

(16 포인트 고딕체)

↑
7cm
↓

에너지공과대학교
↑
5cm
↓
환경에 존재하는 유해물질들의 화학적 변환 및 환경 영향

↑
7cm
↓

동결된 환경에 존재하는 유해물질들의 화학적 변환 및 환경 영향

Chemical transformations of
hazardous pollutants and their
environmental effects in frozen
environment media



한국에너지공과대학교

↓
7cm
↑

제 출 문

극지연구소장 귀하

본 보고서를 “얼음의 미세구조 특성연구를 통한 저온 정화기술 및 환경/에너지 신소재 개발” 과제의 위탁연구 “동결에 의한 오염물질 분해 기작 연구 및 동결 수처리 공정 기초기술 개발” 과제의 단계보고서로 제출합니다.



(본과제) 총괄연구책임자 : 김 기 태
위탁연구기관명 : 한국에너지공과대학교
위탁연구책임자 : 최 원 용
위탁참여연구원 : 민 대위
“ : Du, Juanshan

보고서 초록

위탁연구과제명	동결된 환경에 존재하는 유해물질들의 화학적 변환 및 환경 영향				
위탁연구책임자	최 원 용	해당단계 참여연구원수	2	해당단계 연구비	285,000,000 원
연구기관명 및 소속부서명	한국에너지공과대학교 환경기후기술연구소		참여기업명		
국제공동연구	상대국명 :		상대국연구기관명 :		
요약(연구결과를 중심으로 개조식 500자 이내)				보고서 면수	
<p>환경에 주로 존재하는 3가 크롬의 경우 그 존재 형태에 따라 그 화학적 물리적 특성이 결정되는데, 산화 크롬(Cr_2O_3)와 수산화 크롬($\text{Cr}(\text{OH})_3$)의 경우 수용액에 거의 녹지 않으며 고체상태로 존재한다. 본 연구에서는 3가 크롬인 산화 크롬(Cr_2O_3)이 산성 조건에서 강력한 산화제를 통해 산화 용해되어 6가 크롬인 크롬산염(Cr_4^{2+})이 생성되는 것을 연구하였다. 액상에서의 산화 용해 반응은 그 산화제의 종류에 따라 다르게 나타났는데 생성되는 6가 크롬산염의 양은 $\text{IO}_4^- > \text{HOBr} > \text{HOCl} > \text{BrO}_3^-$ 의 순으로 나타났다. 반면 얼음 상에서는 다른 경향이 나타났는데 6가 크롬산염의 양은 $\text{BrO}_3^- > \text{HOCl} > \text{HOBr}, \text{IO}_4^-$ 로 나타났다. 본 연구진은 이러한 전혀 다르게 나타나는 반응 경향은 빙결된 수용액 내부에 나타나는 준-액체층에서의 화학 물질 농축 현상에 의한 것으로 규명하였다.</p> <p>철물질 존재하에 요오드 이온과 환경 유기물 중 하나인 휴믹산 물질이 반응하여 유기 할로젠(OICs)이 생성되는 것을 얼음상과 액상에서 비교하였다. 액상에서는 거의 반응이 미미하였지만 이러한 반응이 얼음상에서는 활발하게 나타났다. 이러한 이유는 얼음상에서는 요오드 이온(I)이 산화하여 활성 요오드가 활발히 생성되기 때문이다. 요오드 이온(I)과 여러 종류의 환경 유기물이 반응하여 유기요오드 물질 (Organiodine Compounds: OICs)이 생성되는 반응을 조사하였다. 이전의 연구들은 요오드 산화와 유기요오드의 형성이 산성 조건에서만 관찰될 수 있다는 것을 보여주었다. 본 연구는 중성 조건 하에서 이러한 무기 요오드 물질의 유기요오드로의 무생물적 변환 과정을 연구하였다. 중성의 동결수용액 조건에서 이산화망간은 요오드 이온을 산화시켜 활성 요오드(RI) 또는 요오드산을 생성하는 것으로 확인되었다.</p>					
색 인 어 (각 5개 이상)	한 글	얼음화학, 산화환원반응, 환경화학, 크롬 산화용해반응, 요오드 산화 반응			
	영 어	ice chemistry, redox reaction, environmental chemistry, oxidative dissolution of chromium, iodide oxidation			

요 약 문

I. 제 목

동결된 환경에 존재하는 유해물질들의 화학적 변환 및 환경 영향

II. 연구개발의 목적 및 필요성

동결된 환경에 존재하는 유해 중금속 이온의 산화용출 현상 및 산화환원 전환반응 메커니즘을 연구하고, 이를 바탕으로 환경에 미치는 영향을 평가한다.

III. 연구개발의 내용 및 범위

1. 동결된 환경에 존재하는 무기산화물로부터 6가 크롬[Cr(VI)] 등 유해중금속 이온의 산화용출 현상 규명
 - 환경에 존재하는 3가 크롬 화합물의 얼음 내부에서의 산화 반응 연구
 - 환경 산화성 물질과 전이 금속이 크롬 산화 반응에 미치는 영향 연구
 - 전이금속과 수산화크롬의 상호복합 반응 연구
2. 동결된 환경에서의 유해성 유기할로젠 물질 생성 기작 규명 및 환경 영향 평가
 - 비생물적 반응을 통한 환경 중요 할로젠 물질의 화학적 변환 연구
 - 얼음 내부에서의 화학 반응에 영향을 미치는 다양한 환경 요인 연구
 - 자연의 빙결된 환경이 할로젠 순환에 미치는 영향 연구
3. 동결된 환경에서의 광화학 반응 및 환경영향 연구
 - 얼음 내부에서 빛조사를 통한 유기물의 활성화와 이로 인한 화학 반응 연구
 - 다양한 유기물질과 무기 물질의 반응을 통해 생성되는 독성 물질 연구
 - 동결된 환경에서 일어나는 화학 반응이 환경에 미치는 영향 연구

IV. 연구개발결과

1. 환경에 주로 존재하는 3가 크롬의 경우 그 존재 형태에 따라 그 화학적 물리적 특성이 결정되는데, 산화 크롬(Cr_2O_3)와 수산화 크롬($\text{Cr}(\text{OH})_3$)의 경우 수용액에 거의 녹지 않으며 고체 상태로 존재한다. 반면 3가 크롬이 산화되어 6가 크롬인 크롬산염(CrO_4^{2-})으로 변환되면 수용액의 용해도가 상당히 증가하여 수용액에 용해되게 된다. 본 연구에서는 3가 크롬인 산화 크롬(Cr_2O_3)이 산성 조건에서 강력한 산화제를 통해 산화 용해되어 6가 크롬인 크롬산염(Cr_4^{2-})이 생성되는 것을 연구하였다. 해당 연구 결과 빙결된 얼음 상에서의 산화 용해 반응은 액상에서의 반응과 다른 경향을 보이는 것으로 나타났다. 액상에서의 산화 용해 반응은 그 산화제의 종류에 따라 다르게 나타났는데 생성되는 6가 크롬산염의 양은 $\text{IO}_4^- > \text{HOBr} > \text{HOCl} > \text{BrO}_3^-$ 의 순으로 나타났다. 반면 얼음 상에서는 다른 경향이 나타났는데 하루동안 반응한 결과 나타나는 6가 크롬산염의 양은 $\text{BrO}_3^- > \text{HOCl} > \text{HOBr}, \text{IO}_4^-$ 로 나타났다. 본 연구진은 이러한 전혀 다르게 나타나는 반응 경향은 빙결된 수용액 내부에 나타나는 준-액체층에서의 화학 물질 농축 현상에 의한 것으로 규명하였다.

2. 철물질 존재하에 요오드 이온과 환경 유기물 중 하나인 휴믹산 물질이 반응하여 유기할로젠(OICs)이 생성되는 것을 얼음상과 액상에서 비교하였다. 액상에서는 거의 반응이 미미하였지만 이러한 반응이 얼음상에서는 활발하게 나타났다. 이러한 이유는 얼음상에서는 요오드

이온(I)이 산화하여 활성 요오드가 활발히 생성되기 때문이다. 활성 요오드는 높은 반응성을 가지며 유기 물질들과 반응하여 유기 할로겐 물질을 생성한다. 또한 유기 물질/요오드 시스템이 빙결·용해 과정을 거치면 빙결 상태에서 생성된 활성 요오드가 용해된 이후 유기물과 반응하여 유기 요오드가 생성되며 빙결·용해 순환이 계속되면 지속적으로 유기요오드가 생성되었다.

3. 주요 환경 할로겐 물질 중 하나인 요오드 이온(I)과 여러 종류의 환경 유기물이 반응하여 유기요오드 물질 (Organoiodine Compounds: OICs)이 생성되는 반응을 조사하였다. 이전의 연구들은 요오드 산화와 유기요오드의 형성이 산성 조건에서만 관찰될 수 있다는 것을 보여 주었다. 본 연구는 중성 조건 하에서 이러한 무기 요오드 물질의 유기요오드로의 무생물적 변환 과정을 연구하였다. 중성의 동결수용액 조건에서 이산화망간은 요오드 이온을 산화시켜 활성 요오드(RI) 또는 요오드산을 생성하는 것으로 확인되었다. 이산화망간은 결정상에 따라 요오드 이온을 산화시키는 능력이 다르기 때문에 요오드 이온의 산화 생성물에 차이가 있었다. 중성 조건 하에서 MnO_2 에 의한 요오드 산화 중 RI의 생성은 다양한 환경 매트릭스의 영향을 받을 수 있다. 활성 요오드는 높은 반응성을 가지며 유기물질들과 반응하여 유기요오드 물질을 생성하였다. 자연유기물이 존재할 때 무기요오드에서 유기요오드로의 전환이 관찰되었다.

V. 연구개발결과의 활용계획

1. 지구의 극저온 환경에서 발생하는 얼음이 지구 환경에 미치는 영향에 관한 연구는 세계적으로도 초기 단계에 있다. 따라서 핵심 기술 및 이론을 선점함으로써 세계적 리딩 그룹으로 자리매김
2. 본 연구를 저명한 국제학술지에 발표함으로써 극지 연구에 대한 우리나라의 역량을 국제 학계에 알림
3. 기존 자연과학에 국한된 극지연구소의 연구 분야를 공학 분야까지 확장
4. 빙결된 환경이라는 특수한 반응 환경에 대한 연구 결과를 통해 흥미로운 교육 및 홍보 자료로 활용
5. 얼음이 화학 반응에서 가지는 특이한 환경을 분자 수준으로 이해함으로써 향후 실용적인 얼음 화학 활용에 있어서 기초적인 지식 및 기틀을 마련
6. 향후 얼음 화학 실용화에 있어 필수적인 장비 구축

S U M M A R Y

(영 문 요약 문)

I. Title

Chemical transformations of hazardous pollutants and their environmental effects in frozen environment media

II. Purpose and Necessity of R&D

The oxidative dissolution and redox conversion reaction mechanisms of harmful heavy metal ions present in the frozen environment are studied, and based on this, the impact on the environment is evaluated.

III. Contents and Extent of R&D

1. Identification of oxidative dissolution mechanism of harmful heavy metal ions such as hexavalent chromium [Cr(VI)] from inorganic oxides present in frozen environments
 - Study of oxidation reactions of trivalent chromium compounds present in the frozen environment
 - Research on the effects of environmental oxidants and transition metals on the chromium oxidation reaction
 - Mutual complex reaction research between transition metal and chromium hydroxide
2. Identification of the generation mechanism of harmful organohalogen substances in a frozen environment and evaluation of environmental impact
 - Research on chemical conversion of environmentally important halogen substances through abiotic reactions
 - Research on various environmental factors that affect chemical reactions inside ice
 - Study on the effect of natural frozen environment on halogen circulation
3. Photochemical reactions and environmental impact studies in frozen environments
 - Activation of organic matter through light irradiation inside ice and a study on the resulting chemical reaction
 - Research on toxic substances produced through the reaction of various organic and inorganic substances
 - Research on the environmental impact of chemical reactions occurring in a frozen environment

IV. R&D Results

1. In the case of trivalent chromium, which mainly exists in the environment, its chemical and physical properties are determined by its existence form. In the case of chromium oxide (Cr_2O_3) and chromium hydroxide ($\text{Cr}(\text{OH})_3$), It is hardly soluble in aqueous solutions and exists in a solid state. On the other hand, when trivalent chromium is oxidized and converted to chromate (CrO_4^{2-}), which is hexavalent chromium, its solubility in aqueous solution increases significantly and becomes soluble in aqueous solution. In this study, chromium oxide (Cr_2O_3), which is trivalent chromium, was oxidized and dissolved through a strong oxidizing agent under acidic conditions to produce chromium salt (CrO_4^{2-}), which is hexavalent chromium. As a result of the study, it was found that the oxidative dissolution reaction in the frozen ice phase showed a different tendency from that in the liquid phase. The oxidative dissolution reaction in the liquid phase was different depending on the type of oxidizing agent, and the amount of hexavalent chromate produced was in the order of $\text{IO}_4^- > \text{HOBr} > \text{HOCl} > \text{BrO}_3^-$. On the other hand, on ice, a different trend appeared. The amount of hexavalent chromate that appeared as a result of the reaction for one day was $\text{BrO}_3^- > \text{HOCl} > \text{HOBr}, \text{IO}_4^-$. The research team found that this completely different reaction tendency is due to the concentration of chemicals in the quasi-liquid layer inside the frozen aqueous solution.
2. The production of organic halogens (OICs) by the reaction of iodine ions with humic acid, one of the environmental organic substances, in the presence of iron materials was compared in the ice and liquid phases. The reaction was insignificant in the liquid phase, but this reaction was actively observed in the ice phase. This is because active iodine is actively produced by oxidizing iodine ions (I^-) on ice. Active iodine has high reactivity and reacts with organic substances to form organic halogen substances. In addition, when the organic material/iodine system went through a freezing/dissolving process, active iodine generated in the freezing state was dissolved and then reacted with the organic material to form organic iodine. When the freezing/dissolution cycle continued, organic iodine was continuously produced.
3. The reaction in which iodine ion (I^-), one of the main environmental halogen substances, reacts with various environmental organic substances to produce organiodine compounds (OICs) was investigated. Previous studies have shown that iodine oxidation and organiodine formation can only be observed under acidic conditions. This study investigated the abiotic conversion process of these inorganic iodine substances into organic iodine under neutral conditions. It has been confirmed that manganese dioxide oxidizes iodine ions to produce active iodine (RI) or iodic acid under neutral freezing conditions. Since manganese dioxide has different ability to oxidize iodine ions depending on its crystal phase, there are differences in oxidation products of iodine ions. The production of RI during iodine oxidation by MnO_2 under neutral conditions can be influenced by various environmental matrices. Active iodine has high reactivity and reacts

with organic materials to produce organic iodine materials. Conversion of inorganic iodine to organic iodine was observed in the presence of natural organic matter.

V. Application Plans of R&D Results

1. Research on the effects of ice in the Earth's cryogenic environment on the Earth's environment is in its infancy worldwide. Therefore, by preoccupying core technologies and theories, it has positioned itself as a global leading group.
2. Publicize Korea's capabilities in polar research to the international academic community by publishing this research in a renowned international journal.
3. Expansion of the research field of the Korea Polar Research Institute, which was limited to natural science, to the field of engineering
4. Using research results on a special reaction environment called a frozen environment as an interesting educational and publicity material
5. By understanding the unique environment of ice in chemical reactions at the molecular level, basic knowledge and foundations are laid for future practical ice chemistry applications.
6. Establishment of essential equipment for commercial ice chemistry



목 차

제 1 장 서론.....	8
제 1 절 연구개발의 목표.....	8
제 2 절 연구개발의 추진 전략 및 방법.....	9
제 3 절 연구개발의 내용.....	11
제 2 장 연구개발수행 내용 및 결과.....	19
제 1 절 크롬 화합물 종류에 따른 측정법 구축.....	19
제 2 절 다른 온도 환경에서 무기물의 화학 반응 특성 비교.....	20
제 3 절 산화제 및 환경 금속에 의한 크롬 화합물의 화학적 변환.....	22
제 4 절 빙결된 용액 내에서 6가 크롬 생성 확인.....	23
제 5 절 환경에서 발생할 수 있는 유기 할로겐 생성 반응 연구.....	24
제 6 절 액상과 얼음상에서 유기 할로겐 생성 속도 비교.....	25
제 7 절 다양한 환경 변수가 유기 할로겐 생성에 미치는 영향 분석.....	26
제 8 절 무기 요오드 물질과 환경 유기물 반응에 의해 생성된 유기 요오드 물질의 구조 분석.....	28
제 3장 연구개발목표 달성도 및 대외기여도.....	29
제 1 절 연구개발목표의 달성도.....	29
제 2 절 관련분야의 기술발전에의 기여도.....	32
제 4 장 연구개발결과의 활용계획.....	44
제 1 절 추가연구의 필요성.....	44
제 2 절 타연구에의 응용.....	44
제 5 장 참고문헌.....	47

제 1 장 서론

제 1 절 연구개발의 목표

가. 연구개발 목표

최종목표

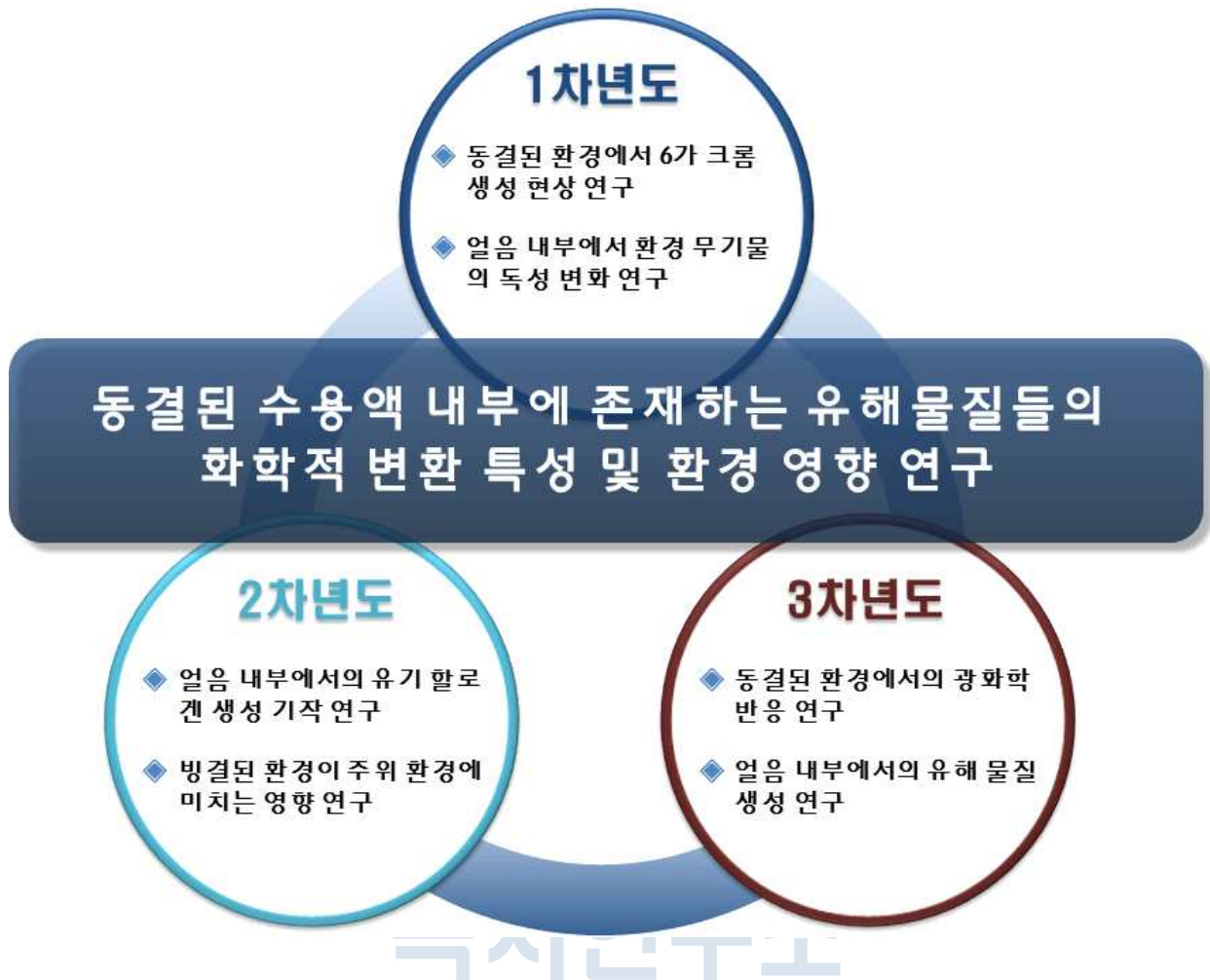
동결된 수용액 내부에 존재하는 유해물질들의 화학적 변환 특성 및 환경 영향 연구

연차별 연구목표

연차	연구 목표	연구 내용	비 고
1차년도 (2020)	동결된 환경에 존재하는 무기산화물로부터 6가 크롬[Cr(VI)] 등 유해중금속 이온의 산화용출 현상 규명	환경에 존재하는 3가 크롬 화합물의 얼음 내부에서의 산화 반응 연구	
		환경 산화성 물질과 전이 금속이 크롬 산화 반응에 미치는 영향 연구	
		전이금속과 수산화크롬의 상호복합 반응 연구	
2차년도 (2021)	동결된 환경에서의 유해성 유기할로젠 물질 생성 기작 규명 및 환경 영향 평가	비생물적 반응을 통한 환경 중요 할로젠 물질의 화학적 변환 연구	
		얼음 내부에서의 화학 반응에 영향을 미치는 다양한 환경 요인 연구	
		자연의 빙결된 환경이 할로젠 순환에 미치는 영향 연구	
3차년도 (2022)	동결된 환경에서의 광화학 반응 및 환경영향 연구	얼음 내부에서 빛조사를 통한 유기물의 활성화와 이로 인한 화학 반응 연구	
		다양한 유기물질과 무기 물질의 반응을 통해 생성되는 독성 물질 연구	
		동결된 환경에서 일어나는 화학 반응이 환경에 미치는 영향 연구	

제 2 절 연구개발의 추진 전략 및 방법

가. 추진전략 및 체계



나. 목표달성 방법

지구의 저온환경을 연구실 스케일로 구현하기 위하여 실험실에서 영하의 온도를 유지 할 수 있는 항온 수조 장비를 이용한다. 이를 통해 환경 유무기물들이 얼음 내부에서 화학 반응을 일으키고 이후 생성물들을 분석하여 얼음 내부의 화학 반응의 특성과 환경에 미치는 영향을 연구할 것이다. 이에 따라 본 연구진은 얼음 화학 반응기(ice model system)를 바탕으로 환경적으로 의미 있는 다양한 조건에서 해당 물질들의 특성들이 어떻게 변하는지 분석할 것이다. 얼음 화학 실험 시스템은 다음과 같다. 얼음 반응에 적합한 온도로 조절할 수 있는 항온 수조(-20~-5℃)에 적정 농도의 수용액 샘플이 담긴 석영시험관 (12X120 mm)을 담가 일정 시간 동안 얼린 후 실험을 수행한다. 액상에서의 실험은 항온 수조의 온도를 상온(20℃)에 고정시킨 후, 동일한 방법으로 실험을 수행한다. 일정한 시간 동안 화학 반응 후 얼음을 상온에서 녹여 얻은 액상 시료를 가지고 분석을 하도록 한다.

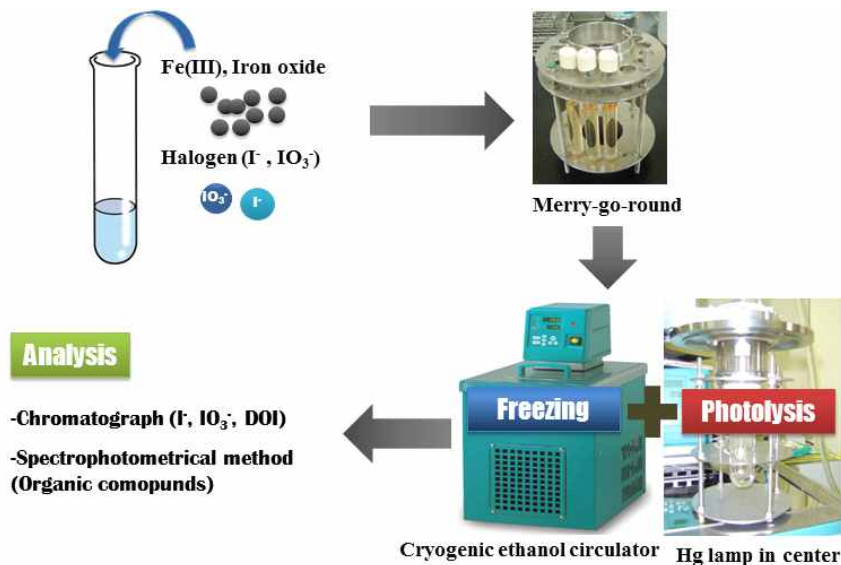


그림 1. 얼음 광화학 반응 및 암반응 실험 과정

본 연구실은 오랜 기간 동안 얼음 화학 연구를 진행하며 해당 분야에서 국제적인 지명도를 쌓아 왔다. 지금까지 얼음 화학과 관련된 연구를 진행해오며 저명한 국외 학술지에 그 결과를 발표해 그간의 연구 성과를 인정받아왔다. 현재까지 7개의 논문을 'Environmental Science & Technology'(I.F.:7.149)에 게재하였고, 1개의 논문을 'Atmospheric Chemistry & Physics'(I.F.:5.668)에 게재하였다. 그 중에서 산화 철에 관련된 논문은 얼음 속에 산화철 입자가 태양빛 반응에 의해 미세 조류가 이용 가능한 생물학적 가용 철이 생성되는 현상을 최초로 관측하였다. 이는 얼음과 생물이 사용가능한 금속과의 관계를 세계최초로 규명한 것으로 매우 독창적인 사고의 결과물로서, 얼음 내부에서의 화학 반응을 바다의 미세조류와 철분 그리고 대기 중의 이산화탄소 농도의 상호 관계를 규명할 수 있는 새로운 실마리를 제공하였다. 이 연구 결과는 지구 환경 연구에 대한 그 기여도와 독창성을 인정받아 미화학회 소식지인 'Chemical & Engineering News'지의 주목할 만한 연구로, 'Science'지의 편집장 선정 논문(Editors' Choice)으로 소개되었다. 또한 빙결된 얼음에서 환경 유기물인 페놀류 물질과 아질산염이 반응하여 환경 유기물을 이루는 휴믹 물질이 생성되는 바텀-업 방식의 휴믹화 연구를 진행한 논문은 그 연구 의의를 인정받아 'Environmental Science & Technology'지의 2019년 53호의 보조 표지로 선정되었다. 본 연구실의 이러한 뛰어난 사고 및 연구 실험 시스템을 통해 환경 얼음 연구 진행해 나갈 것이다.

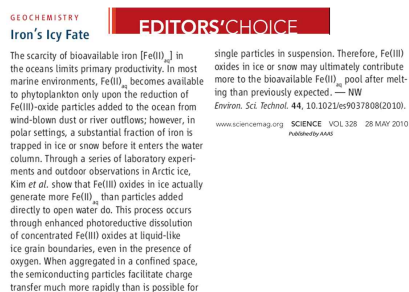


그림 2. 'Science'지의 편집장 선정 논문(Editors' Choice) & 'ES&T'에서 선정된 보조 표지.

제 3 절 연구개발의 내용

◆ 얼음이 환경에 미치는 영향

○ 얼음은 지구상에 상당한 양이 존재하며 지구상에 광범위 하게 분포하고 있다. 지구의 담수의 70% 이상은 빙결된 얼음 상태이며 극지방에 있는 빙하(Glacier)와 빙상(Ice sheet)으로 다수 존재한다. 북극의 얼음으로 덮혀 있는 면적은 9-12 백만 km²에 이르며 북극 고위도에 위치한 섬인 그린란드는 대륙의 80%가 빙상으로 덮혀져 있고 그 면적은 171만 km²에 이르며 그 크기는 대략 260만 km³이다. 또한, 북극 대륙 주변 부에 있는 빙상으로부터 떨어져 나간 작은 빙하 조각들도 그 면적이 7.6-10 만 km²에 이른다. 지구상에서 가장 큰 얼음양이 축적돼있는 남극 대륙에는 대략 14,60만 km² 면적의 얼음이 존재하며 그 부피는 25-30 백만 km³에 달한다. 그 외에도 중-고위도 지역에 존재하는 빙결된 토양인 영구동토층은 지구의 0.0022%에 해당하는 물을 함유하고 있으며 노출된 토양 표면에 24%를 이루고 있다. 지구에 내리는 눈 또한 지구상의 중요한 얼음 종류 중 하나인데, 2016년 NCEI(National Centers for Environmental Information)의 보고에 따르면, 한 해에 대략 12만 km³의 눈이 내린다. 그 외에도, 얼음은 상층 대류권에 있는 얼음 에어로졸, 구름의 얼음 입자, 계절 표면 얼음 그리고 계절 동토층 등에 존재한다. 이러한 지구상에 존재하는 얼음의 양은 방대하며 그 내부에서 발생하는 환경 화학 반응은 지구 환경에 극대한 영향을 미칠 것이라 예상할 수 있다.

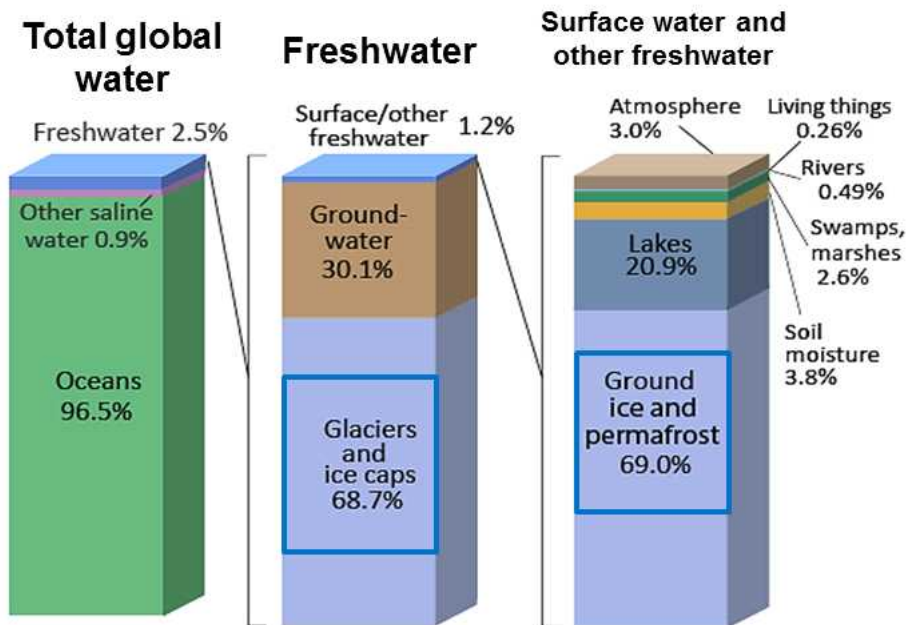


그림 3. 지구상에 존재하는 물의 종류 및 얼음 상태로 있는 물의 비율 (담수의 약 70%)

○ 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. 최근 보고에 의하면 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(NO₃⁻)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

터 생성되어 대기로 방출되는 것으로 알려져 있다. 하지만, 최근 보고에 의하면, 높은 활성 할로겐의 대기 농도가 극지방에서 발견되었고, 이는 얼음 내부에서의 광화학 반응에 의해 발생된 것이라 예측되고 있다. 또한, 지표면 눈으로부터 많은 양의 질소 산화물(NO_x), 알데하이드(RCHO), 그리고 할로겐 물질(Br_2)이 대기로 방출되며 극지 대기 조성에 많은 영향을 미친다고 보고되었다.

○ 환경에 존재하는 금속 물질들의 산화·환원 반응이 얼음 내부에서도 일어나는 것이 관측되었다. 또한 독성 중금속 물질인 0가 수은(Hg^0)은 얼음 내부에서 더욱 생물학적으로 가용성이 높은 2가 수은 이온(Hg^{2+})으로 산화되는 것이 확인되었다. 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 사실들어난 바 있다. 하지만, 아직 더 많은 연구 주제들이 남아 있으며, 환경 얼음 내부의 화학 반응 연구는 아직 많이 미비한 실정이다.

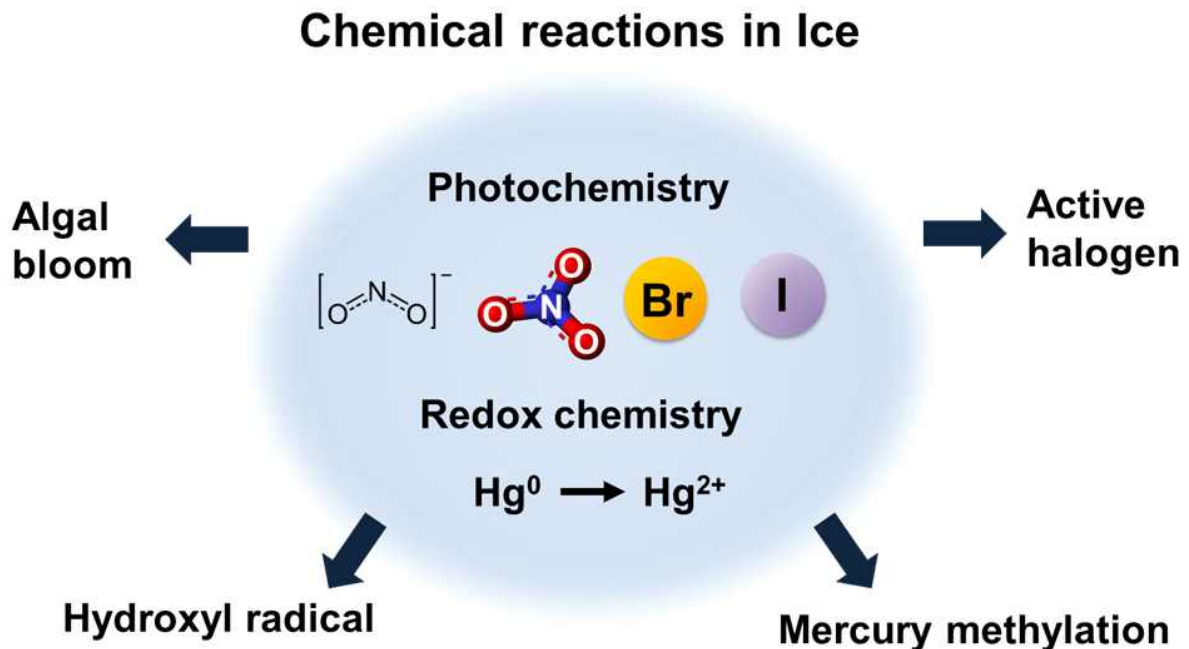


그림 4. 얼음 내 일어나는 화학 반응이 환경에 미치는 다양한 영향

◆ 얼음 내 준-액체층의 특성

○ 지구상에서 물은 광범위하게 분포하여 있고 생물활동에 있어서 절대적으로 중요한 물질이다. 물이 액체 상태로 존재하게 되는 온도, 압력 조건은 상당히 제한적이며 고체, 기체 상

태의 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 보고 되었고, 때문에 다른 불순물과 용질을 함유한 용액이 빙결되는 과정은 상당히 흥미로운 연구주제가 되었다. 얼음 내부에 용질이 존재하는 경우 얼음 결정이 자라나면서 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. 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. 현재까지 학계에서의 여러 보고에 의하면 얼음 내부에는 완전히 얼지 않은 준-액체층(liquid-like layer) 존재하며, 이러한 준-액체층은 얼음 내부에서의 화학 반응을 가능케한다. 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 연구 분야이다.

○ 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 주된 관심을 받게 되었다. 얼음 내부에서 준-액체층에 용액 내부에 있던 화학 물질들이 농축되는 현상인 '빙결 농축' (freeze concentration effect) 현상으로 인해 얼음 속 용질들의 농도가 급격히 높아져 이에 따라 반응속도가 급격히 증가하는 현상이 나타났다. 이러한 빙결 농축 현상은 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 이전 연구를 통해 확인하였었다. 빙결 농축 현상은 용액의 온도가 어느점 이하로 낮아질때 용매 내 용질들이 성장하는 얼음 결정에 갇히지 않고 아직 얼지 않은 액체상으로 밀려나서 액체상의 농도가 높아지며 어느점이 내려가고, 이후 얼음 결정은 지속적으로 커져서 용질들이 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. 또한, 산화망간의 용해도도 얼음 내부에서 증가하면서 망간 이온이 생성된다. 최근 연구에 의하면 오존 처리에 의해 생성되는 발암성 물질, 브롬산염(BrO_3^-)의 환원이 용액의 빙결로 훨씬 증가하는 것이 나타났다.

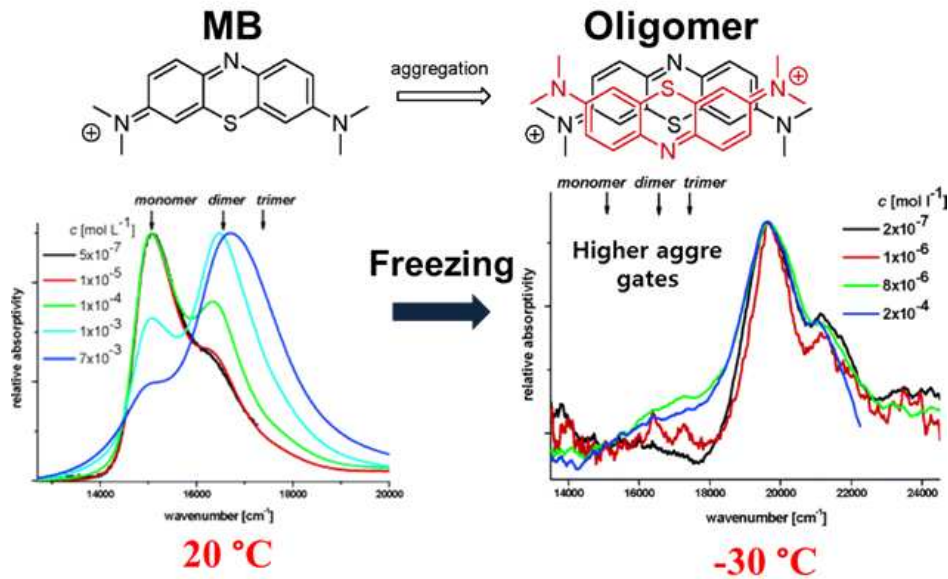


그림 5. 빙결된 용액 내부의 준-액체층의 빙결 농축 현상

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

○ 다양한 용질이 포함된 용액이 빙결되면 빙결 전압 현상(Freeze potential)이 생기는데, 빙결 전압 현상이란 전해질이 포함된 수용액이 빙결되었을 때 전해질 이온들이 빙결된 결정과 액체에서 한 쪽으로 분리되어서 전압차가 발생하는 것을 의미한다. 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. 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.

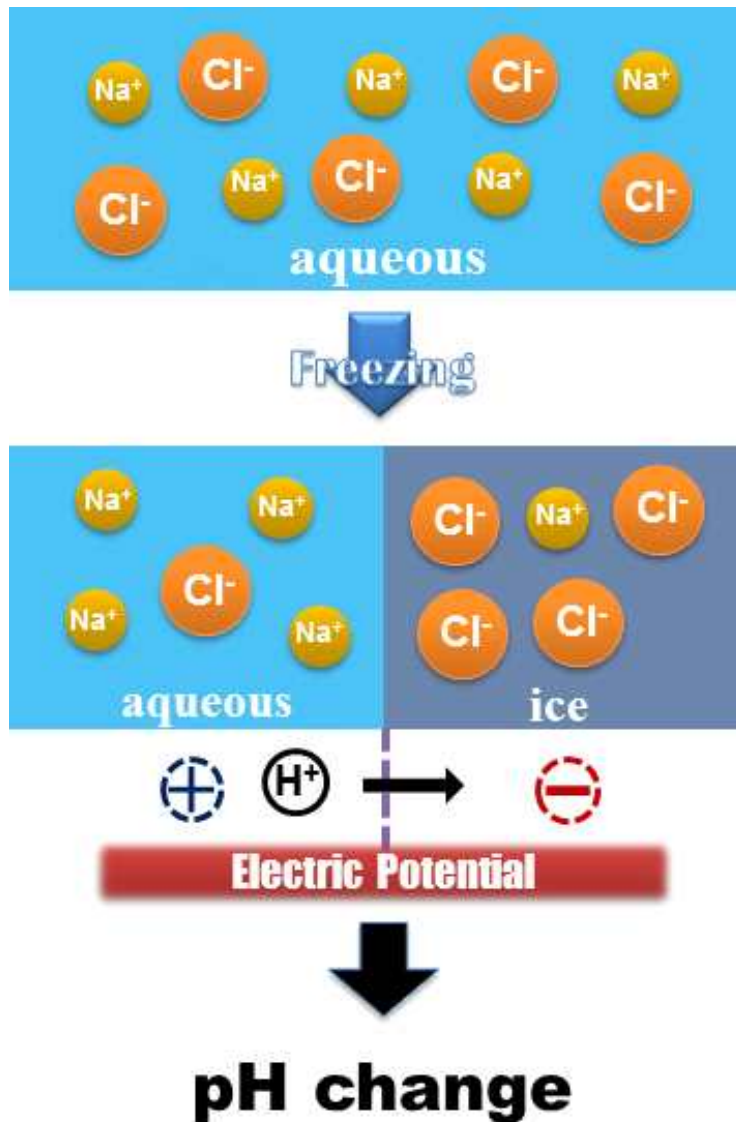


그림 6. 빙결된 용액 내부 준-액체층의 전압차에 의한 pH 변화

◆ 빛조사를 통한 환경 유기물의 활성화와 이로 인한 화학 반응

○ 환경 유기물은 지구에 존재하는 유기물들의 혼합물로서 다양한 지구 환경에서 생물학적, 비 생물학적 화학 반응을 거친다. 환경에 존재하는 환경 유기물의 종류는 크게 토양과 해양에 각각 존재하는 토양 유기물과 용존 유기물로 분류 된다. 이러한 유기물들은 주로 동식물의 분해에 의하여 생성되며 주된 구성물들은 셀룰로오스, 타닌, 큐틴질과 리그닌 같은 대형 유기 물질과 단백질, 지방질과 탄수화물과 같은 작은 유기물질들로 구성된다. 이러한 유기물들은 복잡한 화학 구조를 가지고 있으며 여러 화학 기능 그룹인 카르복시산, 페놀기, 벤젠기, 알코올기, 알데하이드, 케톤, 에스테르기, 아민기, 수산기, 아미노산, 포도당, 다당류 및 탄화수소 등으로 이루어져있다. 환경 유기물은 주위 환경에 영향을 쉽게 받으며, 그에 따라 화학적으로 변화하고 각각의 화학 구조물들이 다른 종류의 물질들로 화학 변환된다. 이러한 특성 때문에 환경 유기물의 자연 환경에서의 화학적 변화 및 발생에 대한 연구는 다방면의 잠재력을 가지고 있으며 상당히 복잡하기 때문에 도전적인 연구 과제이다.

○ 용존 유기물은 해양에 녹아져 있는 환경 유기물이며 다양한 방법으로 생성된다. 지구상에 존재하는 탄소 물질 중의 40%가 해양에 존재하며 이중 1/4이 수중에 있는 용존 유기물로 존재한다. 용존 유기물의 주된 원천은 해수에 존재하는 식물성 플랑크톤의 광합성 물질과 대륙의 토양과 습지 및 연안 지역으로부터의 유입이다. 용존 유기물은 해양 생태계에서 필수적인 구성요소로서 다양한 생태 반응에 참여하고 지구 탄소 순환의 중요한 부분이다. 이러한 용존 유기물 중 빛 흡수가 가능한 유기물질은 유색용존 유기물이라 일컫는다. 유색용존 유기물은 해양 탄소 순환에서 특히나 중요한 역할을 담당하는데 광반응을 통하여 해양의 산화 환원 반응에 영향을 미치며 광산화 반응을 통해 용존 유기물을 이산화탄소로 분해시키는 무기화 반응을 일으킨다. 또한, 유색용존 유기물은 해수의 광 감쇠 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 온난화 및 기후 변화에도 영향을 미친다. 또한 해수에 태양빛이 침투되는 깊이를 결정하며 이는 해양의 깊이에 따른 생태계에 영향을 미친다. 그 외에도 유색용존 유기물은 빛을 받아 활성 라디칼 물질인 하이드록실 라디칼($\cdot\text{OH}$), 활성 산소($\text{O}_2^{\cdot-}$) 등을 생산하며 해수의 다양한 화학 반응을 유도한다. 유색용존 유기물은 이와 같이 해양 환경에 다양한 영향을 미치며 그 외에도 환원 반응에 전자 주개 역할, 미세 조류 및 대형 유기체의 영양소, 대기 구성 변화 등의 영향을 미친다.

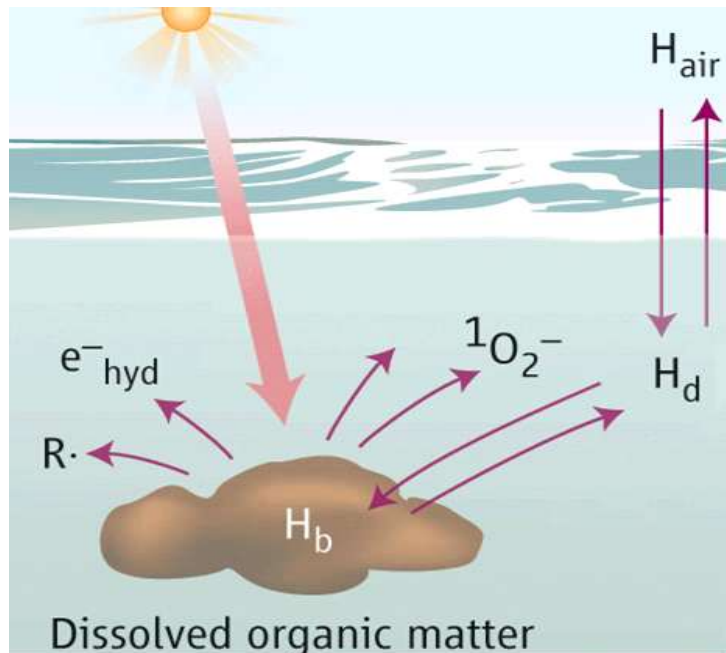


그림 7. 환경 용존 유기물(Dissolved organic matter)이 광활성으로 인한 자연 화학 반응

◆ 유기물질과 요오드 물질의 반응을 통해 생성되는 독성 물질 연구

○ 요오드 물질은 환경에 광범위하게 존재하는 물질로 자연 물과 토양에 분포해 있다. 요오드 물질은 자연에서 다양한 화학 상태로 존재할 수 있으며 이는 주위 환경과 미세생물에 큰 영향을 받는다. 일반적으로 무기 요오드 물질은 요오드화 이온(I^-)과 요오드산염(IO_3^-)이 주된 화학 상태로 간주된다. 이러한 요오드는 그 종류에 따라 인간에게 다양한 영향을 미칠 수 있다. 요오드가 함유된 유기물질은 소독 과정에서 생성될 수 있으며 이는 현재 수처리에서 발생하는 독성 부산 물질로 문제되고 있다. 특히 소독시 발생하는 유기 요오드 물질은 다른 살균 부산물

질인 유기 염소, 유기 브롬 물질보다 더 높은 독성을 가진 것으로 수처리에 큰 문제가 되고 있다. 이러한 유기 요오드 물질은 무기 요오드 물질로부터 유기화되어 생성될 수 있는데, 요오드화 이온은 쉽게 산화되어 활성 요오드가 되어 유기물과 반응하여 요오드화 유기물을 생성할 수 있다. 반면 요오드산염의 경우 상대적으로 안정하며 산화물질에 의해 활성 요오드가 생성되지 않는다. 요오드산염은 요오드 물질이 산화되어 생성될 수 있는 요오드 물질의 종점이며 환경 요오드 물질이 소독에 의해 산화되어 요오드산염이 되는 것이 요오드 물질의 독성을 낮출 수 있는 방안으로 각광받고 있다.

○ 요오드산염(IO_3^-)은 상대적으로 안정한 상태로 산화된 상태인 요오드 산염이 환원된 상태인 요오드화 이온(I^-)이 되는 것은 큰 에너지를 요하는 일이기 때문에 환경에서 요오드산염이 환원되는 경우는 주로 미생물에 의한 반응으로 보고되어 왔다. 하지만 빛 에너지를 통한 요오드산염의 환원이 새로운 요오드산염의 환원 경로 될 수 있다. 이는 광활성을 가진 유기물을 통해 이루어질 수 있는데 환경 유기물은 환경에 광범위 존재하며 태양빛 에너지를 통해 활성화되어 다양한 광화학 반응을 유발한다. 다양한 연구들은 환경 유기물이 화학 반응을 유발하며 환경에 여러 영향을 미치는 것을 밝혀냈다. 특히 태양빛을 흡수하여서 활성 전자를 만들어내는데 이러한 전자가 요오드 물질에 전달되어서 환원 반응을 일으킬 수 있다. 요오드산염의 환원은 활성 요오드 물질을 생성하며 이를 통한 유기 요오드 물질을 생성할 수 있다.

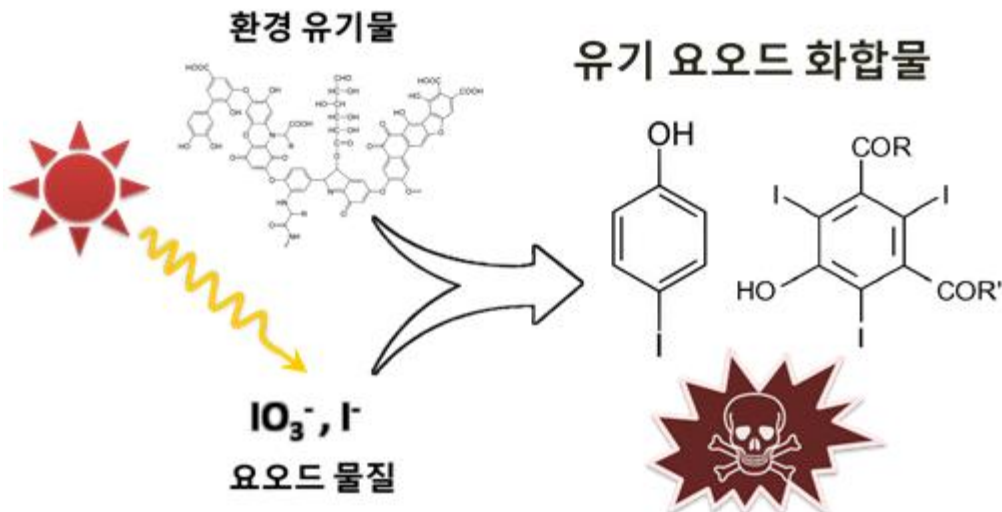


그림 8. 유기물질의 광활성으로 인한 독성 유기 요오드 물질 합성

◆ 동결된 환경에서 일어나는 화학 반응과 환경에 미치는 영향

○ 과거 여러 유기 요오드 생산 연구들은 주로 상당히 높은 농도에서의 실험 세팅에서의 유기 요오드 생산을 보고하였고, 낮은 농도에서는 의미 있는 결과 보고가 일어난 적이 없다. 이는 자연과 유사한 환경이 아니며 자연 환경에서의 유기 요오드 물질이 발생하는 것은 극히 힘든 일로 여겨졌다. 하지만 본 연구실은 자연과 유사한 반응 환경에서도 유기물의 광활성에 의한 유기 요오드 물질 생성이 일어날 수 있음을 확인하였다. 본 반응은 그 반응성이 낮기 때문에 일반적인 반응환경에서는 일어나기 상당히 어렵다. 하지만 빙결이라는 특수한 환경에서는 상온에서 일어나기 힘든 화학 반응이 오히려 더 잘 발생할 수 있다는 것이 밝혀졌다. 이는 빙결된 상태가 가진 특수한 반응 환경에 의한 것으로 앞서 말한 빙결 농축 현상, pH 변환 등에 의해 발생할 수 있다. 이러한 특수한 환경에서 환경 유기물이 광에너지를 흡수하여 활성 상태가 되

면 활성 전자를 생성하며 이를 통해 주위 물질을 환원시키는 경향을 강하게 띠게 된다. 이를 통해 환원되기 힘든 요오드산염을 환원시키며 일반적인 환경에서 발생하기 힘든 요오드산염으로 부터의 유기 요오드 생산을 촉발시키는 것이다.

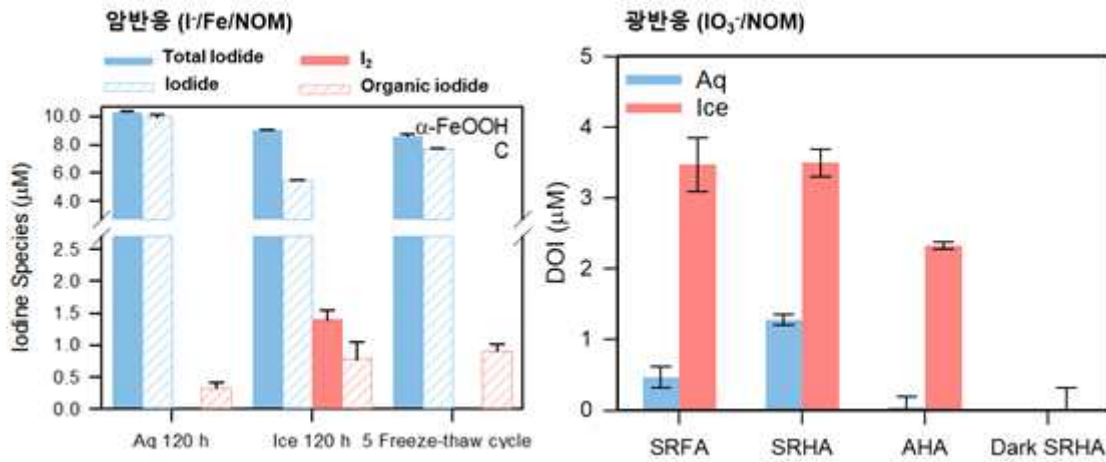


그림 9. 얼음 내부에서의 요오드산염(IO₃⁻)의 광반응에 의한 유기 요오드(DOI) 생산 결과.

○ 이러한 발견은 자연 환경에서도 무생물적으로 독성 유기 요오드 물질이 생성될 수 있음을 시사한다. 이러한 반응은 얼음이 주로 존재하는 극지역, 고산 지역이 이러한 독성 물질에 쉽게 노출 될 수 있음을 알 수 있다. 본래 과거에는 이러한 극저온 지역은 주로 인공 오염물로부터 안전한 지역으로 여겨졌다. 하지만 최근 많은 공업 활동으로 인한 과량의 인공 오염물들이 환경에 노출되었고 극지역에도 이러한 오염물들이 최근 급격히 축적되고 있다고 밝혀졌다. 때문에 이러한 빙결된 환경에서도 요오드 물질과 유기물의 농도가 높게 측정되고 있으며 이러한 물질들이 얼음 내부에 갇히면 예기치 못한 독성 물질들이 생성될 수 있다. 본 연구는 이러한 극지역의 높아지는 유기물질들의 농도와 할로겐 물질이 예기치 못한 독성물질들을 생성할 수 있으며 주위 생태계에 큰 영향을 미칠 수 있음을 시사한다.

제 2 장 연구개발수행 내용 및 결과

제 1 절 크롬 화합물 종류에 따른 측정법 구축

연구 내용	연구 결과
<p>크롬 화합물 종류에 따른 측정법 구축</p>	<p>크롬 화합물 종류에 따라 산화제에 의하여 산화된 이후에 생성되는 물질을 측정하였다. 환경에 주로 존재하는 3가 크롬의 경우 그 존재 형태에 따라 그 화학적 물리적 특성이 결정되는데, 산화 크롬(Cr_2O_3)와 수산화 크롬($\text{Cr}(\text{OH})_3$)의 경우 수용액에 거의 녹지 않으며 고체상태로 존재한다. 반면 3가 크롬이 산화되어 6가 크롬인 크롬산염(CrO_4^{2-})으로 변환되면 수용액의 용해도가 상당히 증가하여 수용액에 용해되게 된다. 이러한 산화적 용해 반응을 통해 고체 상태의 3가 크롬은 수용액 환경에서 용해될 수 있고 이렇게 산화 용해된 크롬은 환경의 심각한 독성 물질로 큰 문제를 야기할 수 있다.</p> <p>Figure 10 consists of three bar charts (A, B, C) showing the concentration of Cr(VI) in µM for different oxidants (HOCl, HOBr, BrO₃⁻, IO₄⁻) under two conditions: Aqueous (Aq, black bars) and Ice (Ice, red bars). Error bars are included for each data point.</p> <ul style="list-style-type: none"> (A) Cr₂O₃: Y-axis 0-6 µM. HOCl: Aq ≈ 0.8, Ice ≈ 1.9; HOBr: Aq ≈ 2.3, Ice ≈ 0.6; BrO₃⁻: Aq ≈ 0.1, Ice ≈ 2.4; IO₄⁻: Aq ≈ 5.1, Ice ≈ 0.6. (B) Cr(OH)₃: Y-axis 0-8 µM. HOCl: Aq ≈ 0.8, Ice ≈ 1.5; HOBr: Aq ≈ 1.4, Ice ≈ 0.2; BrO₃⁻: Aq ≈ 0.3, Ice ≈ 1.5; IO₄⁻: Aq ≈ 5.8, Ice ≈ 2.0. (C) Cr³⁺(aq): Y-axis 0-4 µM. HOCl: Aq ≈ 0.5, Ice ≈ 1.1; HOBr: Aq ≈ 1.0, Ice ≈ 0.2; BrO₃⁻: Aq ≈ 0.1, Ice ≈ 1.1; IO₄⁻: Aq ≈ 3.3, Ice ≈ 1.0. <p>그림 10. 다양한 3가 크롬 화합물의 산화 용해 반응</p> <p>본 연구에서는 산화 용해 반응을 통해 생성된 6가 크롬인 크롬산염을 측정하기 위해 사용되는 3가 크롬의 종류에 따른 전처리 과정을 사용하여야 하였는데, 고체 상태의 3가 크롬은 수용액 내부의 빛을 산란 시켜서 발색법을 통한 6가 크롬산염의 측정을 방해하기 때문이다. 이를 제거하기 위하여 본 연구진은 주사기 필터를 활용하여 반응이 완료되지 않은 3가 크롬 고체 물질을 제거하여 이온 상태의 6가 크롬산염을 정확하게 측정할 수 있었다.</p>

제 2 절 다른 온도 환경에서 무기물의 화학반응 특성 비교

연구 내용	연구 결과
<p>다른 온도 환경에서 무기물의 화학 반응 특성 비교</p>	<p>본 연구에서는 3가 크롬인 산화 크롬(Cr_2O_3)이 산성 조건에서 강력한 산화제를 통해 산화 용해되어 6가 크롬인 크롬산염(CrO_4^{2-})이 생성되는 것을 연구하였다. 또한, 이러한 산화 용해 반응이 상온에서와 얼음이 빙결되는 영하의 온도에서의 차이를 비교하였다. 해당 연구 결과 빙결된 얼음 상에서의 산화 용해 반응은 액상에서의 반응과 다른 경향을 보이는 것으로 나타났다. 이러한 경향의 차이는 산화제의 종류에 따라 다르게 나타났다.</p> <p>그림 11. 액상(20 °C)과 얼음 상(-20 °C)에서의 3가 산화 크롬(Cr_2O_3)의 산화 용해 반응을 통한 6가 크롬산염(CrO_4^{2-})의 생성 비교</p>

연 구 내 용	연 구 결 과															
다른 온도 환경에서 무기물의 화학 반응 특성 비교	<p>액상에서의 산화 용해 반응은 그 산화제의 종류에 따라 다르게 나타났는데 생성되는 6가 크롬산염의 양은 $\text{IO}_4^- > \text{HOBr} > \text{HOCl} > \text{BrO}_3^-$ 의 순으로 나타났다. 반면 얼음 상에서는 다른 경향이 나타났는데 하루동안 반응한 결과 나타나는 6가 크롬산염의 양은 $\text{BrO}_3^- > \text{HOCl} > \text{HOBr}, \text{IO}_4^-$ 로 나타났다. 오히려 액상에서 가장 큰 산화 용해 반응을 보인 과옥소산염(IO_4^-)이 얼음 상에서는 가장 낮은 6가 크롬의 생성을 보였고 산화 용해량이 거의 미미하였던 브롬산염(BrO_3^-)의 경우 얼음 상에서는 가장 효율적인 산화 반응을 보였다. 본 연구진은 이러한 전혀 다르게 나타나는 반응 경향은 빙결된 수용액 내부에 나타나는 준-액체층에서의 화학 물질 농축 현상에 의한 것이라 예상되었다. 이를 규명하기 위해 빙결된 용액 내의 액체층과 빙결된 얼음 층에 산화제들이 분포되는 경향을 연구하였다.</p>															
	<table border="1"> <thead> <tr> <th data-bbox="363 891 678 958">Oxidants (Ox)</th> <th data-bbox="678 891 1045 958">$[\text{Ox}(\text{ice surf})]/[\text{Ox}(\text{tot})](\%)$</th> <th data-bbox="1045 891 1366 958">$[\text{Cr(VI)}]_{\text{Ice}}/[\text{Cr(VI)}]_{\text{Aq}}$</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td data-bbox="363 958 678 1025">HOCl</td> <td data-bbox="678 958 1045 1025">66.8 (± 2.0)</td> <td data-bbox="1045 958 1366 1025">6.1</td> </tr> <tr> <td data-bbox="363 1025 678 1093">HOBr</td> <td data-bbox="678 1025 1045 1093">42.6 (± 7.1)</td> <td data-bbox="1045 1025 1366 1093">0.7</td> </tr> <tr> <td data-bbox="363 1093 678 1160">BrO_3^-</td> <td data-bbox="678 1093 1045 1160">87.6 (± 4.6)</td> <td data-bbox="1045 1093 1366 1160">51.2</td> </tr> <tr> <td data-bbox="363 1160 678 1211">IO_4^-</td> <td data-bbox="678 1160 1045 1211">32.1 (± 3.4)</td> <td data-bbox="1045 1160 1366 1211">0.2</td> </tr> </tbody> </table>	Oxidants (Ox)	$[\text{Ox}(\text{ice surf})]/[\text{Ox}(\text{tot})](\%)$	$[\text{Cr(VI)}]_{\text{Ice}}/[\text{Cr(VI)}]_{\text{Aq}}$	HOCl	66.8 (± 2.0)	6.1	HOBr	42.6 (± 7.1)	0.7	BrO_3^-	87.6 (± 4.6)	51.2	IO_4^-	32.1 (± 3.4)	0.2
	Oxidants (Ox)	$[\text{Ox}(\text{ice surf})]/[\text{Ox}(\text{tot})](\%)$	$[\text{Cr(VI)}]_{\text{Ice}}/[\text{Cr(VI)}]_{\text{Aq}}$													
	HOCl	66.8 (± 2.0)	6.1													
	HOBr	42.6 (± 7.1)	0.7													
BrO_3^-	87.6 (± 4.6)	51.2														
IO_4^-	32.1 (± 3.4)	0.2														
<p>그림 12. 빙결된 얼음 내의 액체층(<i>ice surf</i>)에 존재하는 화학 물질의 비율(%)과 산화 용해 반응으로 생성된 6가 크롬의 얼음상/액상의 비.</p>																
<p>본 연구에서는 해당 산화제가 들어있는 수용액을 빙결시킨 후 빙결된 수용액 얼음을 잘게 쪼개서 준-액체층이 외부로 들어나게 하였으며, 이후 저온의 물로 준-액체층의 화학물질들을 포집하여서 얼음 내 준-액체층의 화학 물질들의 양을 측정하였다. 이를 통해 얼음 내에 들어있는 산화제의 총량 $[\text{Ox}(\text{tot})]$ 대비 준-액체층에 존재하는 산화제의 양 $[\text{Ox}(\text{ice surf})]$의 비율(%)을 구할 수 있었다. 이를 통해 얼마나 많은 양의 산화제 물질이 얼음 내 준-액체층에 존재하는지 측정할 수 있었고 이를 해당 산화제 물질들이 3가 산화 크롬(Cr_2O_3)과 반응하여 생성하는 6가 크롬의 양과 비교를 하였다. 흥미롭게도 산화제 물질이 준-액체층에 분포하는 비율이 높으면 높을수록 액상에서 생성되는 6가 크롬의 양이 증가하는 것으로 나타났다. 이를 통해 빙결된 얼음 내부에 존재하는 준-액체층에 해당 화학 물질들이 얼마나 농축되어 있는가가 얼음 내부에서의 화학 반응의 저해 또는 가속화 정도를 결정하는 것을 알 수 있었다.</p>																

제 3 절 산화제 및 환경 금속에 의한 금속 화합물의 화학적 변환

연 구 내 용	연 구 결 과																																							
<p>산화제 및 환경 금속에 의한 크롬 화합물의 화학적 변환</p>	<p>본 연구에서는 산화제 종류에 따라 산화 크롬(Cr_2O_3)으로부터 생성되는 6가 크롬의 양을 측정, 비교하였다. 산화제의 종류에 따라 생성되는 6가 크롬의 양이 다르게 나타났는데 이 경향은 얼음 상에서는 액상과는 다른 경향을 보이는 것으로 나타났다. 또한 환경 화학 반응에 중요한 산화제인 용존 산소의 유무에 따른 6가 크롬 생성 반응을 비교해본 결과, 용존 산소의 유무는 3가 크롬의 산화 용해 반응에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다. 이는 용존 산소의 산화력이 3가 크롬을 산화시키기에는 역부족 이기 때문인 것으로 예측된다.</p> <div data-bbox="399 891 1284 1265" style="text-align: center;"> <p>Figure 13 consists of two bar charts, (A) Aq and (B) Ice, showing the concentration of hexavalent chromium [Cr(VI)] in μM. The x-axis for both charts lists four oxidants: HOCl, HOBr, BrO₃, and IO₄. The y-axis represents [Cr(VI)] (μM). For each oxidant, three bars represent different conditions: Ar (red), air (black), and O₂ (white). Error bars are included for each data point.</p> <table border="1"> <caption>Approximate data from Figure 13</caption> <thead> <tr> <th>Phase</th> <th>Oxidant</th> <th>Ar (μM)</th> <th>air (μM)</th> <th>O₂ (μM)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td rowspan="4">(A) Aq</td> <td>HOCl</td> <td>~0.8</td> <td>~0.8</td> <td>~0.8</td> </tr> <tr> <td>HOBr</td> <td>~2.2</td> <td>~2.2</td> <td>~2.0</td> </tr> <tr> <td>BrO₃</td> <td>~0.0</td> <td>~0.0</td> <td>~0.0</td> </tr> <tr> <td>IO₄</td> <td>~5.2</td> <td>~5.0</td> <td>~5.0</td> </tr> <tr> <td rowspan="4">(B) Ice</td> <td>HOCl</td> <td>~1.8</td> <td>~1.8</td> <td>~1.8</td> </tr> <tr> <td>HOBr</td> <td>~0.6</td> <td>~0.6</td> <td>~0.6</td> </tr> <tr> <td>BrO₃</td> <td>~2.2</td> <td>~2.4</td> <td>~2.4</td> </tr> <tr> <td>IO₄</td> <td>~0.7</td> <td>~0.7</td> <td>~0.7</td> </tr> </tbody> </table> </div> <p>그림 13. 다른 산화제 종류에 따른 액상과 얼음상에서의 6가 크롬 생성량 비교 및 용존 산소가 반응에 미치는 영향 비교</p> <p>본 연구에서는 다른 환경 금속에 의한 3가 크롬 화합물이 산화되는 반응을 연구하였다. 망간(Mn)은 환경에 광범위 하게 존재하는 금속 물질로 다양한 환경 반응을 야기하며 환경적으로 중요한 금속 물질이다. 이러한 망간은 2가 상태에서 주로 이온상태(Mn^{2+})로 존재하며 다른 화학 물질을 산화 시킬 수 있는 능력이 없다. 하지만 앞선 연구에 의하면 2가 망간 이온이 수산화 크롬($\text{Cr}(\text{OH})_3$)과 수용액에 존재하면 수산화 크롬이 용존 산소로 인한 2가 망간의 산화 반응을 촉진시키고 이로 인해 생성된 산화 망간(MnO_2)이 수산화 크롬을 산화 시켜서 6가 크롬은 생성하는 것이다. 본연구에서는 이러한 반응이 높은 pH 조건에서 얼음 상에서 상당히 가속화 되는 것을 확인하였다.</p>	Phase	Oxidant	Ar (μM)	air (μM)	O ₂ (μM)	(A) Aq	HOCl	~0.8	~0.8	~0.8	HOBr	~2.2	~2.2	~2.0	BrO ₃	~0.0	~0.0	~0.0	IO ₄	~5.2	~5.0	~5.0	(B) Ice	HOCl	~1.8	~1.8	~1.8	HOBr	~0.6	~0.6	~0.6	BrO ₃	~2.2	~2.4	~2.4	IO ₄	~0.7	~0.7	~0.7
Phase	Oxidant	Ar (μM)	air (μM)	O ₂ (μM)																																				
(A) Aq	HOCl	~0.8	~0.8	~0.8																																				
	HOBr	~2.2	~2.2	~2.0																																				
	BrO ₃	~0.0	~0.0	~0.0																																				
	IO ₄	~5.2	~5.0	~5.0																																				
(B) Ice	HOCl	~1.8	~1.8	~1.8																																				
	HOBr	~0.6	~0.6	~0.6																																				
	BrO ₃	~2.2	~2.4	~2.4																																				
	IO ₄	~0.7	~0.7	~0.7																																				

제 4 절 빙결된 용액 내에서 6가 크롬 생성 확인

연구 내용	연구 결과
빙결된 용액 내에서 6가 크롬 생성 확인	<p data-bbox="363 421 1359 806"> 본 연구는 3가 크롬 화합물(Cr_2O_3, $\text{Cr}(\text{OH})_3$)이 산화제에 의하여 산화 용해되어 6가 크롬인 크롬산염(CrO_4^{2-})이 생성되는 것과 액상과 얼음상의 다른 조건에서 이러한 산화 용해 반응이 보이는 다른 경향을 확인하였으며 이외의 다른 환경 조건들이 해당 반응에 미치는 영향을 연구하였다. 환경 화학 반응에서 pH는 상당히 중요한 환경 변수로써 다양한 화학 반응의 발생 여부를 결정하고 그 반응 속도에 영향을 미친다. 본 연구와 같은 산화 용해 반응도 또한 pH에 의해 크게 변화하기 때문에 본 연구진은 pH 변수에 따른 산화 크롬의 산화 용해 반응에 따른 6가 크롬의 생성량을 비교 분석 하였다. </p> <div data-bbox="395 851 1220 1545"> <p>Figure 14 consists of four bar charts (A, B, C, D) showing the concentration of Cr(VI) in µM on the y-axis versus pH on the x-axis (ranging from 2 to 8). Each chart compares the concentration in the Aqueous phase (Aq, red bars) and the Ice phase (Ice, black bars). Error bars are included for each data point.</p> <ul style="list-style-type: none"> (A) HOCl: The y-axis ranges from 0.0 to 2.5. In the Aqueous phase, [Cr(VI)] increases from ~0.1 at pH 2 to ~0.6 at pH 3, then decreases to ~0.1 at pH 8. In the Ice phase, [Cr(VI)] is very low at pH 2, peaks at ~1.7 at pH 4, and then decreases to ~0.9 at pH 8. (B) HOBr: The y-axis ranges from 0.0 to 3.0. In the Aqueous phase, [Cr(VI)] peaks at ~2.4 at pH 3 and then gradually decreases to ~1.9 at pH 8. In the Ice phase, [Cr(VI)] is very low, peaking at ~0.7 at pH 4. (C) BrO₃⁻: The y-axis ranges from 0.0 to 3.0. In the Aqueous phase, [Cr(VI)] is very low across all pH values. In the Ice phase, [Cr(VI)] peaks at ~2.1 at pH 4 and then decreases to ~0.1 at pH 8. (D) IO₄⁻: The y-axis ranges from 0 to 6. In the Aqueous phase, [Cr(VI)] peaks at ~4.8 at pH 3 and then decreases to ~2.6 at pH 8. In the Ice phase, [Cr(VI)] is very low, peaking at ~0.7 at pH 4. </div> <p data-bbox="406 1556 1316 1601"> 그림 14. 다른 pH에 따른 산화 크롬(Cr_2O_3)의 산화 용해 반응 비교 </p> <p data-bbox="363 1646 1359 2027"> 결과에 따르면 산화 크롬의 산화 용해 반응은 대체적으로 pH가 낮아질수록 증가하는 것으로 나타났다. 이러한 이유는 pH가 낮을수록 산화 크롬의 표면 전하가 높아지는데 해당 반응이 일어나기 위해서는 산화제 물질과 산화 크롬이 흡착하여야 한다. 대부분의 산화제 물질은 음전하를 띠고 있으며 산화 크롬 표면이 양전하가 되어야 음전하를 띠고 있는 산화제 물질이 쉽게 흡착되기 때문이다. 때문에 pH가 낮을수록 대체적으로 더 많은 6가 크롬이 생성되는 것이다. 반면 특정 pH 이후로는 오히려 산화 용해 반응이 저해되는 현상이 나타나는데 이는 열역학적으로 낮은 pH 환경에서는 3가 크롬의 산화 반응이 자발적으로 일어나지 않기 때문이다. </p>

제 5 절 환경에서 발생할 수 있는 유기할로겐 생성 반응 연구

연구 내용	연구 결과
환경에서 발생할 수 있는 유기할로겐 생성 반응 연구	<p>중요 환경 할로겐 물질 중 하나인 요오드 이온(I⁻)과 여러 종류의 환경 유기물이 반응하여 유기 요오드 물질이 생성되는 것을 측정하였다. 환경에 존재하는 할로겐 물질인 요오드 물질은 여러 상태를 가지고 있으며 자연 환경에서의 여러 변화 과정에 따라 생태계 순환을 가지게 된다. 무기 요오드로부터 유기 요오드 물질로의 변환은 주로 미생물에 의한 것이라 알려져 있다. 하지만 생물적 변환 외에도 무생물적인 변환도 주된 과정 중 하나일 수 있다. 본 연구는 이러한 무기 요오드 물질의 유기 요오드로의 무생물적 변환 과정을 연구하였다.</p>
	<p>그림 15. 철이온(Fe(III)) 존재하에 유기물과 요오드가 반응하여 유기 요오드(OICs) 생성</p> <p>철물질의 존재하에 무기 요오드 물질과 환경 유기물들이 반응하여 유기 요오드 물질이 생성되는 것이 확인되었다. 특히 이러한 반응은 얼음 상에서 더 활발하게 나타나는 것이 관측되었다.</p>

제 6 절 액상과 얼음상에서 유기할로겐 생성 속도 비교

연구 내용	연구 결과
액상과 얼음상에서 유기 할로겐 생성 속도 비교	<p> 철물질 존재하에 요오드 이온과 환경 유기물 중 하나인 휴믹산 물질이 반응하여 유기 할로겐(OICs)이 생성되는 것을 얼음상과 액상에서 비교하였다. 액상에서는 거의 반응이 미미하였지만 이러한 반응이 얼음상에서는 활발하게 나타났다. 이러한 이유는 얼음상에서는 요오드 이온(I⁻)이 산화하여 활성 요오드가 활발히 생성되기 때문이다. 활성 요오드는 높은 반응성을 가지며 유기 물질들과 반응하여 유기 할로겐 물질을 생성한다. 또한 유기 물질/요오드 시스템이 빙결·용해 과정을 거치면 빙결 상태에서 생성된 활성 요오드가 용해된 이후 유기물과 반응하여 유기 요오드가 생성되며 빙결·용해 순환이 계속되면 지속적으로 유기 요오드가 생성된다. </p> <p> 그림 16. 빙결·용해 순환에 따른 액상과 얼음 상에서의 유기 요오드 물질 생성 측정 </p>

제 7 절 다양한 환경 변수가 유기할로겐 생성에 미치는 영향 분석

연구 내용	연구 결과																																				
다양한 환경 변수가 유기 할로겐 생성에 미치는 영향 분석	<p>환경에는 다양한 유기물이 존재하며 이러한 유기물의 화학적 구조에 따라 그 물성과 반응성이 변하게 된다. 특히 환경에는 벤젠고리와 하이드록시 그룹(-OH)을 가진 페놀류 물질들이 광범위하게 존재하며 이러한 유기물의 화학 반응은 환경 유기물들의 특성을 결정짓게 된다. 본 연구에서는 환경에 존재하는 다양한 페놀류 물질과 요오드 이온이 반응하여서 유기요오드 물질이 생성되는 것을 연구하였다.</p>																																				
	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Compounds</th> <th>OICs (μM) in aq</th> <th>OICs (μM) in ice</th> <th>OICs (μM) after 1 freeze-thaw cycle</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Phenol</td> <td>0.6 (± 0.2)</td> <td>4.6 (± 0.4)</td> <td>18.6 (± 0.6)</td> </tr> <tr> <td>Aniline</td> <td>0.9 (± 0.6)</td> <td>6.5 (± 1.4)</td> <td>19.1 (± 3.1)</td> </tr> <tr> <td><i>o</i>-Cresol</td> <td>1.1 (± 0.1)</td> <td>7.6 (± 0.4)</td> <td>14.8 (± 0.3)</td> </tr> <tr> <td>Resorcinol</td> <td>1.3 (± 0.1)</td> <td>31.6 (± 0.2)</td> <td>27.9 (± 0.5)</td> </tr> <tr> <td>Guaiacol</td> <td>0.2 (± 0.9)</td> <td>2.9 (± 0.5)</td> <td>10.4 (± 1.4)</td> </tr> <tr> <td>4-Methoxyphenol</td> <td>0.9 (± 0.4)</td> <td>0.4 (± 0.3)</td> <td>1.5 (± 1.2)</td> </tr> <tr> <td>Catechol</td> <td>1.6 (± 0.6)</td> <td>0.3 (± 0.2)</td> <td>2.7 (± 1.4)</td> </tr> <tr> <td>Hydroquinone</td> <td>0.8 (± 0.1)</td> <td>0.0 (± 0.4)</td> <td>1.1 (± 0.1)</td> </tr> </tbody> </table>	Compounds	OICs (μM) in aq	OICs (μM) in ice	OICs (μM) after 1 freeze-thaw cycle	Phenol	0.6 (± 0.2)	4.6 (± 0.4)	18.6 (± 0.6)	Aniline	0.9 (± 0.6)	6.5 (± 1.4)	19.1 (± 3.1)	<i>o</i> -Cresol	1.1 (± 0.1)	7.6 (± 0.4)	14.8 (± 0.3)	Resorcinol	1.3 (± 0.1)	31.6 (± 0.2)	27.9 (± 0.5)	Guaiacol	0.2 (± 0.9)	2.9 (± 0.5)	10.4 (± 1.4)	4-Methoxyphenol	0.9 (± 0.4)	0.4 (± 0.3)	1.5 (± 1.2)	Catechol	1.6 (± 0.6)	0.3 (± 0.2)	2.7 (± 1.4)	Hydroquinone	0.8 (± 0.1)	0.0 (± 0.4)	1.1 (± 0.1)
	Compounds	OICs (μM) in aq	OICs (μM) in ice	OICs (μM) after 1 freeze-thaw cycle																																	
	Phenol	0.6 (± 0.2)	4.6 (± 0.4)	18.6 (± 0.6)																																	
	Aniline	0.9 (± 0.6)	6.5 (± 1.4)	19.1 (± 3.1)																																	
	<i>o</i> -Cresol	1.1 (± 0.1)	7.6 (± 0.4)	14.8 (± 0.3)																																	
	Resorcinol	1.3 (± 0.1)	31.6 (± 0.2)	27.9 (± 0.5)																																	
	Guaiacol	0.2 (± 0.9)	2.9 (± 0.5)	10.4 (± 1.4)																																	
	4-Methoxyphenol	0.9 (± 0.4)	0.4 (± 0.3)	1.5 (± 1.2)																																	
	Catechol	1.6 (± 0.6)	0.3 (± 0.2)	2.7 (± 1.4)																																	
Hydroquinone	0.8 (± 0.1)	0.0 (± 0.4)	1.1 (± 0.1)																																		
<p>그림 17. 유기물 종류에 따른 액상과 얼음상에서의 유기 요오드(OICs) 생성량 비교</p>																																					
<p>본 연구에서는 얼음 내에서의 무기 요오드와 페놀류 물질의 반응이 요오드 페놀 물질을 만드는 것을 확인하였으며 특히나 얼음상에서 본 반응이 활발히 일어나는 것이 확인되었다. 무기 요오드 물질인 요오드 이온이 산화되어 활성 유기물이 되면 페놀류 물질과 높은 반응성을 가지게 된다. 이러한 활성 요오드는 페놀 물질과 반응하여 요오드 페놀 물질을 생성하며 이는 페놀류 물질의 광학적 특성과 생물 독성에도 영향을 미치게 된다.</p>																																					
<p>본 연구에 활용된 페놀류 물질들은 환경에서 많이 발견되며 여러 복잡한 구조를 가진 환경 유기 고분자 내부에서도 발견되는 구조로 이러한 페놀류 물질과 요오드 물질의 반응 결과는 이러한 반응들이 무기 요오드와 환경 유기물과도 발생할 수 있음을 보여준다.</p>																																					

연구
내용

연구 결과

철 금속 물질은 환경에 광범위하게 존재하는 전이금속으로 다양한 산화수 값을 가질 수 있으며 여러 환경에서 전자주개 혹은 전자받이로 활동할 수 있다. 이러한 특성 때문에 철 물질은 지구화학 반응에서 수 많은 역할을 하며 여러 환경 화학 반응 연구에서 널리 사용되는 주된 무기 물질이다. 본 연구에서도 이러한 철 금속 물질이 무기 요오드와 환경 유기물의 반응에 미치는 영향에 대해 연구하였다. 본 연구에서 철 금속 물질은 요오드 이온과 환경 유기물질의 반응을 활성화 시켜서 무기 요오드의 유기화 반응을 가능케 했다.

다양한 환경 변수가 유기 할로젠 생성에 미치는 영향 분석

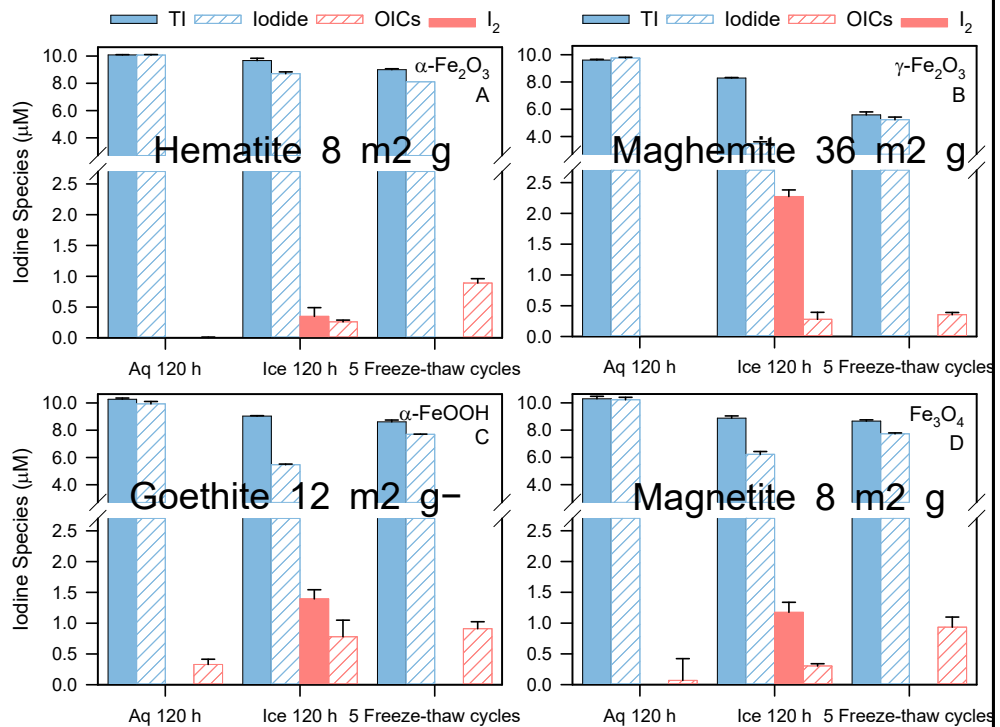


그림 18. 산화철 종류에 따른 액상과 얼음상에서의 유기 요오드(OICs) 생성량 비교

환경 철 물질은 여러 산화물 상태로 존재할 수 있으며 본 연구에서는 산화철 종류에 따른 유기 요오드 물질 생성량을 비교 관측하였다. 주로 안정한 상태라고 알려진 Hematite의 경우 유기 요오드의 생성량이 현저히 감소한 것으로 나타났다. 반면 상대적으로 반응성이 높은 산화철 (Goethite, Maghemite)의 경우 더 많은 유기 요오드 물질을 생성하는 것으로 나타났다. 이를 통해 산화철의 반응성에 따라 무기 요오드의 유기화 반응이 영향을 받는 것을 알 수 있다. 또한 산화철 물질의 활성 표면 면적이 증가 할수록 유기 요오드 생성이 증가하는 것으로 나타났다. 높은 표면 면적을 통해 유기화 반응을 더 많이 활성화하여 유기 요오드 물질을 생성하는 것이다.

제 8 절 무기 요오드 물질과 환경유기물 반응에 의해 생성된 유기 요오드 물질의 구조 분석

연구 내용	연구 결과
<p>무기 요오드 물질과 환경 유기물 반응에 의해 생성된 유기 요오드 물질의 구조 분석</p>	<p>본 연구에서 철 물질의 존재하에 무기 요오드와 환경 유기물이 반응하여 생성되는 물질들의 구조를 질량 분석(MS)을 통해 분석하였다. 본 연구에서는 상당히 고해상도를 가진 FT-ICR/MS를 활용하여 반응 이후의 유기물들의 화학 구조식을 분석하였고 액상과 얼음상에서 생성되는 결과물들의 차이를 비교하였다.</p> <div style="text-align: center;"> </div> <p>그림 19. FI-ICR/MS를 활용한 무기 요오드/환경 유기물 반응 결과물 분석</p> <p>본 연구에서는 얼음상에서의 무기 요오드 물질의 유기화가 더 활발히 나타났다. 그에 따라 질량 분석의 결과에서도 더 많은 유기 요오드 물질들이 얼음상에서 발견되었다. 액상 결과물에서 유기 요오드에 해당하는 피크의 개수는 69, 얼음상 결과물에서는 352개의 피크가 나타났다. 얼음상에서는 요오드 이온의 유기화가 더 활발히 일어나며 더 다양한 유기 요오드 물질들이 생성된 것으로 나타났다.</p>

제 3 장 연구개발목표 달성도 및 대외기여도

제 1 절 연구개발목표의 달성도

1. 정성적 성과

◆ 1차년도-2020년

성과목표	세부목표		평가지표(핵심성과 스펙)	검증방법	가중치 (%)
1. 얼음 내 화학 반응 측정 방법 구축	1-1	크롬 화합물 종류에 따른 측정법 구축	<ul style="list-style-type: none"> - 다양한 산화수 값을 가지는 크롬 화합물의 농도 측정법 구축 - 반응 전후 6가 크롬의 변화량 측정 	측정 장비 및 결과 제시	10
2. 수용액과 얼음에서의 화학 반응 차이 규명	2-1	다른 온도 환경에서 무기물의 화학 반응 특성 비교	<ul style="list-style-type: none"> - 얼음과 수용액에서의 크롬 산화 반응 연구 - 화학 반응 후 생성된 6가 크롬 추출 및 측정 - 다양한 조건에서의 화학반응 연구 	실험 결과 제시,	30
3. 빙결된 용액 내에서의 중금속의 화학적 변환이 환경에 미치는 영향 연구	3-1	산화제 및 환경 금속에 의한 크롬 화합물의 화학적 변환	<ul style="list-style-type: none"> - 환경에 존재하는 다양한 산화물질이 크롬 화합물에 미치는 영향 연구 - 환경 전이금속이 크롬 화합물의 산화 속도에 미치는 영향 규명 	실험 결과 제시	30
	3-2	빙결된 용액 내에서 6가 크롬 생성 확인	<ul style="list-style-type: none"> - 주요 환경 독성 물질인 6가 크롬의 생성 연구 - 얼음과 수용액의 다양한 환경 변수 값이 독성 물질 생성에 미치는 영향 연구 - 얼음과 수용액 상에서의 크롬 화합물의 산화 속도 비교 	실험 결과 제시, 국제학술지에 논문 출간	30

◆ 2차년도-2021년

성과목표	세부목표		평가지표(핵심성과 스펙)	검증방법	가중치 (%)
1. 극지 환경 재현을 통한 극지역에서의 화학 반응 연구	1-1	환경에서 발생 할 수 있는 유기 할로젠 생성 반응 연구	- 극지역에 존재하는 무기 할로젠과 유기물이 반응하여 생성되는 결과물 분석 - 생성되는 유기 할로젠 물질의 분석법 구축	측정 방법 및 결과 제시	30
2. 수용액 상과 얼음 상에서의 화학 반응 차이 규명	2-1	액상과 얼음상에서 유기 할로젠 생성 속도 비교	- 다른 온도 조건에서 유기 할로젠 물질 생성 비교 분석 - 얼음 상에서 나타나는 특수한 화학 반응 연구	실험 결과 제시	30
	2-2	다양한 환경 변수가 유기 할로젠 생성에 미치는 영향 분석	- 다양한 환경 변수 값(온도, pH, 빛 유무, 빛의 파장)이 유기 할로젠 생성에 미치는 영향 연구	실험 결과 제시, 국제학술지에 논문 출간	40

◆ 3차년도-2022년

성과목표	세부목표		평가지표(핵심성과 스펙)	검증방법	가중치 (%)
1. 극지 환경 재현을 통한 극지역에서의 광화학 반응 연구	1-1	환경에서 발생 할 수 있는 광활성 물질 변환 연구	- 극지역에 존재하는 무기물질과 유기물이 반응하여 생성되는 결과물 분석 - 생성되는 유무기 물질들의 분석법 구축	측정 방법 및 결과 제시	30
2. 수용액 상과 얼음 상에서의 화학 반응 차이 규명	2-1	액상과 얼음상에서 화학 반응 속도 비교	- 다른 온도 조건에서 광화학 반응 비교 분석 - 얼음 상에서 나타나는 특수한 화학 반응 연구	실험 결과 제시	30
	2-2	다양한 환경 변수가 광화학 반응에 미치는 영향 분석	- 다양한 환경 변수 값(온도, pH, 빛 유무, 빛의 파장)이 환경 화학 반응에 미치는 영향 연구	실험 결과 제시, 국제학술지에 논문 출간	40

2. 정량적 성과

구분	계획	성과	달성도 (%)
논문	국외 SCI 논문 3편	<p>국외 SCI 논문 2편 게재 및 1편 게재 확정</p> <p>J. Du, K. Kim, S. Son, D. Pan, S. Kim, W. Choi, "MnO₂-Induced Oxidation of Iodide in Frozen Solution", <i>Environ. Sci. Technol.</i> 2023, in press</p> <p>J. Du, K. Kim, D. W. Min, W. Choi, "Freeze-Thaw Cycle-Enhanced Transformation of Iodide to Organoiodine Compounds in the Presence of Natural Organic Matter and Fe(III)", <i>Environ. Sci. Technol.</i> 2022, <i>56</i>, 1007-1016</p> <p>D. W. Min, K. Kim, B. Kim, G. Lee, W. Choi, "Cr(VI) Formation via Oxyhalide-Induced Oxidative Dissolution of Chromium Oxide/Hydroxide in Aqueous and Frozen solution", <i>Environ. Sci. Technol.</i> 2020, <i>54</i>, 14413-14421</p>	100

극지연구소

제 2 절 관련분야의 기술발전예의 기여도

- 지구의 극저온 환경에서 발생하는 얼음이 지구 환경에 미치는 영향 이해
- 빙결된 얼음이 지구의 환경 화학 반응에 가지는 역할 이해
- 본 연구를 저명한 국제학술지에 발표함으로써 극지 연구에 대한 우리나라의 역량을 국제학계에 알림
- 얼음이 화학 반응에서 가지는 특이한 환경을 분자 수준으로 이해함으로써 향후 실용적인 얼음 화학 활용에 있어서 기초적인 지식 및 기틀을 마련
- 향후 얼음 화학 실용화에 있어 필수적인 장비 구축

제 4 장 연구개발결과의 활용계획

제 1 절 추가연구의 필요성

- 얼음 내부에서 일어나는 화학반응들의 종류는 매우 다양하며 본 과제에서 수행한 연구는 매우 제한된 사례들이다. 아직 밝혀지지 않은 얼음화학 반응의 특성들은 매우 다양하고 광범위한 것으로 예상되어 꾸준한 후속 연구가 요구된다.
- 얼음화학 반응에 대한 심도있는 이해는 전지구적 지구환경 변화를 이해하는데 핵심적인 정보를 제공한다. 특히, 지구온난화에 따른 극지방 얼음의 해빙이 가속됨에 따라 수반되는 환경화학적 현상들은 얼음화학 반응메카니즘에 대한 이해가 선행되어야 대비책을 마련할 수 있다.

제 2 절 타연구에의 응용

- 본 연구에서 규명한 얼음화학반응들에 대한 메카니즘과 특성들에 대한 정보는 유사 관련 분야에 파급될 수 있다. 예를 들면, 얼음매체 내에서의 나노소재 합성, 산화환원 반응들의 환경오염물질 제거 시스템 응용, 새로운 지구화학반응 시스템에 대한 예측 및 발견 등으로 연구범위를 확장해 나갈 수 있다.

극지연구소

제 5 장 참고문헌

1. Eary, L. E.; Rai, D., Kinetics of chromium (III) oxidation to chromium (VI) by reaction with manganese dioxide. *Environ. Sci. Technol.* **1987**, *21* (12), 1187-1193
2. Fendorf, S. E.; Fendorf, M.; Sparks, D. L.; Gronsky, R., Inhibitory mechanisms of Cr(III) oxidation by δ -MnO₂. *J. Colloid Interface Sci.* **1992**, *153* (1), 37-54
3. Fendorf, S. E.; Zasoski, R. J., Chromium(III) oxidation by δ -manganese oxide (MnO₂). 1. Characterization. *Environ. Sci. Technol.* **1992**, *26* (1), 79-85
4. Johnson, C. A.; Xyla, A. G., The oxidation of chromium (III) to chromium (VI) on the surface of manganite (γ -MnOOH). *Geochim. Cosmochim. Acta* **1991** *55* (10), 2861-2866
5. Fandeur, D.; Juillot, F.; Morin, G.; Olivi, L.; Cognigni, A.; Webb, S. M.; Ambrosi, J.-P.; Fritsch, E.; Guyot, F.; Brown, J. G. E., XANES Evidence for Oxidation of Cr(III) to Cr(VI) by Mn-Oxides in a Lateritic Regolith Developed on Serpentinized Ultramafic Rocks of New Caledonia. *Environ. Sci. Technol.* **2009**, *43* (19), 7384-7390
6. Ndung'u, K.; Friedrich, S.; Gonzalez, A. R.; Flegal, A. R., Chromium oxidation by manganese (hydr)oxides in a California aquifer. *Appl. Geochem.* **2010**, *25* (3), 377-381
7. Shetaya, W. H.; Young, S. D.; Watts, M. J.; Ander, E. L.; Bailey, E. H. Iodine dynamics in soils. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2012**, *77*, 457-473.
8. Pillar-Little, E. A.; Guzman, M. I.; Rodriguez, J. M. Conversion of iodide to hypoiodous acid and iodine in aqueous microdroplets exposed to ozone. *Environ. Sci. Technol.* **2013**, *47*, 10971-10979.
9. Richardson, S. D.; Fasano, F.; Ellington, J. J.; Crumley, F. G.; Buettner, K. M.; Evans, J. J.; Blount, B. C.; Silva, L. K.; Waite, T. J.; Luther, G. W.; McKague, A. B.; Miltner, R. J.; Wagner, E. D.; Plewa, M. J. Occurrence and mammalian cell toxicity of iodinated disinfection byproducts in drinking water. *Environ. Sci. Technol.* **2008**, *42*, 8330-8338.
10. Fox, P. M.; Davis, J. A.; Luther, G. W. The kinetics of iodide oxidation by the manganese oxide mineral birnessite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2009**, *73*, 2850-2861.
11. Allard, S.; von Gunten, U.; Sahli, E.; Nicolau, R.; Gallard, H. Oxidation of iodide and iodine on birnessite (δ -MnO₂) in the pH range 4-8. *Water Res.* **2009**, *43*, 3417-3426.
12. Gallard, H.; Allard, S.; Nicolau, R.; von Gunten, U.; Croue, J. P. Formation of iodinated organic compounds by oxidation of iodide-containing waters with manganese dioxide. *Environ. Sci. Technol.* **2009**, *43*, 7003-7009.
13. Allard, S.; Gallard, H. Abiotic formation of methyl iodide on synthetic birnessite: a mechanistic study. *Sci. Total Environ.* **2013**, *463-464*, 169-175.
14. Allard, S.; Gallard, H.; Fontaine, C.; Croue, J. P. Formation of methyl iodide on a natural manganese oxide. *Water Res.* **2010**, *44*, 4623-4629.
15. Xu, C.; Miller, E. J.; Zhang, S.; Li, H. P.; Ho, Y. F.; Schwehr, K. A.; Kaplan, D. I.; Otosaka, S.; Roberts, K. A.; Brinkmeyer, R.; Yeager, C. M.; Santschi, P. H. Sequestration and remobilization of radioiodine (¹²⁹I) by soil organic matter and possible consequences of the remedial action at Savannah River Site. *Environ. Sci. Technol.* **2011**, *45*, 9975-9983.
16. Hao, Z. N.; Wang, J.; Yin, Y. G.; Cao, D.; Liu, J. F. Abiotic formation of organoiodine compounds by manganese dioxide induced iodination of dissolved organic matter. *Environ. Pollut.* **2018**, *236*, 672-679.
17. Bell, R. E.; Seroussi, H. History, mass loss, structure, and dynamic behavior of the Antarctic Ice Sheet. *Science* **2020**, *367*, 1321-1325.
18. Dubowski, Y.; Hoffmann, M. R. Photochemical transformations in ice: Implications for the fate of chemical species. *Geophys. Res. Lett.* **2000**, *27*, 3321-3324.
19. Robinson, C.; Boxe, C. S.; Guzman, M. I.; Colussi, A. J.; Hoffmann, M. R. Acidity of frozen electrolyte solutions. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 7613-7616.
20. Guzman, M. I.; Hildebrandt, L.; Colussi, A. J.; Hoffmann, M. R. Cooperative hydration of pyruvic acid in ice. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10621-10624.
21. Guzman, M. I.; Colussi, A. J.; Hoffmann, M. R. Photogeneration of distant radical pairs in aqueous pyruvic acid glasses. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 931-935.
22. Guzmán, M. I.; Hoffmann, M. R.; Colussi, A. J. Photolysis of pyruvic acid in ice: Possible relevance to CO and CO₂ ice core record anomalies. *J. Geophys. Res. Atmos.* **2007**, *112*, D10123.
23. 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.
24. Kim, K.; Choi, W. Enhanced redox conversion of chromate and arsenite in ice. *Environ. Sci.*

Technol. **2011**, *45*, 2202-2208.

25. Jeong, D.; Kim, K.; Choi, W. Accelerated dissolution of iron oxides in ice. *Atmos. Chem. Phys.* **2012**, *12*, 11125-11133.
26. 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.
27. Jeong, D.; Kim, K.; Min, D. W.; Choi, W. Freezing-enhanced dissolution of iron oxides: Effects of inorganic acid anions. *Environ. Sci. Technol.* **2015**, *49*, 12816-12822.
28. 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.
29. Kim, K.; Yabushita, A.; Okumura, M.; Saiz-Lopez, A.; Cuevas, C. A.; Blaszcak-Boxe, C. S.; Min, D. W.; Yoon, H. I.; Choi, W. Production of molecular iodine and tri-iodide in the frozen solution of iodide: Implication for polar atmosphere. *Environ. Sci. Technol.* **2016**, *50*, 1280-1287.
30. Kim, K.; Menacherry, S. P. M.; Kim, J.; Chung, H. Y.; Jeong, D.; Saiz-Lopez, A.; Choi, W. Simultaneous and synergic production of bioavailable iron and reactive iodine species in ice. *Environ. Sci. Technol.* **2019**, *53*, 7355-7362.
31. Min, D. W.; Choi, W. Accelerated reduction of bromate in frozen solution. *Environ. Sci. Technol.* **2017**, *51*, 8368-8375.
32. Min, D. W.; Kim, K.; Lui, K. H.; Kim, B.; Kim, S.; Cho, J.; Choi, W. Abiotic formation of humic-like substances through freezing-accelerated reaction of phenolic compounds and nitrite. *Environ. Sci. Technol.* **2019**, *53*, 7410-7418.
33. Menacherry, S. P. M.; Kim, K.; Lee, W.; Choi, C. H.; Choi, W. Ligand-specific dissolution of iron oxides in frozen solutions. *Environ. Sci. Technol.* **2018**, *52*, 13766-13773.
34. Menacherry, S. P. M.; Min, D. W.; Jeong, D.; Aravindakumar, C. T.; Lee, W.; Choi, W. Halide-induced dissolution of lead(IV) oxide in frozen solution. *J. Hazard. Mater.* **2020**, *384*, 121298-121305.
35. Min, D. W.; Kim, K.; Kim, B.; Lee, G.; Choi, W. Cr(VI) formation via oxyhalide-induced oxidative dissolution of chromium oxide/hydroxide in aqueous and frozen solution. *Environ. Sci. Technol.* **2020**, *54*, 14413-14421.
36. Pincock, R. E. Reactions in frozen systems. *Acc. Chem. Res.* **1969**, *2*, 97-103.
37. Takenaka, N.; Bandow, H. Chemical kinetics of reactions in the unfrozen solution of ice. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 8780-8786.
38. Du, J. S.; Kim, K.; Min, D. W.; Choi, W. Freeze-thaw cycle-enhanced transformation of iodide to organoiodine compounds in the presence of natural organic matter and Fe(III). *Environ. Sci. Technol.* **2022**, *56*, 1007-1016.
39. O'Sullivan, D.; Sodeau, J. R. Freeze-induced reactions: Formation of iodine-bromine interhalogen species from aqueous halide ion solutions. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 12208-12215.
40. Shin, J.; von Gunten, U.; Reckhow, D. A.; Allard, S.; Lee, Y. Reactions of Ferrate(VI) with iodide and hypoiodous acid: Kinetics, pathways, and implications for the fate of iodine during water treatment. *Environ. Sci. Technol.* **2018**, *52*, 7458-7467.
41. Zhang, N.; Jalil, A.; Wu, D.; Chen, S.; Liu, Y.; Gao, C.; Ye, W.; Qi, Z.; Ju, H.; Wang, C.; Wu, X.; Song, L.; Zhu, J.; Xiong, Y. Refining Defect States in W(18)O(49) by Mo Doping: A Strategy for Tuning N(2) Activation towards Solar-Driven Nitrogen Fixation. *J Am Chem Soc* **2018**, *140*, 9434-9443.
42. Zhang, H.; Wang, Y.; Zuo, S.; Zhou, W.; Zhang, J.; Lou, X. W. D. Isolated Cobalt Centers on W(18)O(49) Nanowires Perform as a Reaction Switch for Efficient CO(2) Photoreduction. *J Am Chem Soc* **2021**, *143*, 2173-2177.
43. Murray, J. W. The surface chemistry of hydrous manganese dioxide. *J. Colloid Interface Sci.* **1974**, *46*, 357-371.
44. Pretorius, P. J.; Linder, P. W. Adsorption characteristics of δ -manganese dioxide: A collection of diffuse double layer constants for the adsorption of H⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺ and Pb²⁺. *Appl. Geochemistry* **2001**, *16*, 1067-1082.
45. Bichsel, Y.; von Gunten, U. Formation of iodo-trihalomethanes during disinfection and oxidation of iodide-containing waters. *Environ. Sci. Technol.* **2000**, *34*, 2784-2791.

주 의

1. 이 보고서는 극지연구소 위탁과제 연구결과보고서입니다.
2. 이 보고서 내용을 발표할 때에는 반드시 극지연구소에서 위탁연구과제로 수행한 연구결과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가과학기술 기밀유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 안됩니다.

