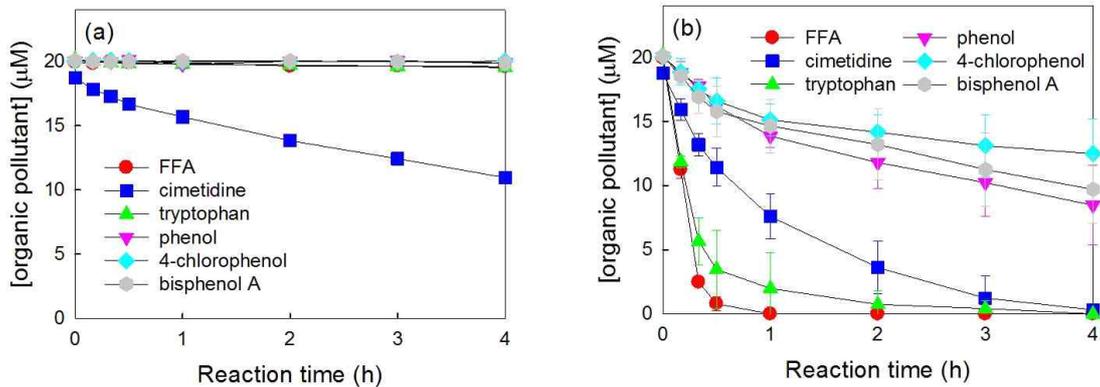


그림 13. (a) 액상과 (b) 얼음상에서 과요오드산염에 의한 다양한 유기 오염물질 분해

- 동결 농축효과에 의한 과요오드산염의 분해 성능 향상을 검증하기 위하여 액상에서 과요오드산염의 농도가 높을 때 또는 pH가 낮을 때 퍼프릴 알코올의 분해를 조사하였다 (그림 14). pH 3에서 과요오드산염의 농도를 100 μM에서 10 mM로 100배 높였을 경우, 퍼프릴 알코올의 분해는 여전히 관측되지 않았다. 하지만, 수소 이온의 농도를 100배 높였을 때, 즉 pH를 3에서 1로 낮추었을 때에는 퍼프릴 알코올이 분해되었다. 수소 이온의 농도와 과요오드산염의 농도를 모두 100배 높였을 경우에는 수소 이온의 농도만 100배 높인 경우보다 퍼프릴 알코올의 분해 속도가 더욱 증가하였다. 이러한 결과를 토대로 동결에 의한 준액체층에서의 과

요오드산염, 퍼프릴 알코올, 수소 이온의 농축이 과요오드산염의 분해 성능 향상에 주 원인을 증명하였다.

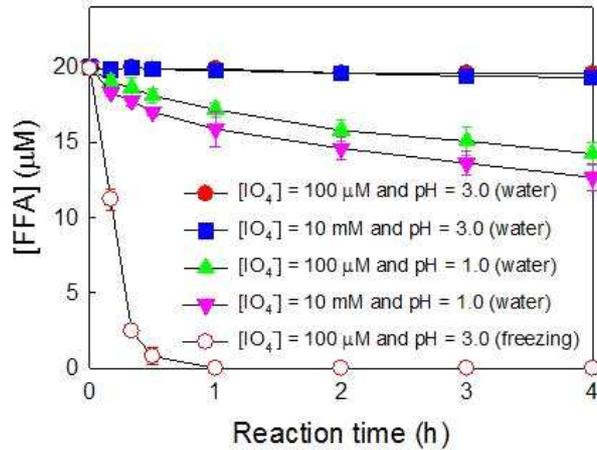


그림 14. 액상에서 과요오드산염의 농도 증가 및 pH 저감에 따른 퍼프릴 알코올 분해

- 동결시 과요오드산염 수용액의 pH가 얼마나 감소하는지 알아보기 위하여 크레졸 레드 (cresol red)를 pH 지표물질로 사용하여 동결 전후 크레졸 레드의 흡광 스펙트럼을 측정하였다 (그림 15). pH 3의 수용액에서 크레졸 레드의 최대 흡광 파장은 434 nm 였다. 이는 monoprotonated 크레졸 레드가 주 성분임을 나타낸다. 동결후 크레졸 레드의 최대 흡광 파장은 518 nm로 변화였고, 이는 대부분의 monoprotonated 크레졸 레드가 동결에 의해 diprotonated 크레졸 레드로 바뀌었다는 것을 의미한다. 즉 pH가 감소하였다. 동결후 monoprotonated 크레졸 레드와 diprotonated 크레졸 레드의 상대적 농도비를 토대로 pH를 계산한 결과 pH 3의 수용액은 동결후 pH가 0.2로 낮아졌다.

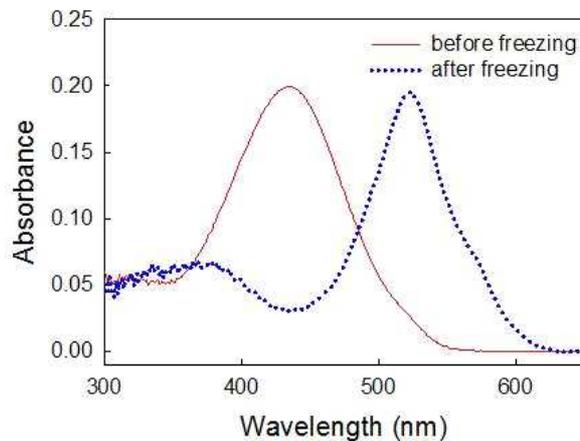


그림 15. 동결 전후 크레졸 레드의 흡광 스펙트럼

- 과요오드산염/동결 시스템은 어떠한 유기 오염물질을 효과적으로 분해시키는지 규명하기 위해 다양한 작용기를 가진 페놀 물질들을 대상으로 그 분해 속도를 측정하고, Hammett constant 대비 분해 속도를 비교하였다 (그림 16). 그 결과 Hammett constant가 작아질수록 분해 속도가 증가하는 것을 확인하였다. 이는 전자가 풍부한 오염물질이 과요오드산염에 의해 빠르게 분해된다는 것을 의미한다.

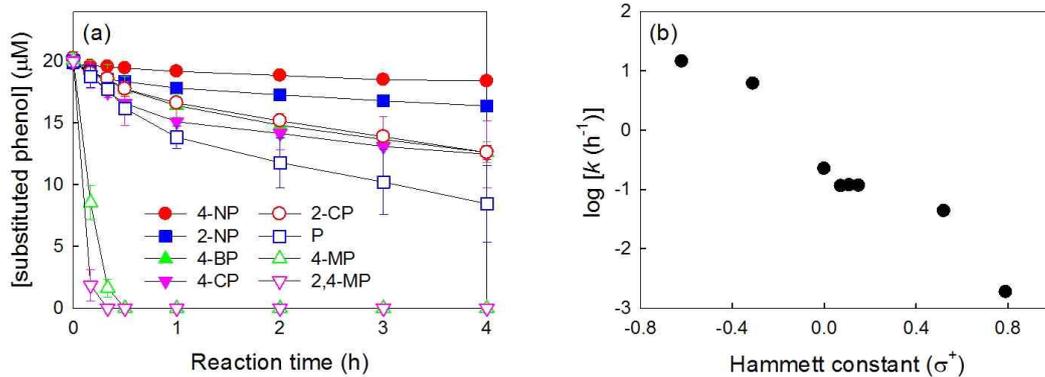


그림 16. (a) 과요오드산염/동결 시스템에 의한 다양한 작용기를 가진 페놀 물질들의 분해 및 (b) Hammett constant와 분해 속도와의 관계

나. 과산화일황산염 (peroxymonosulfate)과 동결을 이용한 유기 오염물질 분해

- 과요오드산염과 동결을 이용한 유기 오염물질 분해는 다음과 같은 두가지 단점을 가지고 있다. 1) 높은 pH 조건에서는 유기 오염물질의 분해 속도가 매우 느리다. 2) 과요오드산염의 환원으로 생성된 요오드 이온과 요오드 분자는 후속 산화공정에서 독성이 높은 요오드 함유 유기물질의 생성에 기여한다. 이러한 과요오드산염과 동결을 이용한 유기 오염물질 분해 방법의 단점을 극복하기 위하여 과요오드산염 대신에 과산화일황산염을 사용하였다. 과산화일황산염에 의한 퍼프릴 알코올의 분해는 액상에서는 거의 일어나지 않았지만, 얼음상에서는 빠르게 진행되었다. 또한 과산화일황산염의 환원으로 생성된 물질은 환경적 영향이 거의 없는 sulfate (SO_4^{2-})였다 (그림 17).

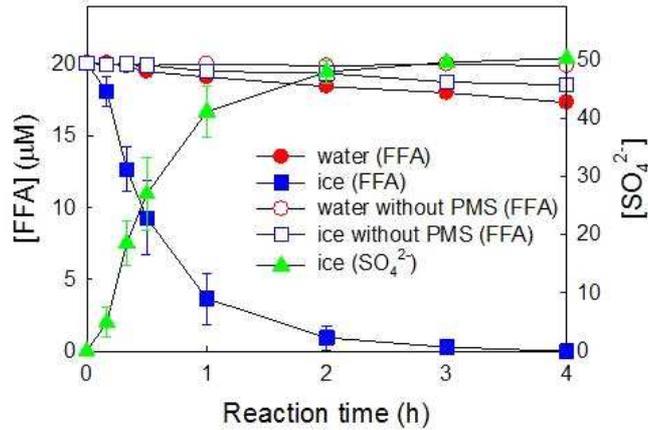


그림 17. 과산화일황산염과 퍼프릴 알코올이 동시에 존재하는 조건에서 얼음상과 액상에서의 퍼프릴 알코올 분해 및 과산화일황산염의 환원 생성물 분석

- 과산화일황산염과 동결을 이용한 퍼프릴 알코올 분해에서 과산화일황산염의 농도가 증가할수록 퍼프릴 알코올의 분해 속도가 증가하였다 (그림 18a). 이는 과산화일황산염의 농도가 높을수록 과산화일황산염과 퍼프릴 알코올간의 반응 속도가 증가하기 때문이다. 과산화일황산염과 동결을 이용한 퍼프릴 알코올 분해는 초기 pH의 영향을 거의 받지 않았다 (그림 18b). 이는 과요오드산염/동결 시스템이 pH가 낮은 조건에서만 작동된다는 사실과 크게 다른 점이다. 산성 조건 뿐만 아니라 염기성 조건에서의 퍼프릴 알코올 분해는 과산화일황산염/동결 시스템의 폐수처리에 대한 효용성을 크게 향상시킬 수 있다. 동결 온도가 낮을수록 과산화일황산염에 의한 퍼프릴 알코올 분해 속도가 증가하였다 (그림 18c). 이는 동결 온도가 낮을수록 얼음 결정의 성장 속도가 빨라지고, 얼음 결정 주위에 존재하는 준액체층에 과산화일황산염과 퍼프릴 알코올이 더욱 빨리 농축되었기 때문이다.

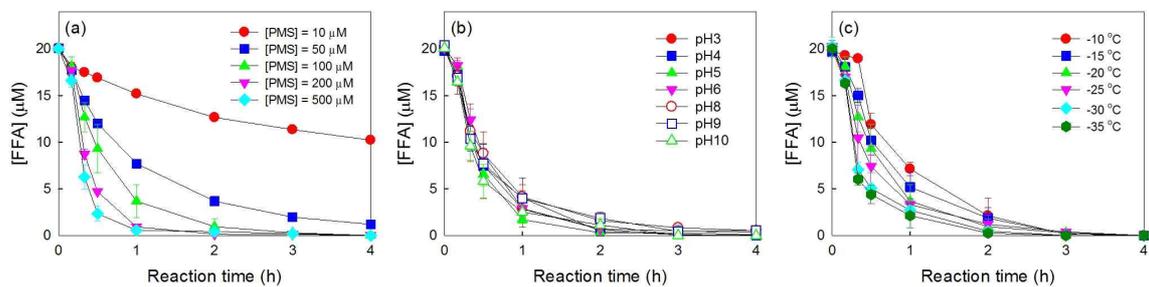


그림 18. (a) 과산화일황산염 농도, (b) pH, (c) 동결 온도에 따른 퍼프릴 알코올 분해

- 다양한 유기 오염물질 (페놀, 비스페놀 A, 프로프라놀롤, 서파목솔, 트립토판)을 대상으로 과산화일황산염/동결 시스템의 분해 성능을 평가하였다 (그림 19). 과산화일황산염에 의한 유기 오염물질 분해는 액상에서는 일어나지 않거나, 분해 속도가 매우 느렸다. 반면 얼음상에서는 모든 유기 오염물질의 분해가 관측되었으며, 그 분해 속도도 액상에 비해 훨씬 빨랐다. 특히, 프로프라놀롤, 서파목솔, 트립토판 같은 약물질의 분해가 빠르게 진행되었으며, 이는 과산화일황산염/동결 시스템이 약물질이 함유된 폐수 처리에 특히 유용함을 나타낸다.

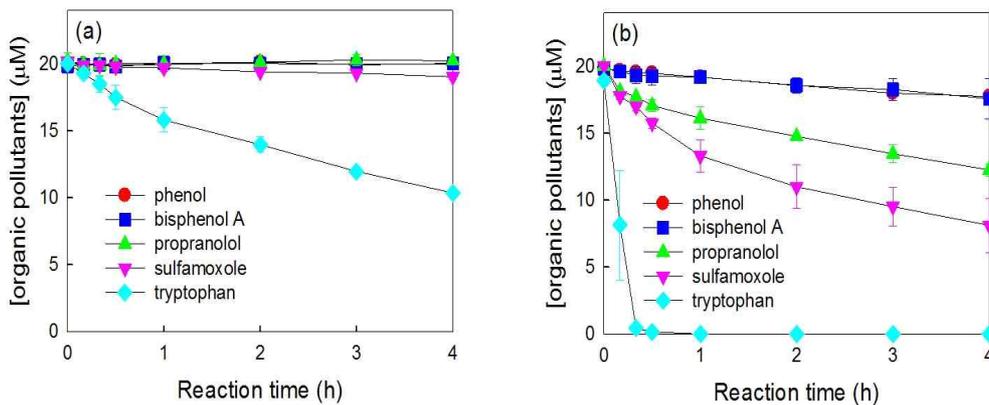


그림 19. (a) 액상과 (b) 얼음상에서 과산화일황산염에 의한 다양한 유기 오염물질의 분해

- 동결 농축효과에 의한 과산화일황산염의 분해 성능 향상을 검증하기 위하여 액상에서 과산화일황산염의 농도에 따른 퍼프릴 알코올의 분해를 조사하였다 (그림 20). 과산화일황산염의 농도가 증가할수록 퍼프릴 알코올의 분해 속도가 증가하였다. 즉 동결에 의해 준액체층에 과산화일황산염과 퍼프릴 알코올이 농축됨으로써 과산화일황산염에 의한 퍼프릴 알코올의 분해가 크게 향상된다는 것을 확인하였다.

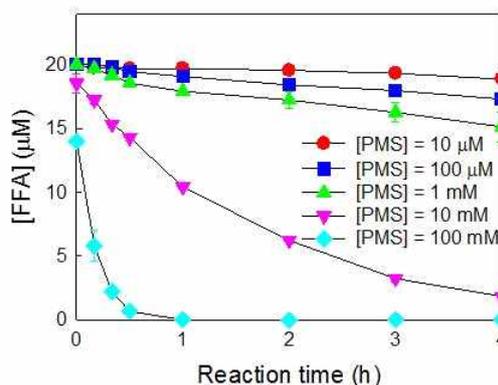


그림 20. 액상에서 과산화일황산염의 농도에 따른 퍼프릴 알코올 분해

- 동결에 의해 과산화일황산염이 준액체층에 농축된다는 것을 라만 분광법을 이용하여 측정하였다 (그림 21). 동결 후 과산화일황산염은 얼음 입자에는 거의 존재하지 않고, 준액체층에 농축되었다.

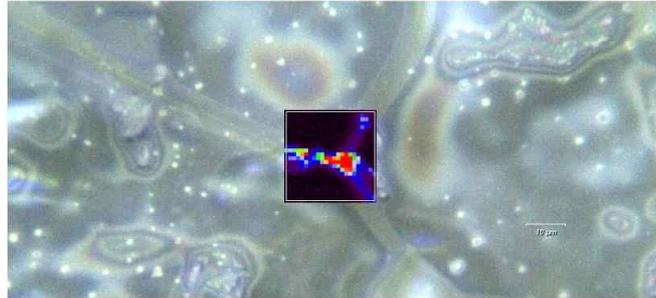


그림 21. 동결후 과산화일황산염의 라만 스펙트럼 분석

제 2 절 얼음내에서의 화학 반응에 의한 활성 산소종 생성 및 이에 의한 오염물질 분해 연구

1. 실험적 접근 방법

- 실험 방법은 제 1 절과 동일
- 분자성 요오드의 농도는 UV-visible spectrophotometer (Shimadzu UV-2600)를 사용하여 460 nm에서의 흡광도를 측정함으로써 구하였다. 하이드록시 라디칼의 생성은 spectrofluorometer (Shimadzu RF-5301)를 이용하여 쿠마린 (coumarin)과 하이드록시 라디칼이 반응하여 생성된 7-하이드록시 쿠마린 (7-hydroxycoumarin)의 332 nm의 광조사 후 460 nm에서 발생하는 fluorescence emission intensity를 측정함으로써 간접적으로 정량화되었다.

2. 연구 내용 및 결과

가. 얼음내에서 요오드산염 (iodate)과 아질산염 (nitrite)간의 화학반응에 의한 분자성 요오드 (molecular iodine) 생성

- 얼음내에서 요오드산염 (iodate)과 아질산염 (nitrite)간의 화학반응에 의해 분자성 요오드 (molecular iodine)가 생성되는 현상을 발굴하였다. 동결하였을 경우

요오드산염은 아질산염에 의해 환원되어 요오드 이온과 분자성 요오드로 전환되었으며, 아질산염은 요오드산염에 의해 산화되어 질산염으로 전환되었다. 하지만, 액상에서는 요오드산염과 아질산염간의 산화, 환원 반응이 진행되지 않았다 (그림 22).

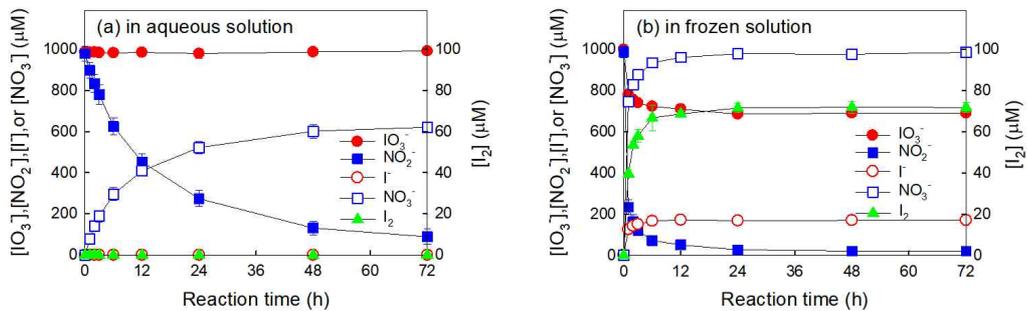
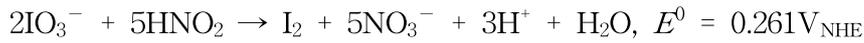


그림 22. (a) 액상과 (b) 얼음상에서 요오드산염과 아질산염간의 산화, 환원 반응에 의한 요오드 이온과 분자성 요오드 생성

- 얼음상에서 요오드산염과 아질산염간의 산화, 환원 반응에 의한 요오드 이온 및 분자성 요오드 생성은 pH가 낮을수록, 그리고 요오드산염과 아질산염의 농도가 높을수록 증가하였다. pH가 낮을수록 아질산염은 반응성이 큰 니트로 에시디움 이온 (nitroacidium ion, H_2ONO^+)으로 더 많이 전환되기 때문에 낮은 pH에서 요오드 이온 및 분자성 요오드의 생성량이 높았다. 요오드산염 및 아질산염의 농도가 높을수록 요오드산염과 아질산염간의 반응 확률이 높아지고, 따라서 두 물질간의 산화, 환원 반응으로 인한 요오드 이온 및 분자성 요오드의 생성이 증가한다. 또한, 동결 온도가 높을수록 산화, 환원 반응의 지속성이 증가하고, 이는 더 많은 양의 요오드 이온 및 분자성 요오드 생산에 기여한다 (그림 23).

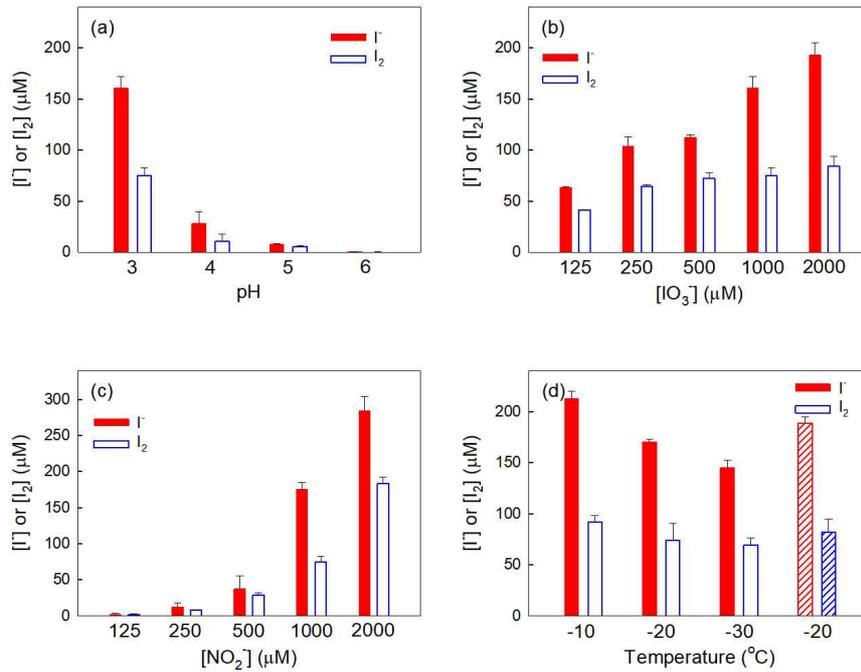


그림 23. 다양한 조건별 동결시 요오드산염과 아질산염간의 산화, 환원 반응에 의한 요오드 이온 및 분자성 요오드 생성

- 동결후 얼음내 (얼음입자와 얼음입자 사이의 준액체층)에 요오드산염이 농축되는 현상을 증명하기 위해 공초점 라만 마이크로스코프 (confocal Raman microscope)를 이용하여 요오드산염의 분포를 분석하였다. 532 nm의 광조사하 942 cm^{-1} 에서 관측되는 요오드산염의 라만 피크는 주로 준액체층에서 검출되었다 (그림 24). 이는 동결에 의해 요오드산염은 준액체층에 농축됨을 나타낸다.

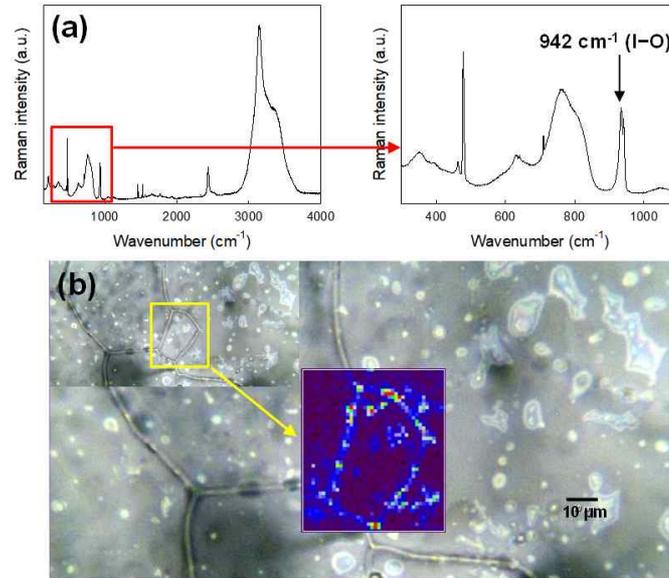


그림 24. (a) 동결후 요오드산염의 라만 피크와 (b) 얼음입자와 준액체층내 942 cm^{-1} 에서 관측되는 라만 피크의 정도

- 동결후 pH 변화를 규명하기 위해 크레졸 레드 (cresol red)를 주입한 후 동결전 후 크레졸 레드의 최대 광흡수 파장을 측정하였다. pH 3의 조건에서 동결전 크레졸 레드의 최대 광흡수 파장은 434 nm로 수소 이온이 하나 붙은 형태의 (monoprotonated) 크레졸 레드로 존재하는데 반해, 동결후에는 최대 광흡수 파장이 518 nm로 변하였다 (그림 25). 이는 수소 이온이 두 개 붙은 형태의 (diprotonated) 크레졸 레드로 전환되었음을 뜻한다. 즉 동결에 의해 pH가 낮아지는 동결 농축효과를 직접적으로 증명하였다. 동결후 monoprotonated 크레졸 레드와 diprotonated 크레졸 레드의 상대적 농도비를 토대로 pH를 계산한 결과 pH 3의 수용액은 동결후 pH가 1.8로 낮아졌다.

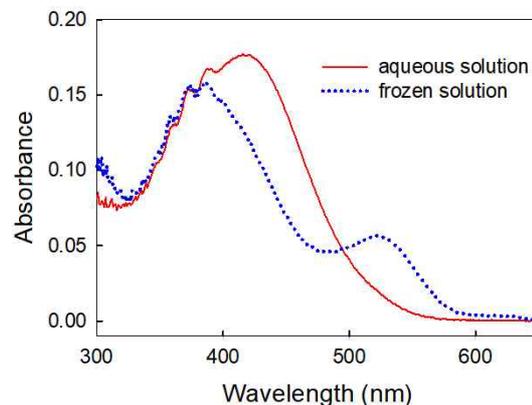
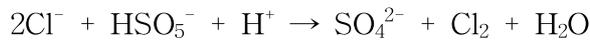
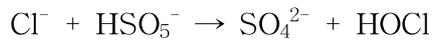


그림 25. 동결전후 크레졸 레드의 최대 흡수 파장의 변화

나. 얼음내에서 과산화일황산염 (peroxymonosulfate)과 염소이온 (chloride)간의 화학반응에 의한 하이포염소산 (hypochlorous acid) 생성 및 이에 의한 오염물질 분해

- 과산화일황산염 (peroxymonosulfate)과 염소이온 (chloride)간의 화학반응에 의해 염소분자 (chlorine)와 하이포염소산 (hypochlorous acid)이 생성된다. 하지만 이러한 화학반응이 진행되기 위해서는 수백 mM 이상의 염소이온이 존재하여야만 한다.



- 본 연구에서는 동결을 이용하여 염소이온의 농도를 급격히 증가시킴으로써 수십~수백 μM 의 염소이온을 이용하여 하이포염소산 생성 및 이를 이용한 오염물질 분해를 달성하였다. 과산화일황산염과 염소이온이 있는 조건에서 동결하였을 경우, 하이포염소산이 생성되었으며, 4-클로로페놀의 분해가 빠르게 진행되었다. 하지만, 과산화일황산염, 염소이온, 동결 중 한 가지 조건이라도 없는 경우에는 하이포염소산 생성 및 4-클로로페놀의 분해가 미비하였다 (그림 26).

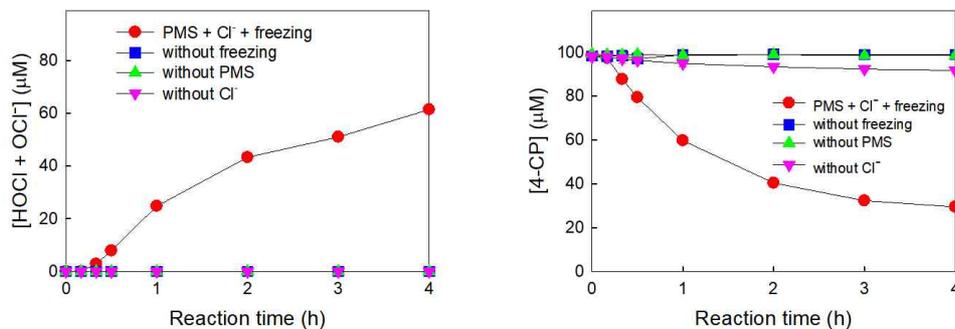


그림 26. 다양한 조건별 동결시 과산화일황산염/염소이온 시스템에서의 하이포염소산 생성 및 4-클로로페놀 분해

- 과산화일황산염/염소이온/동결 시스템에서 염소이온 및 과산화일황산염의 농도가 증가할수록 4-클로로페놀의 분해가 증가하였다. 하지만 같은 조건에서 동결하지 않은 경우에는 4-클로로페놀의 분해가 미비하였다. 과산화일황산염과 염소이온이 있는 조건에서 pH 3에서 11까지 모두 4-클로로페놀의 분해는 동결에 의해 증가하였다. 특히, pH 4에서 4-클로로페놀의 분해 효율이 가장 높았다. 과산화일황산염/염소이온/동결 시스템은 동결온도가 높을수록 높은 4-클로로페놀의 분해 효율을 나타내었다 (그림 27). 이는 높은 동결온도에서 얼음화학 반응의 지속성이 증가한다는 사실에 기인한다.

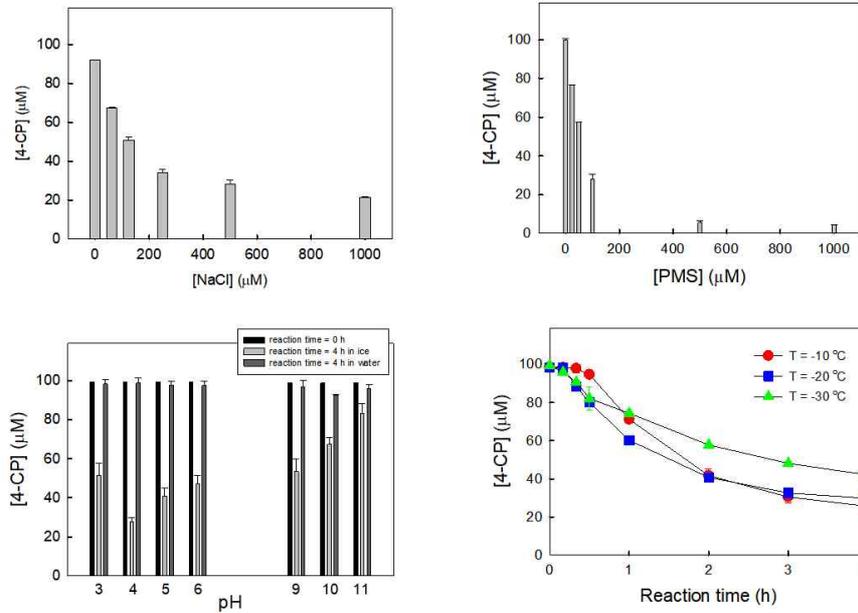


그림 27. 과산화일황산염/염소이온/동결 시스템에서 염소 이온의 농도, 과산화일황산염의 농도, pH, 동결온도에 따른 4-클로로페놀 분해

- 약물질을 대상으로 과산화일황산염/염소이온 시스템의 분해 효율을 조사한 결과 액상에서는 분해가 거의 일어나지 않았지만, 동결시 모든 약물질의 분해가 급격히 증가하였다. 페놀계 오염물질 역시 액상에서는 분해가 거의 진행되지 않았고, 동결시 분해가 빠르게 진행되었다. 페놀계 오염물질의 작용기에 따라 분해속도의 차이가 있었지만, 실험에 사용된 모든 페놀계 오염물질의 분해가 관측되었다 (그림 28). 이는 과산화일황산염/염소이온/동결 시스템을 실제 폐수처리 공정에 적용할 수 있음을 나타낸다.

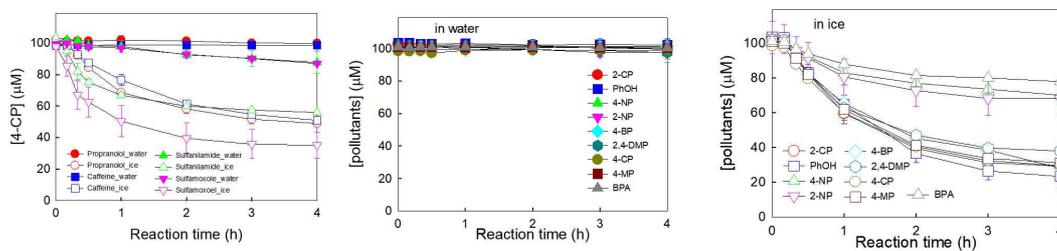


그림 28. 오염물질의 종류에 따른 과산화일황산염/염소이온/동결 시스템의 분해 효율

다. 얼음내에서 철 2가 이온, 옥살산 및 산소간의 화학반응에 의한 하이드록시 라디칼 생성 및 이에 의한 오염물질 분해

- 얼음내에서 철 2가 이온, 옥살산 및 산소간의 화학반응에 의한 하이드록시 라디칼 생성을 액상에서와 비교하여 측정하였다. 하이드록시 라디칼의 생성은 쿠마린 (coumarin)과 하이드록시 라디칼이 반응하여 생성된 7-하이드록시 쿠마린 (7-hydroxycoumarin)의 fluorescence emission intensity를 측정함으로써 수행되었다. 15분간의 반응 후 액상에서는 7-하이드록시 쿠마린의 fluorescence emission intensity가 약간 증가한데 반해, 얼음상에서는 크게 증가하였다 (그림 29a). 이는 액상 비해 얼음상에서 철 2가 이온, 옥살산 및 산소간의 화학반응에 의한 하이드록시 라디칼 생성 속도가 훨씬 크다는 것을 뜻한다. 또한 4-클로로페놀의 분해 및 이로 인한 분해 부산물 생성 역시 액상에서 보다 얼음상에서 크게 나타났고, 철 2가 이온 및 철 2가 이온과 옥살산 모두를 반복 주입한 경우에도 액상에 비해 얼음상에서 높은 분해 효율을 나타내었다 (그림 29b와 c).

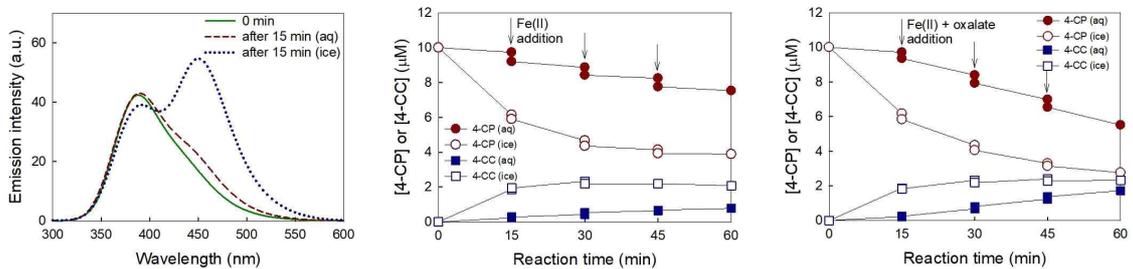


그림 29. (a) 액상과 얼음상에서의 7-하이드록시 쿠마린 (하이드록시 라디칼) 생성 및 (b) 철 2가 이온만 반복 투입한 경우와 (c) 철 2가 이온과 옥살산 모두를 반복 투입한 경우의 4-클로로페놀 분해 및 분해 부산물 생성

- 철 2가 이온, 다양한 유기물 및 산소간의 화학반응에 의한 4-클로로페놀의 분해를 장기간 모니터링하였다. 얼음상에서의 화학반응은 1시간 이내에 끝난 반면 액상에서의 화학반응은 수일~수십일 동안 지속되었다 (그림 30). 이는 얼음상에서 철 2가 이온, 다양한 유기물 및 산소간의 화학반응에 의한 하이드록시 라디칼 생성 속도가 액상에 비해 훨씬 크고, 이로 인해 화학반응이 빨리 종결된다는 것을 뜻한다.

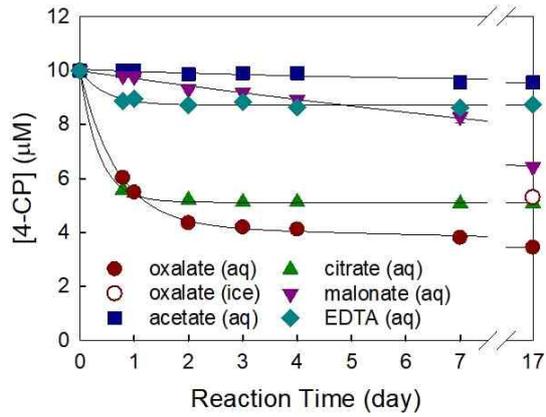


그림 30. 철 2가 이온, 다양한 유기물 및 산소간의 화학반응에 의한 4-클로로페놀의 분해 장기 모니터링

- 얼음내에서 철 2가 이온, 옥살산 및 산소간의 화학반응에 의해 발생된 하이드록시 라디칼에 의한 4-클로로페놀 분해시 발생하는 모든 분해 부산물을 분석하고, 이를 액상에서 생성되는 분해 부산물과 비교하였다 (그림 31). 얼음상과 액상에서 발생하는 분해 부산물의 종류는 유사하였지만, 분해 부산물의 생성 속도는 얼음상에서 훨씬 빨랐다. 특히, 액상과 같이 얼음상에서도 독성이 높은 분해 부산물이 관측되지 않았다. 이는 얼음내에서 발생한 하이드록시 라디칼에 의해 페놀계 오염물질의 독성이 빠르게 저감될 수 있음을 나타낸다.

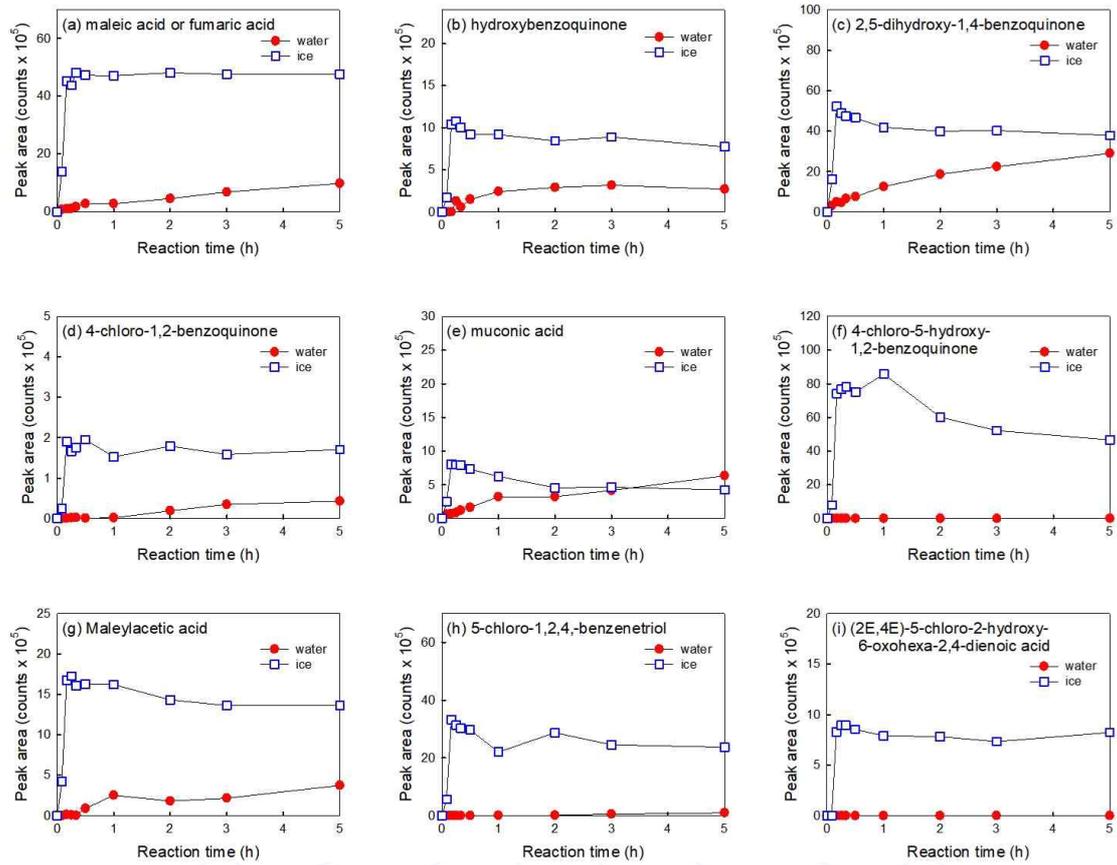


그림 31. 액상과 얼음상에서 4-클로로페놀의 분해로 생성되는 분해 부산물 분석

제 4 장 연구개발목표 달성도 및 대외기여도

제 1 절 연구개발목표의 달성도

1. 정성적 성과

성과목표	세부목표	평가지표(핵심성과 스펙)	가중치 (%)	달성도 (%)
얼음내에서 오염물질간의 산화 · 환원 반응에 의한 오염물질 제거 연구	1-1 얼음내에서 향상된 오염물질간의 산화 · 환원 반응 발굴	<ul style="list-style-type: none"> - 과요오드산염 (periodate)과 동결을 이용한 유기 오염물질 분해 방법 발굴 - 과산화일황산염 (peroxymonosulfate)과 동결을 이용한 유기 오염물질 분해 방법 발굴 	20	100
	1-2 실험 조건에 따른 오염물질 제거 속도 측정	<ul style="list-style-type: none"> - 과요오드산염/동결 시스템에서 과요오드산염 농도, pH, 동결온도, 오염물질의 종류에 따른 분해 속도 측정 - 과산화일황산염/동결 시스템에서 과산화일황산염 농도, pH, 동결온도, 오염물질의 종류에 따른 분해 속도 측정 	15	100
	1-3 얼음내에서의 오염물질 제거 메커니즘 규명	<ul style="list-style-type: none"> - 액상에서 고농도의 과요오드산염/낮은 pH 조건하 퍼프릴 알코올 분해 속도 조사 - 과요오드산염이 있는 조건에서 동결시 준액체층의 pH 측정 - 과요오드산염/동결 시스템에서 유기 오염물질의 Hammett constant 대비 분해 속도 조사 - 액상에서 과산화일황산염의 농도에 따른 퍼프릴 알코올 분해 속도 조사 - 과산화일황산염의 준액체층에서의 동결 농축 이미지 획득 	15	100

얼음내에서의 화학 반응에 의한 활성 산소종 생성 및 이에 의한 오염물질 분해 연구	1-1	얼음내에서 향상된 활성 산소종 (하이드록시 라디칼, 슈퍼옥사이드 라디칼 등) 생성 및 이에 의한 오염물질 분해 발굴	<ul style="list-style-type: none"> - 얼음내에서 요오드산염 (iodate)과 아질산염 (nitrite)간의 화학반응에 의한 분자성 요오드 (molecular iodine) 생성 발굴 - 얼음내에서 과산화일황산염 (peroxymonosulfate)과 염소이온 (chloride)간의 화학반응에 의한 하이포염소산 (hypochlorous acid) 생성 및 이에 의한 오염물질 분해 발굴 - 얼음내에서 철 2가 이온, 옥살산 및 산소간의 화학반응에 의한 하이드록시 라디칼 생성 및 이에 의한 오염물질 분해 발굴 	20	100
	1-2	실험 조건 (pH, 온도, 농도 등)에 따른 오염물질 분해 속도 측정	<ul style="list-style-type: none"> - pH, 동결온도, 요오드산염의 농도, 아질산염의 농도에 따른 얼음상에서의 분자성 요오드 생성 속도 측정 - pH, 동결온도, 염소 이온의 농도, 과산화일황산염의 농도에 따른 얼음상에서의 오염물질 분해 속도 측정 - 액상과 얼음상에서 다양한 오염물질들의 분해 동역학 조사 - 철 2가 이온, 다양한 유기물 및 산소간의 화학반응에 의한 오염물질 분해 장기 모니터링 	15	100
	1-3	얼음내에서의 오염물질 분해 메커니즘 규명	<ul style="list-style-type: none"> - 얼음내에서의 동결 농축효과 규명 - 얼음내에서의 분해 부산물 측정 	15	100

2. 정량적 성과

구분	계획	성과	달성도 (%)
논문	국외 SCI 논문 2편	<p>국외 SCI 논문 2편 게재</p> <p>논문명: Activation of Periodate by Freezing for the Degradation of Aqueous Organic Pollutants 저널명: Environmental Science & Technology 년, 볼륨, 페이지 번호: 2018, 52, 5378-5385 저자명: Yejin Choi, Ho-Il Yoon, Changha Lee, L'ubica Vetráková, Dominik Heger, Kitae Kim, Jungwon Kim</p> <p>논문명: Nitrite-Induced Activation of Iodate into Molecular Iodine in Frozen Solution 저널명: Environmental Science & Technology 년, 볼륨, 페이지 번호: 2019, 53, 4892-4900 저자명: Kitae Kim, Jinjung Ju, Bomi Kim, Hyun Young Chung, L'ubica Vetráková, Dominik Heger, Alfonso Saiz-Lopez, Wonyong Choi, Jungwon Kim</p>	100
특허	1건	<p>국내 특허 1건 등록</p> <p>특허명: 과요오드산염과 동결을 이용한 유기 오염 물질 분해 방법 출원일자: 2018.03.28 출원번호: 10-2018-0035671 등록일자: 2019.01.28. 등록번호: 10-1945018 발명자명: 김정원, 최예진, 김기태</p>	100

제 2 절 관련분야의 기술발전예의 기여도

- 물에서 일어나는 화학적 정화작용에 대한 연구는 많이 되었으나, 얼음에서 일어나는 화학적 정화작용 연구는 거의 실시되지 않았다. 본 연구결과 (과요오드산염 (periodate)과 동결을 이용한 유기 오염물질 분해, 과산화일황산염

(peroxymonosulfate)과 동결을 이용한 유기 오염물질 분해, 얼음내에서 과산화일 황산염 (peroxymonosulfate)과 염소이온 (chloride)간의 화학반응에 의한 하이포 염소산 (hypochlorous acid) 생성 및 이에 의한 오염물질 분해)는 얼음에서 일어나는 화학적 정화작용의 좋은 예를 제시한다.

- 극지방에서의 분자성 요오드 (molecular iodine)와 하이드록시 라디칼의 새로운 생성 메커니즘을 제시하였으며, 다양한 환경 조건별 분자성 요오드와 하이드록시 라디칼이 얼마나 발생되는지, 그리고 환경적으로 어떠한 영향을 미치는지에 대한 정보를 제공한다.



제 5 장 연구개발결과의 활용계획

제 1 절 추가연구의 필요성

- 얼음 미세구조 내 화학 반응 (동결)을 이용하여 오염물질을 제거할 수 있고, 나아가 얼음 미세구조 내 화학 반응을 수처리 공정에 적용 할 수 있을 것이다. 이를 위해서는 공학적 접근하 다양한 실험이 추가로 수행되어야 한다. 또한, 얼음특성을 활용하여 표면적이 넓은 환경 소재를 개발하고, 이를 오염물질 분해에 적용할 수 있다. 즉, 얼음 미세구조에서 일어나는 환경화학반응 이해, 산화종 생성, 오염물질 분해 기작 연구, 얼음 특성을 활용한 나노 소재 합성 및 오염물질 정화 시스템 개발이 필요하다.
- 개발한 동결 수처리 시스템의 효율성과 안정성을 향상시킬 방법을 고안하고, 나아가 경제성 분석을 통해 동결 수처리 시스템의 경제성을 증명할 필요가 있다. 또한, 경제적으로 제거 가능한 오염물질의 종류 및 폐수의 성상에 대한 목록 및 정보를 체계적으로 수립하여야 한다.

제 2 절 타연구에의 응용

- 본 연구에서는 얼음에서 일어나는 새로운 화학적 정화작용을 발견하고, 환경 조건별 화학적 정화 속도, 화학적 정화 프로세스, 활성 산화종 생성 메커니즘 및 환경 오염물질 분해 메커니즘을 규명하였다. 이는 다양한 수처리 시스템의 효율 향상 및 메커니즘 규명에 응용 가능할 뿐만 아니라, 새로운 수처리 시스템 개발에 중요한 정보를 제공한다.

제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보

- 다양한 과요오드산염 (periodate) 활성화를 통한 수처리 방법을 수집하였다.
- Inorganic periodate (IO_4^-) has been used for the oxidation of various organic compounds, such as polysaccharides, alginates, amino compounds, and phenolic compounds. However, the application of IO_4^- as a chemical oxidant for water treatment is limited because the IO_4^- -mediated oxidation process is usually very slow. To enhance the oxidation ability of IO_4^- , a variety of techniques for IO_4^- activation have been employed including a UV/ IO_4^- system, an ultrasound/ IO_4^- system, a bimetallic nanoparticle/ IO_4^- system, and a KOH/ IO_4^- system. Short wavelength UV ($\lambda \leq 266 \text{ nm}$) or ultrasound irradiation of IO_4^- generates powerful oxidants such as iodyl (IO_3^{\cdot}) and hydroxyl ($\cdot\text{OH}$) radicals. The presence of bimetallic nanoparticles (Fe^0/Ni or Fe^0/Cu) converts IO_4^- to IO_3^{\cdot} directly or indirectly through the formation of H^{\cdot} . The reaction between IO_4^- and OH^- produces reactive oxygen species (ROS) such as the superoxide radical ($\text{O}_2^{\cdot-}$) and singlet oxygen ($^1\text{O}_2$). The activation of IO_4^- generates powerful oxidants such as IO_3^{\cdot} , $\cdot\text{OH}$, $\text{O}_2^{\cdot-}$, and $^1\text{O}_2$, which facilitates the application of IO_4^- for water treatment by increasing the degradation rate of aquatic pollutants.
- 분자성 요오드의 환경적 중요성과 다양한 생성 메커니즘 정보를 수집하였다.
- Reactive iodine species, such as atomic iodine (I), molecular iodine (I_2), iodine monoxide (IO), iodine dioxide (OIO), and hypoiodous acid (HOI), play important roles in the tropospheric ozone (O_3) depletion and atmospheric new particle formation in the polar regions. I atoms rapidly react with O_3 to form IO ($\text{I} + \text{O}_3 \rightarrow \text{IO} + \text{O}_2$), OIO ($\text{IO} + \text{IO} \rightarrow \text{I} + \text{OIO}$), and HOI ($\text{IO} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{HOI} + \text{O}_2$), which also initiate various tropospheric O_3 depletion cycles. In addition, IO and OIO induce the formation of iodine oxides (e.g., I_2O_3 , I_2O_4 , and I_2O_5) that polymerize to form iodine oxide particles (diameter = 3 - 10 nm), which serve as a cloud condensation nuclei.
- The major origin of atmospheric I atoms is the photolysis of organic iodine (e.g., CH_3I and CH_2I_2) and I_2 biologically generated from marine algae (e.g., seaweeds, phytoplankton, and polar microalgae) ($\text{CH}_3\text{I} + h\nu \rightarrow \text{CH}_3 + \text{I}$ and $\text{I}_2 + h\nu \rightarrow 2\text{I}$). Organic iodine is produced mainly by marine algae containing I^-

and organic matters through the enzyme-induced methylation of I^- and enzyme/ H_2O_2 -mediated oxidation of I^- . The oxidation of I^- by hydrogen peroxide (H_2O_2) in the cell apoplast of algae produces I_2 through the formation of HOI ($I^- + H_2O_2 \rightarrow HOI + OH^-$; $HOI + I^- + H^+ \rightarrow I_2 + H_2O$). Although biological processes are regarded as the main route for the production of organic iodine and I_2 , abiotic production routes are also required to explain the total atmospheric iodine budget. A few studies have suggested abiotic mechanisms for the production of organic iodine and I_2 . For example, I_2 can be produced on the ocean surface through photochemical ($4I^- + O_2 + 2H_2O + h\nu \rightarrow 2I_2 + 4OH^-$) and chemical reactions ($I^- + O_3 + H^+ \rightarrow HOI + O_2$; $HOI + I^- + H^+ \rightarrow I_2 + H_2O$). In addition, reactions between methyl radicals (generated from the photolysis of humic substances) and I atoms (generated from the oxidation of I^- by photochemically generated oxidants) and between I_2 /HOI (generated from chemical and photochemical reactions) and dissolved organic matter contribute to the formation of organic iodine.



제 7 장 참고문헌

1. Kim, K.; Kim, J.; Bokare, A. D.; Choi, W.; Yoon, H.-I.; Kim, J. Enhanced removal of hexavalent chromium in the presence of H₂O₂ in frozen aqueous solutions. *Environ. Sci. Technol.* 2015, 49, 10937-10944.
2. Ju, J.; Kim, J.; Vetráková, Ľ.; Seo, J.; Heger, D.; Lee, C.; Yoon, H.-I.; Kim, K.; Kim, J. Accelerated redox reaction between chromate and phenolic pollutants during freezing. *J. Hazard. Mater.* 2017, 329, 330-338.
3. Kim, K.; Chung, H. Y.; Ju, J.; Kim, J. Freezing-enhanced reduction of chromate by nitrite. *Sci. Total Environ.* 2017, 590-591, 107-113.
4. 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.
5. 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.
6. Sun, F.; Xiao, Y.; Wu, D.; Zhu, W.; Zhou, Y. Nitrite-driven abiotic transformation of sulfonamide micropollutants during freezing process. *Chem. Eng. J.* 2017, 327, 1128-1134.
7. Sun, F.; Xiao, K.; Zhu, W.; Withanage, N.; Zhou, Y. Enhanced sludge solubilization and dewaterability by synergistic effects of nitrite and freezing. *Water Res.* 2018, 130, 208-214.
8. Grannas, A. M.; Bausch, A. R.; Mahanna, K. M. Enhanced aqueous photochemical reaction rates after freezing. *J. Phys. Chem. A* 2007, 111, 11043-11049.
9. Fede, A.; Grannas, A. M. Photochemical production of singlet oxygen from dissolved organic matter in ice. *Environ. Sci. Technol.* 2015, 49, 12808-12815.
10. 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.
11. 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.