

얼음 내부 환경 유무기 물질의 복합 반응계
특성, 메카니즘 규명 및 환경 영향

Understanding complex reaction systems of
environmental organic-inorganic substances in frozen
media



포항공과대학교

제 출 문

극지연구소장 귀하

본 보고서를 “얼음화학 특성연구를 통한 극지방 자연현상 규명 및 응용기술 개발” 과제의 위탁연구 “얼음 내부 환경 유무기 물질의 복합 반응계 특성, 메카니즘 규명 및 환경 영향” 과제의 최종보고서로 제출합니다.



2020. 01. 28.

(본과제)총괄연구책임자 : 김기태
연구기관명 : 포항공과대학교
연구책임자 : 최 원 용
참여연구원 : 민 대 위
“ : Sunil Paul Mathew
“ : 이 신 비

보고서 초록

위탁연구과제명	얼음 내부 환경 유무기 물질의 복합 반응계 특성, 메카니즘 규명 및 환경 영향				
위탁연구책임자	최 원 용	해당단계 참여연구원수	3	해당단계 연구비	170,000,000 원
연구기관명 및 소속부서명	포항공과대학교		참여기업명		
국제공동연구	상대국명 :		상대국연구기관명 :		
요약(연구결과를 중심으로 개조식 500자 이내)				보고서 면수	53
<p>본 연구를 통해 얼음 내부에서 환경에 존재하는 다양한 폐놀류 물질들이 무기 질소 물질인 아질산염(NO_2)과 반응하여 고분자 중합 반응을 일으키며 유기 고분자를 형성하는 것을 규명하였다. 이러한 화학 반응으로 인해 생성된 유기 고분자 물질은 실제 환경 유기 고분자인 휴믹/풀빅 물질(Humic/Fulvic substances)과 유사한 구조를 지니는 것으로 확인 되었다. 이를 통해 얼음 내 일어나는 특수한 화학 반응이 환경 유기물질의 화학적 특성 변화에 큰 영향을 미치는 것을 규명하였다. 또한 얼음 내부에서 산화 중금속 물질의 용해도 변화를 연구하였다. 얼음 내부 환경의 다양한 변수가 산화 중금속 물질의 용해도 변화에 영향을 미치는 것으로 나타났고 이러한 용해도 변화는 산화 중금속 물질의 독성 및 이동성에 영향을 미치며 주위 생태계에 여러 영향을 미칠 수 있다.</p>					
색 인 어 (각 5개 이상)	한 글	극지 얼음, 지구 화학, 얼음 화학, 환경 유기 물질, 산화 금속			
	영 어	Polar ice, Geochemistry, Ice chemistry, Natural Organic matter, Metal Oxide			

요 약 문

I. 제 목

얼음 내부 환경 유기 물질의 복합 반응계 특성, 메카니즘 규명 및 환경 영향

II. 연구개발의 목적 및 필요성

얼음 내부에서의 독특한 물리·화학적 환경이 얼음 매질 내에 존재하는 환경적으로 중요한 유·무기 물질들의 화학 반응에 미치는 특성을 규명하고, 이러한 현상이 지구 환경 및 극지 환경에 미치는 영향 이해

III. 연구개발의 내용 및 범위

지구 담수의 70% 이상은 얼음 상태로 되어 있으며 이러한 얼음 상태에서 진행되는 화학 반응은 주위 생태계 및 지구 환경에 다양한 영향을 미칠 수 있다. 기존의 상식과는 달리 얼음 내부에 존재하는 완전히 빙결되지 않은 준-액체층에서 화학 반응이 일어날 수 있으며 이는 액상에서 일어나는 화학 반응과 다른 특성을 지닌 화학 반응이 일어난다. 이러한 환경 얼음 내부에서 환경 유기 물질과 환경 무기 물질들의 다양한 화학 반응을 연구하고 이러한 화학 반응이 지구 환경에 미치는 영향을 규명한다.

IV. 연구개발결과

본 연구를 통해 환경에 존재하는 유기물질 중하나인 페놀류 물질과 아질산염이 얼음 내부에서 반응하여 유기 고분자 물질이 생성되는 것을 확인하였다. 이를 통해 생성된 유기 고분자는 유사 휴믹 물질로 환경 토양 및 용해 유기물의 중요 구성 물질임을 확인하였다. 또한 얼음 내부 준-액체층의 다양한 환경 변수에 따라 얼음 내 화학 반응이 다르게 나타나는 것을 규명하였다.

V. 연구개발결과의 활용계획

본 연구결과를 통해 환경 얼음에서 일어나는 화학 반응을 예측하고 얼음이 극지 환경에 미치는 영향 예측한다. 또한, 얼음이 가지는 특성에 대한 기초 지식을 제공하여 이후 실용 얼음 연구에 대한 초석을 제공한다.

S U M M A R Y

(영 문 요 약 문)

I. Title

Understanding complex reaction systems of environmental organic-inorganic substances in frozen media

II. Purpose and Necessity of R&D

By understanding unique physicochemical environment in ice and its effects on chemical reaction of environmentally relevant organic/inorganic materials, figure out the potential impacts of chemical reactions in frozen media to ecosystem and global system.

III. Content of the research

As over 70% of global fresh water is under frozen state, the chemical reactions in frozen condition have an critical impacts on environments. According to recent studies, there is unfrozen layers in frozen ice and unexpected special chemical reaction could happen in this region. The purpose of this research project is to figure out various unique chemical reactions in frozen solution and their affects on ecosystem and globe.

IV. R&D Results

In the project, chemical transformation of phenolic compounds by nitrite, one of important inorganic nitrogen, was studied. In frozen solution, organic monomers were polymerized and formed humic-like substances. This macro organic substances had similar chemical structures of humic/fulvic acids, which are major components of natural organic matter. Also, impacts of various factors on chemical reactions under frozen state were thoroughly studied.

V. Application Plans of R&D Results

Through research results, we expect the chemical reaction in polar regions and expect how this reaction can change the environment in polar area.

목 차

제 1 장 서론

제 2 장 국내외 기술개발 현황

제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

제 4 장 연구개발목표 달성도 및 대외기여도

제 5 장 연구개발결과의 활용계획

제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보

제 7 장 참고문헌

제 1 장 서론

1 절. 연구의 중요성

○ 얼음은 지구상에 존재하는 고체상 중에 가장 많이 존재는 물질이며 70% 이상의 지구 담수는 이 환경 얼음에 포함 되어있다.⁽¹⁾ 또한, 대부분 지구상의 얼음은 극지방에 있는 빙하(Glacier)와 빙상(Ice sheet)에 존재한다. 북극의 얼음으로 덮혀 있는 면적이 9-12 백만 km^2 에 이른다.⁽²⁾ 북극 고위도에 위치한 섬인 그린란드는 대륙의 80%가 빙상으로 덮혀져 있고 그 면적은 171만 km^2 에 이르며 그 크기는 대략 260만 km^3 이며⁽²⁾ 이는 지구에서 남극 다음으로 큰 얼음 양이다. 대륙 주변 부에 있는 빙상으로부터 떨어져 나간 작은 빙하 조각들도 그 면적이 7.6-10 만 km^2 에 이른다. 지구상에서 가장 큰 얼음양이 축적돼있는 남극 대륙에는 대략 14,60만 km^2 면적의 얼음이 존재하며 그 부피는 25-30 백만 km^3 에 달한다.⁽³⁾ 이러한 방대한 양의 극지역 얼음에서 발생하는 환경 화학 반응은 지구 환경에 극대한 영향을 미칠 것이라 예상할 수 있다.

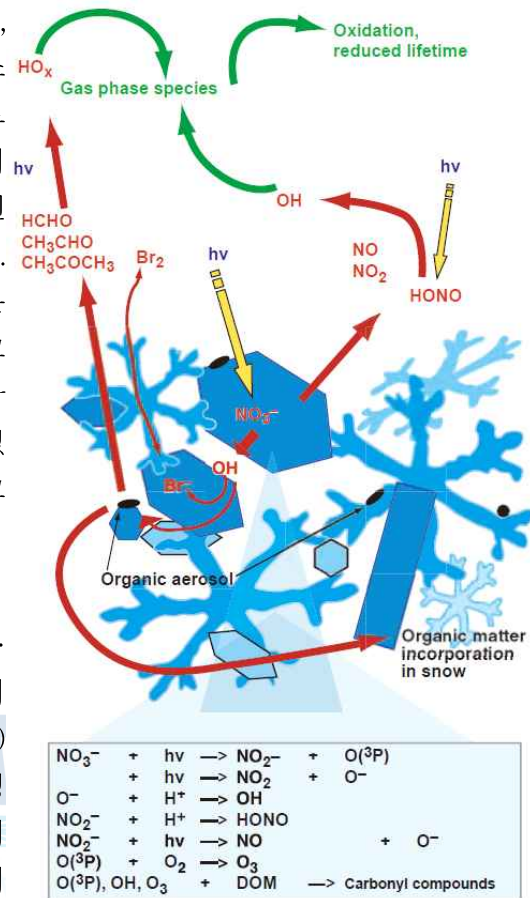
○ 그 외에도 중-고위도 지역에 존재하는 빙결돼있는 토양인 영구동토층은 지구의 0.0022%에 해당하는 물을 함유하고 있으며⁽¹⁾ 노출된 토양 표면에 24%를 이루고 있다.⁽³⁾ 지구에 내리는 눈 또한 지구상의 중요한 얼음 종류 중 하나인데, 2016년 NCEI(National Centers for Environmental Information)의 보고에 따르면, 한 해에 대략 12만 km^3 이다. 그 외에도, 환경 얼음은 상층 대류권에 있는 얼음 에어로졸, 구름의 얼음 입자, 계절 표면 얼음 그리고 계절 동토층 등이 존재한다. 이러한 지구상에 존재하는 얼음의 양은 방대하며 지구 생태계에 다양한 영향을 미친다.



그림 1. 지구상에 존재하는 다양한 얼음 종류

○최근 연구에 의하면 지구상에 존재하는 얼음들은(극지역 얼음, 눈, 동토층 및 대기 얼음 입자 등) 다양한 종류의 반응 매개로 작용하며 물리적 물질 교환 반응, 비균질 촉매 반응, 그리고 광화학 반응 등 다양한 반응의 매개체가 될 수 있다. 사이언스지(Science)의 리뷰 논문에 의하면 극지의 지표면 눈의 존재 유무에 따라 대기의 조성에 변화가 있다는 것이 보고되었다.⁽⁵⁾ 지표면 눈으로부터 높은 농도의 하이드록실 라디칼(hydroxyl radical)[·OH]이 검출되었고 이는 대기에 방출되어 낮은 대류권 환경에 상당한 영향을 미친다. 이 하이드록실 라디칼은 눈 내부에 있는 질산염(NO_3^-)의 광화학 반응에 의한 것으로 확인되었고 이러한 활성 물질은 다양한 극지의 유·무기 물질의 산화 반응 및 화학적 변환을 초래한다. 대기의 활성 할로젠은 해양의 미세 조류들로부터 생성되어 대기로 방출되는 것으로 알려져 있다. 하지만, 최근 보고에 의하면, 높은 활성 할로젠의 대기 농도가 극지방에서 발견되었고, 이는 얼음 내부에서의 광화학 반응에 의해 발생된 것이라 예측되고 있다.^(6,7) 또한, 지표면 눈으로부터 많은 양의 질소 산화물(NO_x), 알데하이드(RCHO), 그리고 할로젠 물질(Br_2)이 대기로 방출되며 극지 대기 조성에 많은 영향을 미친다고 보고되었다.⁽⁵⁾

○요오드화 이온(I⁻), 브롬화 이온(Br⁻), 그리고 아질산염(NO₂⁻)이 들어있는 산성 조건(pH<5.1)의 용액을 빙결한 경우 복합 할로젠 물질들(e.g.: IBr₂⁻)이 생기는 것이 확인되었다.⁽⁷⁾ 이러한 얼음에서 생성된 복합 할로젠 물질은 기체 상태로 대기에 방출되게 된다. 기체 상태의 브롬(Br₂)과 염화브롬(BrCl)은 대류권의 오존 분해의 주범으로 알려져 있고 극지 대기에서도 검출되었다.⁽⁸⁾ 이러한 복합 할로젠 물질들은 극지의 표면 대기 중에 있는 할로젠 물질들의 주된 원천으로 예측되고 있다.



○환경에 존재하는 금속 물질들의 산화·환원 반응이 얼음 내부에서도 일어나는 것이 관측되었다. 독성 중금속 물질인 수은(Hg⁰)은 얼음 내부에서 더욱 생물학적으로 가용성이 높은 수은 이온(Hg²⁺)으로 산화되는 것이 확인되었다.⁽⁹⁾ 이러한 산화된 수은 이온은 이후 생물학적·비생물학적 과정을 거쳐 메틸화반응이 진행된다. 이렇게 생성된 메틸 수은은 생물 축적을 거치며 생태계에 독성 영향을 미치게 된다. 또한, 극지역의 해양 미생물들의 낮은 생산 활동은 해양의 낮은 금속 영양소 때문에 의한 것이라고 보고 된 바 있다. 하지만, 극지역 빙하 주위로 미생물 번식 현상이 나타나는 것이 관측되었다. 본 연구실에서는 이러한 현상이 극지 얼음 내부의 산화금속 물질들의 용해 반응이 증가하기 때문이라는 사실을 증명하였다.^(10,11) 이렇듯 극지에 존재하는 얼음들은 극지 생태계에 다양한 영향을 미친다는 사실이 여러 연구를 통해 들어난 바 있다. 하지만, 아직 더 많은 연구 주제들이 남아 있으며, 환경 얼음 내부의 화학 반응 연구는 아직 많이 미비한 실정이다.



그림 3. 지구상에 존재하는 얼음이 환경에 미치는 다양한 영향

극지연구소

2 절. 연구 배경

1. 얼음이 가지는 특수한 화학 물리적 환경

○ 지구상에서 물은 광범위하게 분포하여 있고 생물활동에 있어서 절대적으로 중요한 물질이다. 물이 액체 상태로 존재하게 되는 온도, 압력 조건은 상당히 제한적이며 고체, 기체 상태의 물이 더욱 더 넓은 조건의 환경에서 존재한다. 고체 상태의 물인 얼음은 고유의 특성들을 지닌 것으로 알려져 있다. 얼음은 다른 물질들과는 다르게 액체 상태인 물보다 낮은 밀도를 가지며 물에 뜨는 특성을 가지고 있다. 이러한 특성은 얼음이 가지는 특별한 결정 구조에 기인하는데 이러한 결정이 생기게 되는 과정은 현재까지도 연구되는 주제 중 하나이다.

○ 얼음 결정 생성 중에는 결정 내부로 다른 불순물이 들어올 수 없다고 보고되었고, 때문에 다른 불순물과 용질을 함유한 용액이 빙결되는 과정은 상당히 흥미로운 연구주제가 되었다.⁽¹²⁾ 얼음 내부에 용질이 존재하는 경우 얼음 결정이 자라나

면서 용액의 용질들이 아직 얼지 않은 액체상으로 분출되고 이러한 용질이 농축된 액체층은 어느점 내림 현상으로 인해 환경의 저온환경(-5~35℃)에서도 완전히 빙결되지 않은 준-액체층 상태로 존재하게 된다. 이러한 준-액체층에서 화학 반응이 진행이 가능한 것이다.

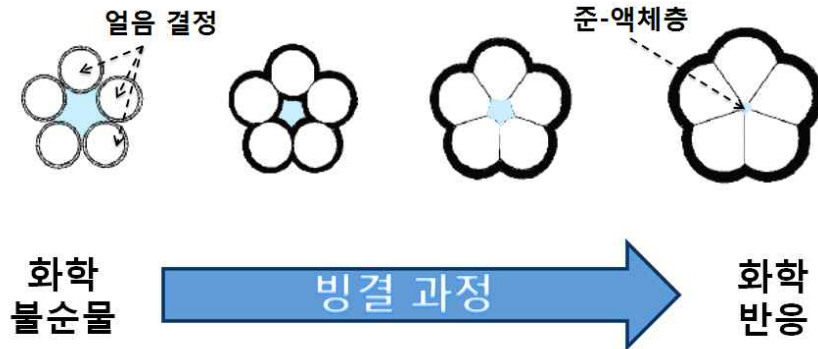


그림 4. 얼음 내에 준-액체층이 생성되는 과정

○자연적으로 생성되는 얼음들은 다양한 화학 불순물들을 함유할 가능성이 높고 이러한 화학 물질들은 얼음 내부에서 화학적 변환을 거치고 난 이후 궁극적으로 얼음으로부터 환경으로 방출되게 될 것이라 보고되었다.⁽¹³⁾ 현재까지 학계에서의 여러 보고에 의하면 얼음 내부에는 완전히 얼지 않은 준-액체층(liquid-like layer) 존재하며, 이러한 준-액체층은 얼음 내부에서의 화학 반응을 가능케한다.⁽¹⁴⁾ 환경 얼음 내부에 존재하는 다양한 화학 물질들이 얼음 내부의 준-액체층과 가지는 상호작용적 특징에 따라서 이들의 얼음 환경에서의 화학적 운명이 결정될 것이다. 얼음의 준-액체층 연구는 현재까지 많이 연구되지 않은 중요한 과학 분야인데 이는 저온을 유지시켜야 하는 기술적인 어려움과 그 이후의 분석의 어려움이 존재하기 때문이다.

○현재까지 준-액체층 연구를 위한 다양한 시도가 있었고 준-액체층의 구조 및 화학적 특성은 다양한 방향으로 연구되었다. Barnes 외 연구원들은 SEM(Scanning Electron Microscopy)를 이용하여 남극 얼음 샘플의 미세 구조와 화학 불순물들의 존재를 연구하였다.⁽¹⁵⁾ 이후, Krausko 외 연구원들은 저온유지가 가능한 ESEM(Environmental Scanning Electron Microscopic)을 이용하여 우라닐염이 얼음

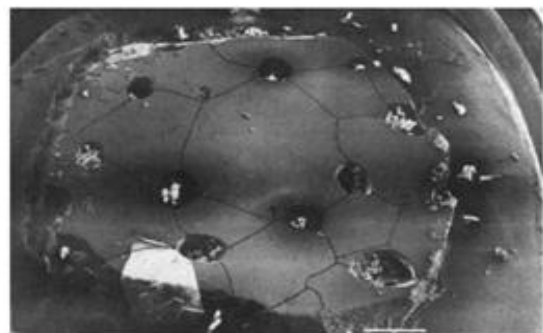


그림 5. SEM을 통해 관측된 남극 얼음 샘플. 준-액체층에 해당되는 경계선들과 얼음 내 기포에 해당하는 공간이 관측.⁽¹⁶⁾

의 준-액체층에 모여있는 것을 확인하였다.⁽¹³⁾ 저온 스탠드와 X-ray 미세 분석 장치가 장착된 SEM을 이용하여 Mulvaney 외 연구원들은 남극 반도지역 얼음 샘플로부터 환경 얼음의 준-액체층의 존재와 극지에 존재하는 황산이 이 준-액체층에 모여있는 것을 확인하였다.⁽¹⁶⁾ 해당 연구실은 본 연구를 통해 40-100%의 황산이 준-액체층에 농축되어있다고 결과 지었다.

○또 다른 준-액체층에 대한 중요한 증거는 X-ray 형광 이미지를 통해 연구되었다. Tokumasu의 연구원들은 X-ray 형광 이미지를 이용하여 빙결된 용액의 준-액체층에 염화 이온이 모여있는 것을 관측하였다.⁽¹⁷⁾ 이를 통해 용액이 빙결되면서 용액 내부에 있던 이온들이 얼음에 아직 완전히 빙결되지 않은 부분으로 뭉치게 되는 것을 확인하였다. 얼음 내 액체층에 모여있는 염화 이온을 X-ray 형광 현상을 이용하여 얼음 표면에 드러나 있는 준-액체층을 가시화 할 수 있었다. 그 외에도 다른 이온들 또한 비슷한 현상을 보인 것을 통해 다른 이온들도 비슷한 농축현상을 가지게 될 것이라 예상하였다.

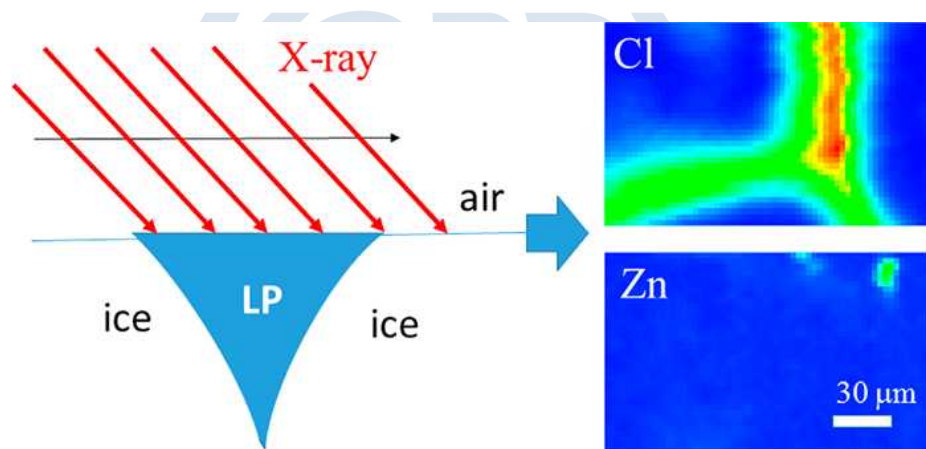


그림 6. 얼음 표면에 드러나 있는 준 액체층의 모식도 및 X-ray 형광을 통해 관측된 염화 이온 모습.⁽¹⁷⁾

○액화 질소를 이용하여 급속 냉각된 얼음의 경우, 얼음 내부에 준-액체는 균일한 크기의 알맹이 (구의 지름이 0.15-3 μm) 형태로 생성되는 것이 확인되었다.⁽¹⁸⁾ 이러한 작은 크기의 알맹이는 대략 아토에서 펨토 리터 정도의 부피를 갖는다. 이러한 작은 액체 알맹이들은 마이크로 반응기처럼 작용할 수 있었고 이는 내부에 존재하는 Mg^{2+} 와 8-hydroxyquinoline-5-sulfonic acid (HQS)와의 반응을 통한 가시광 형광반응을 통해 확인 될 수 있었다. 이러한 가시광 형광 방식을 이용하여 전해질을 가진 용액의 빙결된 이후에 준-액체층의 구조가 분석되었다.⁽¹²⁾ 해당 연구는 이러한 얼음의 구조체 형성이 열역학적 원인에 의한 것 보다는 얼음 생성에 의해 용질이 응축되면서 물리적 불안정성에 의한 것이라 분석하였다.

○얼음 내부의 준-액체층의 존재는 빙결된 용액의 중요한 물리·화학적 특성을 야기하며 환경적으로 높은 중요도를 가지게 한다. 이는 얼음의 내부에서 일어나는 다양하고 특별한 화학 반응을 가능케 하며 이는 환경적으로도 다양한 환경 화학 반응을 일어나게 할 수 있다. 최근, 이러한 얼음의 특성으로 인한 환경 화학 반응 연구는 환경 연구 학계에서 깊은 관심을 가지게 되었다. 이러한 연구의 시초로써 1990년대에 Takenaka 연구 그룹을 통해 얼음 내부의 화학 반응이 학계에 보고되었다.^(14,19) 해당 연구 그룹은 환경에 방대하게 존재하는 아질산염(NO_2^-)의 질산염(NO_3^-)으로의 산화 반응이 얼음 내부에서 기존의 용액에서의 반응에 비해 대략 10^5 배나 가까이 증가하게 되는 것을 확인하였다. 얼음 내부에서 준-액체층에 용액 내부에 있던 화학 물질들이 농축되는 현상인 ‘빙결 농축’ (freeze concentration effect) 현상으로 인해 얼음 속 아질산염의 농도가 급격히 높아져 이에 따라 반응속도가 급격히 증가한 것으로 분석되었다. 이러한 빙결 농축 현상은 다른 산화 중금속 물질의 산화 환원 반응도 가속화 시키는 것으로 나타났다. 본 연구실은 크롬산염과 아비산염의 산화 환원 반응이 얼음 내부에서 급격히 빨라져 독성이 완화 되는 것을 확인하였다.⁽²⁰⁾

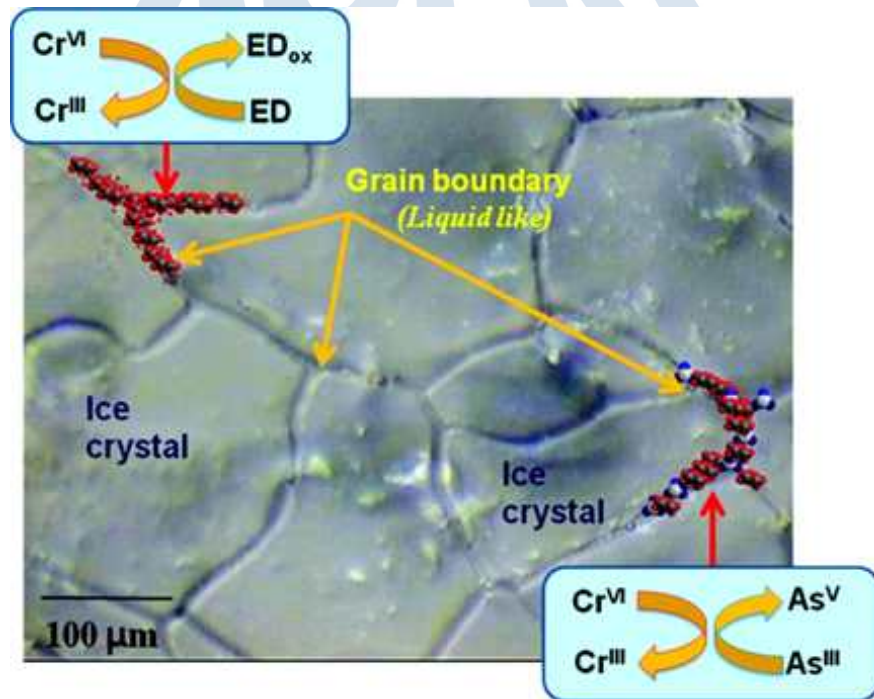


그림 7. 광학 현미경을 통하여 관측된 얼음 내부의 준-액체층의 모습.⁽²⁰⁾

○빙결 농축 현상은 용액의 온도가 어는점 이하로 낮아질때 용매 내 용질들이 성장하는 얼음 결정에 갇히지 않고 아직 얼지 않은 액체상으로 밀려나서 액체상의 농도가 높아지며 어는점이 내려가고, 이후 얼음 결정은 지속적으로 커져서 용질들

이 아직 얼지 않은 좁은 준-액체층에 모이게 되는 현상을 의미한다. 이렇게 좁은 액체 층에 모인 물질들은 농도가 높아지며 반응 속도가 높아지게 되는 경우가 존재한다. 이러한 현상은 현재까지 여러 논문에서 보고된 바 있고 본 연구실에서도 오랫동안 지속적으로 연구 중에 있다. 환경의 주된 철 공급원인 산화철은 얼음 내부에서 용해도가 증가하여 환경에 생물가용철이 생성된다.^(10,21) 또한, 산화망간의 용해도도 얼음 내부에서 증가하면서 망간 이온이 생성된다.⁽²²⁾ 최근 연구에 의하면 오존 처리에 의해 생성되는 발암성 물질, 브롬산염(BrO_3^-)의 환원이 용액의 빙결로 훨씬 증가하는 것이 나타났다.⁽²³⁾

○그 외에도 얼음의 준-액체층의 특수한 환경을 나타내는 다양한 결과들로 클로로페놀류 물질의 광화학적 변환,^(24,25) 그리고 크레졸 레드의 수산화 반응⁽²⁶⁾ 등이 있다. 크레졸 레드는 본래 용액에서 $\text{pKa} = 1.1$ 값을 가지지만 얼음 내부의 준-액체층에서는 4.1로 이동하는 현상을 보였다.⁽²⁶⁾ 클로로페놀류 물질의 경우 얼음 내부에 있는 클로로페놀에 UV 빛을 조사하였을 때 페놀 이량체와 같은 더 높은 독성을 가진 화학 물질이 생성되는 것이 관측되었다.^(24, 25) 이러한 현상들은 화학 물질들이 좁은 준-액체층에 모인 특성에 의한 것이라 예측되지만, 이러한 현상들의 원인을 알기 위해서는 더 많은 연구를 필요로 한다.

○Workman과 Reynolds는 1950년 그들의 리뷰 논문에서 빙결 전압 현상 (Workman-Reynolds Freezing Potential)에 대하여 처음으로 소개하였다.⁽²⁷⁾ 빙결 전압 현상이란, 전해질이 포함된 수용액이 빙결되었을 때 전해질 이온들이 빙결된 결정과 액체에서 한 쪽으로 분리되어서 전압차가 발생하는 것을 의미한다.⁽²⁷⁻²⁹⁾ 빙결되는 동안 다양한 이온들이 빙결된 결정에 갇히거나 액체 쪽으로 농축되는 현상이 나타나며 이온마다 다른 특성을 나타낸다. 이러한 이온 쏠림 현상으로 인해 얼음결정이나 액체상이 일정 전하를 띠게 되고 이로 인해 측정 가능한 정도의 전압차가 생기게 된다. 예를 들어, 염화 이온(Cl^-)의 경우 얼음 결정 안에 갇히어 빙결 이후에 얼음 결정 쪽이 음전하(-)를 띠고 액체 쪽은 양전하(+)를 띠게 된다.^(28, 29) 결국, 이러한 빙결 전압은 빙결 이후에 전압차를 상쇄하기 위하여 얼음 결정과 액체상 사이의 양성자의 이동을 초래하게 되고 이로 인해 액체상의 pH가 변하게 된다. 대부분의 화학 반응은 pH 변화에 따라 크게 변화하기 때문에, 이러한 얼음 내부의 준-액체층에서의 pH 변화는 얼음 내부에서 일어나는 화학 반응에 큰 변화를 일으킨다.

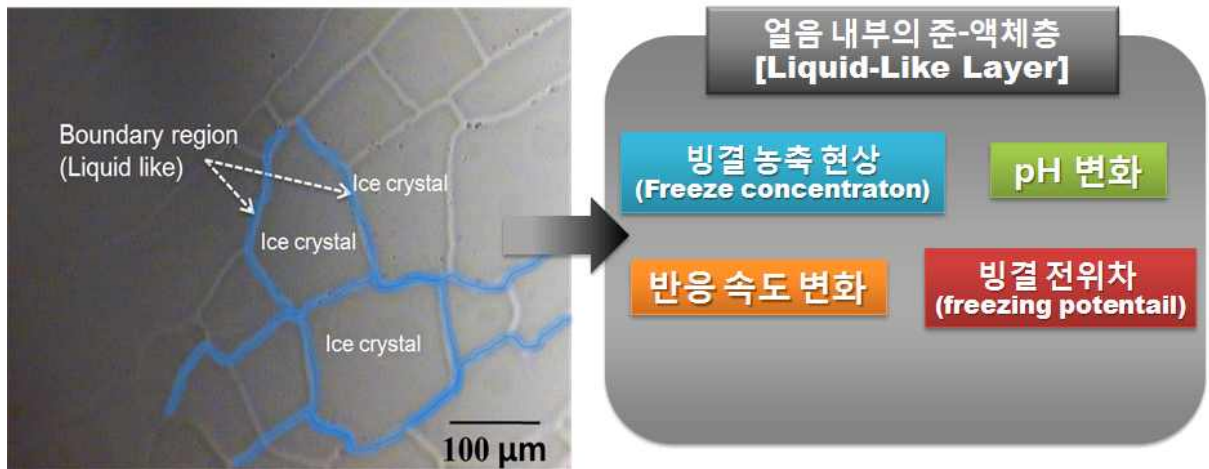


그림 8. 얼음 내부의 존재하는 준-액체층과 특수한 화학·물리적 특징.

2. 환경 유기물 (Natural Organic Matter)

○ 환경 유기물(Natural Organic Matter[NOM])은 지구에 존재하는 유기물들의 혼합물로써 다양한 지구 환경에서 생물학적, 비생물학적 변환을 거친다. 환경에 존재하는 NOM의 종류는 크게 토양에 존재하는 토양 유기물(Soil Organic Matter[SOM])과 해양에 존재하는 용존 유기물(Dissolved Organic Matter[DOM])로 분류될 수 있다. 이러한 유기물들은 주로 동식물의 분해에 의하여 생성된다. 이것의 주된 구성물들은 셀룰로오스, 타닌, 큐틴질과 리그닌 같은 대형 유기 물질과 단백질, 지방질과 탄수화물과 같은 작은 유기물들이 있다. 이런 유기물들의 화학적 구조는 카르복시산, 페놀류, 벤젠류, 알코올, 알데하이드, 케톤, 에스테르, 아민기, 수산기, 아미노산, 포도당, 다당류와 탄화수소 등을 포함하고 있다. NOM은 주위 환경에 쉽게 영향을 받으며, 그에 따라 쉽게 화학적으로 변화하며 각각의 화학 물질들이 다른 종류의 물질로 변화한다. 이러한 특성 때문에 NOM의 자연 환경에서의 화학적 변화 및 발생에 대한 연구는 다방면의 잠재력을 가지고 있으며 상당히 복잡하기 때문에 도전적인 연구 과제이다.

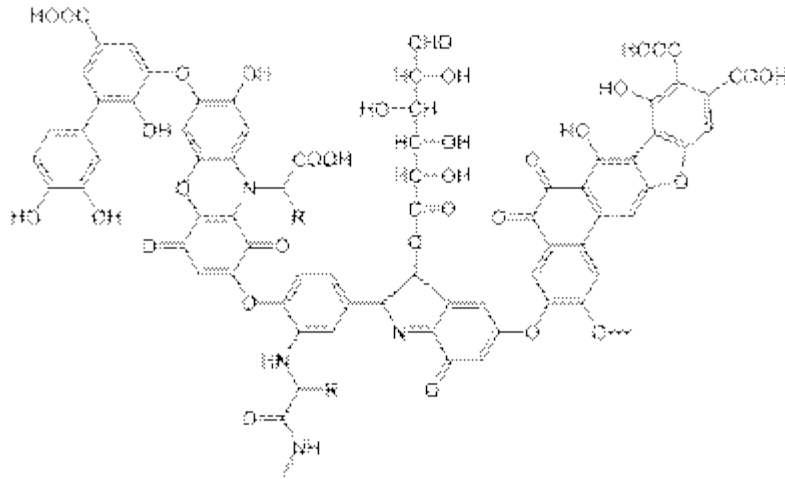


그림 9. NOM의 대표적인 구조 물질(휴믹[Humic])

○토양에는 방대한 양의 NOM이 존재하며 이들은 주로 동식물들로부터 유래된다. 동식물의 배출물이나 사체로부터 발생하는 토양 유기물(SOM)들은 본래 유기체의 조직이 가지고 있던 유기 구조들을 가지고 있는데 이들은 이후 토양에서 부식되어 부엽토(humus)를 이루게 된다. SOM은 자연적으로 발생하는 복잡한 유기 물질이고 토양의 생산력, 지구 탄소 순환, 그리고 오염 물질의 화학적 변화에 큰 영향을 미친다. SOM은 토양의 중요한 구성물이고 토양의 주요 특징들(토양 구조, 흡수성, 영양소 저장 등)에 영향을 미쳐서 토양의 질에 중요한 요소이다.

Components of soil organic matter and their functions

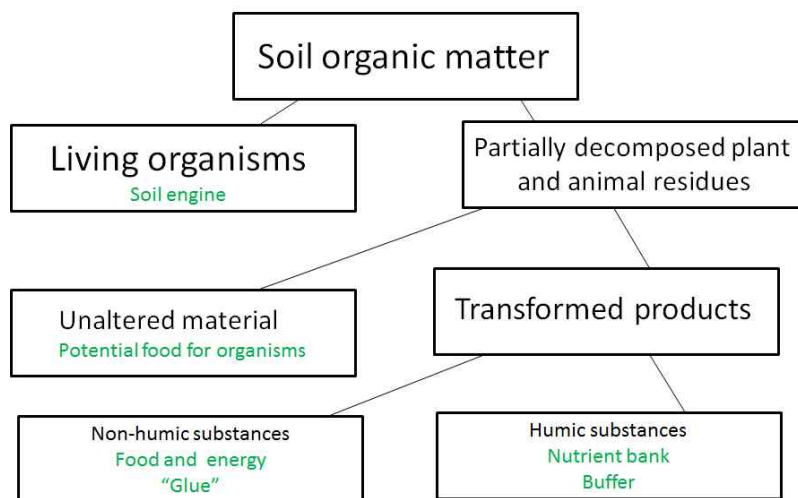


그림 10. SOM의 종류 및 환경에 미치는 영향

○SOM은 식물의 잔여물들이 토양으로 되돌아가며 생성되고, 토양에서 부식 및 분해 과정을 거치게 된다. 부식 과정은 물리적 풍화 작용과 생물학적 변환을 통해 진행되며 동식물의 사체의 복잡하고 큰 유기물들이 더 작고 더 간단한 유·무기 분자들로 변하게 된다.⁽³⁰⁾ 지속적인 식물의 분해 작용으로 인한 SOM의 생성은 토양의 미생물들의 생산력 및 토양의 탄소 순환에 기여한다. 토양의 탄소 순환은 토양에 존재하는 유·무기 탄소 화합물들이 지속적인 변환에 기인한다. 이러한 변환은 토양의 동식물들과 미생물과 대기 화학 반응을 통해 진행된다. 순환 과정 중 유기체의 분해는 생물학적 과정으로 진행되며 다양한 변수들이 이 과정에 영향을 미친다.⁽³⁰⁾ 유기체의 분해에 의해서는 더 복잡한 유기 물질인 부식토(humus)를 생성하는데 이는 이후 휴믹(Humic) 물질이 되며 주요 영양 요소들(e.g. 질소, 인)을 고정(immobilization) 시키는 역할을 하며 이후 생물학적 과정을 통해 단백질, 다당류와 같은 유기 물질로 변환된다. 이러한 휴믹 생성 과정을 휴믹화(Humification) 과정이라고 하며 토양 동식물의 중요 영양분, 화학 반응 SOM 연구에 있어서 중요한 연구 분야이다.

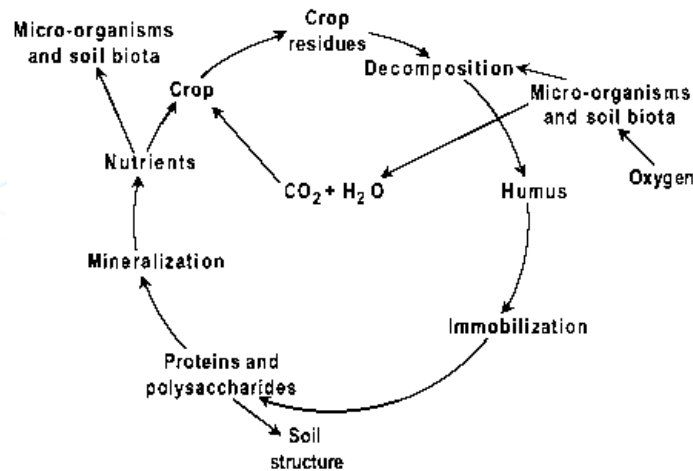


그림 11. SOM의 탄소 순환 및 부식토(Humus)가 생성되는 과정

○용존 유기물(Dissolved onrganic matter[DOM])은 해양에 녹아져 있는 NOM을 의미하며 다양한 방법으로 생성된다. 지구상에 존재하는 탄소 물질 중의 40%가 해양에 존재하며 이중 1/4이 수중에 있는 DOM으로 존재한다. DOM의 주된 원천은 해수에 존재하는 식물성 플랑크톤(phytoplankton)의 광합성 물질과 대륙의 토양과 습지 및 연안 지역으로부터의 유입이다. 물 주변의 대지로부터 풍화 작용, 확산, 용해, 그리고 생물학적 과정을 통해 DOM이 유입된다. 대부분의 NOM은 용해된 상태로 존재하며 해양에 존재하는 미생물들의 생물학적 과정과 광화학에 의한 비생물학적 과정을 통해 그 양이 조절된다.⁽³¹⁾ 인류 활동 또한 DOM의 주요 원천 중 하나로 직접적인 방류, 폐기 물질의 확산 및 용해, 침출수 그리고 대기중 확산을 통해 해양으로 DOM이 이동한다.⁽³²⁾ DOM은 주로 용해된 상태, 콜로이드 상태, 그리고 입자

형태로 해수에 존재하며^(33,34) 지표수와 지하수에도 존재한다. DOM의 주된 구성물질인 휴믹 물질은 높은 분자량의 유기 물질로 휴믹산(humic acid)와 풀빅산(fulvic acids)을 포함한다. 또한, 탄닌산(tannic acid)은 DOM을 구성하는 주된 물질 중 하나이다. 이 유기물질들은 해수 내에서 서서히 산화되며 유기 화학적 특성이 변화한다.

Reservoir	Carbon in Gt
Ocean life	6
Organic material in ocean	1,000
Ocean sediments	3,000
Soil	1,600
Fossil fuels	4,000
Living land organisms	600
Atmosphere	750

그림 12. 지구상의 해양, 토양, 대기 및 화석 연료에 존재하는 탄소량

○DOM의 학계에서의 정의는 물에 용해된 상태에서 0.45 μm 크기의 필터를 통과하는 유기 물질을 의미한다. 해수와 담수에 존재하는 DOM은 지구 유기 물질의 주된 저장소 중하나로써 지구 유기 물질 중 20%를 함유하고 있고 이는 대기의 유기물의 양과 거의 비슷하다.⁽³⁵⁾

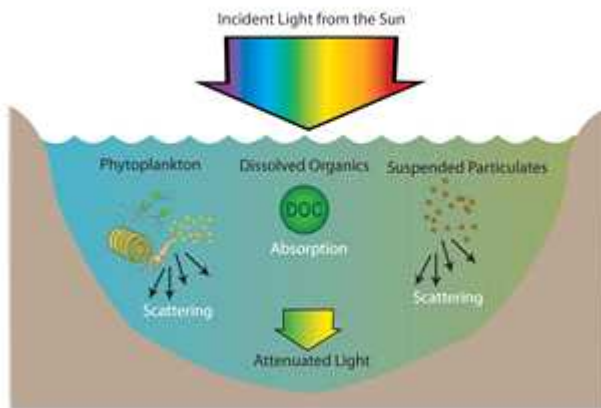


그림 13. 해양의 광 감쇠(light attenuation) 현상에 CDOM이 미치는 영향

DOM은 해양 생태계에서 필수적인 구성요소로써 다양한 생태 반응에 참여하고 지구 탄소 순환의 중요한 부분이다. DOM 중 빛 흡수가 가능한 유기 물질은 유색용존 유기물(chromophoric dissolved organic matter[CDOM])이라 일컫는다. CDOM은 해양 탄소 순환에 상당히 중요한 역할을 하는데 광반응을 통하여 해양의 산화·환원 반응에 영향을 미치며 광산화 반응을 통해

DOM을 이산화탄소(CO₂)로 분해시키는 무기화 반응을 일으킨다.⁽³⁶⁾ 또한, CDOM은 해수의 광 감쇠(light attenuation) 특성에 영향을 미치는 중요한 물질 중 하나이다. 해수의 광 감쇠값은 해수의 광화학적 특성을 결정짓는 중요한 요소로 태양빛이 해수면에서 반사되고 흡수되는 정도를 결정한다. 이는 해수의 온도와도 밀접히 연관되며 전지구적으로 지구 기후 변화에도 영향을 미친다. 또한 해수에 태양빛이 침투되는 깊이를 결정하며 이는 해양의 깊이에 따른 생태계에 영향을 미친다. 그 외에도 CDOM은 빛을 받아 활성 라디칼 물질(·OH, O₂^{·-})을 생성하며 해수의 다양한 화학 반응을 유도한다. DOM은 이와 같이 해양 환경에 다양한 영향을 미치며 그 외에도 환원 반응에 전자 주개(electron donor) 역할, 미세 조류 및 대형 유기체의 영양소, 대기 구성 변화 등의 영향을 미친다.

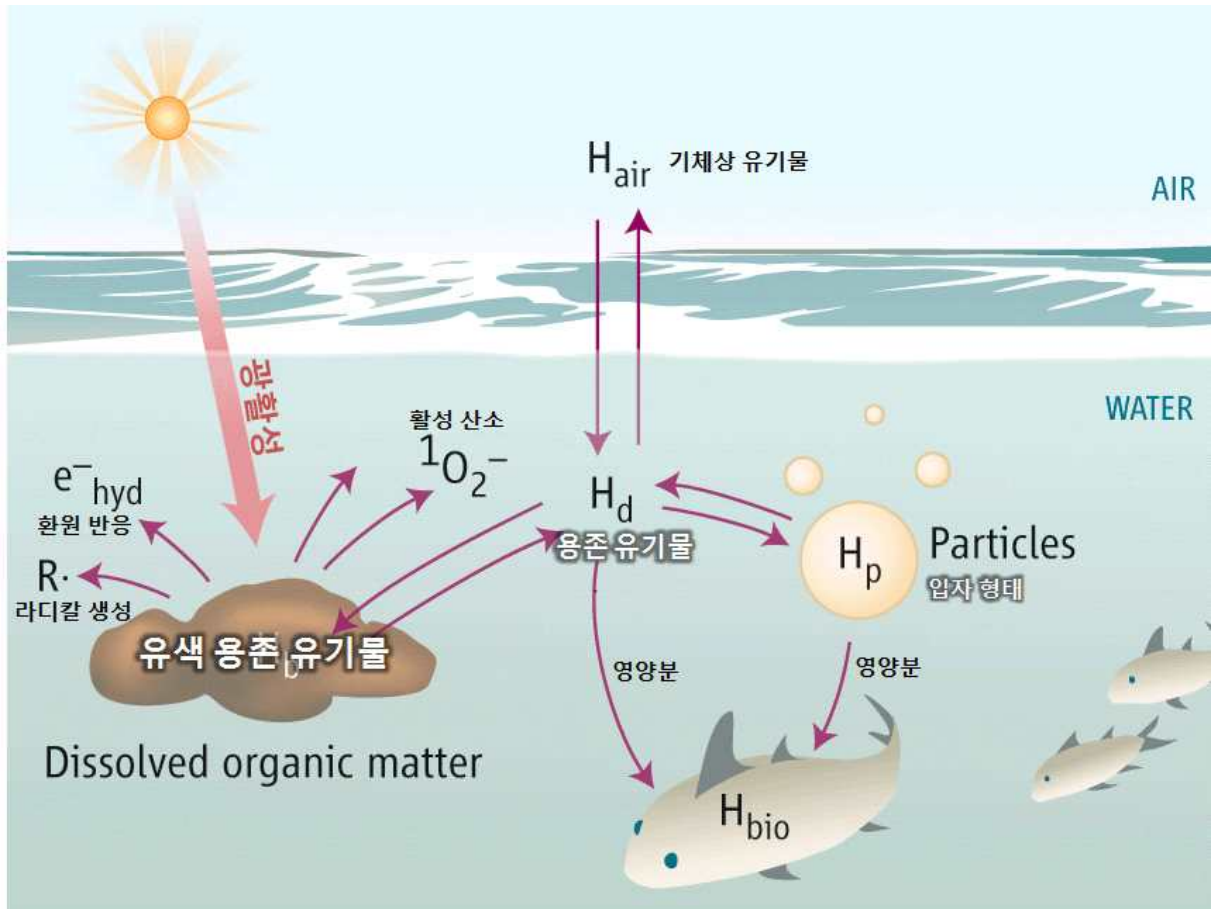


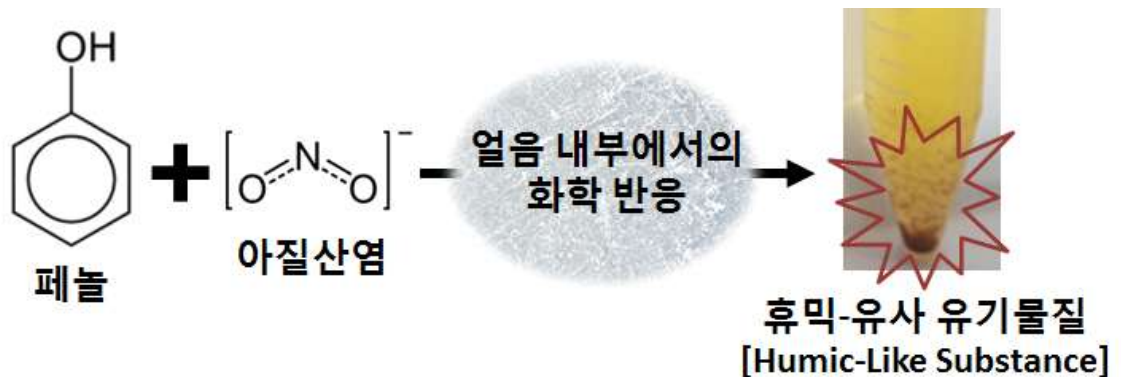
그림 14. DOM의 종류 및 순환과 해양 생태계에 미치는 영향

3 절. 사전 연구 결과

1. 페놀 물질과 무기 질소의 휴믹화(Humification) 반응

○지구의 토양을 구성하는 유기 물질 중 가장 큰 구성을 차지하는 휴믹, 풀빅 물질 (Humic, Fulvic substances)은 지구 환경에 중요한 물질 중 하나이다. 때문에, 이더 환경 유기 물질의 생성 과정 및 특성 연구는 주요한 지구 환경 연구 중 하나였다. 과거의 휴믹 물질 생성은 주로 미생물 및 동식물로부터 방출된 목질소 (Lignin)와 같은 거대 유기 물질의 분해에 의한 것이라 예상되었지만, 최근 연구에 의하면 작은 유기 분자들인 페놀류 물질, 포도당 및 글리신 (glycine)의 고분자 합성 반응에 의하여 휴믹와 구조가 비슷한 휴믹 유사 물질(Humic-Like Substances)이 생성되는 것이 보고되었다.^(37,38) 이러한 휴믹화 (Humification) 현상은 지구에 존재하는 휴믹 물질의 주된 생성 과정 중 하나일 가능성으로 주목 받고 있고, 활발히 연구 되는 환경 유기 연구 중 하나이다. 휴믹화 연구는 아직 극지역이나 얼음에서의 연구는 진행된 바가 없고, 본 연구실에서는 처음으로 얼음 내부에서 진행되는

휴믹화 연구를 진행한다.



○본 연구실에서의 사전 연구에 의하면 아질산염(nitrite[NO₂⁻])과 환경 유기물질의 기본 구조 물질인 페놀류 물질이 반응하여 유기 질소 화합물이 생성된다는 것이 확인되었다. 이러한 유기 질소 화합물 생성은 자연의 질소 순환에 주요한 과정 중 하나이며, 주위 생물의 질소 섭취에도 영향을 준다. 본 연구실에서는 세계 최초로 얼음 상에서 유기 물질의 질소 화합 반응(nitrification)이 가속화 되는 현상을 발견하였으며, 이것이 환경에 미치는 영향에 대해 연구한다. 아질산염은 산성도가 높은 환경에서 수소 이온과 반응하여 니트로소늄 이온(nitrosonium ion[NO⁺])이 생성되는데, 이 이온은 높은 반응성을 가지며 페놀과 반응하여 라디칼 물질이 생성되는 것으로 나타났다.^(39,40) 이러한 페놀 라디칼 물질은 고분자 물질이 되어서 휴믹 같은 유기 물질(Humic-Like Substance)이 생성될 수 있다. 얼음 내부는 이온 종류에 따라 산성도가 높아지는 특성이 있기 때문에, 지구 환경에서도 이러한 반응이 진행될 수 있는 가능성이 있다. 본 연구실에는 얼음 내부에서 질산염과 유기 물질과의 반응을 통해 큰 분자량 물질이 생성되는 연구를 진행한다.

○본 연구실의 실험 결과에 의하면 페놀이 아질산염과 함께 있을 때, 용액이 빙결되면 페놀이 아질산염과 반응하여 빠르게 소모되는 것이 확인되었다. 그리고 아질산염이 페놀에 더해져서 니트로놀(Nitro phenol)이 생성되었다. 그 외에 물질들 또한 LC/MS를 이용하여 분석한 결과 하이드로퀴논, 니트로소페놀, 그리고 페놀이량체(dimer)가 생성되는 것이 확인되었다.

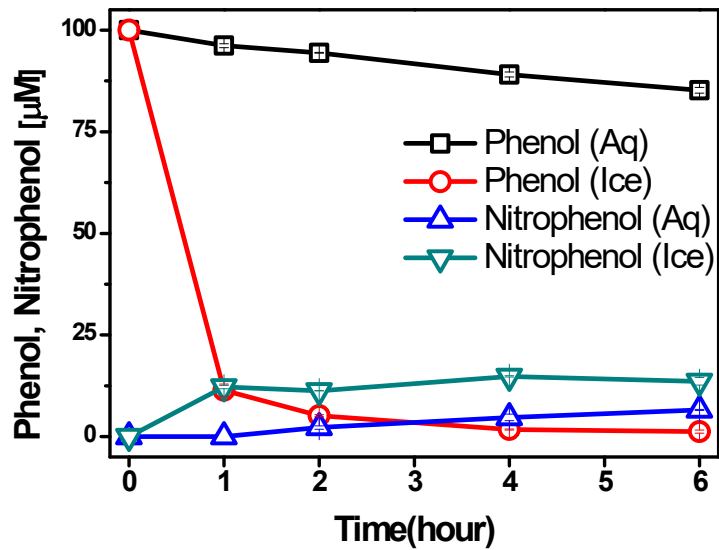


그림 15. 시간에 따른 페놀과 니트로페놀 변화량. [Phenol]:100 μ M; [NO₂⁻]:1mM; pH:3

○본 연구실은 페놀과 아질산염이 반응한 결과 혼합물로부터 휴믹-유사 물질 (Humic-Like Substance)과 풀빅-유사 물질(Fulvic-Like Substance)을 분리하는데 성공하였다. 얼음 조건과 용액 조건에서 반응한 결과 생성된 Humic, Fulvic 물질들의 비율은 다음과 같다. Small은 높은 분자량 물질들이 분리되고 남은 작은 분자량 물질들을 의미한다. 결과를 통해 얼음에서만 휴믹-유사 물질이 생성되고 용액에서는 휴믹-유사 물질이 생성되지 않는 것을 알 수 있다.

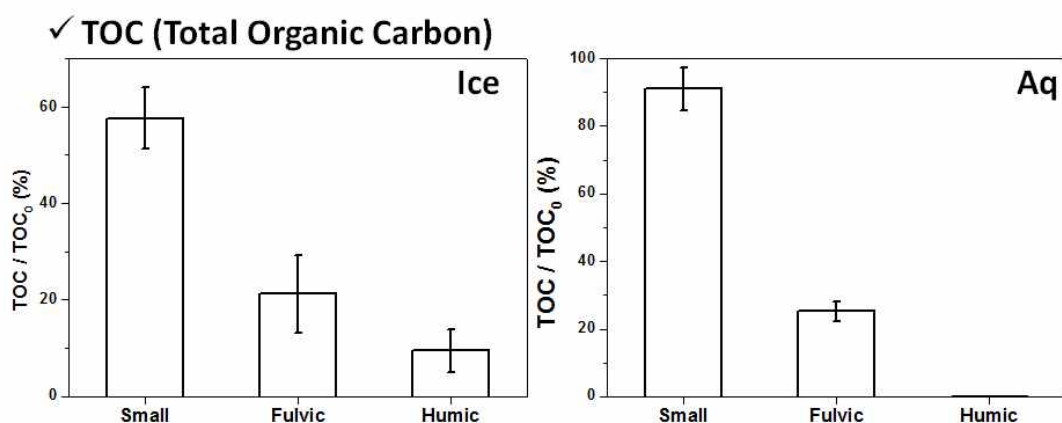


그림 16. 생성된 Fulvic, Humic 물질들의 비율. [Phenol]:100 μ M; [NO₂⁻]:1mM;pH: 3

○본 연구를 통하여 지구 환경에 존재하는 얼음이 작은 분자량의 유기 물질로부터 더 큰 분자량의 유기 물질이 되는 매개체가 될 수 있다는 새로운 사실을 밝힐

수 있다. 이는 기존의 휴믹화 연구와는 전혀 다른 새로운 관점을 제시할 것이라 기대한다. 향후 본 연구실에서는 이러한 얼음 내부에서 일어나는 휴믹화 반응에 영향을 미칠 수 있는 다양한 변수(온도, 농도, pH, 다른 불순물, NOM 종류 등)들의 연구를 진행하여 얼음의 어떠한 특성이 얼음 내부에서의 휴믹화 반응을 가능하게 하는지 연구할 것이다. 또한, 니트로소늄(NO⁺)과 이를 통해 발생하는 페놀 라디칼을 확인하기 위한 형광과 전자 스핀 공명(Electron Paramagnetic Resonance [EPR]) 장치를 통하여 라디칼 연구를 진행한다. 이를 통해, 아질산염으로부터 고분자 물질이 생성되는 메커니즘을 밝히도록 한다. 생성된 휴믹, 풀빅 물질의 구조적·화학적 특성을 분석하기 위하여 고성능 질량 분석계(Mass Spectrometry)을 이용한 연구를 진행한다. 본 연구실은 UNIST의 조재원 교수 연구실과 협업하여 pyrolysis-GC/MS를 활용한 휴믹, 풀빅 물질의 구조 분석을 진행할 것이다. 이를 통하여 실제 자연 휴믹, 풀빅 샘플과 그 화학 구조를 비교하여 얼마나 유사한 휴믹 물질이 생성되었는지 확인한다. 이러한 실험실 스케일에서 진행된 연구가 실제 자연 환경에서도 적용 가능한지를 알기 위하여 실제 현장 연구를 진행하도록 한다. 본 연구실은 이를 통하여 환경 얼음이 NOM의 순환과정에 미치는 영향에 대한 이해도를 높일 것이라 기대한다. 또한, 후속 연구로 페놀 외의 다양한 NOM 및 무기질소 물질로부터 같은 휴믹화 현상 연구를 진행하여 얼음 내부에서 일어나는 휴믹화 반응에 전반적인 이해도를 넓힐 것이다.

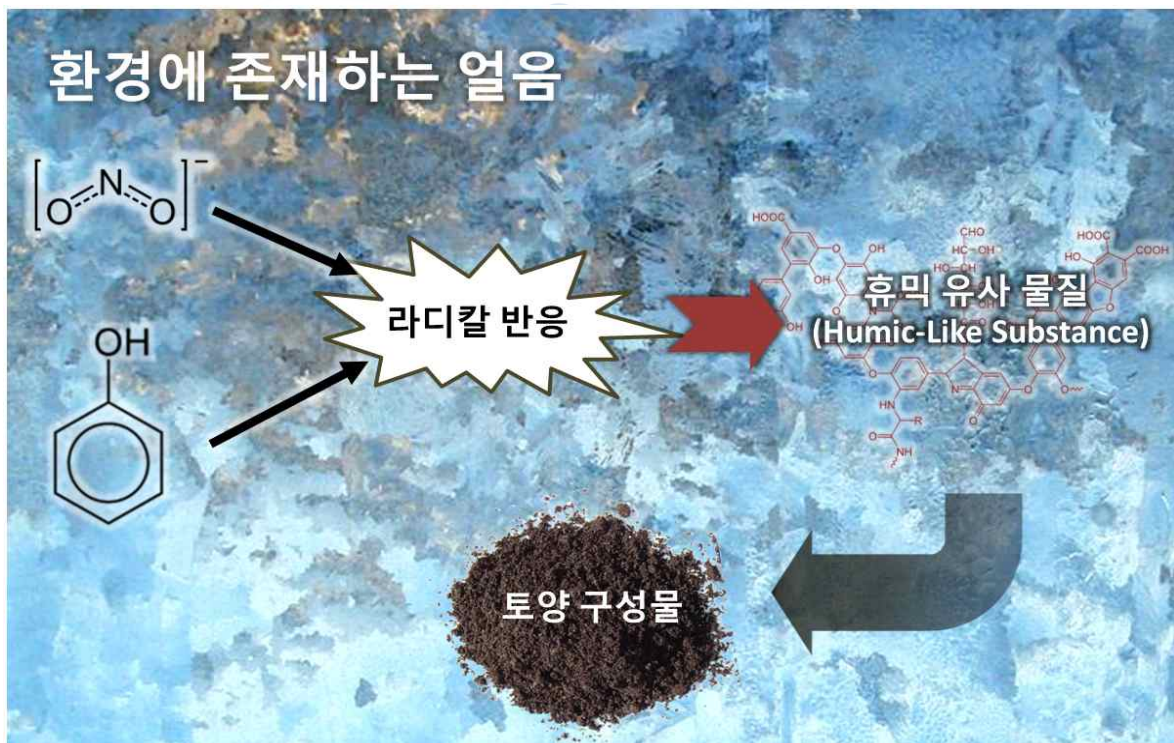


그림 17. 얼음 내부에 존재하는 페놀과 무기질소의 휴믹화(Humification) 현상

연구.

2. 퀴논류(Quinones) 물질로 부터의 과산화 수소(H₂O₂) 생산

○과산화수소란 (H₂O₂) 강한 산화력을 가진 활성 물질로써 지구화학 반응에 핵심적인 역할을 하며, 이러한 이유로 인해 지구 환경 분야에서는 상당한 관심을 받고 있는 물질이다. 광조사 조건하에서 과산화수소가 생성되는 연구는 그 동안 많이 보고가 되어왔지만, 빛이 없는 조건에서의 과산화수소의 생산은 아직 많이 보고되지 않았다. 최근 연구결과에 의하면 환경 유기물 중 하나인 퀴논류(quinones) 물질과 적은양의 구리 이온(Cu²⁺)으로부터 암반응 조건에서 과산화수소가 생성된다는 사실이 보고되었다.⁽⁴¹⁾ 과산화수소의 생산 메커니즘은 하이드로퀴논(hydroquinone)으로부터 전자가 용존 산소로 이동하여 Superoxide(O₂^{•-})가 생성되고 이후 양성자(H⁺)와 반응하여 과산화수소가 생성되는 원리이다. 이러한 과정 중에 구리 이온은 촉매로 작용하여 과산화수소 생산을 가능케 한다. 퀴논은 NOM의 기본 구성물질로써 기본적인 벤젠구조와 두 개의 하이드록실(-OH) 그룹을 가지고 있다. 퀴논은 3개의 산화 상태를 가질 수 있으며, 이러한 특징으로 인해 환경에서 일어나는 생물학적 반응에 참여하며 세포와 조직들의 전자 매개 역할을 한다.

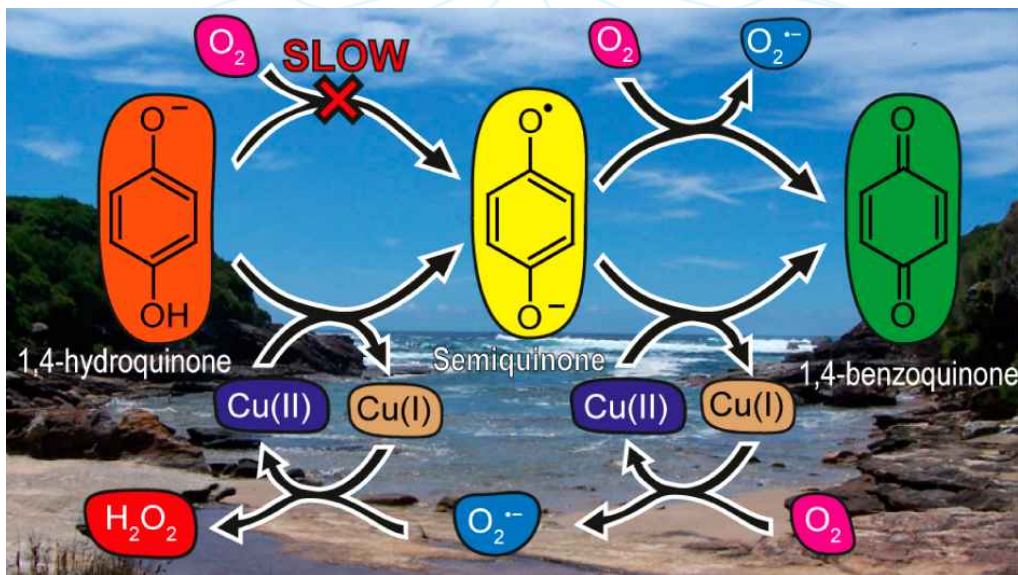


그림 18. 퀴논(Quinones)과 Cu(I/II)로부터 과산화수소가 생성되는 메커니즘⁽⁴¹⁾

○본 연구실은 다양한 환경 관련 반응들이 용액 상태에서 상대적으로 느리지만 얼음 내부에서는 반응 속도가 빨라지는 현상들을 연구하고 있다. 본 연구실의 사전 연구에 의하면 퀴논/Cu(II) 반응으로부터 과산화수소의 생산이 수용액 상태보다 빙결된 상태에서 더 가속화 되는 것이 확인되었다. 이러한 현상은 반응 시간에 따라

극명하게 나타났다.

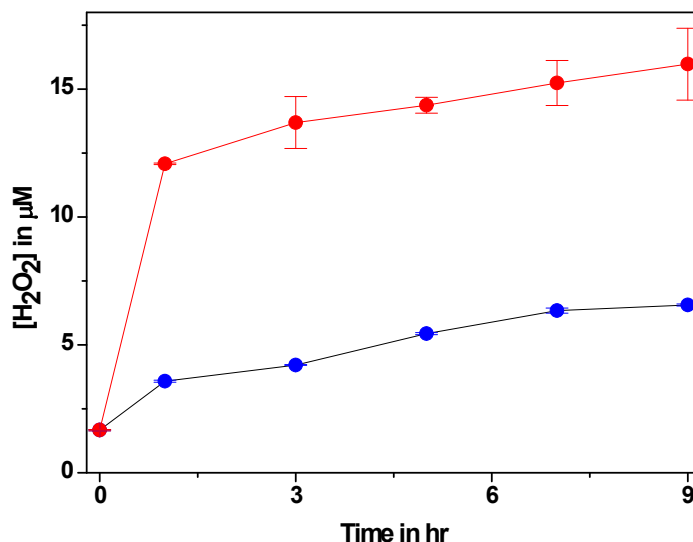


그림 19. 시간에 따른 과산화수소(H₂O₂) 생산량. 수용액(파랑)과 얼음(빨강) 조건에서 하이드로퀴논[HQ]/Cu(II)의 반응. [HQ]:50μM; [Cu(II)]:75μM

○ 할로젠 이온의 존재가 과산화수소 생산량에 영향을 미치는 것이 확인 되었다. 할로젠 이온은 해수에 광범위하고 높은 농도로 존재하기 때문에 이러한 현상을 환경과 밀접한 연관을 가질 수 있다.

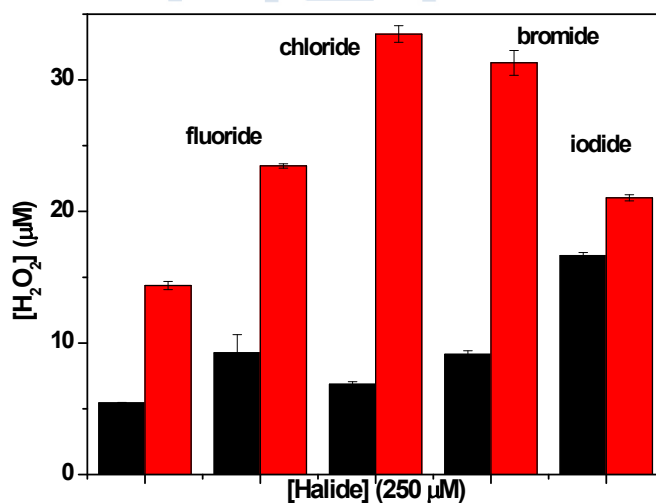


그림 20. 할로젠 이온 종류에 따른 과산화수소(H₂O₂)의 생산량. 수용액(검정)과 얼음(빨강) 조건에서 하이드로퀴논[HQ]/Cu(II)의 반응. [HQ]:50μM; [Cu(II)]:75μM; [Halide]:250μM; pH:5.2

○향후 본 연구실은 과산화수소 생산에 영향을 미치는 다양한 요인들(e.g.: pH, 농도, 온도, 다른 불순물, 빛의 유무, 다른 종류의 NOM 등) 등에 대한 광범위한 연구를 진행할 것이다. 이를 통해, 환경 변수들이 과산화수소 생산에 미치는 영향을 파악하고 환경 과산화수소 생산을 예측하는데 필요한 변수값들을 제공할 것이다. 또한, 얼음의 특수한 물리·화학적 환경이 이러한 과산화수소 생산량의 증가에 미치는 영향과 이유를 규명하는 방향으로 연구를 진행 할 것이다. 이러한 결과들을 통하여 자연 환경 요소가 과산화수소 생산에 미치는 영향에 대한 이해도를 높일 것이다.



그림 21. 환경 얼음 내부에 있는 NOM과 금속 이온으로 부터의 활성 물질(H_2O_2) 생성 연구.

제 2 장 국내외 기술개발 현황

1 절. 관련 분야 연구 현황 및 문제점

○현재 얼음 내부에서 일어나는 화학 반응의 특이성과 이러한 현상이 환경에 미치는 영향에 대한 연구는 국내외적으로 크게 연구가 진행되고 있지 않고 있다. 얼음이 지구 환경에서 차지하는 역할에 대해 크게 관심을 받고 있지 않기 때문이다. 하지만 지구상에서 가장 많이 존재하는 고체상인 얼음은 전 지구환경 시스템과 밀접한 상호 작용을 하며 매우 중요한 역할을 담당하고 있다. 이러한 얼음은 남·북극의 고위도 지역 뿐 아니라, 대류권 및 성층권, 영구동토층, 중위도 지방의 겨울철 등의 환경에서 주된 매질로서 다양한 화학 반응에 중요한 영향을 미친다.

○그 동안 진행된 다양한 연구에 의하면 극지방 해양 경계면에서 생성되는 해수의 에어로졸이나 얼음 입자는 대기 중에 활성 할로겐 화합물들을 방출하는 원인으로 지목받고 있다. 성층권에서 지난 수십 년 동안 확산되고 있는 극지 성층권 오존층 파괴과정에는 얼음 입자가 활성 할로겐 화합물을 생성시키는 비 균질 촉매로 작용한다는 사실도 밝혀졌다. 최근에는 극지방 눈이나 얼음에 존재하는 유·무기물질의 화학반응으로 인해 많은 양의 질소화합물, 알데하이드, 할로겐 화합물이 대기 중으로 방출되어 주위의 대기조성에 영향을 미친다는 것 또한 밝혀졌다. 이는 얼음 내 독특한 화학 반응이 대기 중의 광화학 과정과 결합하여 지구환경에 중요한 영향을 미친 대표적 사례라고 할 수 있다. 또한, 얼음 내 유기물의 광화학 반응으로 인해서도 CO 및 CO₂가 생성 될 수 있다는 사실이 밝혀졌는데 이는 ice core 내 공기를 분석하여 고대환경을 유추하려는 시도들의 오류가능성을 제시해준다. 최근에는 저위도 지방에서 생성 및 방출된 환경오염 물질들이 대기 순환과정을 통해 극지방으로 이동하여 축적될 수 있다는 보고가 있다.

○이처럼, 얼음이 지구환경에 미치는 영향을 체계적으로 이해하고 거시적인 환경 모델링 수행을 하기 위해서는 분자수준에서 일어나는 얼음 물리·화학현상을 이해하는 것이 매우 중요하다. 그럼에도 불구하고 얼음 내에서 일어나는 기초적인 물리·화학 반응에 대한 연구는 국내 뿐 아니라 전 세계적으로 매우 드물게 행해지고 있다.

2 절. 관련 분야 연구가 학계에서 차지하는 위치

얼음 내부에서의 화학 반응의 특이성과 관련한 연구는 국내 및 국외에서 활발히 일어나지는 않고 있다. 하지만 이와 관련된 몇몇 논문들은 세계적으로 저명한 학술지에 게재되면서 관련 연구가 학계에서 큰 관심사이며 그 연구가치를 인정받고 있다는 사실을 알 수 있다. 처음으로 얼음 내부에서 Nitrite(NO_2^-)의 Nitrate(NO_3^-)로의 산화 반응이 몇 천배 가량 증가하여 환경에 지대한 영향을 미칠 수 있다는 사실을 밝힌 Takenaka의 논문은 *Nature*에 게재되면서 관련 연구의 영향력을 보였다.¹⁴⁾ 그 외에도 *Environmental Science and Technology*, *Atmospheric Chemistry and Physics*, *Journal of Physical Chemistry* 등 여러 저명한 학술지에 관련 연구 논문이 게재되고 있으며 본 연구실 또한 여러 관련 논문을 *Environmental Science and Technology*, *Atmospheric chemistry and Physics*에 게재하여 그 가치를 인정 받았다.



제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

1 절. 실험적 접근 방법

○ 지구에 있는 저온환경을 연구실 스케일로 구현하기 위하여 실험실에서 영하의 온도를 유지 할 수 있는 항온 장비를 이용한다. 그리고 태양 빛을 재현하기 위하여 연구실 램프를 이용한다. 이를 통해 환경 유기물들의 얼음 내부에서의 화학 반응을 통한 생성물들을 분석하여 얼음의 화학적 특성과 환경에 미치는 영향을 연구할 것이다. 이에 따라 본 연구진은 얼음 (광)화학 반응기(ice model system)를 바탕으로 환경적으로 의미 있는 다양한 조건에서 해당 물질들의 특성들이 어떻게 변하는지 분석할 것이다. 얼음 (광)화학 실험 시스템은 다음과 같다. 얼음 반응에 적합한 다양한 온도를 조절할 수 있는 항온 수조에 적정 농도의 수용액 샘플이 담긴 석영시험관 (12X120 mm)을 담구어 일정 시간 동안 얼린 후 실험을 수행한다. 얼음 광화학 반응인 경우에는 동일하게 준비된 샘플을 특별 스탠드에 넣은 후에 그 중간에 램프를 삽입함으로써 광화학 반응을 수행한다. 태양광과 비슷한 광 조사 환경을 만들어 주기위해 300 nm 파장 이하의 빛을 pyrex jacket 으로 차단하도록 한다. 액상에서의 실험은 항온 수조의 온도를 상온에 고정시킨 후, 동일한 방법으로 실험을 수행한다. 일정한 시간 동안 화학 반응 혹은 광화학 반응 후 얼음을 상온에서 녹여 얻은 액상 시료를 가지고 분석을 하도록 한다.

지구 극지환경 모사



그림 22. 실험실 스케일에서의 지구 극지환경 모사 시스템.

○극지 얼음을 모사한 얼음 환경에서 광/화학 반응을 거친 후 생성물들은 여러 분석 방법을 거친다. 기본적으로 다양한 유기 물질을 정량적으로 측정할 수 있는 HPLC(High Performance Liquid Chromatograph)를 이용하여 기본적인 반응물들의 잔류량과 생성물들의 생성량을 측정한다. 그 외에도 유기물의 특성 및 과산화수소와 활성 물질의 양을 측정하기 위해 UV/vis spectrophotometer 장비를 활용한다. 본 장비를 통하여 UV/vis 흡수량을 측정하고 이로부터 Beer-Lambert Law ($A = \log(I_0/I) = \epsilon lc$)를 활용하여 정량 분석을 진행한다. 또한, 유기 물질의 구조적 특성을 분석하기 위해 fluorescence 장비를 활용한다. Fluorescence 장비를 이용하여 휴믹 물질의 휴믹화 된 정도를 확인하기 위하여 HIX[Humic Index= $(\sum I_{435-480}) / (\sum I_{300-345})$]을 활용하도록 한다. 그 외에도 EEM(Excitation Emission Matrix) 기술을 활용하여 휴믹, 풀빅에 해당되는 형광 특성을 분석하도록 한다. 또한 Mass Spectroscopy에 특화된 연구실과 협업을 하여 휴믹, 풀빅 물질의 구조 분석을 진행하도록 한다. 얼음 내 라디칼 물질을 측정하기 위해 전자 스핀 공명(Electron Paramagnetic Resonance [EPR]) 장비를 활용하도록 한다. 그 외에도 IC(ion chromatograph), TOC(total organic carbon) 장비를 활용하여 유무기 물질들의 정량적 분석을 하도록 한다.

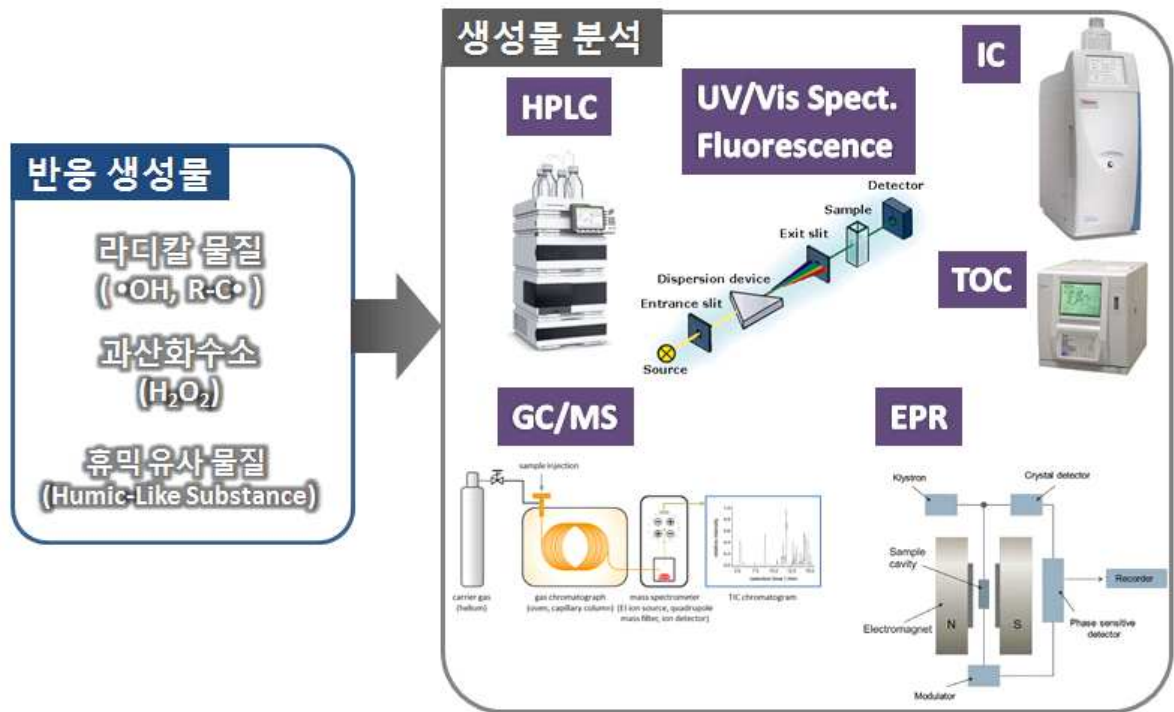
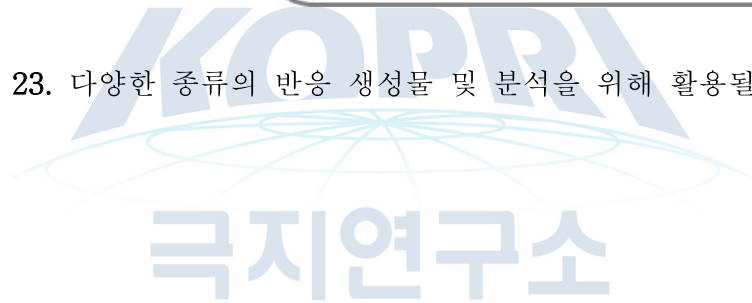


그림 23. 다양한 종류의 반응 생성물 및 분석을 위해 활용될 장비.

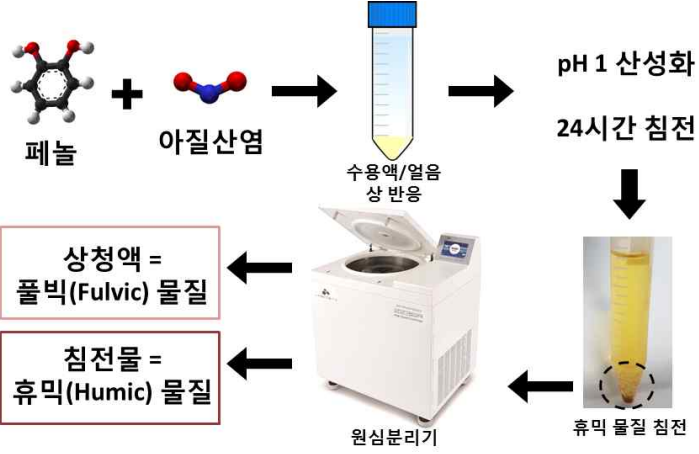


2 절. 연구수행 세부 내용 및 결과

1. 극지 환경 모사시스템 구축

연구 내용	연구 결과
<p>실험실 내부에 극지에서 발생하는 화학 반응을 재현할 수 있는 시스템 구축 시스템 구축</p>	<p>본 연구에서는 극지의 얼음 내에서 일어나는 화학 반응을 실험실에서도 재현할 수 있도록 극지역의 극저온 환경을 만들 수 있는 장비들을 구축하였다. 본 연구실은 액체 매질로 온도를 빠르게 전달 할 수 있으며 일정 온도를 정확하게 유지시킬 수 있는 에탄올 항온 수조를 이용하여 극지의 저온 환경을 재현 할 수 있도록 하였다. 해당 장비는 북극의 평균 기온(-30~-40℃)까지 온도 조절이 가능하며 일반적인 해양의 상온(0~30℃)까지 유지 가능하다. 이 장비를 이용한 본 연구실은 다양한 화학 반응을 동일한 조건에서 얼음과 수용액 상에서 진행할 수 있었다. 또한, 극지역에 있는 햇빛을 재현할 수 있도록 항온 수조에 사용가능한 램프 장비를 갖추었다. 일정한 빛의 양을 조사 할 수 있는 수은 램프와 램프의 온도를 조절 함과 동시에 램프의 빛을 필터링 해줌으로써 태양 빛과 유사한 빛을 갖을 수 있도록 하는 pyrex 램프 jacket을 활용하였다. 이를 통하여 본 연구실은 암조건 혹은 광조건에서 얼음상과 수용액상에서의 화학 반응을 연구할 수 있었다.</p> <div data-bbox="579 1402 1281 1877" data-label="Image"> </div> <p>그림 24. 저온 환경을 유지할 수 있는 항온 수조와 광원 램프</p>

2. 얼음 내부에서의 환경 유기물과 무기 질소의 특수한 화학 반응 연구

연구 내용	연구 결과
<p>본 연구실은 환경에 존재하는 무기물 중 하나인 아질산염(NO_2^-)이 얼음 내부에서 특수한 화학 반응을 유발하는 것을 확인하였다. 이러한 화학 반응을 통해 환경에 존재하는 페놀류 물질로부터 고분자 화합 반응이 발생하여 환경유기물질인 풀빅산(Fulvic acid)과 휴믹산(Humic acid)이 생성되는 것이 확인 되었다.</p>	<p>본 연구실에서는 환경 무기질소인 아질산염(NO_2^-)과 페놀류 물질이 얼음 내에서 반응하여 휴믹 물질 생성을 유발할 수 있다는 것을 발견하였다. 생성된 휴믹 물질들은 IHSS(International Humic Substance Society)에서 제시하는 표준 방법을 이용하여 분리하였다. (그림 1)</p>  <p>그림 25. 휴믹화 반응 후 휴믹 물질 분리 과정.</p> <p>실험 이후 반응 용액에 고농도의 산을 첨가하여 높은 산성도의 조건 pH 1로 만들었다. 이후, 크기가 큰 휴믹물질들은 낮은 pH 조건에서 서로 응집하여 침전물이 되는데, 본 침전물들을 원심 분리기를 이용하여 침전물과 상청액(supernatant)을 분리하였다. 침전물은 크기가 상대적으로 큰 휴믹(Humic) 물질에 해당하며 반면 크기가 작아 침전되지 않고 상청액에 남아있는 부분을 풀빅(Fulvic) 물질에 해당한다. 이를 통해 분리된 휴믹물질들을 다양한 방법으로 분석하였다.</p>

연구 내용	연구 결과
<p>아질산염(NO_2^-)과 페놀류 물질이 반응하여 생성되는 휴믹 물질과 풀빅 물질의 생성량을 측정하여 얼음상과 수용액상에서의 휴믹화 반응을 비교하였다.</p>	<p>반응 후 휴믹, 풀빅 물질의 총 생성량은 총유기탄소량(TOC) 측정을 통해 정량되었다. 휴믹 물질은 환경에 존재하는 분자량이 큰 유기물질로써 어두운 색깔을 가지고 있다. 이 때문에 페놀로부터의 휴믹물질의 생산은 특정 파장대 600nm의 흡광도 증가를 동반하고 이는 E_{600} 라는 값으로 측정될 수 있다. 휴믹화 반응은 각각 같은 조건에서 수용액 상태(+20°C)와 얼음 상태(-20°C)에서 진행되었으며, 얼음 상의 경우 휴믹 물질의 생성량이 상당히 향상되는 것을 확인 할 수 있다. (그림 2)</p> <p>그림 26. 카테콜과 아질산염의 휴믹화 반응을 통한 휴믹 물질 생성 그래프</p> <p>본 결과를 통해 얼음 상에서 휴믹 물질의 생성이 수용액상에서 보다 훨씬 증가하는 것을 볼 수 있다. 또한 휴믹물질 생성량과 유기물의 가시광 영역대에서의 흡광도(E_{600})를 비교한 결과 두 값은 큰 상관관계($R^2=0.9$)를 이루는 것으로 나타났다. 이를 통해 휴믹화가 진행될수록 유기물은 높은 파장대의 가시광을 흡수하여 어두운 색을 띠게 되는 것을 알 수 있다.</p> <p>결과적으로 얼음상에서의 휴믹화 반응이 수용액상에서 보다 더 활발히 일어나는 것을 알 수 있다. 이를 통해 휴믹화 반응이 자연 환경에서 일어날 때 얼음이 생성되는 극저온의 환경에서 더 활발히 일어나는 것을 알 수 있다.</p>

연구 내용

연구 결과

아질산염에 의한 페놀 유기물의 휴믹화 반응이 얼음 내에서 어떠한 요인으로 인해 발생하는지 연구하였다. 이는 실험에 영향을 미치는 다양한 변수를 변화시킴으로써 도출해낼 수 있다.

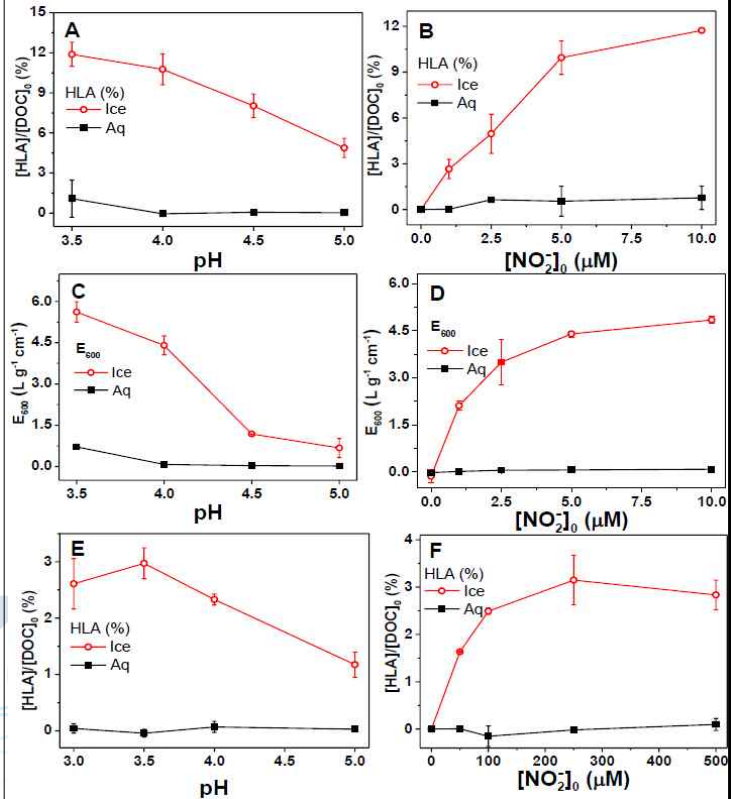
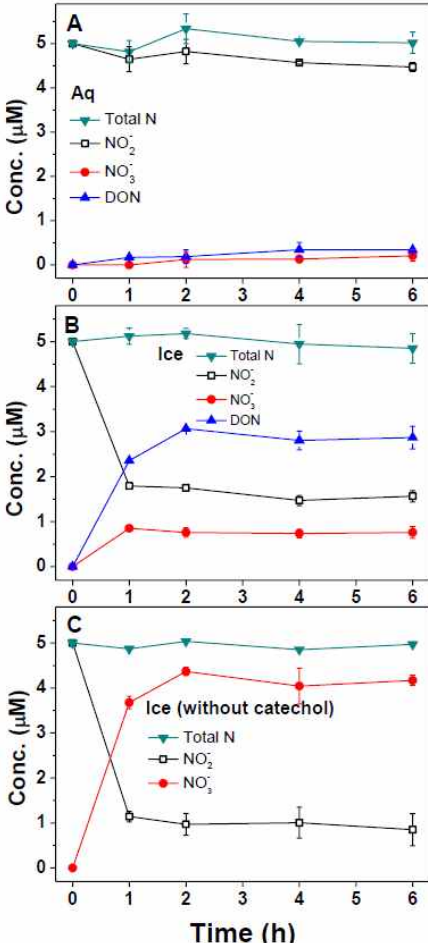
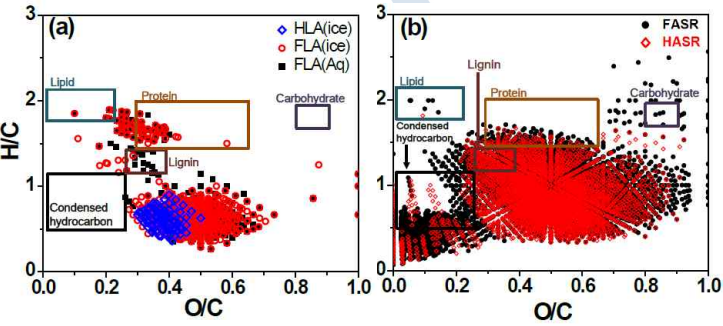
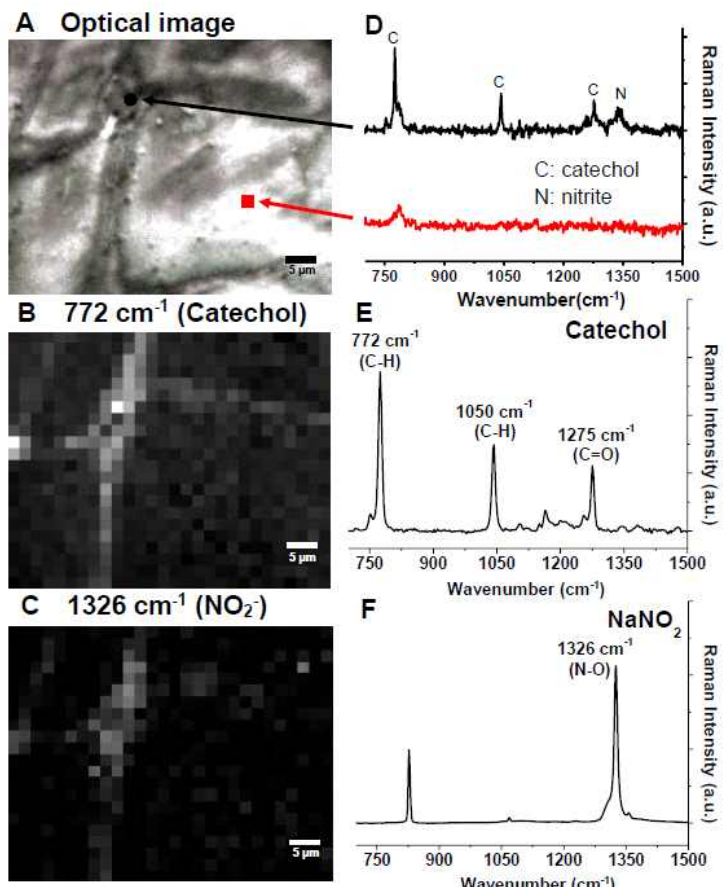


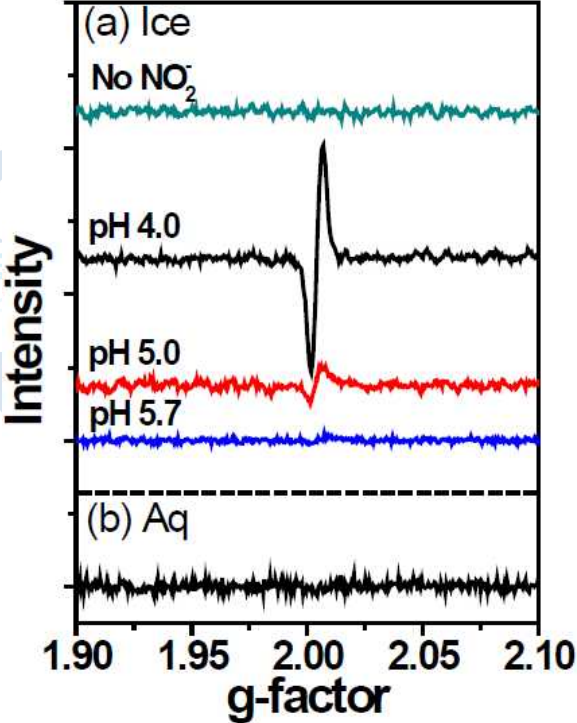
그림 28. 다양한 변수 ([NO₂⁻] 농도, pH)에 따른 휴믹 물질 생성량 변화 비교

pH가 낮아질수록 휴믹 물질의 생성량이 증가하는 것으로 나타났고, 또한 아질산염의 농도가 높을수록 생성량이 증가하는데 아질산염이 첨가되지 않을 경우 얼음 내에서도 휴믹 물질이 생성되지 않는 것이 확인되었다. 본 결과를 통해 페놀 물질의 휴믹화 반응에는 아질산염의 존재여부가 중요한 개시제 (initiator)로써 작용하는 것을 알 수 있다. 또한 산성 조건일수록 휴믹 물질의 생성량이 증가하는 것으로 나타났는데, 이는 수소 이온(H⁺)의 농도가 높을수록 더 많은 휴믹 물질이 생성되는 것을 의미한다. 이는 수소 이온이 본 휴믹화 반응에 참여 한다는 것을 알 수 있다. 이러한 결과들을 통해 본 연구진은 얼음 내에서 특별하게 일어나는 휴믹화 반응의 원리와 얼음 내의 특수한 환경이 본 휴믹화 반응에 어떻게 영향을 미치는지 분석하였다.

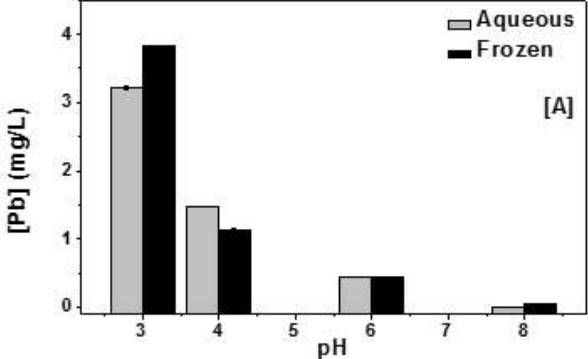
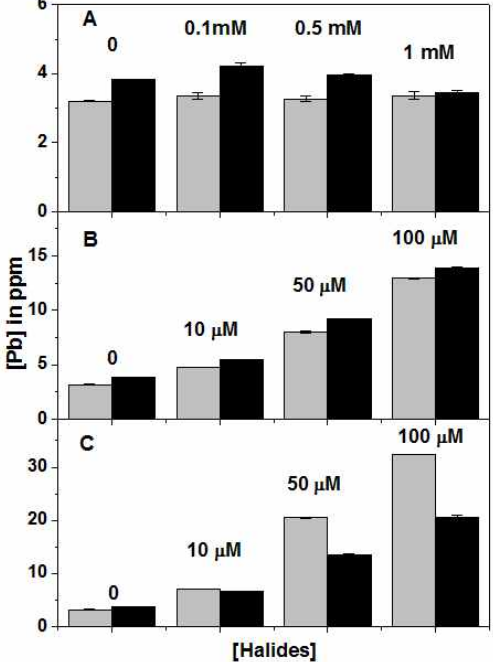
연구 내용	연구 결과
<p>본 연구에서는 아질산염과 페놀류 물질의 반응을 통해 휴믹 물질 (fulvic/humic acid)의 생성이외에도 유기 질소가 생성되는 것을 확인하였다.</p>	<p>본 연구에서는 아질산염과 페놀류 물질이 얼음 내에서 반응하여 유기 질소가 생성되는 것 또한 확인하였다. 반응 후 생성된 유기 질소량은 총 질소 농도(TDN)에서 무기 질소의 농도(NO_2^-, NO_3^-, NH_4^+)의 총합을 뺀 값으로 측정하였다. 이렇게 하여 측정된 유기 질소의 생성량을 수용액 상에서와 얼음상에서 비교하였다.</p>  <p>그림 29. 페놀류 물질과 아질산염의 반응을 통한 유기 질소의 생성</p> <p>유기 질소는 환경에 중요한 영향을 미치는 물질로써 여러 동식물 및 미생물의 성장과 증식에 상당한 영향을 미치는 물질이며 이러한 유기 질소의 생성은 중요한 환경 연구 주제이다. 그런데 이러한 유기 질소의 중요 생성 과정은 미생물에 의한 것으로 주로 보고 되어왔다. 하지만 본 연구실에서는 처음으로 비생물적 과정을 통해 유의미한 양의 유기 질소가 얼음 내부에서 생성되는 것을 확인하였다.</p>

연구 내용	연구 결과
<p>본 연구에서는 경북대의 김성환 교수님 연구실의 도움을 받아 고해상율을 가진 질량 분석기 FT-ICR/MS를 활용하여 본 연구에서 생산된 휴믹, 풀빅 물질들의 화학적 구성을 연구하였다. 해당 질량 분석 기기는 다양한 유기물질들이 혼합되어 있는 환경 수용액 샘플에 포함된 다양한 유기물질들의 개별 질량을 측정 가능하며 이를 통한 환경 유기물질의 구성을 분석할 수 있는 장비이다. 본 연구에서 이 장비를 활용하여 휴믹, 풀빅 물질들에 포함된 개별적인 유기물질들의 질량값 및 화학식을 알 수 있었으며 이를 특수한 방법으로 분석하였다.</p>	<p>환경 유기물질들의 수소/탄소 비율(H/C)과 산소/탄소 비율(O/C)을 이용하여 그 유기물질들의 화학적 구성을 분석할 수 있다. 본 연구에서도 FT-ICR/MS를 통해 휴믹, 풀빅 물질에 함유된 유기물질들의 H/C와 O/C 값을 계산하여서 그래프로 나타내었다. (그림 30) 그래프 내의 사각형들은 환경에 존재하는 다양한 유기물 그룹(지질, 단백질, 탄수화물, 리그닌, 응축 탄수화물)을 의미 하며 이 안에 포함된 점들이 해당 유기물 그룹에 해당되는 유기 물질들이다. 해당 연구에서 측정된 풀빅 물질들은 단백질의 비율이 다른 샘플들에 비해 높게 나타났다. 이러한 특징은 극지 얼음에서 발견되는 유기물에서도 동일하게 나타나는 특징임을 확인하였다.</p>  <p>그림 30. FT-ICR/MS를 통해 측정된 휴믹(HLA), 풀빅(FLA) 유기물질들의 H/C, O/C 값 분포도. 각각의 점은 하나의 측정된 유기물질을 의미한다. 비교를 위해 시중에 출시된 휴믹(HASR), 풀빅(FASR) 상품들도 측정되었다.</p>

연구 내용	연구 결과
<p>공초점 라만 분광 현미경(Confocal Raman Spectroscopy)을 이용하여 얼음 내에 존재하는 준-액체층과 이 액체층에 밀집하여 있는 용질들의 분포를 관측하였다.</p>	<p>본 연구실은 극지연구소(KOPRI)와의 공동연구를 통하여 얼음 내부의 준-액체층의 구조와 얼음 내 화학 반응에 미치는 영향을 연구하였다. Linkam stage를 이용하여 온도를 영하(-20℃)로 유지 하였고 페놀류 물질과 아질산염이 기존 실험 조건과 같은 양 포함된 수용액을 본 스탠드에 올려서 빙결시켰다. 또한 공초점-라만분광 현미경을 이용하여 라만 스펙트럼의 분포를 측정하여 얼음 내 용질의 분포를 관측하였다.</p>  <p>그림 31. 얼음 내부의 준-액체층에 존재하는 유기물 (Catechol)과 아질산염(NO_2^-)의 분포</p> <p>본 관측 결과 얼음 내에서는 용질들이 얼음 내의 준-액체층에 주로 분포하는 것으로 나타났다. 이를 통해 수용액 내 용질들이 빙결과정에서 얼음 내 액체층에 응축되어 높은 농도로 존재하는 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 얼음내 용질들의 농도를 몇 배에서 수천배까지 증가시키며 화학 반응을 가속시킨다. 본 연구실은 극지연구소와의 협업을 통해 페놀과 아질산염의 휴믹화 반응이 얼음내에서 가속화되는 것을 알 수 있었다.</p>

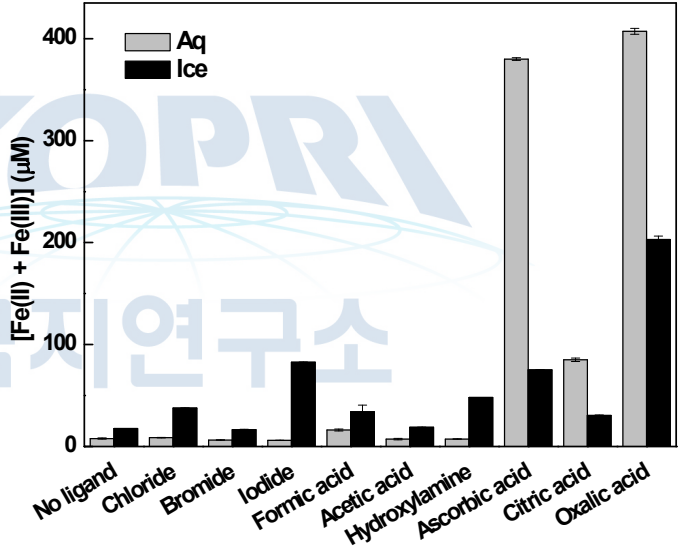
연구 내용	연구 결과
<p>페놀 물질의 휴믹화 반응은 페놀로부터 라디칼 물질이 생성되는 것에 의한 것이라 예상되었다. 이를 확인하기 위해 전자 상자기성 공명 장치(EPR)를 이용하여 반응 중 라디칼 물질의 생성을 확인하였다. 특정 구간에서 폭이 생기면 이는 라디칼이 생성되었다는 의미이다.</p>	<p>실험 결과 아질산염과 카테콜을 섞었을 때 수용액 상에서는 어떠한 라디칼도 측정되지 않았지만, 얼음 상태에서는 라디칼이 측정되었다. (그림 8) 또한, pH가 낮을수록 라디칼 폭도 크게 나타났다. 이를 통해 얼음 상태에서 라디칼이 생성되고 pH가 낮을수록 더 많은 라디칼이 생성되는 것을 알수 있다. 이러한 라디칼 물질의 생성은 페놀 물질의 고분자화를 야기하고 이로 인한 고분자의 휴믹, 풀빅 물질들이 생성되는 것이다.</p>  <p>그림 32. 전자 상자기성 공명(EPR)을 이용한 라디칼 생성 확인. 얼음 조건에서 아질산염 존재하에 페놀 라디칼이 생성되는 것이 확인되었다. pH가 낮을수록 더 많은 라디칼이 생성되었다.</p>

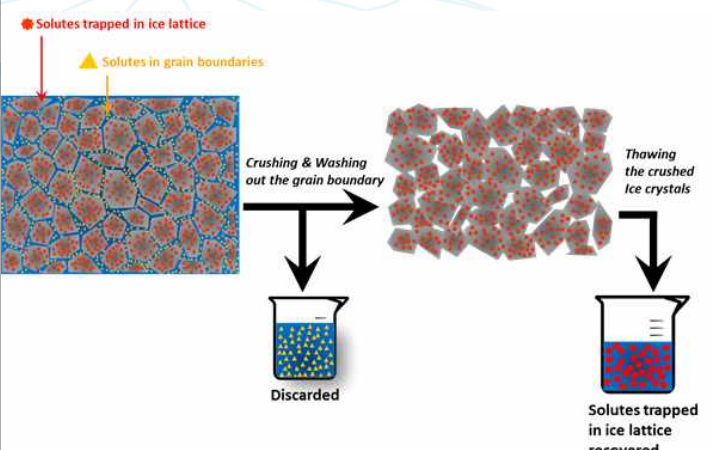
3. 얼음 내부에서의 무기물의 화학적 변환과 환경에 미치는 영향

연구 내용	연구 결과
<p>환경 무기물 중 하나인 산화납(β-PbO_2)의 용해도 변화</p>	 <p>그림 33. pH에 따른 산화납(β-PbO_2)의 용해도의 변화. 얼음과 수용액 내에서 pH에 따라 납 이온(Pb^{2+})의 농도가 다르게 용해되는 것을 확인하였다. pH가 낮을수록 산화 납 입자로부터 많은 양의 납 이온(Pb^{2+})이 용출되는 것을 확인하였다. 이는 산화 납으로부터 납 이온이 용해되는데에 수소 이온(H^+)이 필요하기 때문이다.</p>
<p>환경에 존재하는 할로젠 물질의 종류에 따른 산화납(β-PbO_2)의 용해도 변화</p>	 <p>그림 34. 할로젠 종류에 따른 산화납(β-PbO_2)의 용해도 변화. 어떠한 할로젠 이온이 존재하는가에 따라서 얼음 상에서의 반응과 용액 상에서의 반응에 차이가 나타났다. 염화 이온(Cl^-)은 그 농도가 증가하여도 산화 납의 용해도에 큰 영향을 미치지 않았다. 하지만 브롬화 이온(Br^-)과 요오드화 이온(I^-)의 경우 농도가 높아 질수록 산화 납 용해도가 높아지는 것이 확인되었다.</p>

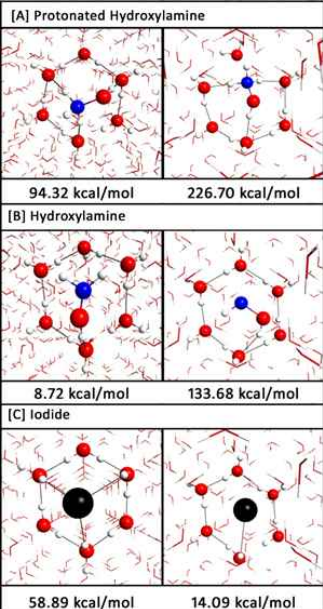
연구 내용	연구 결과																					
<p>천연 무기 물질인 할로젠 이온이 복합적으로 존재함에 따라 산화 납($\beta\text{-PbO}_2$) 입자의 용해도 변화 분석</p>	<div data-bbox="654 380 1340 896"> <table border="1"> <caption>Data from Figure 35: Solubility of $\beta\text{-PbO}_2$ (mgL⁻¹)</caption> <thead> <tr> <th>Halogen Ion Combination</th> <th>Aqueous (mgL⁻¹)</th> <th>Frozen (mgL⁻¹)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>No ions</td> <td>~3.2</td> <td>~3.8</td> </tr> <tr> <td>Chloride</td> <td>~3.2</td> <td>~4.0</td> </tr> <tr> <td>Bromide</td> <td>~4.8</td> <td>~5.5</td> </tr> <tr> <td>Iodide</td> <td>~7.0</td> <td>~6.5</td> </tr> <tr> <td>Bromide & Chloride</td> <td>~3.8</td> <td>~6.8</td> </tr> <tr> <td>Iodide & Chloride</td> <td>~6.0</td> <td>~7.0</td> </tr> </tbody> </table> </div> <p>그림 35. 산화 납($\beta\text{-PbO}_2$) 용해도에 미치는 복합 할로젠 이온 물질들의 시너지 효과.</p> <p>여러 종류의 할로젠 물질이 같이 있는 경우 그 조합에 따라 다양한 결과나 나타나는 것으로 나타났다. 브롬화 이온(Br^-)과 염화 이온(Cl^-)이 함께 있는 경우, 산화납의 용해도는 얼음에서의 경우 수용액 상태에서 보다 두배 이상 나타나는 것으로 드러났다.</p>	Halogen Ion Combination	Aqueous (mgL ⁻¹)	Frozen (mgL ⁻¹)	No ions	~3.2	~3.8	Chloride	~3.2	~4.0	Bromide	~4.8	~5.5	Iodide	~7.0	~6.5	Bromide & Chloride	~3.8	~6.8	Iodide & Chloride	~6.0	~7.0
Halogen Ion Combination	Aqueous (mgL ⁻¹)	Frozen (mgL ⁻¹)																				
No ions	~3.2	~3.8																				
Chloride	~3.2	~4.0																				
Bromide	~4.8	~5.5																				
Iodide	~7.0	~6.5																				
Bromide & Chloride	~3.8	~6.8																				
Iodide & Chloride	~6.0	~7.0																				

4. 얼음 내부 화학 반응에 영향을 미치는 요소들

연구 내용	연구 결과																																	
<p>다양한 유기 리간드에 따른 산화철로부터 철이온이 용해 연구. 본 실험은 빛이 없는 암조건에서 수용액과 얼음 상태에서 다양한 종류의 리간드에 의해 산화철이 용해되는 것을 확인 하였다. 24시간 반응 뒤의 생성되는 총 철이온 (Fe(II)+Fe(III)) 양을 측정하였고 리간드에 따른 차이를 비교하였다. (그림 9)</p>	<p>포름산과 아세트산은 산화철 표면과 약한 결합을 가지며 이에 따른 리간드의 산화철 용해 효과가 미비하였다. 반면 요오드, 수산화아민, 아스코르브산, 구연산, 그리고 옥살산에 의한 효과는 반응 조건에 따라 큰 차이를 보였다. 요오드와 수산화아민의 경우 얼음 상태에서 더 많은 철 용해가 나타났지만, 아스코르브산, 구연산, 그리고 옥살산의 경우 반대로 수용액 상태에서 더 많은 철 용해가 나타났다.</p>  <table border="1"> <caption>Data for Figure 36: [Fe(II) + Fe(III)] (µM) by Ligand and Phase</caption> <thead> <tr> <th>Ligand</th> <th>Aq (µM)</th> <th>Ice (µM)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>No ligand</td><td>~10</td><td>~15</td></tr> <tr><td>Chloride</td><td>~10</td><td>~15</td></tr> <tr><td>Bromide</td><td>~10</td><td>~15</td></tr> <tr><td>Iodide</td><td>~10</td><td>~80</td></tr> <tr><td>Formic acid</td><td>~15</td><td>~35</td></tr> <tr><td>Acetic acid</td><td>~10</td><td>~15</td></tr> <tr><td>Hydroxylamine</td><td>~10</td><td>~45</td></tr> <tr><td>Ascorbic acid</td><td>~370</td><td>~70</td></tr> <tr><td>Citric acid</td><td>~80</td><td>~30</td></tr> <tr><td>Oxalic acid</td><td>~400</td><td>~200</td></tr> </tbody> </table> <p>그림 36. 다양한 유기 리간드에 따른 산화철 용해량</p>	Ligand	Aq (µM)	Ice (µM)	No ligand	~10	~15	Chloride	~10	~15	Bromide	~10	~15	Iodide	~10	~80	Formic acid	~15	~35	Acetic acid	~10	~15	Hydroxylamine	~10	~45	Ascorbic acid	~370	~70	Citric acid	~80	~30	Oxalic acid	~400	~200
Ligand	Aq (µM)	Ice (µM)																																
No ligand	~10	~15																																
Chloride	~10	~15																																
Bromide	~10	~15																																
Iodide	~10	~80																																
Formic acid	~15	~35																																
Acetic acid	~10	~15																																
Hydroxylamine	~10	~45																																
Ascorbic acid	~370	~70																																
Citric acid	~80	~30																																
Oxalic acid	~400	~200																																

연구 내용	연구 결과
<p>이러한 얼음 상과 수용액 상에서의 차이는 리간드 종류에 따라 준-액체층에 존재하는가 얼음 결정 안에 존재하는가가 주된 원인이라 상되었다. 이를 확인하기 위하여 본 연구실은 실험 용액을 얼린 후에 얼음 결정 안에 존재하는 리간드의 양을 측정하는 실험을 고안하였다.</p>	<p>준-액체층이 아닌 얼음 결정 내부에 존재하는 리간드 양 측정 방법은 다음과 같다. (그림 10) 실험 농도와 pH 조건을 가진 용액 샘플을 저온 에탄올 수조를 통해 얼린다. 이렇게 얼려진 얼음은 다결정 구조를 가지게 되며 결정들 사이의 계면이 준-액체층으로 존재하게 된다. 이 다결정 얼음을 결정 크기에 맞게 부수어서 결정들 표면에 있는 준-액체층이 들어나게끔 한다. 이렇게 부수진 얼음 결정 조각들을 저온의 물(0℃)로 닦아내어서 결정 조각 표면에 존재하는 준-액체층을 제거한다. 이를 통해 준-액체층에 존재하는 리간드는 제거하고 얼음 결정 내부에 존재하는 리간드만 남길 수 있도록 한다. 이를 통해 용액이 빙결되었을 때 특정 리간드가 얼음의 결정 내부에 갇히는지 준-액체층에 모이게 되는지 측정할 수 있게 된다.</p>  <p>그림 37. 얼음 결정 안에 갇힌 리간드 농도 측정 실험</p>

연구 내용	연구 결과									
<p>요오드 물질의 산화철 용해 반응이 수용액상과 비교하였을 때 얼음상에서 증가하는 것으로 확인 되었다. 반면, 아스코르브산의 경우 얼음상에서 산화철 용해 반응이 저해되는 것으로 확인 되었다. 이는 용액이 빙결되었을 때 두 리간드가 준-액체층에 모이는 특성이 다르기 때문인 것으로 드러났다. (그림 38)</p>	<p>요오드의 경우 약 2.6%의 물질이 얼음 결정 내부에 존재하며 이는 97.4%의 요오드가 준-액체층에 존재하는 것이다. 반면, 아스코르브산의 경우 58%나 되는 물질이 얼음 결정 안에 갇히는 것으로 나타났다. 이렇게 대부분의 아스코르브산이 준-액체층이 아닌 얼음 결정 내부에 존재하기 때문에 얼음 상에서 오히려 산화철 용해 반응이 저해되는 것이다. 이러한 차이는 리간드의 화학적 특성으로 인해 얼음 내부 혹은 얼음 표면의 존재하는 것의 안정되는 정도가 다르기 때문인 것이라 예상되었고 이를 위해 분자 모델을 활용하였다.</p> <p>^a Experimental condition: [Goethite] = 0.2 g/L; [Ligand] = 0.5 mM; pH = 3</p> <table border="1" data-bbox="635 954 1347 1167"> <thead> <tr> <th>Ligand</th> <th>$\frac{[\text{Ligand}]_{\text{icebulk}}}{[\text{Ligand}]_{\text{total}}}$</th> <th>$\frac{[\text{Fe(II)}]_{\text{ice}}}{[\text{Fe(II)}]_{\text{aq}}}$</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Iodide</td> <td>2.6%</td> <td>13.4</td> </tr> <tr> <td>Ascorbic acid</td> <td>58.0%</td> <td>0.2</td> </tr> </tbody> </table> <p>그림 38. 리간드 종류에 따른 얼음결정 및 준-액체층에 존재하는 비율^a</p>	Ligand	$\frac{[\text{Ligand}]_{\text{icebulk}}}{[\text{Ligand}]_{\text{total}}}$	$\frac{[\text{Fe(II)}]_{\text{ice}}}{[\text{Fe(II)}]_{\text{aq}}}$	Iodide	2.6%	13.4	Ascorbic acid	58.0%	0.2
Ligand	$\frac{[\text{Ligand}]_{\text{icebulk}}}{[\text{Ligand}]_{\text{total}}}$	$\frac{[\text{Fe(II)}]_{\text{ice}}}{[\text{Fe(II)}]_{\text{aq}}}$								
Iodide	2.6%	13.4								
Ascorbic acid	58.0%	0.2								

연구 내용	연구 결과												
<p>리간드들의 준-액체층 및 얼음 결정 내부에 존재하게 되는 경향을 모델 계산을 통해서도 확인하였다. 본 연구실은 경북대 최철호 교수님 연구실의 도움을 받아 요오드와 수산화아민의 얼음 내부에서의 결합 에너지와 얼음 표면에서의 결합 에너지 값을 구할 수 있었다. (그림 39)</p>	<p>얼음 내부에서의 결합 에너지가 얼음 표면 보다 높을 경우 해당 물질은 용액이 빙결될 때 얼음 내부에 존재할 가능성이 높아진다. 반면 얼음 표면에서의 결합 에너지가 높을 경우 이는 물질이 얼음 내부보다 표면에 있고자 하므로 생성된 얼음 결정 표면에 존재하면서 얼음 내부의 준-액체층에 더 많이 존재하게 된다. 표면과 내부에서의 결합에너지 값의 비율을 통해 해당 물질이 얼음 결정 내부에 존재하는지 준-액체층에 존재하는지 예측할 수 있다. 수산화아민의 경우 ($pK_a = 6.0$) 낮은 pH에서 양성자 하나를 받아서 (+) 전하를 띠는 경우와 중성에 가까운 pH에서 전하값이 0인 경우를 비교하였다. 얼음 표면과 얼음 내부에서의 결합 에너지 값의 비율을 비교해보면 양이온의 경우 (표면 94.32/내부 226.79 = 0.42)이고 중성 상태인 경우 (표면 8.72/내부 133.68 = 0.065)로 나타난다. 이를 통해 양이온의 수산화 아민이 준-액체층에 더 많이 분포한다는 것을 알 수 있다. 요오드 이온의 경우는 결합 에너지 비율 값이 (표면 58.89/내부 14.09 = 4.18)로 높은 것을 알 수 있다. 이로 인하여 요오드는 준-액체층에 더 많이 존재하는 것이고 이는 앞선 실험을 통해 증명된 사실이다. 때문에 요오드의 경우 얼음 상에서 산화철 용해 반응이 증가한 것이라 설명할 수 있다.</p>  <table border="1" data-bbox="635 1440 959 2047"> <tr> <td colspan="2">[A] Protonated Hydroxylamine</td> </tr> <tr> <td>94.32 kcal/mol</td> <td>226.70 kcal/mol</td> </tr> <tr> <td colspan="2">[B] Hydroxylamine</td> </tr> <tr> <td>8.72 kcal/mol</td> <td>133.68 kcal/mol</td> </tr> <tr> <td colspan="2">[C] Iodide</td> </tr> <tr> <td>58.89 kcal/mol</td> <td>14.09 kcal/mol</td> </tr> </table> <p>그림 39. 수산화 아민 (A, B)과 요오드 이온 (C)의 얼음 표면(왼쪽)과 얼음 내부(오른쪽)에서의 결합에너지</p>	[A] Protonated Hydroxylamine		94.32 kcal/mol	226.70 kcal/mol	[B] Hydroxylamine		8.72 kcal/mol	133.68 kcal/mol	[C] Iodide		58.89 kcal/mol	14.09 kcal/mol
[A] Protonated Hydroxylamine													
94.32 kcal/mol	226.70 kcal/mol												
[B] Hydroxylamine													
8.72 kcal/mol	133.68 kcal/mol												
[C] Iodide													
58.89 kcal/mol	14.09 kcal/mol												

제 4 장 연구개발목표 달성도 및 대외기여도

1 절. 연구 기간별 주요 달성도

1. 2018년도 연구개발 추진 계획 및 달성

수행내용	연 구 기 간												진도율 (%)	
	2018 년													
	1월	2월	3월	4월	5월	6월	7월	8월	9월	10월	11월	12월		
환경 얼음 모사 시스템 구축														100%
다양한 환경 유기 물질 분석 방법 정립														100%
얼음과 수용액 상의 반응 특이성 비교														100%
환경 유기 물질 및 무기 질소염과의 반응 분석														100%
관련 화학 반응이 환경에 미치는 영향 규명														100%

당초계획
 실적

2. 2019년도 연구개발 추진 계획 및 달성

수행내용	연구기간												진도율 (%)	
	2019년													
	1월	2월	3월	4월	5월	6월	7월	8월	9월	10월	11월	12월		
무기물로부터 활성 물질 생성 연구	■	■												100%
다양한 환경변수에 따른 화학 반응 연구		■	■	■										100%
얼음 내 무기물의 반응이 환경에 미치는 영향 연구				■	■									100%
완성된 연구를 국제 저널에 투고 및 리뷰					■	■	■	■	■	■	■	■	■	100%

■ 당초계획 ■ 실적

2 절. 정량적 목표 달성도

- 2018년도 정량적 성과

구분		계획						
논문		국외			국내			
		SCI	기타	소계	SCI	기타	소계	
		0/2	/	/	/	/	/	
Proceeding		국외			국내			
		/			0/0			
단행본(저서)		/						
특허			국외			국내		
			/			/		
	출원	/			/			
	등록	/			/			
기술실시계약		/						
세미나개최		/						
인터넷사이트 개설		/						
기타사항		/						

- 2019년도 정량적 성과

구분		계획					
		국외			국내		
논문		SCI	기타	소계	SCI	기타	소계
			2/2	/	/	/	/
Proceeding		국외			국내		
		/			/		
단행본(저서)		/					
특허		국외			국내		
	출원	/			/		
	등록	/			/		
기술실시계약		/					
세미나개최		/					
인터넷사이트 개설		/					
기타사항		/					

3 절. 대외 기여도

환경 유·무기물의 얼음 내부에서의 화학적 거동이라는 연구를 통해 얼음 내 물리·화학적 변환을 분자수준에서 이해하여 지구상의 극지 및 고지대에 존재하는 자연 얼음이 지구 환경에 미치는 영향을 이해하도록 한다. 이를 통해 극지방 및 전 지구적 환경변화를 보다 정확히 예측할 수 있고 나아가 극지 환경 모델링을 위한 정확한 변수를 제공할 수 있게 된다. 또한, 현재 얼음 내에서 일어나는 물리·화학 반응은 기초 연구 단계로 아직 많은 연구가 진행되지 않은 상태이다. 이러한 연구 분야를 기초적인 수준부터 체계적으로 이해할 수 있고 이로 인해 국내 극지 기초연구분야를 선진국 수준까지 끌어올리고 국제 공동연구에서 우위를 선점할 수 있다. 그리고 저명한 국제학술지에 연구결과를 발표함으로써 극지연구에 대한 우리나라의 역량을 국제학계에 알리는데 공헌한다.

제 5 장 연구개발결과의 활용계획

1 절. 추가연구의 필요성 및 타연구에의 응용

본 연구를 통해 환경 유무기 물질들이 극지역에 존재하는 빙하 안에 갇혔을 때 가지는 화학적 특성 변환을 이해하는 데에 기초적인 정보를 획득할 수 있었다. 또한, 토양에 많이 존재하는 동시에 지구의 수용액에도 많이 존재하는 환경 유기물 (Natural Organic Matter) 물질의 생성이 얼음 내부에서 가능하다는 것을 알 수 있었다. 이러한 기본적인 화학 현상에 대한 원리를 연구실 단위의 연구로 이해하고 이후 실제 극지 현장에서 응용 및 관측을 통한 검증을 수행 할 수 있도록 한다. 실제 환경에 유기 물질이 환경에 미치는 잠정적인 영향을 이해하기 위해서는 좀 더 실제 자연 환경과 유사한 실험 환경을 조성할 필요가 있다. 남극 지역에 존재하는 페놀류 물질 이외에 존재하는 다양한 유·무기 물질에 대한 조사가 필요하며 이러한 물질의 존재하에서의 휴믹화 반응에 미치는 영향에 대한 연구가 필요하다. 또한, 환경에 존재하는 낮은 농도의 물질도 분석하기 위한 분석기술 기반을 마련하도록 한다. 이러한 기초적인 연구는 극지 얼음에서 일어나는 화학 반응에 대한 전반적인 정보와 이해도를 제공하여 극지 연구소 및 다른 해양기관과 대학교에서 진행되는 극지 환경 연구 및 얼음 코어 연구에 활용될 것이라 기대 된다. 또한, 얼음 내부에서 특정 화학 반응이 가속화되는 것을 이용하여 오염물 정화, 에너지 생산, 및 유용 화학 물질 생산등 여러 산업에 활용 될 수 있는 상용화 연구에 중요한 기반을 제공한다.

제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술 정보

본 연구 과제를 진행하는 동안 본 연구실은 여러 국제 회의 및 세미나에 참석하며 얼음 연구에 필요한 다양한 연구 방법 및 기술을 논의하고 수집할 수 있었다. 2018년 스위스에서 열린 14th International Conference on the Physics and Chemistry of Ice (PCI-2018)에 참석을 통해 해외 다른 연구실에서 진행하는 얼음 연구들의 연구 트렌드 및 연구 기술에 대해 배울 수 있었다. 해당 학회에서 발표된 여러 연구들 중 공-초점 라만 스펙트럼을 이용하여 남극 얼음 샘플의 화학 물질의 분포를 분석하는 방법에 대해 배울 수 있었다. 이는 이후 본 연구실에서 공-초점 라만 스펙트럼을 이용하여 얼음 내 화학 물질을 관측하고 이를 해석하는데에 큰 기여를 하였다. 또한 2019년 미국, 샌디에고에서 열린 2019 ACS fall에 참석하여 다양한 얼음 환경 연구자들과 만나 연구 방법에 대한 자문 및 연구 협의에 대한 논의를 진행할 수 있었다. 본 연구실은 해당 학회 기간 동안 일본의 도쿄 공업대학(Tokyo Institute of Technology)의 Tetsuo Okada 교수와 연구 협의를 논의하였고 해당 연구실의 다양한 얼음 연구 장비들을 이후 얼음 연구에 활용할 예정이다. 이러한 다양한 해외 학회 및 세미나 방문을 통하여 본 연구실은 끊임없이 해외 연구자들과 만나 얼음 연구 방법과 기술들을 배우고 활용하도록 노력하였다.

제 7 장 참고문헌

- [1] Shiklomanov, I., World fresh water resources. In *Water in Crisis: A Guide to the World's Fresh Water Resources*, Gleick, P. H., Ed. New York: Oxford University Press: 1993.
- [2] "National Snow and Ice Data Center" (<https://nsidc.org/>)
- [3] *Climate Change 2001: The Scientific Basis. Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC)*. Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA: Cambridge University Press, 2001.
- [4] Harvey, F., 1.5C rise in temperature enough to start permafrost melt, scientists warn. In *The Guardian*, 2013.
- [5] Dominé, F.; Shepson, P. B., Air-Snow Interactions and Atmospheric Chemistry. *Science* **2002**, *297*, (5586), 1506-1510.
- [6] Bernstein, M. P.; Dworkin, J. P.; Sandford, S. A.; Cooper, G. W.; Allamandola, L. J., Racemic amino acids from the ultraviolet photolysis of interstellar ice analogues. *Nature* **2002**, *416*, (6879), 401-403.
- [7] O'Sullivan, D.; Sodeau, J. R., Freeze-induced reactions: Formation of iodine-bromine interhalogen species from aqueous halide ion solutions. *The Journal of Physical Chemistry A* **2010**, *114*, (46), 12208-12215.
- [8] O'Concubhair, R.; Sodeau, J. R., Freeze-induced formation of bromine/chlorine interhalogen species from aqueous halide ion solutions. *Environmental science & technology* **2012**, *46*, (19), 10589-10596.
- [9] O'Concubhair, R.; O'Sullivan, D.; Sodeau, J. R., Dark oxidation of dissolved gaseous mercury in polar ice mimics. *Environmental science & technology* **2012**, *46*, (9), 4829-4836.

- [10] 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. *Environmental science & technology* **2010**, *44*, (11), 4142-4148.
- [11] Kim, K.; Yoon, H.-I.; Choi, W., Enhanced dissolution of manganese oxide in ice compared to aqueous phase under illuminated and dark conditions. *Environmental science & technology* **2012**, *46*, (24), 13160-13166.
- [12] Cheng, J.; Soetjpto, C.; Hoffmann, M. R.; Colussi, A., Confocal fluorescence microscopy of the morphology and composition of interstitial fluids in freezing electrolyte solutions. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2009**, *1*, (1), 374-378.
- [13] Krausko, J.; Runstuk, J.; Neděla, V. m.; Klán, P.; Heger, D., Observation of a brine layer on an ice surface with an environmental scanning electron microscope at higher pressures and temperatures. *Langmuir* **2014**, *30*, (19), 5441-5447.
- [14] Takenaka, N.; Ueda, A.; Maeda, Y., Acceleration of the rate of nitrite oxidation by freezing in aqueous solution. *Nature* **1992**, *358*, (6389), 736-738.
- [15] Barnes, P.; Mulvaney, R.; Wolff, E. W.; Robinson, K., A technique for the examination of polar ice using the scanning electron microscope. *Journal of microscopy* **2002**, *205*, (2), 118-124.
- [16] Mulvaney, R.; Wolff, E.; Oates, K., Sulphuric acid at grain boundaries in Antarctic ice. *Nature* **1988**, *331*, (6153), 247-249.
- [17] Tokumasu, K.; Harada, M.; Okada, T., X-ray Fluorescence Imaging of Frozen Aqueous NaCl Solutions. *Langmuir* **2016**, *32*, (2), 527-533.
- [18] Hashimoto, T.; Tasaki, Y.; Harada, M.; Okada, T., Electrolyte-doped ice as a platform for atto-to femtoliter reactor enabling zeptomol detection. *Analytical chemistry* **2011**, *83*, (10), 3950-3956.
- [19] 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. *The Journal of Physical Chemistry* **1996**,

100, (32), 13874–13884.

[20] Kim, K.; Choi, W., Enhanced redox conversion of chromate and arsenite in ice. *Environmental science & technology* **2011**, *45*, (6), 2202–2208.

[21] Jeong, D.; Kim, K.; Choi, W., Accelerated dissolution of iron oxides in ice. *Atmos. Chem. Phys.* **2012**, *12*, (22), 11125–11133.

[22] Kim, K.; Yoon, H.-I.; Choi, W., Enhanced dissolution of manganese oxide in ice compared to aqueous phase under illuminated and dark conditions. *Environmental science & technology* [23] Min, D. W.; Choi, W., Accelerated reduction of bromate in frozen solution. *Environmental Science & Technology* **2017**, *51*, (15), 8368–8375.

[24] Bláha, L.; Klánová, J.; Klán, P.; Janošek, J.; Škarek, M.; Růžička, R., Toxicity Increases in Ice Containing Monochlorophenols upon Photolysis: Environmental Consequences. *Environmental Science & Technology* **2004**, *38*, (10), 2873–2878.

[25] Klánová, J.; Klán, P.; Nosek, J.; Holoubek, I., Environmental Ice Photochemistry: Monochlorophenols. *Environmental Science & Technology* **2003**, *37*, (8), 1568–1574.

[26] Heger, D.; Klánová, J.; Klán, P., Enhanced Protonation of Cresol Red in Acidic Aqueous Solutions Caused by Freezing. *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, (3), 1277–1287.

[27] Workman, E. J.; Reynolds, S. E., Electrical Phenomena Occurring during the Freezing of Dilute Aqueous Solutions and Their Possible Relationship to Thunderstorm Electricity. *Physical Review* **1950**, *78*, (3), 254–259.

[28] Wilson, P. W.; Haymet, A. D. J., Effect of Ice Growth Rate on the Measured Workman–Reynolds Freezing Potential between Ice and Dilute NaCl Solutions. *The Journal of Physical Chemistry B* **2010**, *114*, (39), 12585–12588.

[29] Wilson, P.; Haymet, A., Workman–Reynolds Freezing Potential Measurements between Ice and Dilute Salt Solutions for Single Ice Crystal Faces. *The Journal of Physical Chemistry B* **2008**, *112*, (37), 11750–11755.

- [30] Juma, N. G., *The pedosphere and its dynamics: a systems approach to soil science*. Quality Color Press Inc.: Edmonton, Canada, 1998; Volume 1.
- [31] RG, W., *Limnology: Lake and River Ecosystems*. 3rd ed.; Academic: NY, USA, 2001.
- [32] Hudson, N.; Baker, A.; Reynolds, D., Fluorescence analysis of dissolved organic matter in natural, waste and polluted waters—a review. *River Research and Applications* **2007**, *23*, (6), 631–649.
- [33] Mopper, K.; Feng, Z.; Bentjen, S. B.; Chen, R. F., Effects of cross-flow filtration on the absorption and fluorescence properties of seawater. *Marine Chemistry* **1996**, *55*, (1), 53–74.
- [34] Patel-Sorrentino, N.; Mounier, S.; Benaim, J. Y., Excitation - emission fluorescence matrix to study pH influence on organic matter fluorescence in the Amazon basin rivers. *Water Research* **2002**, *36*, (10), 2571–2581.
- [35] Hedges, J. I., Global biogeochemical cycles: progress and problems. *Marine chemistry* **1992**, *39*, (1–3), 67–93.
- [36] Coble, P. G., Marine optical biogeochemistry: the chemistry of ocean color. *Chemical reviews* **2007**, *107*, (2), 402–418.
- [37] Shindo, H.; Huang, P., Role of Mn (IV) oxide in abiotic formation of humic substances in the environment. *Nature* **1982**, *298*, (5872), 363–365.
- [38] Zhang, Y.; Yue, D.; Ma, H., Darkening mechanism and kinetics of humification process in catechol-Maillard system. *Chemosphere* **2015**, *130*, 40–45.
- [39] Zolfigol, M. A.; Madrakian, E.; Ghaemi, E., Silica sulfuric acid/NaNO₂ as a novel heterogeneous system for the nitration of phenols under mild conditions. *Molecules* **2002**, *7*, (10), 734–742.
- [40] Khazaei, A., Zolfigol, M.A., Moosavi-Zare, A.R. and Zare, A. , New Brønsted acidic ionic liquid 3-methyl-1-sulfonic acid imidazolium chloride/NaNO₂: a novel and efficient system for the nitration of phenols under mild conditions. *Scientia Iranica, Trans. C: Chem. Chem. Eng.* **2010**, *17*, pp. 31

- 36.

[41] Yuan, X.; Pham, A. N.; Miller, C. J.; Waite, T. D., Copper-catalyzed hydroquinone oxidation and associated redox cycling of copper under conditions typical of natural saline waters. *Environmental science & technology* **2013**, *47*, (15), 8355-8364.

