

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 최종보고서로 제출합니다.



(본과제) 총괄연구책임자 : 김 기 태

위탁연구기관명 : 한림대학교

위탁연구책임자 : 김 정 원

위탁참여연구원 : 유 종 훈

“ : 신 관 용

“ : Tran Duy Khen

“ : Truong Thi My Hanh

“ : Nguyen Quoc Khuong Anh

“ : Nguyen Thi Thao Nguyen

보고서 초록

위탁연구과제명	동결에 의한 오염물질 분해 기작 연구 및 동결 수처리 공정 기초기술 개발				
위탁연구책임자	김 정 원	해당단계 참여연구원수	4	해당단계 연구비	105,000,000원
연구기관명 및 소속부서명	한림대학교 환경생명공학과		참여기업명		
국제공동연구	상대국명 : 미국		상대국연구기관명 : University of California, Irvine		
요약(연구결과를 중심으로 개조식 500자 이내)				보고서 면수	83
● 동결을 이용한 과산화일황산염 (peroxymonosulfate) 활성화 및 유기오염물질 분해 기작 연구에서는 유기오염물질 분해가 비라디칼 반응으로 진행됨을 규명하고, 라만 분광법을 통해 과산화일황산염과 퍼퓨릴 알코올의 얼음 미세구조 내 농축 현상을 확인함. ● 염소이온과 과산화일황산염이 있는 조건에서 동결에 의한 산화종 생성 및 오염물질 분해 메커니즘 연구에서는 분해 부산물 분석과 동결 시간에 따른 하이포염소산 (HOCl) 발생량 측정을 통해 하이포염소산이 주 산화제임을 증명함. ● 동결시 요오드산염 (iodate)과 할로젠 이온간의 반응에 의한 산화종 생성 및 오염물질 분해 기작 연구에서는 동결하 요오드산염과 반응하여 페놀을 빠르게 분해시킬 수 있는 염소이온을 발굴하고, 실험 조건 (pH, 온도, 농도)에 따른 페놀의 분해 동역학을 조사함. ● 얼음특성을 활용한 환경 소재 합성, 활성화 평가, 분해 메커니즘 규명 연구에서는 소수성의 유기용매 (다이클로로메테인, chloromethane)와 친수성의 얼음 입자 계면에서의 졸-겔 반응을 통해 산화 텅스텐 (WO₃) 나노 시트를 합성하고, 과산화수소를 활성화하여 3가 비소를 5가 비소로 산화시켰음. ● 얼음내 약물질 (pharmaceuticals)의 변화기작 연구에서는 동결하 약물질과 반응하는 무기물질인 요오드산염을 발굴하고, 얼음내 요오드산염과 약물질간의 직접적 산화, 환원 반응에 의해 약물질이 분해되는 메커니즘을 제시함. ● 얼음내 3가 비소 (arsenite)의 산화 반응 연구에서는 동결하 3가 비소와 반응하는 무기물질인 아질산염 (nitrite)을 발굴하고, 동결에 의해 아질산염이 nitrosonium ion (NO⁺)으로 전환됨으로써 3가 비소를 chain reaction mechanism를 통해 산화시킴을 규명함. ● 동결 수처리 공정의 현장적용 가능성 평가에서는 동결하 2가 철이온 (ferrous ion)을 이용한 브롬산염 (bromate) 제거의 최적 운전 조건을 선정하고, 야외실험을 통해 자연 동결을 이용한 브롬산염 제거 효율을 측정함.					
색 인 어 (각 5개 이상)	한 글	동결, 분해 기작, 분해 동역학, 얼음 템플릿 이용 합성, 수처리			
	영 어	freezing, degradation mechanism, degradation kinetics, ice-templated synthesis, water treatment			

요 약 문

I. 제 목

동결에 의한 오염물질 분해 기작 연구 및 동결 수처리 공정 기초기술 개발

II. 연구개발의 목적 및 필요성

동결에 의해 일어나는 오염물질 분해의 동역학 및 메커니즘을 연구하고, 이를 바탕으로 동결 수처리 공정의 기초기술을 개발한다.

III. 연구개발의 내용 및 범위

1. 동결을 이용한 과산화일황산염 (peroxymonosulfate) 활성화 및 유기오염물질 분해 기작 연구
 - 동결을 이용한 peroxymonosulfate 활성화 메커니즘 연구
 - 동결에 의한 peroxymonosulfate와 오염물질의 얼음 미세구조 내 농축현상 규명
 - 동결을 이용한 peroxymonosulfate 활성화 안정성 평가
2. 염소이온과 peroxymonosulfate가 있는 조건에서 동결에 의한 산화종 생성 및 오염물질 분해 메커니즘 연구
 - 염소이온과 peroxymonosulfate가 있는 조건에서 동결에 의해 생성되는 산화종 및 오염물질 분해 메커니즘 규명
 - 카운터 이온 (XCl) 및 공존하는 자연 물질의 종류에 따른 오염물질 분해 동역학 조사
 - 염소이온/peroxymonosulfate/동결 시스템의 분해 안정성 평가 및 안정성 향상 방법 개발
3. 동결시 요오드산염 (iodate)과 할로젠 이온간의 반응에 의한 산화종 생성 및 오염물질 분해 기작 연구
 - 동결시 iodate와 반응하여 산화종을 생성하는 할로젠 이온 발굴
 - 할로젠 이온과 iodate가 있는 조건에서 동결에 의해 생성되는 산화종 및 오염물질 분해 메커니즘 규명
 - 실험 조건 (pH, 온도, 농도 등)에 따른 오염물질 분해 동역학 조사
4. 얼음특성을 활용한 환경 소재 합성, 활성화 평가, 분해 메커니즘 규명
 - 얼음특성을 활용한 광화학/전기화학/촉매 소재 합성
 - 얼음특성을 활용하여 개발한 환경 소재의 다양한 조건하 분해 효율 측정
 - 얼음특성을 활용하여 개발한 환경 소재에서 발생하는 산화종 및 분해 메커니즘 규명
5. 얼음내 약물질 (pharmaceuticals)의 변화기작 연구

- 동결하 약물질과 반응하는 무기물질 발굴
- 동결하 약물질 분해에 대한 메커니즘 규명
- 환경 조건별 분해 동역학 조사 및 이를 바탕으로 한 최적 환경 조건 도출
- 6. 얼음내 3가 비소 (arsenite)의 산화 반응 연구
 - 동결하 3가 비소와 반응하는 무기물질 발굴
 - 동결하 3가 비소 산화에 대한 메커니즘 규명
 - 환경 조건별 산화 동역학 조사 및 이를 바탕으로 한 최적 환경 조건 도출
- 7. 동결 수처리 공정의 현장적용 가능성 평가
 - 파일렛 반응기에 대한 최적의 운전 조건 선정
 - 야외실험 (자연 동결)을 통한 동결 수처리 공정의 현장적용 가능성 평가

IV. 연구개발결과

1. 라디칼 제거물질 존재 여부에 따른 오염물질의 분해 동역학 조사, 전자 상자성 공명 (EPR) 분석법과 형광 (fluorescence) 분석법을 이용한 라디칼 발생 여부 조사, 라만 (Raman) 분광법을 이용한 동결시 과산화일황산염 (peroxymonosulfate)과 오염물질의 얼음 내 분포 조사, 반복적 분해 실험을 통한 동결/peroxymonosulfate 시스템의 분해 지속성 조사
2. 분해 부산물 분석을 통한 동결/염소이온/peroxymonosulfate 시스템에서 발생하는 산화종 및 분해 메커니즘 예측, 동결시간에 따른 하이포염소산 (HOCl) 발생량 측정을 통한 산화종 규명, 카운터 양이온 (Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+})의 종류에 따른 동결/염소이온/peroxymonosulfate 시스템의 분해 성능 비교, 음이온 (NO_3^- , HCO_3^- , H_2PO_4^-) 존재하 동결/염소이온/peroxymonosulfate 시스템의 분해 동역학 조사, 공기 동결 방법과 냉매 동결 방법에서의 동결/염소이온/peroxymonosulfate 시스템의 분해 효율 비교, 겨울철 저온을 활용하는 동결/염소이온/peroxymonosulfate 시스템의 분해 성능 및 안정성 평가
3. 동결시 요오드산염 (iodate)과 반응하여 산화종을 생성하는 염소이온 발굴, 생성된 산화종을 이용한 페놀 분해 실험, UV-visible spectroscopy를 이용하여 하이포염소산 (HOCl) 생성 확인, quadrupole-Orbitrap mass spectrometer를 이용하여 분해 부산물 분석, pH, 염소이온과 iodate 농도, 동결온도에 따른 페놀 분해 kinetic 조사, 오염물질의 종류에 따른 분해 kinetic 조사
4. 얼음 입자를 이용한 산화 텅스텐 (WO_3) 나노 시트 합성, 다양한 조건에서 얼음입자를 이용하여 합성한 산화 텅스텐 나노 시트의 3가 비소 산화 효율 측정, ascorbic acid (하이드로 퍼옥실 라디칼 제거물질)과 tert-butyl alcohol (하이드록실 라디칼 제거물질) 존재하 3가 비소 산화 kinetic 조사, ESR spectroscopy를 이용한 라디칼 분석
5. 동결하 요오드산염 (iodate, IO_3^-)과 퍼퓨릴 알코올간의 산화, 환원반응을 통한 퍼퓨릴 알코올 분해 및 iodate의 전환 측정, 퍼퓨릴 알코올의 분해 부산물 측정, Raman spectroscopy를 이용하여 동결 후 준액체층내 iodate와 퍼퓨릴 알코올의 상대적 농도를 측정, cresol red를 pH indicator로 사용하여 동결후 준액체층의 pH 측정, 액상에서 pH 감소, 퍼퓨릴 알코올 농도 증가, iodate 농도 증가에 따른 퍼퓨릴 알코올 분해와 분자성 요오드 생성 측정, 동결하 퍼퓨릴 알코올 농도, iodate 농도, pH, 동결 온도에 따른 분자성 요오드 생성 및 퍼퓨릴 알코올 분해 측정, 약물질 종류에 따른 분자성 요오드 생성 및 약물질 분해 측정
6. 동결하 아질산염 (nitrite, NO_2^-)과 3가 비소 (arsenite, As(III))간의 반응에 의한 3가 비소의 5가 비소 (arsenate, As(V))로의 산화 측정, 아질산염 농도에 따른 3가 비소 산화량 (5가 비소 생성량) 측정, pH에 따른 아질산염의 species 분석, cresol red를 pH indicator로 사용하여 아질산염과 3가 비소를 포함하는 수용액의 동결후 pH 측정, in-situ confocal

Raman spectroscopy를 이용하여 동결 후 준액체층내 3가 비소의 농축 및 아질산염에 의한 3가 비소 산화 확인, 산소의 존재 유무에 따른 동결하 아질산염에 의한 3가 비소 산화 속도 측정, 다양한 환경 조건 (pH, 동결온도, 동결방법, 음이온 및 humic acid 존재)에서 동결하 아질산염에 의한 3가 비소 산화 속도 측정

7. 동결하 2가 철이온 (ferrous ion, Fe^{2+})을 이용한 브롬산염 (bromate, BrO_3^-)의 브롬화 이온 (bromide, Br^-)으로의 전환, 2가 철이온에 의한 브롬산염의 환원 메커니즘 규명, 브롬산염 제거를 위한 동결/2가 철이온 시스템의 최적 운전 조건 선정, 수돗물내 브롬산염 제거 속도 측정, 자연 동결을 이용한 브롬산염 제거 효율 측정 (야외실험)

V. 연구개발결과의 활용계획

1. 동결을 이용한 오염물질 분해 연구 및 얼음특성을 활용한 환경 소재 합성은 세계적으로도 초기 경쟁 단계에 있음. 따라서 핵심 기술 및 이론을 선점함으로써 세계적 리더 그룹으로 자리매김
2. 저명한 국제학술지에 연구결과를 발표함으로써 수처리 공정 개발에 대한 우리나라의 역량을 국제학계에 알림
3. 기존 자연과학에 국한된 극지연구소의 연구 분야를 공학 분야까지 확장
4. 얼음 입자를 이용한 환경 소재를 개발함으로써 오염물질 분해 효율 향상을 통해 수처리 비용을 절감
5. 동결을 이용한 환경 오염물질 제거 공법이라는 환경 신기술을 개발
6. 관련 핵심 기술 및 특허 확보, 기술 이전 등을 통해 경제적 이윤을 얻음
7. 남, 북극에서의 수처리에 활용함으로써 오염물질 수송 및 폐기에 대한 비용을 절감



S U M M A R Y

(영 문 요 약 문)

I. Title

Investigation of pollutants degradation by freezing and development of basic technology for freezing-induced water treatment process

II. Purpose and Necessity of R&D

We want to investigate the degradation kinetics and mechanisms in ice and develop the basic freezing-induced water treatment system on that basis.

III. Contents and Extent of R&D

1. Study on the freezing-induced peroxymonosulfate activation and organic compound degradation mechanisms
 - Investigation of freezing-induced peroxymonosulfate activation mechanism
 - Verification of the accumulation of peroxymonosulfate and organic compounds in the ice grain boundaries
 - Evaluation of the stability of the freezing/peroxymonosulfate system
2. Study on the oxidant generation and pollutant degradation mechanisms in the presence of chloride and peroxymonosulfate in ice
 - Identification of the oxidant generated in the presence of chloride and peroxymonosulfate in ice and its reaction mechanism with pollutants
 - Investigation of the degradation kinetics of pollutants in the presence of cations and natural matters
 - Evaluation of the stability of the freezing/chloride/peroxymonosulfate system
3. Study on the oxidant generation and pollutant degradation mechanisms in the presence of iodate and halogen ion in ice
 - Finding of halogen ion which can produce an oxidant by reacting with iodate in ice
 - Identification of the oxidant generated in the presence of iodate and halogen ion in ice and its reaction mechanism with pollutants
 - Investigation of the degradation kinetics under various experimental conditions
4. Synthesis of material using ice and its application for water treatment

- Synthesis of material using ice
 - Investigation of the catalytic activity for degradation under various experimental conditions
 - Identification of the oxidant generated by material synthesized using ice and degradation mechanism
5. Study on the transformation mechanisms of pharmaceuticals in ice
- Identification of inorganic substances that react with pharmaceuticals under freezing conditions
 - Elucidation of the mechanisms of pharmaceutical degradation under freezing conditions
 - Investigation of degradation kinetics under various environmental conditions and determination of optimal conditions based on kinetic analysis
6. Study on the oxidation reactions of arsenite in ice
- Identification of inorganic substances that react with arsenite under freezing conditions
 - Elucidation of the oxidation mechanisms of arsenite under freezing conditions
 - Investigation of oxidation kinetics under various environmental conditions and determination of optimal conditions based on kinetic analysis
7. Evaluation of the field applicability of freezing-based water treatment processes
- Selection of optimal operating conditions for a pilot-scale reactor
 - Evaluation of the field applicability of freezing-based water treatment processes through outdoor experiments (natural freezing conditions)

IV. R&D Results

1. Investigation of the degradation kinetics of pollutants in the freezing/peroxymonosulfate system in the presence of radical scavengers, investigation of the radical species produced in the freezing/peroxymonosulfate system using electron paramagnetic resonance (EPR) analysis and fluorescence spectroscopy, investigation of the spatial distributions of peroxymonosulfate and pollutants in frozen solution using confocal Raman microscopy, multiple degradation experiments in the freezing/peroxymonosulfate system
2. Estimation of the oxidant produced in the freezing/chloride/peroxymonosulfate system and degradation mechanism based on intermediates analysis, verification of the oxidant species through the time-dependent production of hypochlorous acid (HOCl), investigation of the degradation efficiency/kinetics in the freezing/chloride/peroxymonosulfate system as a function of the cation type and background anion type, comparison of degradation efficiency in the freezing/chloride/peroxymonosulfate system using a refrigerator and that using a cooling bath with ethanol as the coolant, evaluation of the degradation efficiency and stability of the freezing/chloride/peroxymonosulfate system (outdoor freezing experiments)
3. Finding of chloride ion which reacts with iodate and produces oxidant in ice, phenol degradation experiments using the oxidant produced in the iodate/chloride

system, verification of the formation of hypochlorous acid (HOCl) using UV-visible spectroscopy, intermediates analysis using a quadrupole-Orbitrap mass spectrometer, investigation of the degradation kinetics as a function of pH, chloride concentration, iodate concentration, freezing temperature, and type of pollutants

4. Synthesis of tungsten oxide (WO_3) nanosheets using ice particles as templates, oxidation of arsenite using WO_3 nanosheets under various experimental conditions, investigation of the oxidation kinetics of arsenite in the presence of ascorbic acid and tert-butyl alcohol, identification of reactive oxygen species using electron spin resonance spectroscopy

5. Investigation of the degradation of furfuryl alcohol and the transformation of iodate through oxidation and reduction reactions between iodate and furfuryl alcohol under freezing conditions, measurement of degradation byproducts of furfuryl alcohol, determination of the relative concentrations of iodate and furfuryl alcohol in the quasi-liquid layer after freezing using Raman spectroscopy, measurement of the pH in the quasi-liquid layer after freezing using cresol red as a pH indicator, investigation of furfuryl alcohol degradation and molecular iodine formation in liquid systems as a function of decreasing pH and increasing concentrations of furfuryl alcohol and iodate, investigation of molecular iodine formation and furfuryl alcohol degradation under freezing conditions as a function of furfuryl alcohol concentration, iodate concentration, pH, and freezing temperature, investigation of molecular iodine formation and pharmaceutical degradation as a function of pharmaceutical type

6. Measurement of the oxidation of arsenite (As(III)) to arsenate (As(V)) induced by reactions between nitrite (NO_2^-) and arsenite under freezing conditions, measurement of arsenite oxidation (arsenate formation) as a function of nitrite concentration, speciation analysis of nitrite as a function of pH, measurement of pH after freezing of aqueous solutions containing nitrite and arsenite using cresol red as a pH indicator, verification of arsenite enrichment in the quasi-liquid layer after freezing and nitrite-induced oxidation of arsenite using in situ confocal Raman spectroscopy, measurement of the oxidation rate of arsenite by nitrite under freezing conditions in the presence and absence of oxygen, investigation of the oxidation kinetics of arsenite by nitrite under various environmental conditions including pH, freezing temperature, freezing method, and the presence of background anions and humic acid

7. Conversion of bromate (BrO_3^-) to bromide (Br^-) using ferrous ions (Fe^{2+}) under freezing conditions, elucidation of the reduction mechanism of bromate by ferrous ions, determination of optimal operating conditions for the freezing/ferrous ion system for bromate removal, measurement of bromate removal kinetics in tap water, evaluation of bromate removal efficiency using natural freezing conditions through outdoor experiments

V. Application Plans of R&D Results

1. Our research group can establish itself as a world-leading group in freezing-based water treatment by pioneering core technologies and theoretical frameworks through this study.

2. The outcomes of this study will be published in high-impact international scientific journals, thereby showcasing Korea's capabilities in water treatment process development to the global research community.
3. This study will expand the research scope of the Korea Polar Research Institute (KOPRI) from natural sciences to engineering-oriented environmental research.
4. By developing environmental materials utilizing ice particles, this study will enhance pollutant degradation efficiency and consequently reduce water treatment costs.
5. This study aims to develop an innovative environmental technology for the removal of environmental contaminants using freezing-based processes.
6. Economic benefits will be generated through the securing of core technologies and patents, as well as through technology transfer.
7. The application of the developed freezing-based water treatment technology in the Arctic and Antarctic regions will reduce costs associated with pollutant transport and disposal.



목 차

제 1 장 서론.....	11
제 1 절 연구개발의 목적.....	11
제 2 절 연구개발의 필요성.....	16
제 3 절 연구개발의 범위.....	16
제 2 장 국내외 기술개발 현황.....	19
제 1 절 국내 기술개발 현황.....	19
제 2 절 국외 기술개발 현황.....	21
제 3 절 국내외 기술개발현황에 차지하는 위치.....	23
제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과.....	26
제 1 절 동결을 이용한 과산화일황산염 (peroxymonosulfate) 활성화 및 유기오염물질 분해 기작 연구.....	26
제 2 절 염소이온과 과산화일황산염 (peroxymonosulfate)이 있는 조건에서 동결에 의한 산화종 생성 및 오염물질 분해 메커니즘 연구.....	30
제 3 절 동결시 요오드산염 (iodate)과 할로젠 이온간의 반응에 의한 산화종 생성 및 오염물질 분해 기작 연구.....	35
제 4 절 얼음특성을 활용한 환경 소재 합성, 활성화 평가, 분해 메커니즘 규명.....	40
제 5 절 얼음내 약물질 (pharmaceuticals)의 변화기작 연구.....	46
제 6 절 얼음내 3가 비소 (arsenite)의 산화 반응 연구.....	53
제 7 절 동결 수처리 공정의 현장적용 가능성 평가.....	61
제 4장 연구개발목표 달성도 및 대외기여도.....	68
제 1 절 연구개발목표의 달성도.....	68
제 2 절 관련분야의 기술발전에의 기여도.....	77
제 5 장 연구개발결과의 활용계획.....	78
제 1 절 추가연구의 필요성.....	78
제 2 절 타연구에의 응용.....	78
제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보.....	79
제 7 장 참고문헌.....	82

제 1 장 서론

제 1 절 연구개발의 목적

- 실제 수처리 공정은 자연에서 일어나는 물리, 화학, 생물학적 자정작용을 모방하고 있다 (그림 1). 이와 유사하게 얼음 미세구조 내 화학 반응 (동결)을 이용하여 오염물질을 제거할 수 있고, 나아가 얼음 미세구조 내 화학 반응을 수처리 공정에 적용할 수 있을 것이다. 또한, 얼음특성을 활용하여 환경 소재를 개발하고, 이를 오염물질 분해에 적용하고자 한다. 본 연구는 본과제의 얼음 미세구조에서 일어나는 환경화학반응 이해, 산화종 생성, 오염물질 분해 기작 연구, 얼음 특성을 활용한 나노 소재 합성 및 오염물질 정화 시스템 개발과 깊은 관련성을 가지고 있다.

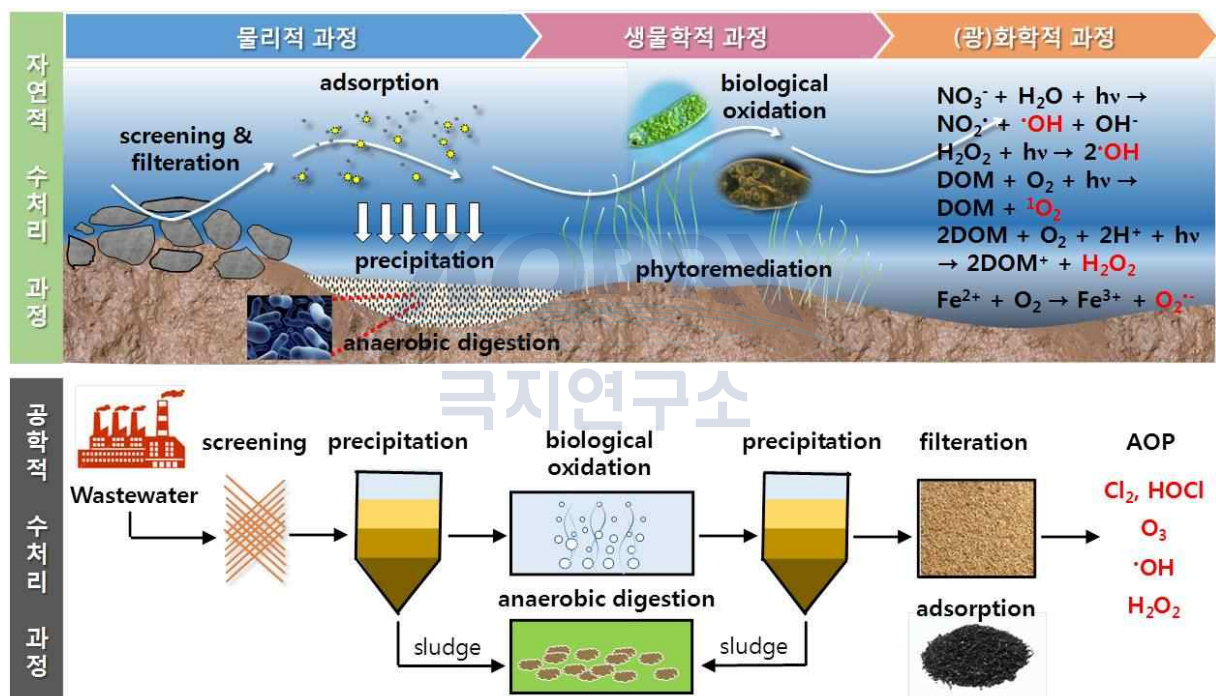


그림 1. 자연적 수처리 과정과 공학적 수처리 과정

- 본 기관의 기존 연구에 의하면 과산화일황산염 (peroxymonosulfate)에 의한 퍼퓨릴 알코올 (furfuryl alcohol)의 분해는 액상에서는 거의 일어나지 않았지만, 얼음상에서는 빠르게 진행되었다. 또한 peroxymonosulfate의 환원으로 생성된 물질은 환경적 영향이 거의 없는 sulfate (SO_4^{2-})였다 (그림 2a). 특히, peroxymonosulfate와 동결을 이용한 오염물질 분해는 초기 pH의 영향을 거의 받지 않았다 (그림 2b). 이는 오염물질 분해를 위한 동결 peroxymonosulfate 활성화 방법이 환경 친화적이며, 실제 공정에 적용 가능함을 나타낸다.

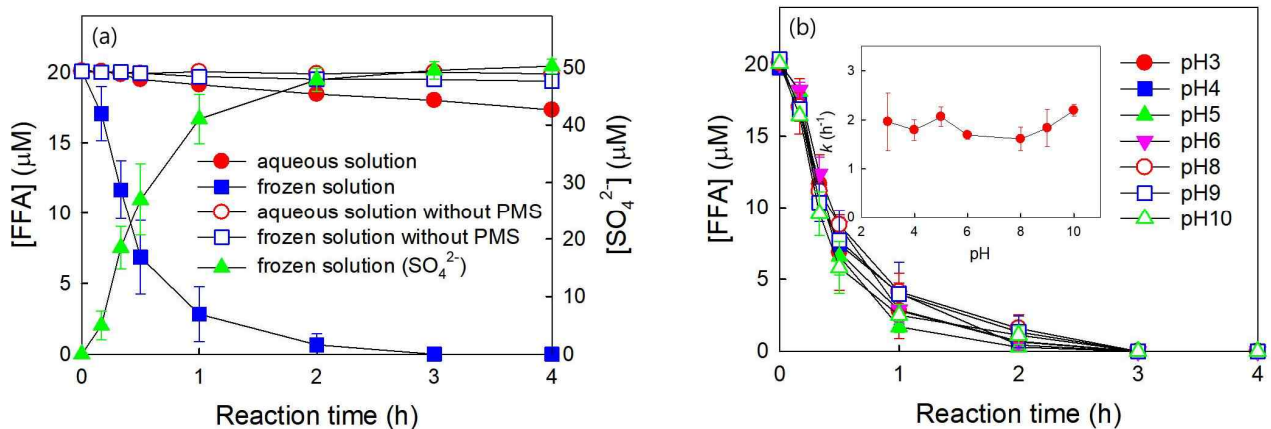


그림 2. (a) peroxymonosulfate와 퍼프릴 알코올이 동시에 존재하는 조건에서 얼음상과 액상에서의 퍼프릴 알코올 분해 및 peroxymonosulfate의 환원 생성물 분석, (b) peroxymonosulfate/동결 시스템에서 pH에 따른 퍼프릴 알코올 분해 동역학 측정 결과 (실험조건: [peroxymonosulfate] = 100 μM , [퍼프릴 알코올] = 20 μM , pH = 3.0 for (a), 얼음상 온도 = -20 $^{\circ}\text{C}$, 액상 온도 = 25 $^{\circ}\text{C}$)

- 하지만, 동결을 이용한 peroxymonosulfate 활성화 메커니즘에 대한 구체적인 연구는 진행되지 않았다. 본 연구에서는 동결을 이용한 peroxymonosulfate 활성화 메커니즘을 구체적으로 연구한다. 즉, peroxymonosulfate가 동결에 의해 sulfate radical 또는 hydroxyl radical을 생성하여 radical 메커니즘을 통해 오염물질을 분해하는지, peroxymonosulfate와 오염물질간의 직접적 전자 전달 반응에 의해 오염물질이 분해되는 non-radical 메커니즘을 따르는지 규명하고자 한다. 또한 동결에 의한 peroxymonosulfate와 오염물질의 얼음 미세구조 내 농축현상을 confocal Raman microscope를 이용하여 규명하고, 다양한 오염물질을 반복적으로 분해 시킴으로써 동결을 이용한 peroxymonosulfate 활성화 방법의 안정성을 평가하고자 한다.
- 기존 연구에 의하면 peroxymonosulfate (Oxone)와 염소이온이 있는 조건에서 동결하였을 경우, 4-클로로페놀의 분해가 빠르게 진행되었다. 하지만, peroxymonosulfate, 염소이온, 동결 중 한 가지 조건이라도 없는 경우에는 4-클로로페놀의 분해가 미미하였다 (그림 3). 약물질을 대상으로 peroxymonosulfate/염소이온 시스템의 분해 효율을 조사한 결과 액상에서는 분해가 거의 일어나지 않았지만, 동결시 모든 약물질의 분해가 급격히 증가하였다. 페놀계 오염물질 역시 액상에서는 분해가 거의 진행되지 않았고, 동결시 분해가 빠르게 진행되었다. (그림 4). 이는 염소이온/peroxymonosulfate/동결 시스템을 실제 폐수처리 공정에 적용할 수 있음을 나타낸다.

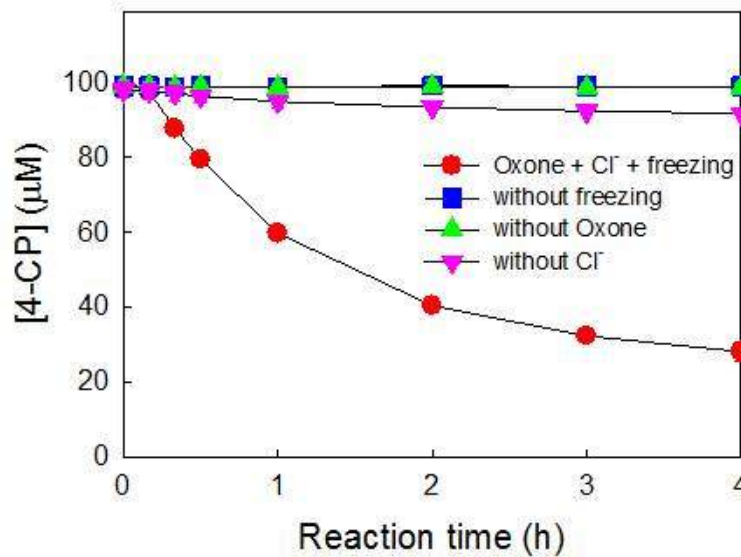


그림 3. 염소이온/peroxymonosulfate/동결 시스템을 이용한 4-클로로페놀 분해 (실험조건: [peroxymonosulfate] = 100 μM, [염소이온] = 500 μM, [4-클로로페놀] = 100 μM, pH = 4.0, 얼음상 온도 = -20 °C, 액상 온도 = 25 °C)

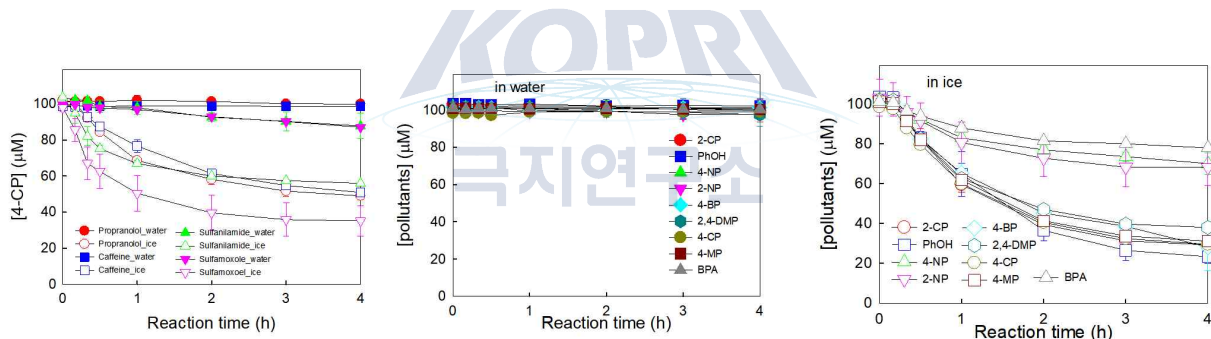


그림 4. 염소이온/peroxymonosulfate/동결 시스템의 오염물질 종류에 따른 분해 효율 (실험조건: [peroxymonosulfate] = 100 μM, [염소이온] = 500 μM, [오염물질] = 100 μM, pH = 4.0, 얼음상 온도 = -20 °C, 액상 온도 = 25 °C)

- 하지만, 염소이온/peroxymonosulfate/동결 시스템에서의 구체적 분해 메커니즘 연구 및 실제 환경에서의 분해 동역학 조사는 진행되지 않았다. 본 연구에서는 염소이온과 peroxymonosulfate가 있는 조건에서 동결에 의해 생성되는 산화종이 무엇인지, 그리고 얼마나 생성되는지를 조사하고, 이를 바탕으로 오염물질 분해 메커니즘을 규명하고자 한다. 또한 카운터 이온 (XCl) 및 공존하는 자연 물질의 종류에 따른 오염물질 분해 동역학을 조사하고, 나아가 염소이온/peroxymonosulfate/동결 시스템의 분해 안정성을 평가하여 안정성이 낮다면 그 안정성을 향상시키는 방법을 개발하고자 한다.
- 동결시 iodate와 반응하여 산화종을 생성하는 할로젠 이온을 발굴하고자 한다. iodate는 자연계에 존재하는 가장 풍부한 요오드 물질이고, 할로젠 이온 역시 자연계에 많이 존재하고 있

다. 즉, 자연계에 풍부한 물질들간의 산화, 환원 반응을 통한 산화종 생성을 발굴하고, 이를 오염물질 분해에 적용함으로써, 경제적인 수처리 공정을 개발하고자 한다. 할로젠 이온과 iodate가 있는 조건에서 동결에 의해 생성되는 산화종의 종류 및 양을 측정하고, 이를 바탕으로 오염물질 분해 메커니즘을 규명한다. 또한, 다양한 실험 조건 (pH, 온도, 농도 등)하 오염물질의 분해 동역학을 조사하고자 한다.

- 얼음표면 또는 얼음의 미세구조내의 좁은 공간에서 환경 소재를 합성함으로써 두께가 얇은 2차원 구조의 환경 소재를 만들 수 있다. 얼음을 템플릿으로 사용한 경우 템플릿의 제거가 매우 용이하다는 장점이 있다. 오염물질의 분해 반응 및 산화종 생성 반응은 환경 소재의 표면에서 일어나기 때문에 2차원 구조의 환경 소재는 분해 효율을 크게 증가시킬 수 있을 것이다 (그림 5와 6) [1-2]. 이렇게 합성한 2차원 구조의 환경 소재를 오염물질 분해에 적용하고자 한다. 다양한 실험 조건 (pH, 온도, 농도 등)하 오염물질의 분해 동역학을 조사하고, 또한 산화종 생성 및 오염물질 분해 메커니즘을 체계적으로 연구하고자 한다.

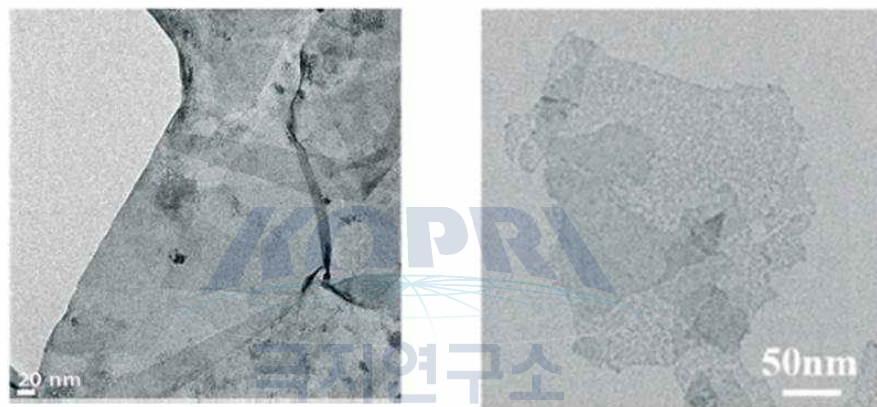


그림 5. 2차원 구조로 만들어진 RuO₂와 CuO의 TEM 이미지

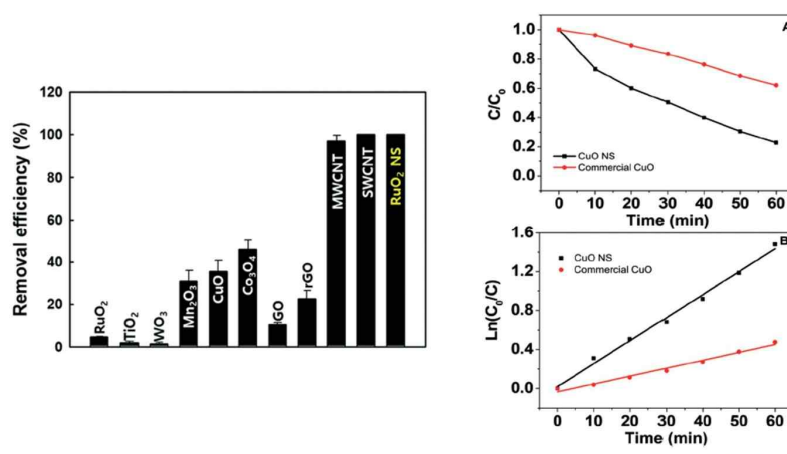


그림 6. 2차원 구조로 만들어진 RuO₂와 CuO를 이용한 오염물질 분해

- 약물질 (pharmaceuticals)은 최근 들어 그 독성 및 수계의 영향 등이 밝혀지면서 오염물질로 취급되고 있는 신종 오염물질 (emerging pollutant)이다. 제약 오염물질을 섭취한 수계 생물들은 활동성 및 번식력이 감소되고, 신경 및 호르몬의 이상 증상을 나타낸다. 하지만 기존의

수처리 시스템하에서는 제약 오염물질의 제거가 제한적이기 때문에 제약 오염물질로 인한 위험성이 높다 (그림 7). 한강 (한국)에서도 높은 농도의 제약 오염물질이 지속적으로 검출되고 있으며, 하수 처리장에서의 수처리를 거친 후에도 특정 제약 오염물질의 농도는 감소하지 않는다 [3]. 또한 한강에서의 제약 오염물질 농도를 바탕으로 환경 영향 평가를 실시한 결과 13개 중 3개의 제약 오염물질의 경우 그 위험성이 확인되었다 [4]. 본 연구에서는 동결하 약물질과 반응하는 무기물질을 발굴하고, 약물질 분해에 대한 메커니즘 규명하며, 환경 조건별 약물질의 분해 동역학을 조사하고자 한다.



그림 7. 수중 제약 오염물질의 영향 및 위험성

- 비소 (As) 오염은 인체 건강에 심각한 위협을 초래하는 중요한 환경 문제이다. 세계보건기구 (WHO)는 음용수 중 비소 농도에 대해 0.13 μM 의 잠정 가이드라인을 설정하였다. 그러나 랜덤 포레스트 기계학습 모델을 이용해 생성된 전 세계 예측 지도에 따르면, 특히 아시아 지역을 중심으로 최대 약 2억 2천만 명이 비소 노출 및 중독 위험에 처해 있을 수 있다. 비소의 두 가지 주요 형태인 5가 비소 (As(V))와 3가 비소 (As(III)) 중에서 As(III) 는 As(V) 에 비해 독성이 더 높는데, 이는 As(III) 가 세포 투과성이 높고 단백질 내 설프하이드릴기와 강하게 결합하며 필수 효소의 기능을 저해하기 때문이다 (중간 치사량, LD_{50} : As(III) = 4.5 mg/kg, As(V) = 14 - 18 mg/kg). 또한 As(V) 는 주로 음이온 형태로 존재하는 반면, As(III) 는 주로 비이온성 형태로 존재하므로 As(V) 의 물리적 제거가 As(III) 에 비해 더 효율적이다. 따라서 침전, 응집, 흡착과 같은 물리적 제거 공정을 적용하기에 앞서, As(III) 를 As(V) 로 산화시키는 화학적 또는 광화학적 공정이 흔히 사용된다. 본 연구에서는 동결하 3가 비소와 반응하는 무기물질을 발굴하고, 3가 비소 산화에 대한 메커니즘을 규명하며, 환경 조건별 3가 비소의 산화 동역학을 조사하고자 한다.
- 브롬산염 (bromate, BrO_3^-)은 인체와 환경에 모두 유해한 영향을 미칠 수 있어 중요한 관리 대상 물질로 알려져 있다. 특히 동물실험을 통해 발암성이 확인되었으며, 장기간 노출될 경우 신장암이나 갑상선 종양과 같은 질환 발생 위험을 증가시킬 수 있다. 또한 브롬산염은 체내에서 신장에 축적되기 쉬워 신장 기능 저하와 신세뇨관 손상 등 신장 독성을 유발할 수 있다. 이러한 독성은 브롬산염이 DNA 손상과 산화 스트레스를 유도하는 유전 독성 및 세포 독성 과도 밀접하게 관련되어 있다. 환경 측면에서는 브롬산염은 정수 처리 과정에서 오존과

같은 강산화제를 사용할 때 자연수에 존재하는 브로마이드 (Br^-)가 산화되어 부산물로 생성될 수 있어 음용수 안전에 위협이 된다. 더불어 브롬산염은 화학적으로 비교적 안정하여 자연 환경에서 쉽게 분해되지 않으므로 수계에 잔류할 경우 장기적인 노출 위험을 초래할 수 있다. 이러한 이유로 브롬산염은 음용수 및 정수 공정에서 엄격히 규제되며, 생성 억제와 제거를 위한 공정 관리가 필수적으로 요구된다. 따라서 동결 조건에서 2가 철이온 (Fe^{2+})을 이용한 브롬산염 (BrO_3^-)의 효율적 제거 기술을 확립하고자 한다. 브롬산염 (BrO_3^-) 제거를 위한 동결/2가 철이온 (Fe^{2+}) 시스템의 최적 운전 조건을 도출하며, 수돗물 및 자연 동결(야외) 조건에서의 제거 속도와 효율을 평가함으로써 실제 수처리 공정 적용 가능성을 검증하고자 한다.

제 2 절 연구개발의 필요성

- 얼음에서 일어나는 화학적 자정작용은 매우 다양한 가능성을 지니고 있음에도 불구하고, 이를 체계적으로 연구하는 연구그룹은 세계적으로 약 10개 내외에 불과하여 아직 초기 연구 단계에 머물러 있다. 이러한 얼음 내 자정작용을 수처리 공정에 적용할 수 있을 경우, 남극과 북극과 같은 극지 환경에서의 수처리에 활용이 가능하며, 오염물질의 장거리 수송 및 외부 처리에 소요되는 비용을 효과적으로 절감할 수 있다.
- 얼음에서 발생하는 화학적 자정작용의 반응 동역학 및 메커니즘을 규명하는 연구는 향후 지금까지 알려지지 않은 새로운 얼음 내 자정 메커니즘을 발굴하는 데 핵심적인 기초 정보를 제공할 수 있으며, 이를 바탕으로 동결 기반 수처리 공정의 설계 및 성능 향상을 위한 과학적 근거를 마련할 수 있다.
- 동결 환경을 활용한 새로운 수처리 공정과 환경 신소재를 개발함으로써 관련 핵심 원천기술과 특허를 선점할 수 있으며, 확보된 기술을 산업체에 이전함으로써 실질적인 경제적 부가가치를 창출할 수 있다.
- 동결 과정에서 나타나는 농축 효과, 상분리 현상, 얼음-용액 계면 반응 등은 기존 상온 수처리 공정에서는 구현하기 어려운 독특한 반응 환경을 제공하므로, 에너지 및 화학약품 사용을 최소화한 저에너지·친환경 수처리 기술로 확장될 가능성이 크다.
- 동결 기반 수처리 공정은 기후 변화로 인해 한랭 지역 및 계절적 동결 환경이 확대되는 현실과도 부합하는 기술로서, 극지뿐만 아니라 고산 지역, 한랭 내륙 지역 등 다양한 환경 조건에서 적용 가능한 차세대 분산형 수처리 기술로 활용될 수 있다.

제 3 절 연구개발의 범위

- 본 연구는 “동결을 이용한 과산화일황산염 (peroxymonosulfate) 활성화 및 유기오염물질 분해 기작 연구 (1차년도)”, “염소이온과 peroxymonosulfate가 있는 조건에서 동결에 의한 산

화종 생성 및 오염물질 분해 메커니즘 연구 (2차년도)”, “동결시 요오드산염 (iodate)과 할로젠 이온간의 반응에 의한 산화종 생성 및 오염물질 분해 기작 연구 (3차년도)”, “얼음특성을 활용한 환경 소재 합성, 활성 평가, 분해 메커니즘 규명 (1~3차년도)”, “얼음내 약물질 (pharmaceuticals)의 변화기작 연구 (4차년도)”, “얼음내 3가 비소 (arsenite)의 산화 반응 연구 (5차년도)”와 “동결 수처리 공정의 현장적용 가능성 평가 (6차년도)”로 구성되어 있다.

- “동결을 이용한 peroxymonosulfate 활성화 및 유기오염물질 분해 기작 연구”의 연구개발 범위는 다음과 같다.

- 동결을 이용한 peroxymonosulfate 활성화 메커니즘 연구
- 동결에 의한 peroxymonosulfate와 오염물질의 얼음 미세구조 내 농축현상 규명
- 동결을 이용한 peroxymonosulfate 활성화 안정성 평가

- “염소이온과 peroxymonosulfate가 있는 조건에서 동결에 의한 산화종 생성 및 오염물질 분해 메커니즘 연구”의 연구개발 범위는 다음과 같다.

- 염소이온과 peroxymonosulfate가 있는 조건에서 동결에 의해 생성되는 산화종 및 오염물질 분해 메커니즘 규명
- 카운터 이온 (XCl) 및 공존하는 자연 물질의 종류에 따른 오염물질 분해 동역학 조사
- 염소이온/peroxymonosulfate/동결 시스템의 분해 안정성 평가 및 안정성 향상 방법 개발

- “동결시 iodate와 할로젠 이온간의 반응에 의한 산화종 생성 및 오염물질 분해 기작 연구”의 연구개발 범위는 다음과 같다.

- 동결시 iodate와 반응하여 산화종을 생성하는 할로젠 이온 발굴
- 할로젠 이온과 iodate가 있는 조건에서 동결에 의해 생성되는 산화종 및 오염물질 분해 메커니즘 규명
- 실험 조건 (pH, 온도, 농도 등)에 따른 오염물질 분해 동역학 조사

- “얼음특성을 활용한 환경 소재 합성, 활성 평가, 분해 메커니즘 규명”의 연구개발 범위는 다음과 같다.

- 얼음특성을 활용한 광화학/전기화학/촉매 소재 합성
- 얼음특성을 활용하여 개발한 환경 소재의 다양한 조건하 분해 효율 측정
- 얼음특성을 활용하여 개발한 환경 소재에서 발생하는 산화종 및 분해 메커니즘 규명

- “얼음내 약물질 (pharmaceuticals)의 변화기작 연구”의 연구개발 범위는 다음과 같다.

- 동결하 약물질과 반응하는 무기물질 발굴
- 동결하 약물질 분해에 대한 메커니즘 규명
- 환경 조건별 분해 동역학 조사 및 이를 바탕으로 한 최적 환경 조건 도출

- “얼음내 3가 비소 (arsenite)의 산화 반응 연구”의 연구개발 범위는 다음과 같다.

- 동결하 3가 비소와 반응하는 무기물질 발굴
- 동결하 3가 비소 산화에 대한 메커니즘 규명
- 환경 조건별 산화 동역학 조사 및 이를 바탕으로 한 최적 환경 조건 도출

- “동결 수처리 공정의 현장적용 가능성 평가”의 연구개발 범위는 다음과 같다.

- 파일럿 반응기에 대한 최적의 운전 조건 선정
- 야외실험 (자연 동결)을 통한 동결 수처리 공정의 현장적용 가능성 평가

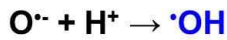
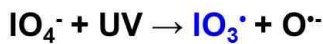


제 2 장 국내외 기술개발 현황

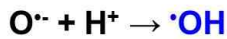
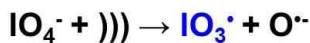
제 1 절 국내 기술개발 현황

- 한국, 한림대학교, 김정원 교수 그룹, 과요오드산염 (periodate)을 이용한 수중 오염물질 분해는 예전부터 많이 시도되었다. 하지만 과요오드산염은 산화력이 크지 않아 이를 수중 오염물질 분해에 적용하기 위해서는 자외선, 영가 금속, 초음파 등을 이용하여 과요오드산염을 활성화시켜야 한다 (그림 8). 본 연구 그룹에서는 기존의 방법과 다르게 동결을 이용하여 과요오드산염을 활성화시켰다. 과요오드산염에 의한 유기 오염물질의 분해는 액상에서는 거의 일어나지 않았지만, 얼음상에서는 빠르게 진행되었다 (그림 9) [5].

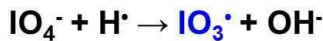
1) UV activation



2) Ultrasound activation



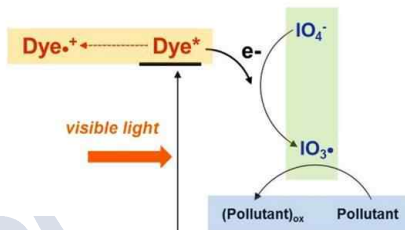
3) ZVI activation



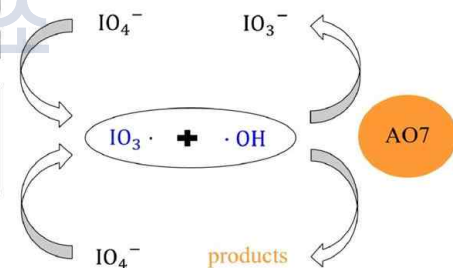
4) Base activation



Self-sensitized decolorization and oxidative degradation of organics



Appl. Catal. B, 2017, 203, 475



J. Taiwan Inst. Chem. Eng., 2016, 68, 211

그림 8. 기존에 보고된 과요오드산염 활성화 방법

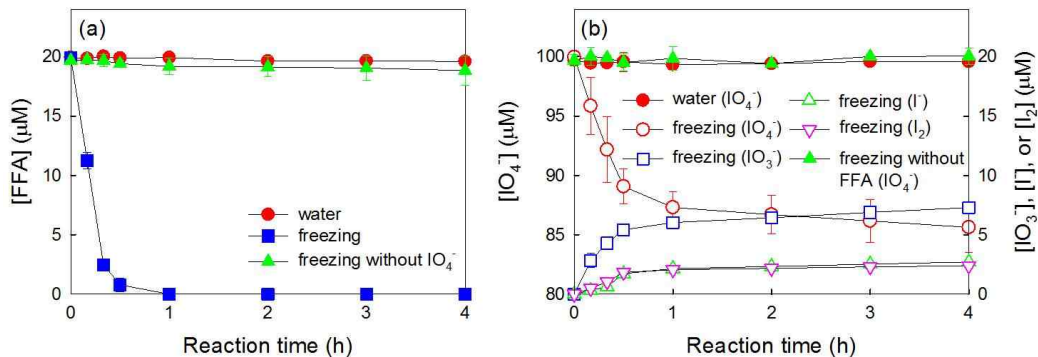


그림 9. 동결을 이용한 과요오드산염 활성화 및 이를 이용한 유기 오염물질 분해

- 분자성 요오드 (I_2)는 오존층 파괴와 구름의 응결핵 형성에 관여하는 물질로서 그 생성 메커니즘의 규명은 환경적으로 매우 중요하다. 본 연구 그룹에서는 얼음내에서 요오드산염 (iodate)과 아질산염 (nitrite)간의 화학반응에 의해 분자성 요오드가 생성되는 현상을 발굴하고, 그 메커니즘을 규명하였다 [6]. 동결하였을 경우 요오드산염은 아질산염에 의해 환원되어 요오드 이온과 분자성 요오드로 전환되었으며, 아질산염은 요오드산염에 의해 산화되어 질산염 (nitrate)으로 전환되었다. 하지만, 액상에서는 요오드산염과 아질산염간의 산화, 환원 반응이 진행되지 않았다 (그림 10).

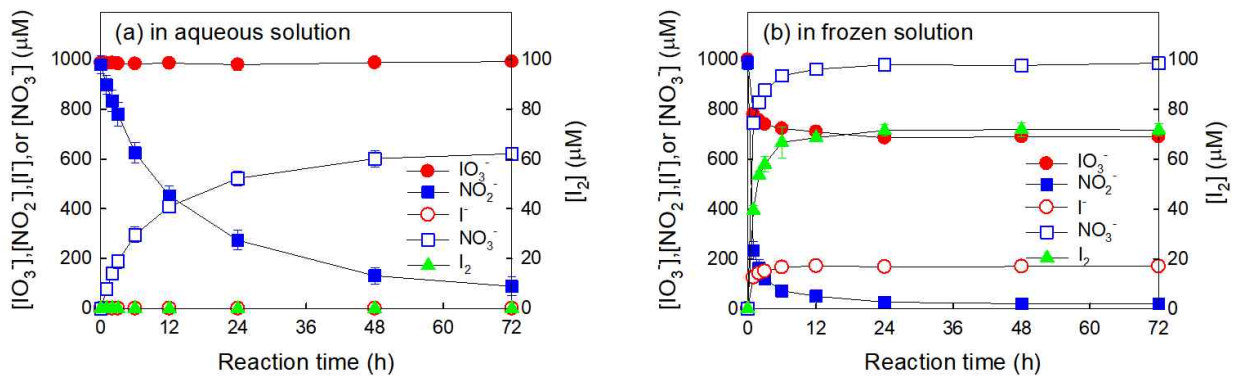


그림 10. (a) 액상과 (b) 얼음상에서 요오드산염과 아질산염간의 산화, 환원 반응에 의한 요오드 이온과 분자성 요오드 생성

- 한국, 포항공과대학교, 최원용 교수 그룹, 요오드 이온과 3가 철이온 (또는 산화철), 유기물 존재하 동결과 해동에 의한 활성 요오드 (reactive iodine) 및 유기 요오드 화합물 (organic iodine)의 형성을 보고하였다 (그림 11) [7]. 본 연구는 환경적으로 중요한 활성 요오드 및 유기 요오드 화합물 생성의 새로운 메커니즘을 제시하였다는 측면에서 의미있는 연구 결과라 할 수 있다.

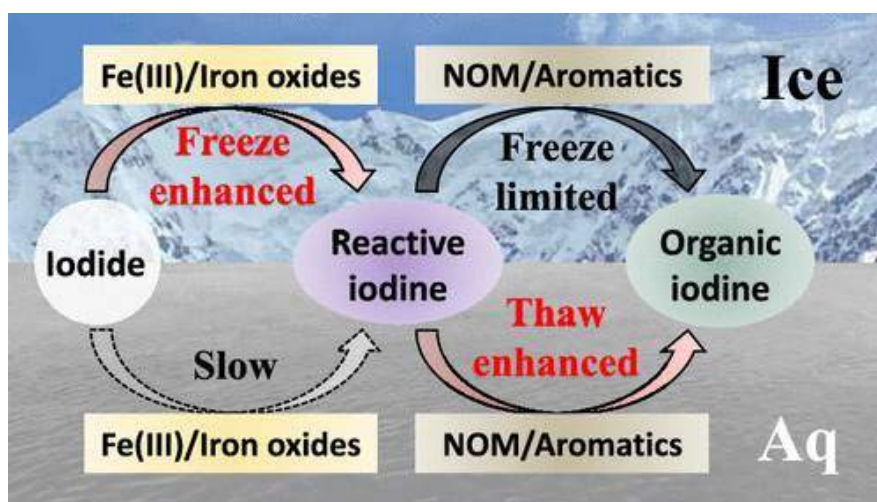


그림 11. 요오드 이온과 3가 철이온 (또는 산화철), 유기물 존재하 동결과 해동에 의한 활성 요오드 및 유기 요오드 화합물의 형성

제 2 절 국외 기술개발 현황

- 중국, Chinese Academy of Sciences, Jingfu Liu 교수 그룹, 동결시 휴믹 물질에 의한 bromate의 환원이 급속히 빨라진다는 것을 보고하였다. 이는 용액이 어는 과정에서 얼음 결정 주위에 존재하는 준-액체층에 화학물질 (휴믹 물질, 수소 이온, bromate)들이 농축되게 되고 (동결농축효과), 이를 통해 휴믹 물질과 bromate간의 산화, 환원 반응 속도가 급격히 증가하기 때문이다. (그림 12) [8]. 하지만 본 연구에서는 bromate의 환원으로 독성이 약한 bromide 뿐만 아니라 독성이 강한 유기 브롬 화합물이 생성되었다.

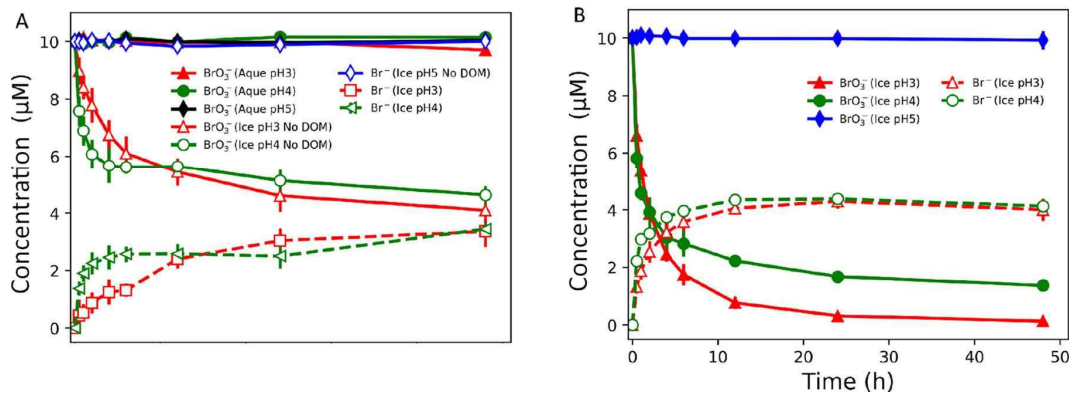


그림 12. (A) 휴믹 물질이 없는 경우와 (B) 휴믹 물질이 있는 경우 액상과 얼음상에서의 bromate 환원 및 bromide 생성

- 중국, Hunan University, Dongbo Wangs 교수 그룹, 활성 슬러지 폐기물을 nitrite 존재하 동결 처리한 경우 활성 슬러지 폐기물의 혐기성 소화 효율이 향상되었다. 이는 동결하 nitrite에 의해 활성 슬러지 폐기물 내 난분해성 유기물들이 생물학적으로 분해될 수 있는 물질로 전환되기 때문이다. 동결/nitrite 시스템은 혐기성 소화를 통한 메탄 생산 효율 (30.6%)과 탈수율을 향상시켰고, 또한 활성 슬러지 폐기물 내 병원균을 감소시켰다 (그림 13) [9].

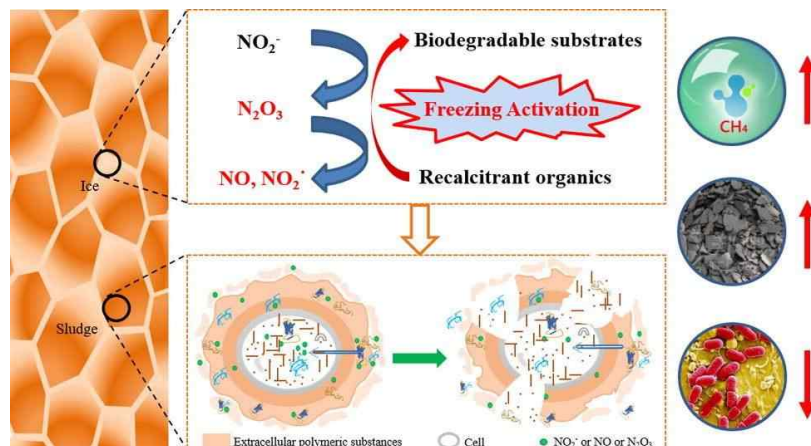


그림 13. 동결/nitrite 시스템을 이용한 활성 슬러지 폐기물의 혐기성 소화 효율 향상

- 중국, Jilin University, Zhiyong Guo 교수 그룹, 얼음 내에서 브롬산염 (BrO_3^-)에 의한 옥스카바제핀의 분해 특성과 메커니즘을 규명하였다. 동결 조건에서 옥스카바제핀은 암조건 및 태양광 조사 하에서 각각 74.0%와 86.4%까지 효과적으로 분해된 반면, 수중에서는 분해가 거의 일어나지 않았다. 이는 얼음 내 국소적인 BrO_3^- 및 H^+ 농축에 따른 산화력 증가에 기인한다. 또한 태양광 조사 시 생성된 HOBr , $\bullet\text{OH}$, $\bullet\text{Br}$ 이 분해를 촉진하였으나, 브롬 함유 분해 산물의 생성으로 2차 오염 및 독성 증가 가능성이 제기되었다. (그림 14) [10].

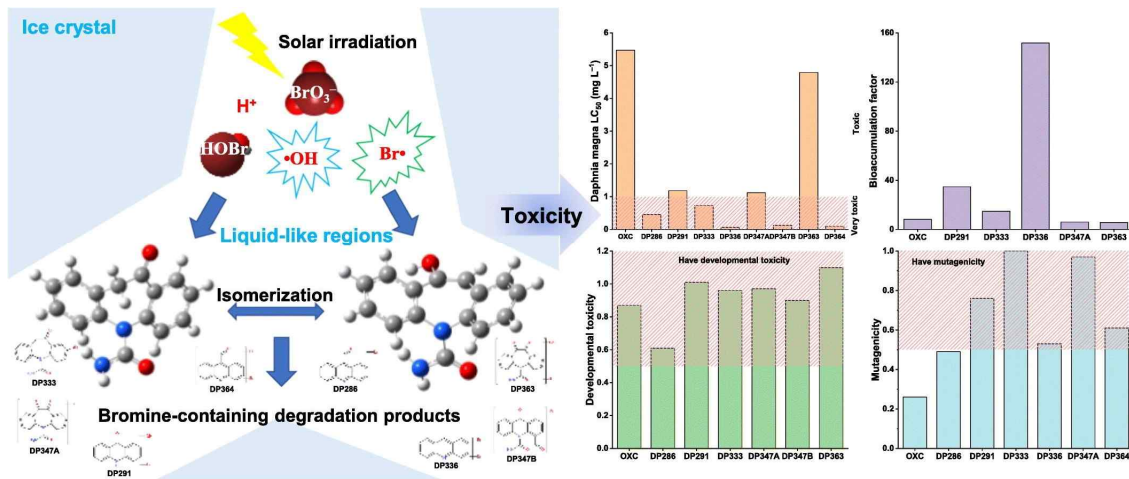


그림 14. 동결하 브롬산염 (BrO_3^-)에 의한 옥스카바제핀의 분해 및 독성 평가

- 중국, Jilin Jianzhu University, Honghai Xue 교수 그룹, 동결 기반 중탄산염/과산화수소 공정을 개발하고, 나프록센의 분해 특성을 규명하였다. 동결 조건에서 나프록센은 150분 내 98.82%까지 분해되었다. 이는 동결 농축 효과와 동결 중 pH 변화에 기인하고, $\bullet\text{OH}$ 이 주 산화종으로 작용하였다. 또한 자연 동결에서는 인공 동결보다 분해 속도가 느렸으나, 본 동결 기반 중탄산염/과산화수소 공정은 나프록센 뿐만 아니라 아세트아미노펜과 아스피린 분해에도 적용 가능함을 확인하였다 (그림 15). [11].

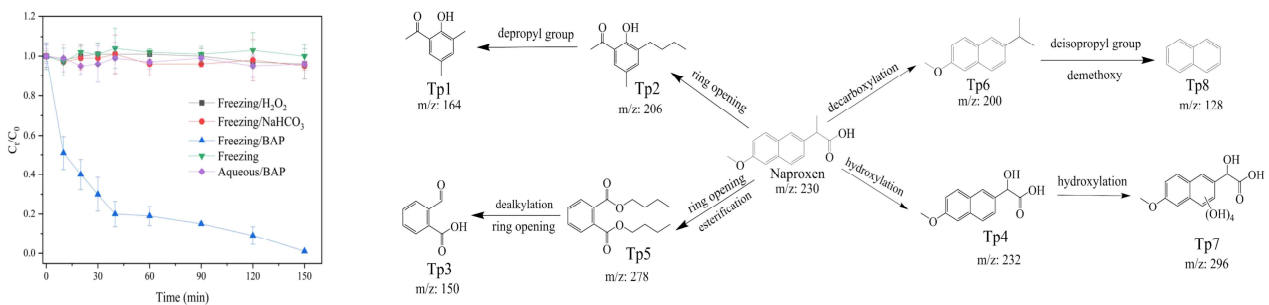


그림 15. 동결 기반 중탄산염/과산화수소 공정을 이용한 나프록센 분해

제 3 절 국내외 기술개발현황에 차지하는 위치

- 동결을 이용한 과산화일황산염 (peroxymonosulfate) 활성화 및 유기오염물질 분해 기작 연구를 수행하였다 (그림 16). 본 연구는 과산화일황산염 활성화를 위한 새로운 방법을 제시하였으며, 극지방에서의 환경 오염물질 제거에 적용 가능하다. 또한 과산화일황산염과 오염물질의 얼음 미세구조 내 농축현상 규명은 새로운 동결 수처리 시스템 발굴에 실마리를 제공한다.

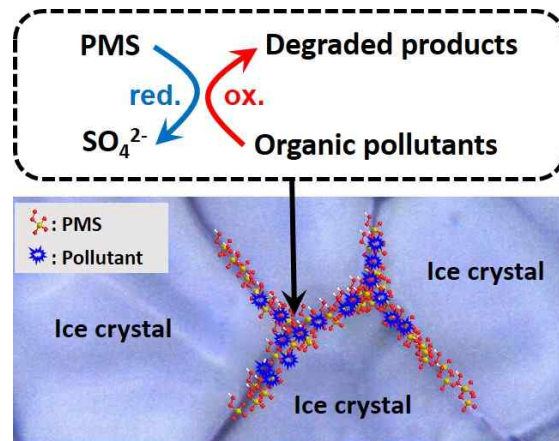


그림 16. 동결을 이용한 과산화일황산염 활성화 및 유기오염물질 분해 기작

- 염소이온과 과산화일황산염이 있는 조건에서 동결에 의한 산화종 생성 및 오염물질 분해 메커니즘 연구를 수행하였다 (그림 17). 다양한 환경 조건별 분해 동역학 조사를 통해 실제 환경에서도 과산화일황산염/염소이온/동결 시스템은 매우 효과적으로 다양한 유기 오염물질을 분해시킬 수 있음을 증명하였다. 다양한 환경 조건하 여러 유기 오염물질을 분해시킬 수 있는 특성은 일반 폐수 및 하수처리에도 본 동결 수처리 시스템을 적용할 수 있음을 나타낸다.

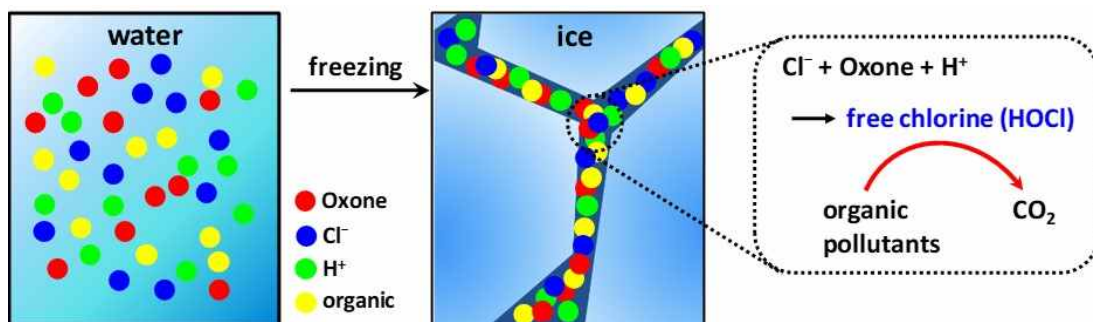


그림 17. 염소이온과 과산화일황산염이 있는 조건에서 동결에 의한 산화종 생성 및 오염물질 분해 메커니즘

- 얼음내에서 요오드산염 (iodate)과 염소이온 (chloride)간의 화학반응에 의한 하이포염소산 (HOCl) 생성 및 오염물질 분해 기작 연구를 수행하였다. 동결/요오드산염/염소이온 시스템

을 이용하여 극지방에서 최근 빈번히 발견되고 있는 약물질을 효과적으로 분해시켰다는 측면에서 본 연구는 극지방 수처리에 응용 가능성이 높다고 할 수 있다.

- 얼음입자를 템플릿으로 사용하여 2차원 구조의 산화 텅스텐 (WO_3) 나노시트를 합성하고, 이를 3가 비소 산화에 적용하였다 (그림 18). 또한, 다양한 조건에서 과산화수소 존재 시 산화 텅스텐 나노시트에 의한 3가 비소 산화 효율을 측정하였으며, 3가 비소 산화와 관련된 주산화종을 규명하였다. 본 연구는 얼음입자를 템플릿으로 사용하였다는 측면에서 기존의 2차원 구조 나노소재 합성법과 다르며, 얼음입자를 이용한 본 합성 방법은 다양한 2차원 구조의 환경, 에너지 소재 합성에 응용 가능하다.

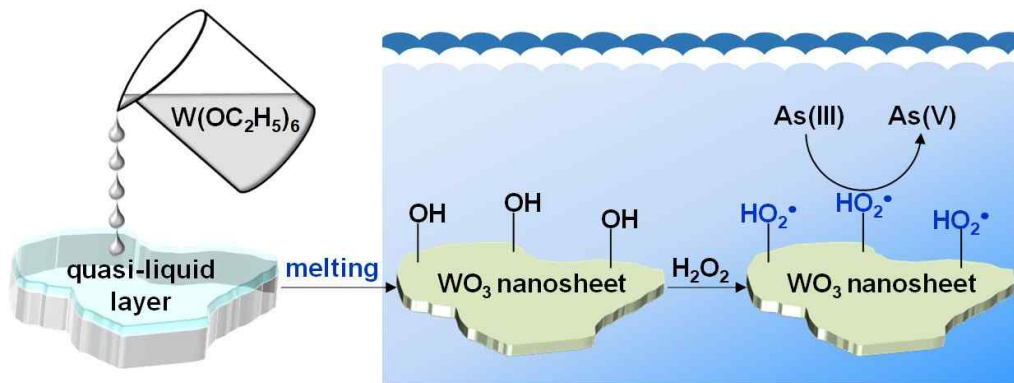


그림 18. 얼음입자를 템플릿으로 사용하여 2차원 구조의 산화 텅스텐 (WO_3) 나노시트를 합성

- 얼음내 약물질 (pharmaceuticals)의 변화기작 연구를 수행하였다 (그림 19). 동결하 약물질과 반응하는 무기물질인 요오드산염 (iodate)를 발굴하고, 약물질 분해에 대한 메커니즘을 규명하였다. 나아가 환경 조건별 분해 동역학을 조사하고, 이를 바탕으로 최적 환경 조건을 도출하였다. 본 연구는 하천 및 극지방에서 자주 발견되고 있는 약물질의 자연적 분해 메커니즘을 제시하였을 뿐만 아니라, 약물질을 효과적으로 분해시킬 수 있는 새로운 수처리 방법을 제시하였다.

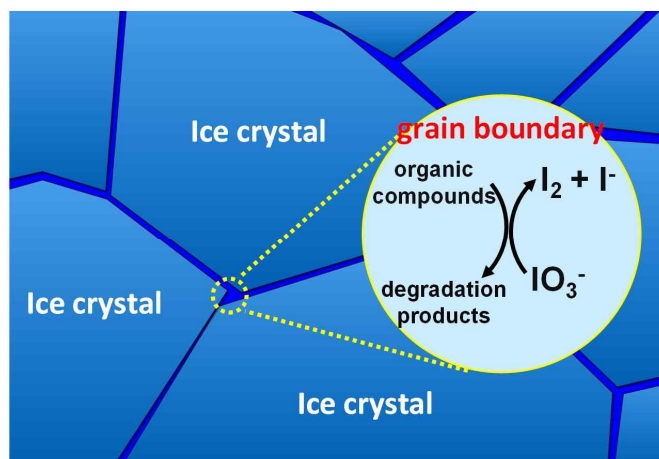


그림 19. 동결하 요오드산염에 의한 약물질의 분해

- 얼음내 3가 비소 (arsenite)의 산화 반응 연구를 수행하였다 (그림 20). 동결하 3가 비소와 반응하는 무기물질인 아질산염 (nitrite)를 발굴하고, 3가 비소 산화에 대한 메커니즘을 규명하였다. 나아가 환경 조건별 산화 동역학을 조사하고, 이를 바탕으로 최적 환경 조건을 도출하였다. 본 연구는 전 세계적으로 주요 환경 이슈가 되고 있는 3가 비소의 자연적 산화 메커니즘을 규명하였을 뿐만 아니라, 해당 반응을 활용하여 3가 비소를 효과적으로 제거할 수 있는 새로운 동결 기반 수처리 전략을 제시하였다.

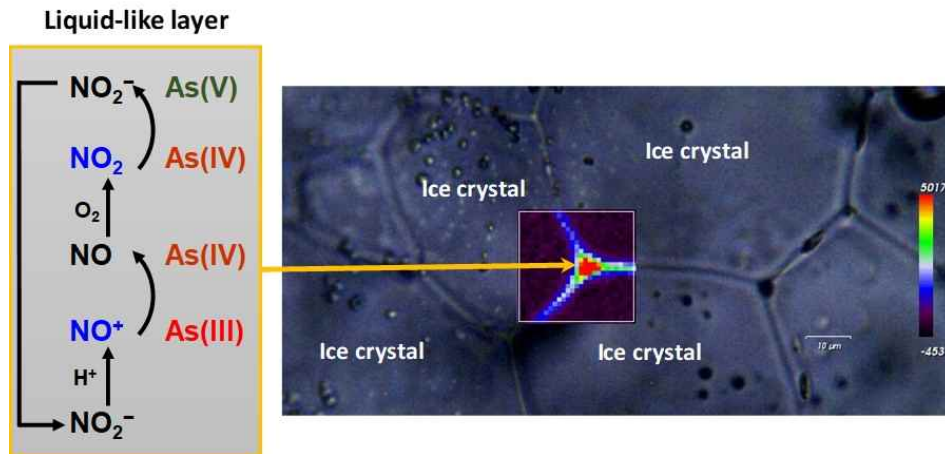


그림 20. 동결하 아질산염에 의한 3가 비소 산화

- 동결 수처리 공정의 현장적용 가능성 평가를 수행하였다. 동결하 2가 철이온 (ferrous ion)을 이용한 브롬산염 (bromate)의 브롬화 이온 (bromide)으로의 전환 메커니즘을 규명하고, 브롬산염 제거를 위한 동결/2가 철이온 시스템의 최적 운전 조건을 선정하였다. 또한 수돗물 내 브롬산염의 제거 속도를 측정하고, 자연 동결을 이용한 브롬산염 제거 효율을 평가하였다. 본 연구는 동결 조건에서의 2가 철이온 기반 브롬산염 제거 공정을 제시함과 동시에, 실제 수돗물 및 자연 동결 환경에서의 실증적 제거 성능을 확인함으로써 동결 수처리 공정의 현장 적용 가능성을 입증하였다.

제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

제 1 절 동결을 이용한 과산화일황산염 (peroxymonosulfate) 활성화 및 유기오염물질 분해 기작 연구

1. 실험적 접근 방법

- 얼음 화학 반응기 (ice reaction model system)를 사용하여 동결에 의한 오염물질간의 산화·환원 반응을 유도한다. 적정 농도의 오염물질과 peroxymonosulfate가 담긴 수용액을 플라스틱 코니칼 튜브에 넣고 에탄올을 냉매로 사용하는 순환형 저온 냉각 수조 (-30 °C - +30 °C)를 이용하여 얼린 후 일정 시간동안 반응시킨다. 액상에서의 실험은 순환형 저온 냉각 수조의 온도를 상온 (25 °C)으로 고정시킨 후, 동일한 방법으로 실험을 수행한다. 유기 오염물질 및 분해 부산물의 농도는 UV-visible detector가 장착된 high-performance liquid chromatography (HPLC, Agilent 1220)를 사용하여 측정한다. 유기 오염물질의 분해로 생성된 CO₂의 양은 gas chromatography (Agilent 7820B)를 사용하여 측정한다. 수중 총 유기탄소 (total organic carbon, TOC)의 농도는 nondispersive infrared sensor (NDIR)가 장착된 TOC analyzer (Shimadzu TOC-V_{CSH})를 이용하여 측정한다. 이온의 농도는 ion chromatography (IC, Dionex ICS-1100)를 사용하여 측정한다. 중금속의 농도는 발색법에 기반하여 UV-visible spectrophotometer (Shimadzu UV-2600)로 측정하거나 inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy (ICP-OES, Thermo iCAP 6300 Duo)를 사용하여 측정한다 (그림 21).



그림 21. 얼음화학 반응 실험 및 분석 방법

2. 연구 내용 및 결과

가. 동결을 이용한 peroxymonosulfate 활성화 메커니즘 연구

- 과산화일황산염 (peroxymonosulfate)과 동결을 이용한 유기 오염물질 분해의 메커니즘을 파악하기 위해 sulfate radical과 다른 반응성을 가진 다양한 물질들의 유기 오염물질 분해에 대한 영향을 조사하였다 (그림 22). 사용한 sulfate radical 제거물질과 sulfate radical과의 반응성 (bimolecular rate constant)은 다음과 같다. 메탄올 ($k = 1.0 - 1.1 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$), 2-프로판올 ($k = 7.9 - 8.2 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$), 벤조산 ($k = 1.2 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$), 그리고 벤젠 ($k = 2.4 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$). 전체적으로 sulfate radical 제거물질의 농도 (1 mM)가 유기 오염물질인 퍼퓨릴 알코올의 농도 (20 μM)보다 훨씬 높음에도 불구하고, sulfate radical 제거물질이 퍼퓨릴 알코올의 분해에 미치는 영향은 적었다. 메탄올과 2-프로판올 존재 시 퍼퓨릴 알코올의 분해가 약간 감소한 것은 동결 하 과산화일황산염과 메탄올 또는 2-프로판올이 직접적으로 반응하여 감소한 것으로 판단된다. 또한 sulfate radical에 대한 sulfate radical 제거물질의 반응성 (벤젠 > 벤조산 > 2-프로판올 > 메탄올)과 sulfate radical 제거물질에 의한 퍼퓨릴 알코올의 분해 저감 정도 (2-프로판올 > 메탄올 > 벤젠 $\approx$ 벤조산)가 일치하지 않았다. 이는 동결 하 과산화일황산염에서 sulfate radical이 생성되더라도 sulfate radical은 분해에 거의 영향을 미치지 않음을 나타낸다 (반응식 1-2). 즉, 동결 하 유기 오염물질에서 과산화일황산염으로의 직접적 전자 전달 반응에 의해 유기 오염물질이 분해된다 (반응식 3-5).

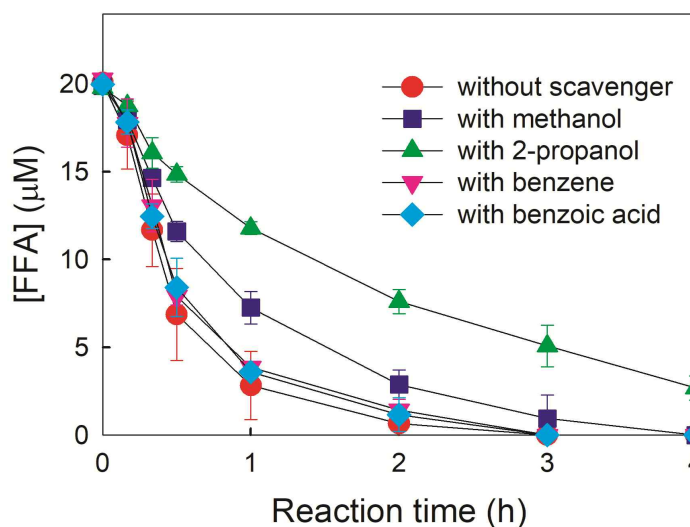
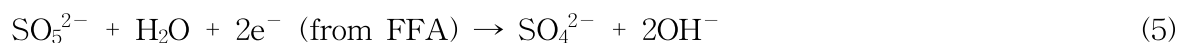
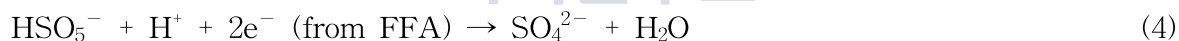


그림 22. 과산화일황산염과 동결을 이용한 유기 오염물질 분해에 있어 다양한 sulfate radical 제거물질의 영향

- 이를 보다 직접적으로 증명하기 위해 동결 하 과산화일황산염에서 sulfate radical이 발생하는지를 전자 상자성 공명 (EPR) 분석을 통해 조사하였다. 비교 실험으로 실시한 액상에서의 철 2가 이온/과산화일황산염 시스템에서는 sulfate radical의 발생이 관찰되었지만, 동결/과산화일황산염 시스템에서는 sulfate radical이 발생하지 않았다. (그림 23). 또한 형광 분석법 (fluorescence technique)을 이용하여 hydroxyl radical의 발생을 측정한 결과 비교 실험으로 실시한 액상에서의 코발트 2가 이온/과산화일황산염 시스템에서는 hydroxyl radical이 발생하였지만, 동결/과산화일황산염 시스템에서는 hydroxyl radical이 생성되지 않았다 (그림 24). 이러한 결과를 통해 동결 하 과산화일황산염에 의한 유기 오염물질의 분해는 라디칼 반응 (radical mechanism)이 아니라, 비라디칼 반응 (non-radical mechanism)에 의해 진행됨을 알 수 있다.

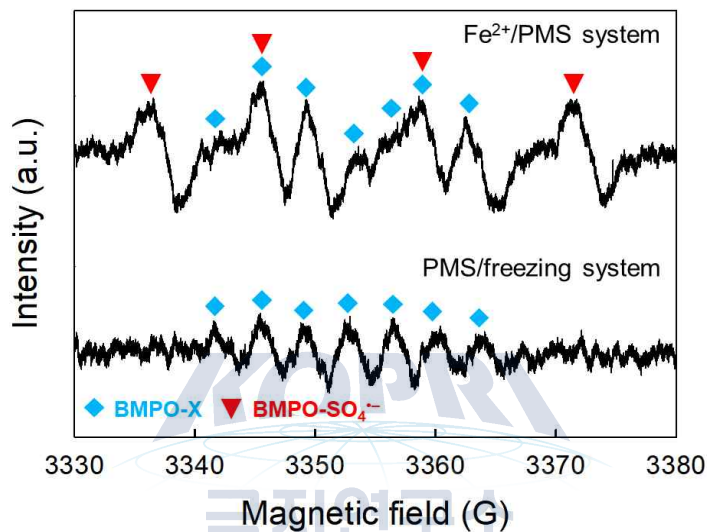


그림 23. 철 2가 이온/과산화일황산염 시스템 (액상)과 동결/과산화일황산염 시스템에서의 sulfate radical 생성 여부 조사 결과

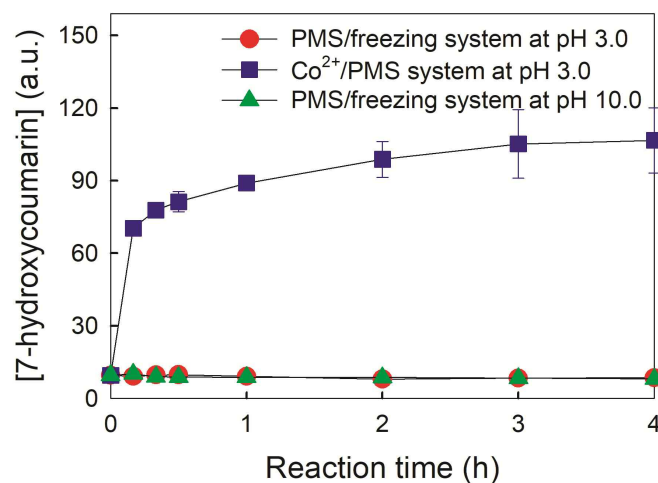


그림 24. 코발트 2가 이온/과산화일황산염 시스템 (액상)과 동결/과산화일황산염 시스템에서의 hydroxyl radical 생성 여부 조사 결과

나. 동결에 의한 peroxymonosulfate와 오염물질의 얼음 미세구조 내 농축현상 규명

- 동결에 의한 과산화일황산염과 퍼퓨릴 알코올의 얼음 미세구조 내 농축현상을 라만 분광법을 이용하여 규명하였다. (그림 25). 과산화일황산염 수용액을 얼렸을 경우 얼음 미세구조 (준액체층)와 얼음 결정이 뚜렷이 분리되었다 (그림 25a). 얼음 미세구조와 얼음 결정에서의 라만 emission 강도를 측정한 결과 얼음 미세구조에서는 과산화일황산염의 라만 스펙트럼이 뚜렷이 관찰되었지만, 얼음 결정에서는 거의 발견되지 않았다 (그림 25b). 942 cm^{-1} 에서의 라만 emission 강도를 기반으로 과산화일황산염의 상대 농도를 측정한 결과 얼음 미세구조에서는 고농도의 과산화일황산염 (붉은색)이 관찰되었고, 얼음 결정에서는 과산화일황산염이 거의 관찰되지 않았다 (검은색 또는 보라색) (그림 25c). 1504 cm^{-1} 에서의 라만 emission 강도를 기반으로 퍼퓨릴 알코올의 상대 농도를 측정한 결과 과산화일황산염의 경우와 마찬가지로 얼음 미세구조에서는 고농도의 퍼퓨릴 알코올 (붉은색)이 관찰되었고, 얼음 결정에서는 퍼퓨릴 알코올이 거의 관찰되지 않았다 (검은색 또는 보라색) (그림 25d). 이는 동결에 의해 과산화일황산염과 퍼퓨릴 알코올 모두 얼음 미세구조에 축적됨을 나타낸다.

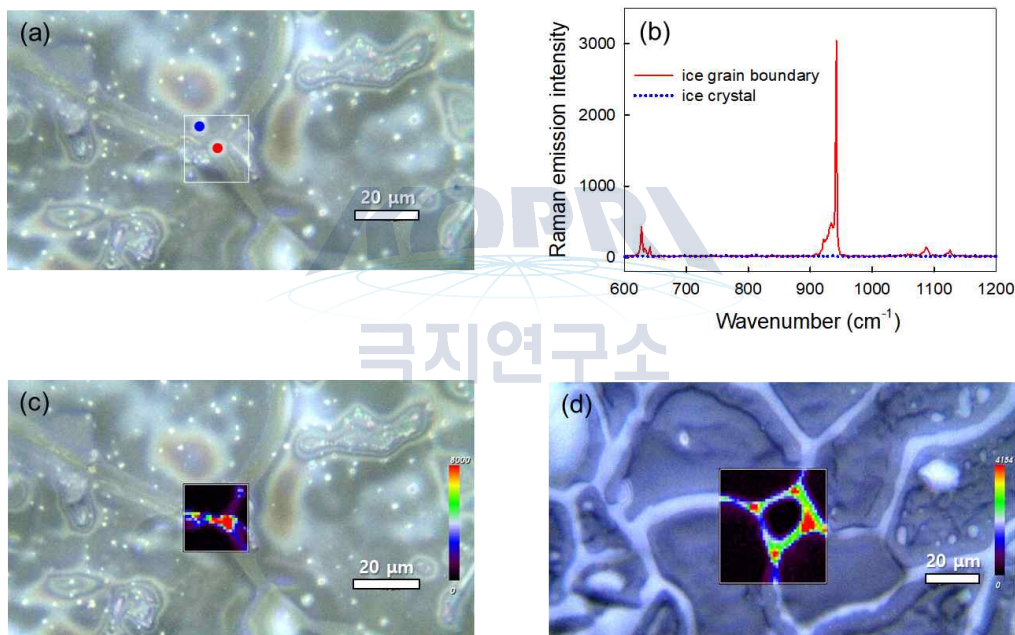


그림 25. 라만 분광법을 이용한 동결 하 과산화일황산염과 퍼퓨릴 알코올의 얼음 미세구조 내 농축현상 규명

다. 동결을 이용한 peroxymonosulfate 활성화 안정성 평가

- 동결을 이용한 과산화일황산염 활성화 및 유기 오염물질 분해의 안정성을 평가하기 위해 트립토판의 분해를 20회 반복적으로 수행하였다 (그림 26). 과산화일황산염을 첫 분해 사이클 시작전에만 주입한 경우 트립토판의 분해 효율은 분해 사이클의 횟수가 증가할수록 감소하였다 (그림 26a). 이는 과산화일황산염과 트립토판간의 직접적 전자 전달 반응에 의해 과산화일황산염이 점차 고갈되기 때문이다. 그러나, 홀수 분해 사이클 시작 시 과산화일황산염을 주입한 경우 20회의 분해 사이클 동안 분해 효율이 거의 일정하게 유지되었다 (그림 26b). 즉, 과산화일황산염의 주기적 주입을 통해 동결/과산화일황산염 시스템의 분해 효율을 일정

하게 유지시킬 수 있고, 이는 동결/과산화일황산염 시스템이 실제 폐수처리 공정에 적용 가능하다는 것을 나타낸다.

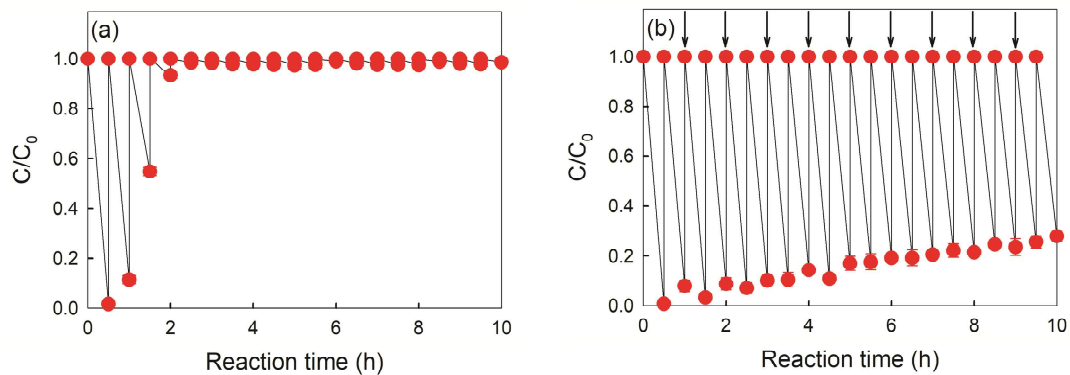


그림 26. 동결/과산화일황산염 시스템을 이용한 트립토판의 반복적 분해: (a) 과산화일황산염을 초기 한번만 주입한 경우, (b) 과산화일황산염을 주기적으로 주입한 경우

제 2 절 염소이온과 과산화일황산염 (peroxymonosulfate)이 있는 조건에서 동결에 의한 산화종 생성 및 오염물질 분해 메커니즘 연구

1. 실험적 접근 방법

- 실험 방법은 제 1 절과 유사

- 하이포염소산 (HOCl)의 생성량은 분광광도법으로 측정하였다. 구체적으로, 수용액 또는 용융된 시료 용액 (10 mL)의 pH를 11.0 이상으로 조절하여 모든 HOCl이 탈양성자화된 형태 (OCl^-)로 존재하도록 하였으며 ($\text{HOCl} + \text{OH}^- \rightarrow \text{OCl}^- + \text{H}_2\text{O}$, HOCl의 $\text{pK}_a = 7.53$), 이후 자외선-가시광선 분광광도계 (Shimadzu UV-2600)를 이용해 292 nm에서 흡광도를 측정하였다. 측정된 흡광도는 OCl^- 의 몰 흡광계수 ($\epsilon = 350 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, 292 nm)를 기반으로 농도로 환산되었다.

- 야외 실험은 2021년 1월 7일과 8일 오전 1시부터 오전 11시까지, 대한민국 춘천시 한림대학교 생명과학관 5층 발코니 (37.8863° N, 127.7382° E)에서 수행되었다. 야외 실험 동안의 온도는 디지털 온도계 (Daihan Scientific A1.H9213)를 사용하여 측정하였다. 본 실험에서는 peroxymonosulfate, Cl^- , 그리고 4-클로로페놀을 포함한 수용액을 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET) 병에 담았으며, 일출 이후 발생할 수 있는 광화학 반응을 방지하기 위해 알루미늄 포일로 차광하였다. 수용액 시료가 담긴 PET 병은 동결을 위해 실외 테이블 위에 놓았으며, 이 시점을 반응 시작점으로 정의하였다.

2. 연구 내용 및 결과

가. 염소이온과 peroxymonosulfate가 있는 조건에서 동결에 의한 산화종 생성 및 오염물질 분

- 동결/과산화일황산염 (peroxymonosulfate)/염소이온 (chloride) 시스템에 의해 발생하는 4-클로로페놀의 분해 부산물을 조사한 결과 하이포염소산 (HOCl)에 의한 페놀계 유기물 분해시 발생하는 부산물 (dichlorophenol, chlorodihydroxybenzoquinone, dichlorobenzenediol, trichlorophenol, trichlorohydroxybenzoquinone, trichlorobiphenyldiol, tetrachlorobiphenyldiol) 과 상당히 유사하였다 (그림 27). 이는 동결/과산화일황산염/염소이온 시스템에서 발생하는 주 산화제가 하이포염소산임을 간접적으로 나타낸다. 또한, 이들 분해 부산물들은 반응 초기에는 그 농도가 증가하였으나, 일정 시간이 지난후에는 감소하였다. 이는 오염물질 자체 (parent compounds) 뿐만 아니라 분해 부산물도 지속적인 하이포염소산과의 반응에 의해 산화된다는 것을 나타낸다.

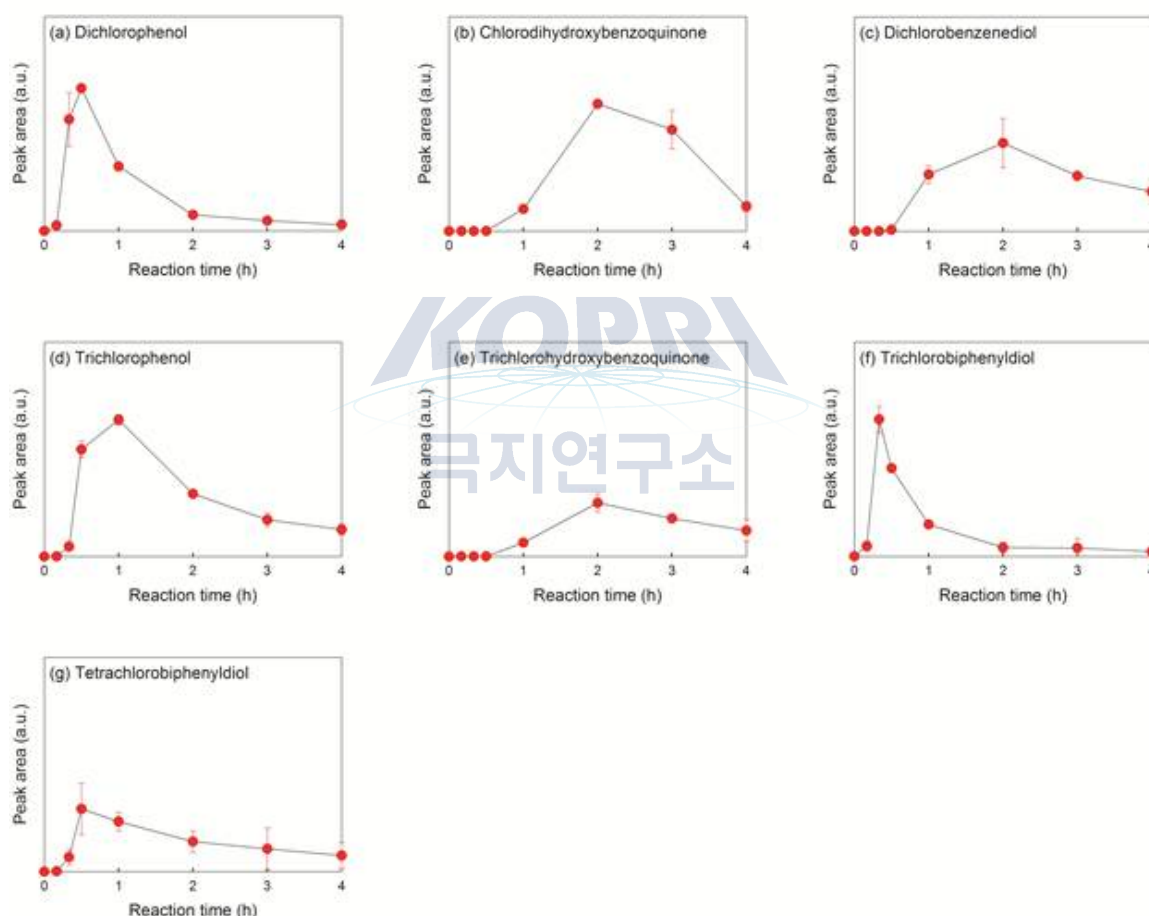


그림 27. 동결/과산화일황산염/염소이온 시스템을 이용하여 4-클로로페놀 분해시 발생하는 분해 부산물

- 과산화일황산염과 염소이온이 있는 조건에서 동결하였을 때 발생하는 하이포염소산의 생성량을 분광광도법을 이용하여 측정하였다 (그림 28). 과산화일황산염 또는 염소이온이 없거나 동결하지 않았을 때에는 하이포염소산이 발생하지 않았지만 동결/과산화일황산염/염소이온 시스템에서는 시간에 따라 하이포염소산의 농도가 증가하였다. 또한, 1,3,5-trimethoxybenzene (trapping agent)가 있는 조건에서 생성되는

1-chloro-2,4,6-trimethoxybenzene의 농도를 바탕으로 하이포염소산의 생성량을 측정한 결과 분광광도법을 이용하여 얻은 결과와 일치하였다 (그림 29). 이는 동결/과산화일황산염/염소이온 시스템에서는 주산화제로 하이포염소산이 발생하며, 이렇게 생성된 하이포염소산에 의해 오염물질 및 분해 부산물들이 산화됨을 나타낸다.

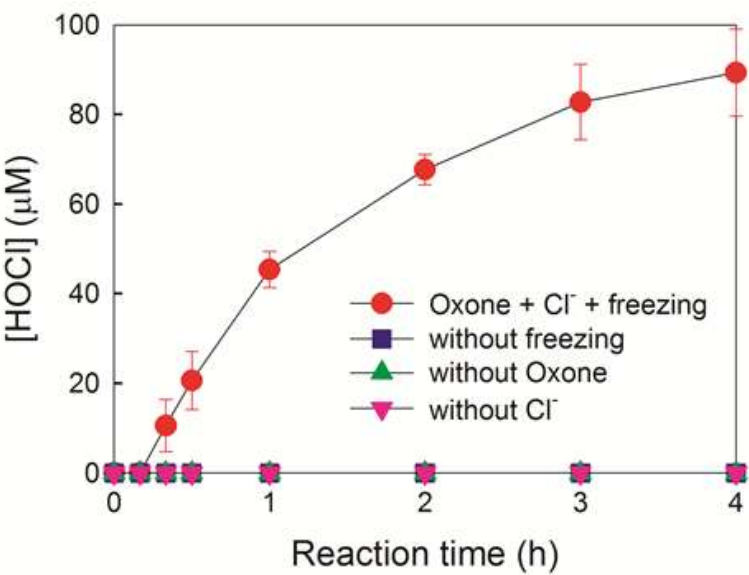


그림 28. 반응시간에 따른 동결/과산화일황산염/염소이온 시스템에서 발생하는 하이포염소산의 농도 (분광광도법을 이용하여 측정)

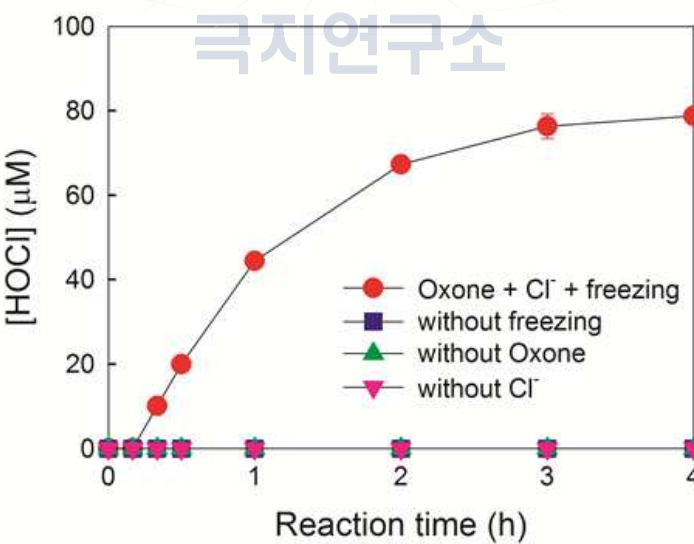


그림 29. 반응시간에 따른 동결/과산화일황산염/염소이온 시스템에서 발생하는 하이포염소산의 농도 (생성되는 1-chloro-2,4,6-trimethoxybenzene의 농도를 이용하여 측정)

나. 카운터 이온 (XCl) 및 공존하는 자연 물질의 종류에 따른 오염물질 분해 동역학 조사

- 카운터 양이온 (Na⁺, K⁺, NH₄⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Al³⁺)의 종류에 따른 동결/염소이온/peroxymonosulfate 시스템의 분해 성능을 비교하였다 (그림 30). 그 결과 카운터 양이온의

종류가 4-클로로페놀의 분해에 미치는 영향은 미미하였다. 이는 염소이온을 함유한 다양한 염을 동결/염소이온/peroxymonosulfate 시스템의 염소이온 제공 물질로 사용할 수 있음을 나타낸다.

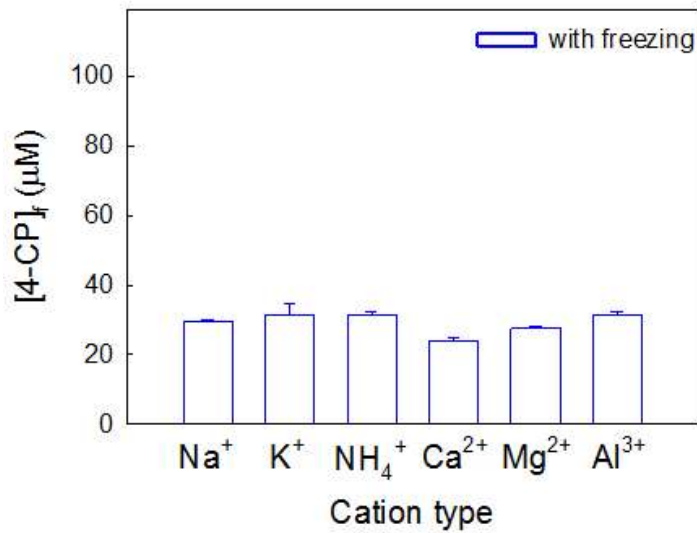


그림 30. 카운터 양이온의 종류에 따른 동결/염소이온/peroxymonosulfate 시스템의 분해 성능 비교 결과

- 동결/염소이온/peroxymonosulfate 시스템에서 다른 음이온 (NO_3^- , HCO_3^- , H_2PO_4^-)의 존재가 4-클로로페놀의 분해에 어떠한 영향을 미치는지에 대해 조사하였다 (그림 31). 음이온의 존재는 동결/염소이온/peroxymonosulfate 시스템의 분해 성능을 약간 감소시켰다. 이는 음이온이 하이포염소산과 반응을 함으로써 하이포염소산에 의한 4-클로로페놀의 산화를 방해하였거나, 음이온이 (특히 HCO_3^- 와 H_2PO_4^-) pH 완충물질로 작용함으로써 동결에 의한 pH 감소를 저해하였기 때문이다. 하지만, 이러한 음이온의 분해 저감 효과는 크지 않았기 때문에 동결/염소이온/peroxymonosulfate 시스템을 실제 수처리에 충분히 적용할 수 있을 것이다.

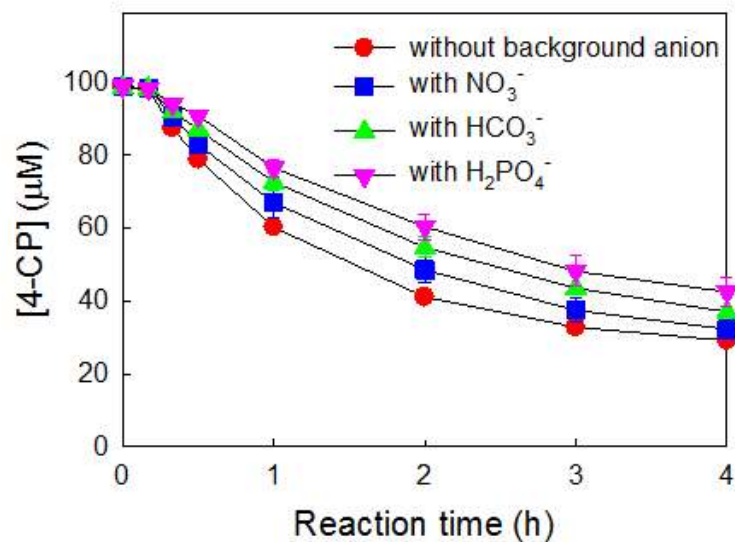


그림 31. 음이온의 존재가 동결/염소이온/peroxymonosulfate 시스템의 분해 성능에 미치는 영향

다. 염소이온/peroxymonosulfate/동결 시스템의 분해 안정성 평가 및 안정성 향상 방법 개발

- 공기를 이용한 동결 방법이 에탄올 냉매를 이용하여 동결하는 방법보다 동결을 이용한 수처리에 있어 보다 경제적이다. 따라서 공냉식 동결 방법과 에탄올을 냉매로 사용하는 방법에 대해 동결/염소이온/peroxymonosulfate 시스템의 분해 성능을 비교하였다 (그림 32). 비록, 공냉식 동결 방법이 에탄올을 냉매로 사용하는 방법에 비해 낮은 분해 속도를 나타냈지만, 최종 분해량은 높았다. 이는 공냉식 동결 방법이 더욱 천천히 물을 얼리고, 따라서 물이 완전히 동결되는데까지 더 오래 걸리기 때문이다. 다시 말해, 반응이 일어날 수 있는 기간이 더 길기 때문이다. 이는 동결/염소이온/peroxymonosulfate 시스템에서 공냉식 동결 방법을 적용할 수 있음을 나타낸다.

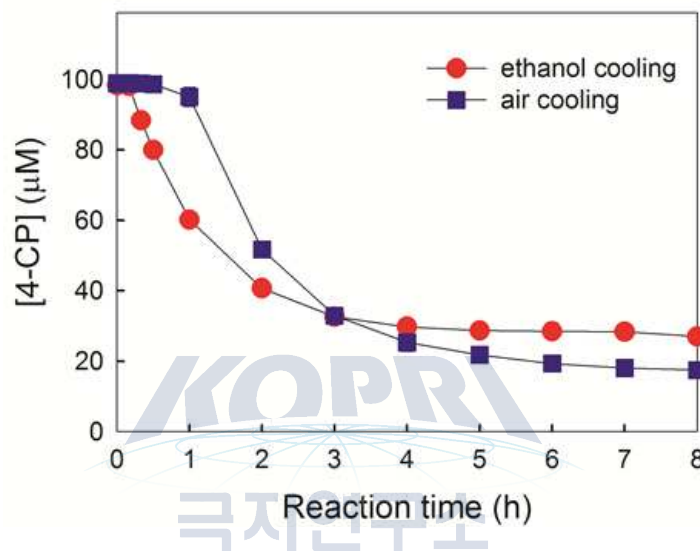


그림 32. 동결 방식에 따른 동결/염소이온/peroxymonosulfate 시스템의 분해 성능 비교 결과

- 겨울철 저온을 이용하여 동결하였을 때 동결/염소이온/peroxymonosulfate 시스템의 분해 성능 및 안정성을 평가하였다. 용액을 알루미늄 호일로 감싼 PET 병에 주입하고, 실외에 설치된 테이블에 놓아두었다 (그림 33). 강원도 춘천시 한림대학교에서 야외 실험을 실시하였으며, 디지털 온도계를 이용하여 온도를 측정한 결과 실험이 진행되는 동안의 온도는 $-15 \sim -19.5^\circ\text{C}$ 였다. 야외 실험시 분해가 시작되는 시점은 용액의 용량이 증가할수록 느려졌다. 이는 용액의 용량이 증가할수록 얼음 결정의 형성 및 성장이 느리다는 것에 기인한다. 비록 용액의 용량에 따라 분해 속도의 차이가 있었지만, 야외 실험을 실시한 용액의 용량 10~500 mL일 때 모두 4-클로로페놀의 분해가 안정적, 효과적으로 진행되었다 (그림 34).



그림 33. 동결/염소이온/peroxymonosulfate 시스템의 야외 실험 사진

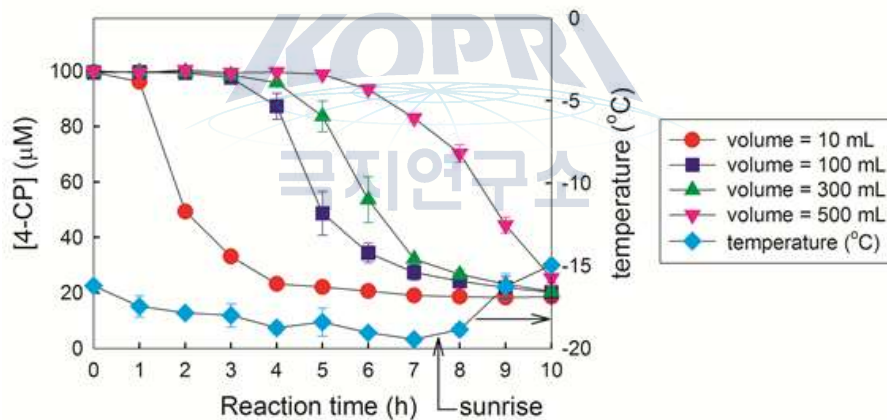


그림 34. 동결/염소이온/peroxymonosulfate 시스템을 이용한 4-클로로페놀 분해: 야외 실험

제 3 절 동결시 요오드산염 (iodate)과 할로겐 이온간의 반응에 의한 산화종 생성 및 오염물질 분해 기작 연구

1. 실험적 접근 방법

- 실험 방법은 제 1 절과 유사

2. 연구 내용 및 결과

가. 동결시 iodate와 반응하여 산화종을 생성하는 할로겐 이온 발굴

- iodate와 염소이온이 있는 조건에서 동결하였을 경우, 페놀의 분해가 빠르게 진행되었다. 하지만, iodate, 염소이온, 동결 중 한 가지 물질/조건이라도 없는 경우에는 페놀의 분해가 미미하였다 (그림 35). iodate와 염소이온은 실제 환경에서 흔히 존재하는 물질이기 때문에 본 연구는 실제 환경에서 동결에 의한 유기 오염물질 분해의 새로운 메커니즘을 제공할 뿐만 아니라, iodate/염소이온/동결 시스템을 실제 폐수처리 공정에 적용할 수 있음을 나타낸다.

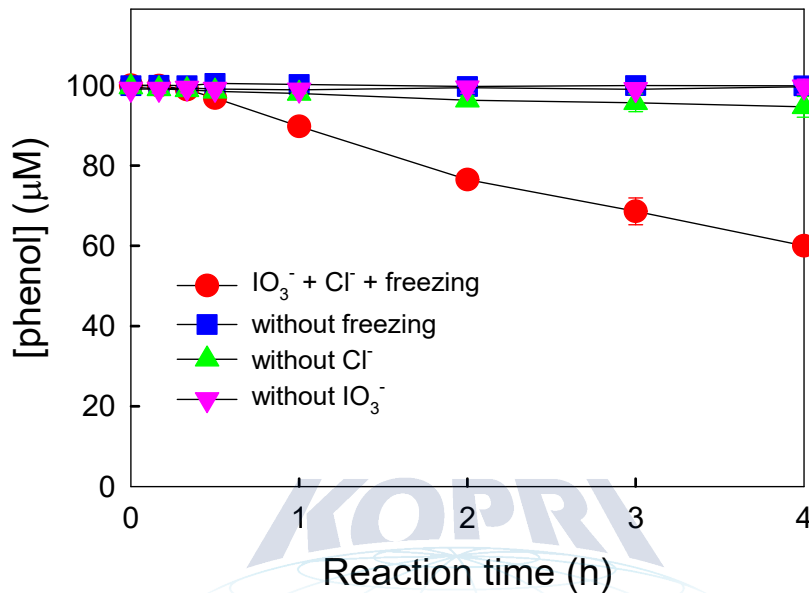


그림 35. iodate/염소이온/동결 시스템을 이용한 페놀 분해 (실험조건: [iodate] = 100 μM, [염소이온] = 500 μM, [페놀] = 100 μM, pH = 3.0, 얼음상 온도 = -20 °C, 액상 온도 = 25 °C)

나. 할로겐 이온과 iodate가 있는 조건에서 동결에 의해 생성되는 산화종 및 오염물질 분해 메커니즘 규명

- 아래 식 1-3과 같이 얼음상에서 iodate와 염소이온간의 산화, 환원 반응에 의해 하이포염소산 (HOCl)이 발생할 수 있다. 동결에 의해 증가된 iodate와 염소이온의 농도 및 감소한 pH는 Cl_2 및 하이포염소산의 생성을 촉진시킬 수 있다.



- UV-visible spectroscopy을 이용하여 HOCl의 생성을 측정한 결과 동결/iodate/염소이온 시스템에서는 HOCl의 생성이 뚜렷이 관측되었으나, iodate, 염소이온, 동결 중 한 가지 물질/조건이라도 없는 경우에는 HOCl이 거의 생성되지 않았다 (그림 36).

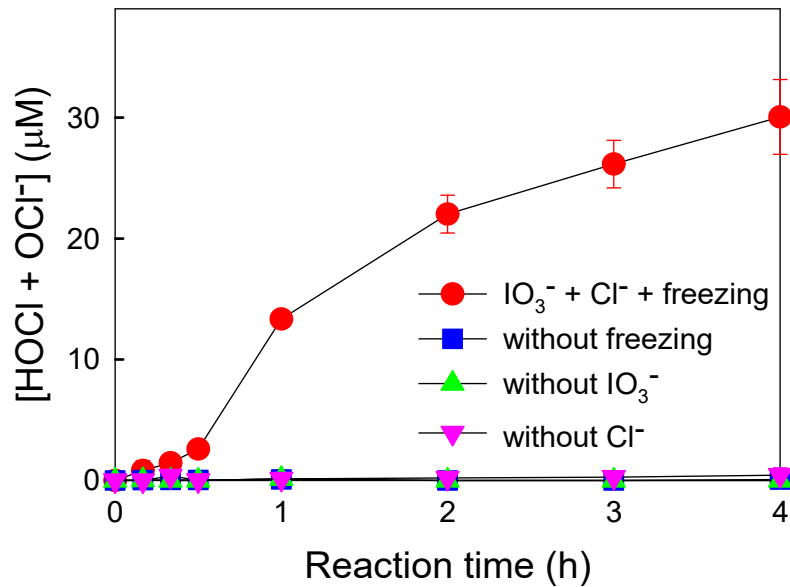


그림 36. iodate/염소이온/동결 시스템에서의 HOCl 생성 (실험조건: [iodate] = 100 μM , [염소이온] = 500 μM , pH = 3.0, 얼음상 온도 = -20 $^{\circ}\text{C}$, 액상 온도 = 25 $^{\circ}\text{C}$)

- quadrupole-Orbitrap mass spectrometer를 이용하여 iodate/염소이온/동결 시스템을 이용한 페놀 분해시 발생하는 부산물을 측정하였다 (그림 37). 염소가 붙은 부산물의 생성 (그림 37 (b), (c), (h))은 HOCl에 의해 페놀이 분해되었음을 나타낸다. 뿐만 아니라 요오드가 붙은 부산물도 발견되었는데, 이는 HOCl과 iodate (또는 I^-)가 반응하여 생성된 HOI가 페놀과 반응한 결과라 할 수 있다. 또한, 분해 부산물의 농도 역시 처음에는 증가하다가 반응이 진행됨에 따라 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 분해 부산물 역시 HOCl에 의해 더욱 더 산화될 수 있음을 나타낸다.

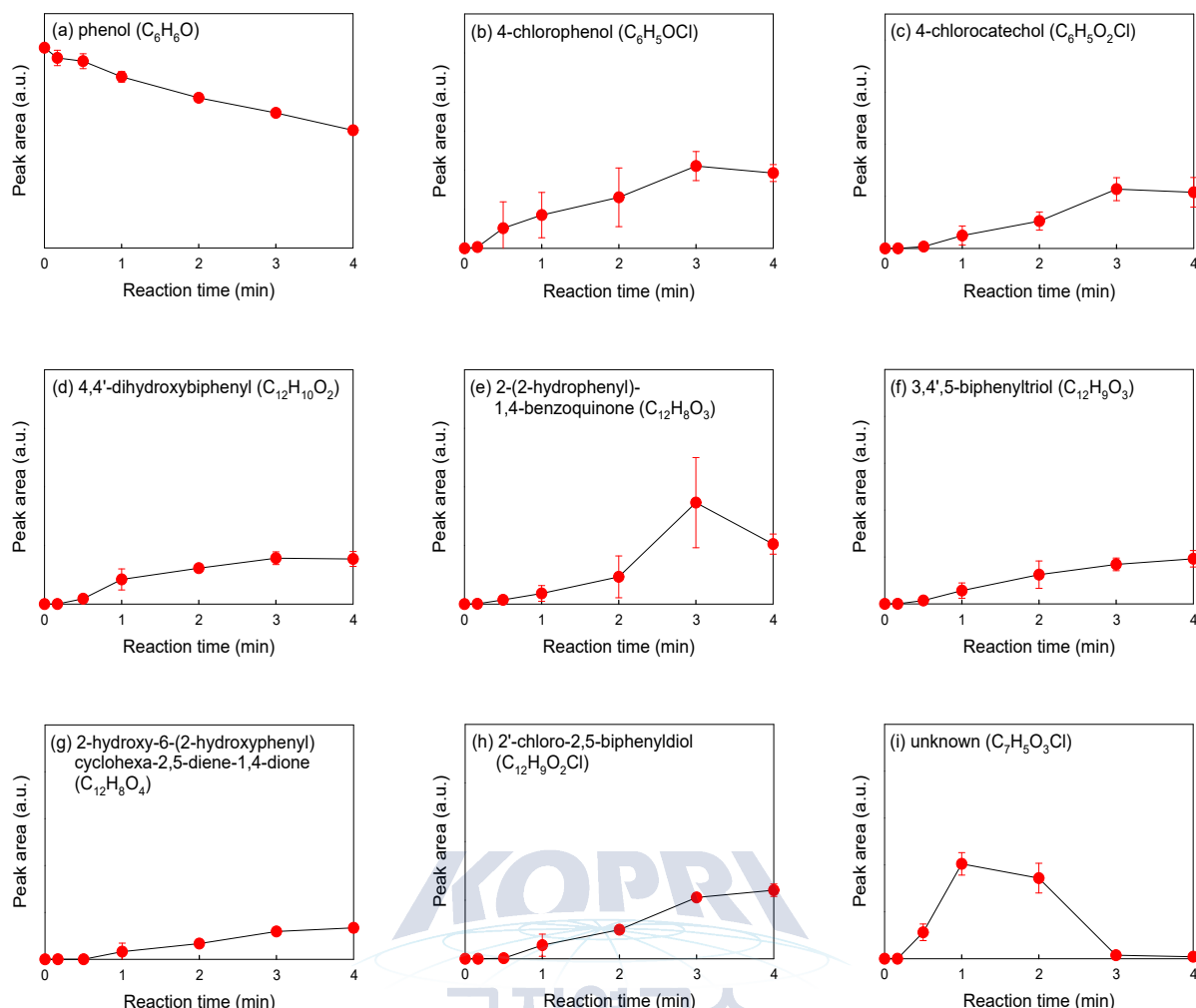


그림 37. iodate/염소이온/동결 시스템에 의한 페놀 분해시 발생하는 부산물 (실험조건: [iodate] = 100 μ M, [염소이온] = 500 μ M, [페놀] = 100 μ M, pH = 3.0, 얼음상 온도 = -20 $^{\circ}$ C)

다. 실험 조건 (pH, 온도, 농도 등)에 따른 오염물질 분해 동역학 조사

- 동결/iodate/염소이온 시스템에서 pH, 염소이온의 농도, iodate의 농도 및 동결 온도에 따른 페놀의 분해를 측정된 결과, pH가 낮을수록, 염소이온과 iodate의 농도가 높을수록, 그리고 동결 온도가 낮을수록 분해가 빠르게 진행되었다 (그림 38). 염소이온과 iodate간의 산화, 환원 반응에 의한 HOCl 생성식 (반응식 1-3)을 보면 proton이 많을수록, 염소이온과 iodate의 농도가 높을수록 HOCl의 생성에 유리한 조건이 된다. 또한, 낮은 온도에서 반응할수록 얼음 결정의 성장이 빠르고, 동결 농축효과가 강화되기 때문에 HOCl의 생성 및 페놀의 분해가 향상되었다.

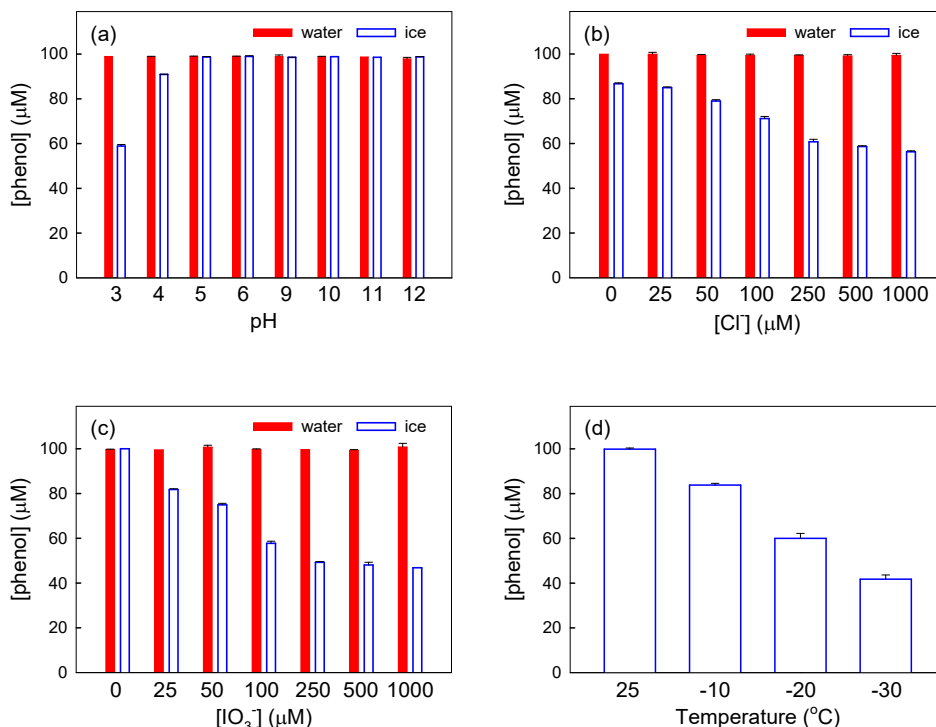


그림 38. (a) pH, (b) 염소이온의 농도, (c) iodate의 농도 및 (d) 동결 온도에 따른 페놀의 분해 (실험조건: [iodate] = 100 μ M for (a), (b), and (d), [염소이온] = 500 μ M for (a), (c), and (d), [페놀] = 100 μ M, pH = 3.0 for (b), (c), and (d), 얼음상 온도 = -20 $^{\circ}$ C for (a), (b), and (c), 액상 온도 = 25 $^{\circ}$ C)

- furfuryl alcohol (FFA), 2-chlorophenol (2-CP), 4-chlorophenol (4-CP), 4-bromophenol (4-BP), 4-nitrophenol (4-NP), bisphenol A (BPA), 4-methylphenol (4-MP), 2,4-dimethylphenol (2,4-DMP)를 대상으로 액상과 얼음상에서의 분해 kinetic을 조사하였다. 액상에서는 실험에 사용된 모든 오염물질의 분해가 일어나지 않았다. 반면, 얼음상에서는 분해가 진행되었고, 특히 furfuryl alcohol, 4-methylphenol, 2,4-dimethylphenol의 분해가 빠르게 진행되었다. 오염물질의 분해 속도 상수와 Hammett constant를 비교한 결과 Hammett constant가 작은, 즉 전자가 풍부한 오염물질의 분해가 빠르게 일어나는 것을 확인하였다 (그림 39).

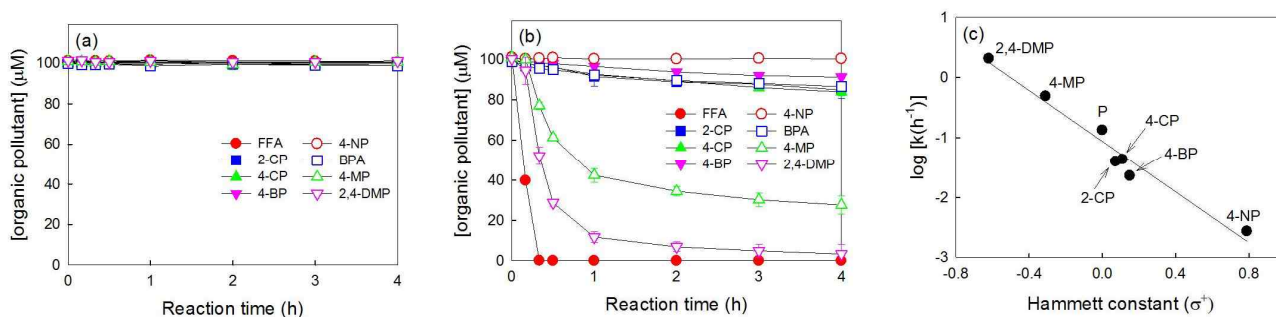


그림 39. 오염물질의 종류에 따른 (a) 액상과 (b) 얼음상에서의 분해 kinetic, (c) 오염물질의 분해 속도 상수와 Hammett constant의 비교 결과 (실험조건: [iodate] = 100 μ M, [염소이온] = 500 μ M, [오염물질] = 100 μ M, pH = 3.0, 얼음상 온도 = -20 $^{\circ}$ C)

제 4 절 얼음특성을 활용한 환경 소재 합성, 활성 평가, 분해 메커니즘 규명

1. 실험적 접근 방법

- 얼음입자를 템플릿으로 사용하는 습식화학합성법 (wet chemical synthesis)은 템플릿을 쉽게 제거할 수 있다는 측면에서 2차원 구조의 물질을 합성하는 좋은 방법이다. 얼음의 표면에는 15 nm이하의 준액체층 (quasi-liquid layer)이라 불리는 얇은 물 층이 존재하고 화학반응은 이 준액체층에서만 일어나기 때문에 얼음입자를 템플릿으로 사용함으로써 매우 얇은 2차원 구조의 물질을 만들 수 있다. 기존에 얼음 입자를 템플릿으로 사용하여 다양한 2차원 구조의 전도성 고분자와 이산화티타늄이 개발되었다 [12-15]. 하지만 현재까지 얼음입자를 이용하여 합성한 소재는 슈퍼커패시터와 배터리와 같은 에너지 저장 분야에만 응용되었다.
- 촉매 분말 (25 mg)을 탈이온수 (47.8 mL)에 첨가한 후 3분간 초음파 처리하여 분산시켰다. 이후 As(III) 저장용액 (10 mM, 2 mL)을 촉매 현탁액에 첨가하여 초기 As(III) 농도가 400 μ M이 되도록 하였다. 대부분의 As(III) 오염 수계 및 폐수 시료가 강한 산성 조건임을 고려하여, 촉매 현탁액의 pH를 HClO₄ 용액을 사용해 2.5로 조절하였다. 그 다음, 촉매적 As(III) 산화를 유도하기 위해 H₂O₂ 저장용액 (0.5 M, 0.2 mL)을 첨가하였다. 이때 촉매 현탁액 내 H₂O₂의 초기 농도는 2 mM였다. 반응기는 주변 빛에 의한 광화학 반응을 방지하기 위해 알루미늄 포일로 덮은 100 mL 유리 비커를 사용하였다. 반응 시간은 H₂O₂를 촉매 현탁액에 첨가한 시점부터 측정하였다. 정해진 시간 간격마다 시료 (1.5 mL)를 채취하고, 촉매 입자를 제거하기 위해 0.1 μ m 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE) 필터 (Millipore)로 여과한 후 시료를 분석하였다.
- 비소 3가로부터 산화되어 생성된 비소 5가의 농도는 몰리브덴 블루 발색법 (molybdene blue method)을 이용하여 측정하였다. 몰리브덴산염 시약 (molybdate reagent solution, 200 μ L)과 아스코르브산 (ascorbic acid, 100 μ L, 10 g/100 mL)을 8배 희석된 샘플 (4 mL)에 넣은 후 강하게 섞고, 1시간 후 자외선-가시광선 분광 광도계 (UV-visible spectrophotometer, Shimadzu UV-2600)를 이용하여 870 nm에서의 흡광도를 측정함으로써 비소 5가의 농도를 산정하였다.

2. 연구 내용 및 결과

가. 얼음특성을 활용한 광화학/전기화학/촉매 소재 합성

- 소수성의 유기용매 (dichloromethane)와 친수성의 얼음 입자 계면에서의 졸-겔 반응을 통해 산화 텅스텐 (WO₃) 나노 시트를 합성하였다 (그림 40). tungsten(VI) ethoxide를 산화 텅스텐 전구체로 사용하였다. tungsten(VI) ethoxide를 dichloromethane에 넣은 후 얼음 입자를 잘게 부수어 혼합 용액에 첨가하여 가수분해와 응축 반응을 유도하였다 (반응식 1과 2).



- 가수분해와 응축 반응이 완결된 후, dichloromethane을 비이커에서 따라 버리고, 에탄올을 이용하여 산화 텅스텐 나노 시트 표면에 남은 dichloromethane을 완전히 제거하였다. 이후 진공 필터를 이용하여 산화 텅스텐 나노 시트를 회수하고, 증류수를 이용하여 나노 시트 표면을 여러번 세척하였으며, 50 °C에서 10시간 건조하였다.

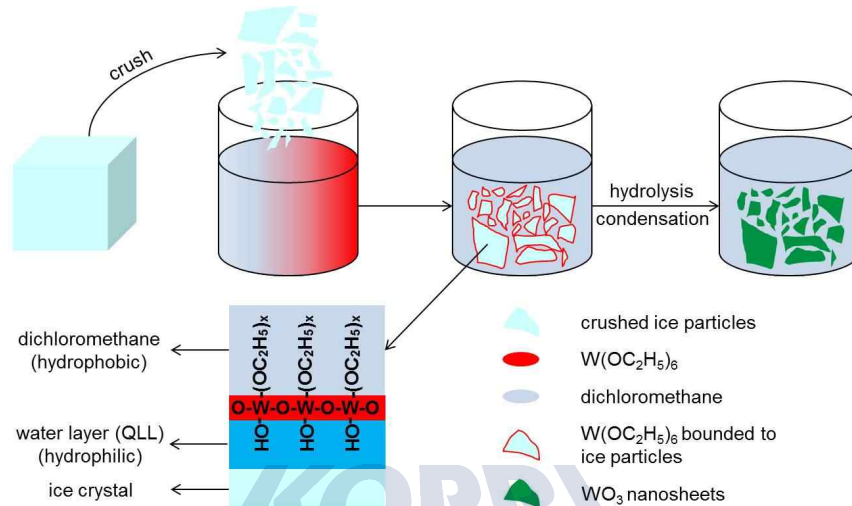


그림 40. 얼음 입자를 이용한 산화 텅스텐 나노 시트 합성 방법

- 다양한 분석 방법 (XRD (그림 41), AFM (그림 42), TEM (그림 43))을 통해 합성된 입자가 산화 텅스텐이라는 것, 두께는 4-10 nm라는 것, 그리고 시트 모양의 2차원 구조를 갖는다는 것을 확인하였다.

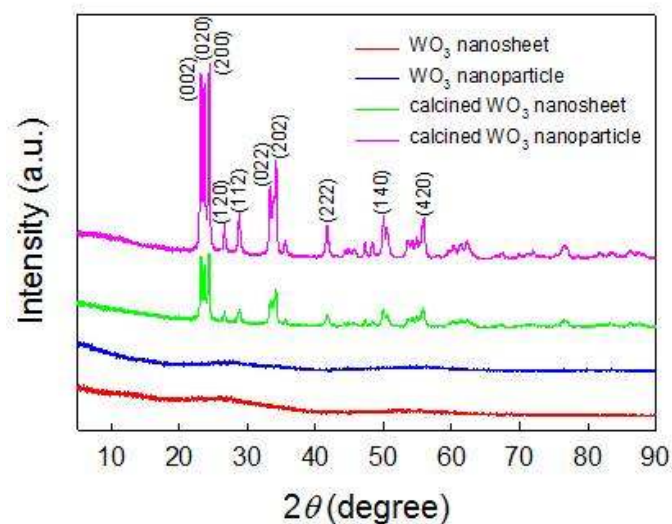


그림 41. 얼음 입자를 이용해 합성한 산화 텅스텐 나노 시트의 XRD 분석 결과

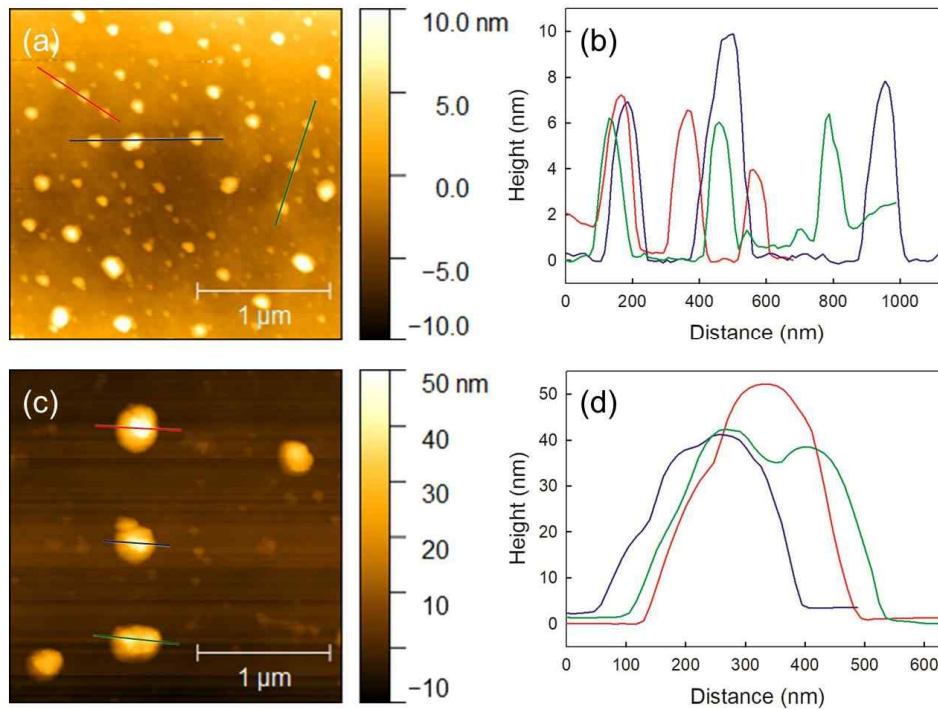


그림 42. 열음 입자를 이용해 합성한 산화 텅스텐 나노 시트와 acidification 방법을 이용해 합성한 산화 텅스텐 나노 입자의 AFM 분석 결과

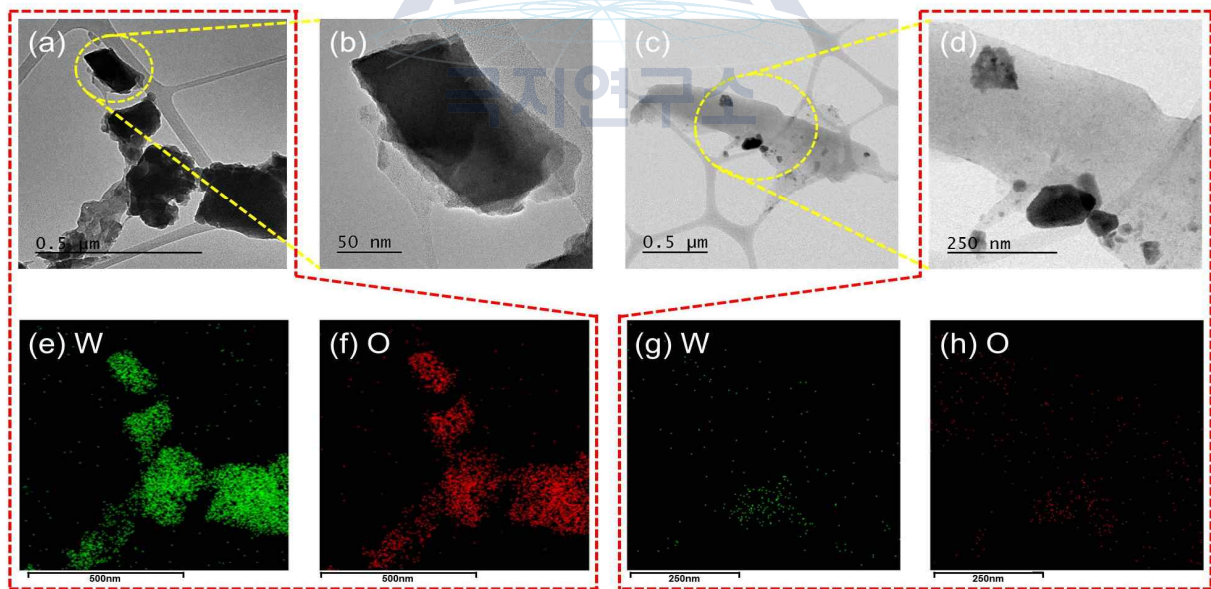


그림 43. 열음 입자를 이용해 합성한 산화 텅스텐 나노 시트의 TEM 분석 결과

- 열중량분석 (TGA)은 금속 산화물 표면에 존재하는 수산기 (hydroxyl group)의 양을 추정하는 데 자주 사용된다. 그림 44은 산화 텅스텐 나노입자와 나노시트의 TGA 곡선을 나타낸다. 산화 텅스텐 나노입자의 경우 440 °C에서 완전한 탈수가 관찰된 반면, 산화 텅스텐 나노시트는 470 °C에서 완전한 탈수가 관찰되었다. 산화 텅스텐 나노시트의 총 중량 감소 (8.6%)는 산화 텅스텐 나노입자 (8.7%)와 유사하였으나, TGA 곡선의 형태는 현저히 달랐다. 250 °C

이하에서의 중량 감소는 산화 텅스텐 표면에 물리적으로 흡착된 물 분자 (표면 H_2O)의 방출에 기인한다. 반면, 250 °C 이상의 온도에서는 산화 텅스텐 표면 수산기의 해리가 유도된다 ($>\text{W}-\text{OH} + >\text{W}-\text{OH} \rightarrow >\text{W}-\text{O}-\text{W}< + \text{H}_2\text{O}$). 250 °C 이상에서 관찰된 중량 감소 (즉, $>\text{W}-\text{OH}$ 제거에 의한 중량 감소)는 산화 텅스텐 나노입자보다 산화 텅스텐 나노시트에서 더 크게 나타났으며, 이는 산화 텅스텐 나노시트가 산화 텅스텐 나노입자보다 더 많은 표면 수산기를 보유하고 있음을 시사한다.

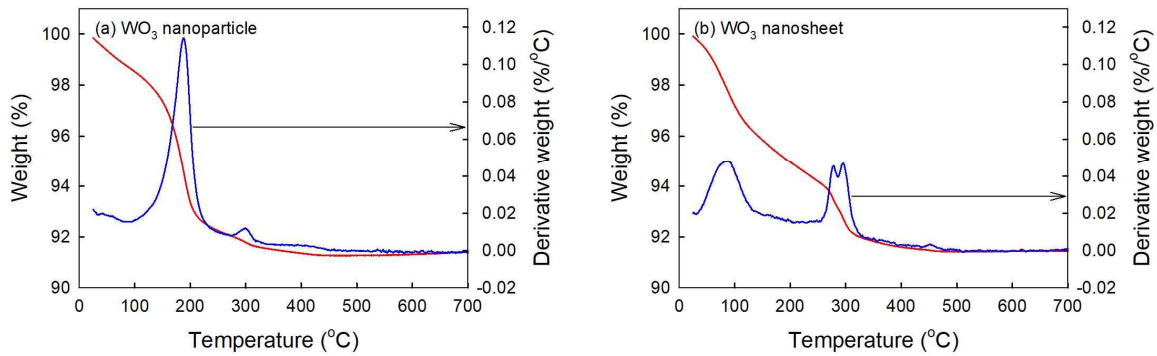


그림 44. (a) 산화 텅스텐 나노입자와 (b) 산화 텅스텐 나노시트의 TGA 분석 결과

나. 얼음특성을 활용하여 개발한 환경 소재의 다양한 조건하 분해 효율 측정

- 얼음 입자를 이용하여 산화 텅스텐 나노 시트를 합성하고 이를 환경 오염물질인 비소 3가 산화에 적용하였다. 산화 텅스텐 나노 시트는 과산화수소를 활성화하여 산화종을 생산하고, 이 산화종에 의해 독성이 높은 비소 3가는 독성이 낮은 비소 5가로 산화되었다. 반면 산화 텅스텐 나노 시트 또는 과산화수소가 없는 조건에서는 비소 3가가 산화되지 않았다 (그림 45a). 또한, 얼음 입자를 이용하여 합성한 산화 텅스텐 나노 시트는 산화 텅스텐 나노입자보다 높은 비소 3가 산화 속도를 나타내었다 (그림 45b).

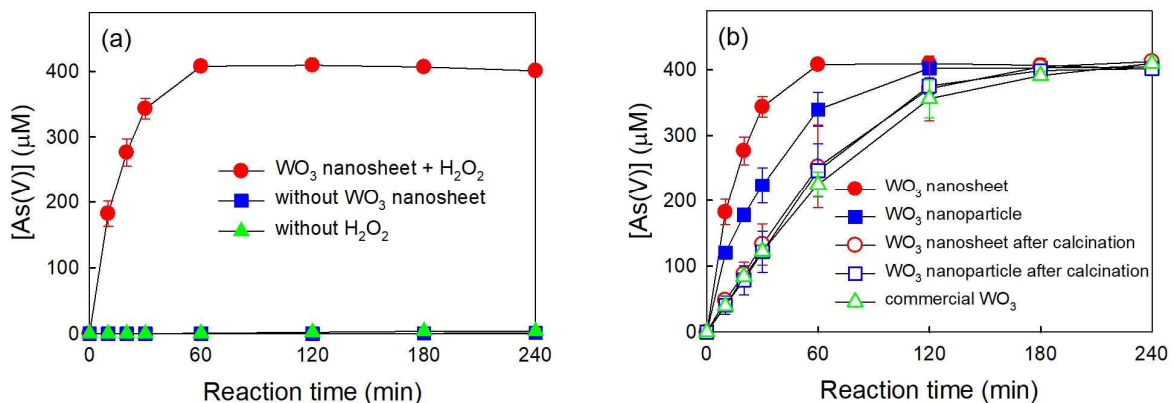


그림 45. (a) 과산화수소 존재하 얼음 입자를 이용하여 합성한 산화 텅스텐 나노 시트에 의한 비소 3가 산화 및 (b) 산화 텅스텐 나노 입자와의 성능 비교

- 약물질인 라니티딘과 시메티딘을 대상으로 얼음 입자를 이용하여 합성한 산화 텅스텐 나노 시트, 수용액에서 합성한 산화 텅스텐 나노입자, 그리고 Sigma-Aldrich에서 구입한 산화 텅스텐 나노입자의 과산화수소 존재하 분해 효율을 조사 및 비교하였다 (그림 46). 라니티딘과

시메티딘 모두에서 얼음 입자를 이용하여 합성한 산화 텅스텐 나노 시트가 산화 텅스텐 나노입자 보다 높은 분해 성능을 나타내었다.

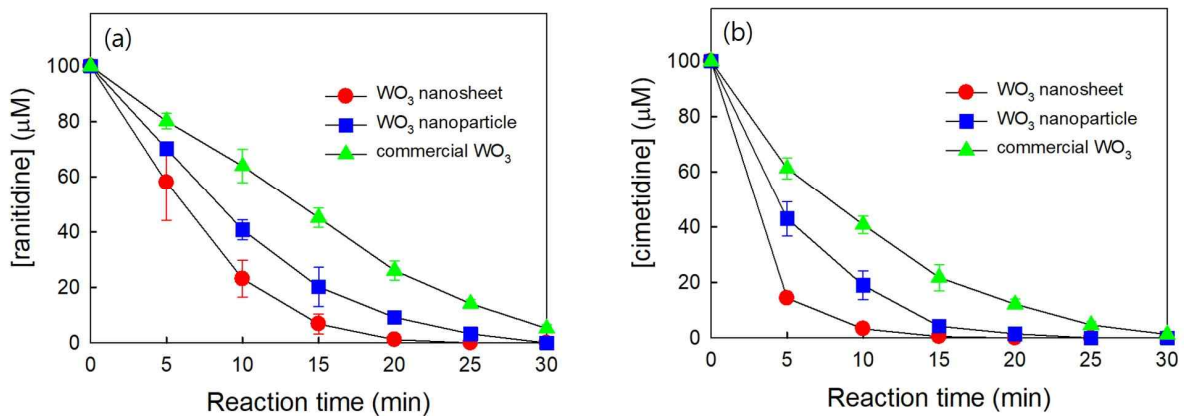


그림 46. (a) 라니티딘과 (b) 시메티딘을 대상으로한 얼음 입자를 이용하여 합성한 산화 텅스텐 나노 시트, 수용액에서 합성한 산화 텅스텐 나노입자, Sigma-Aldrich에서 구입한 산화 텅스텐 나노입자의 분해 성능 비교

- 다양한 음이온 (F^- , HCO_3^- , NO_3^- , Cl^-) 존재하 산화 텅스텐 나노 시트/과산화수소 시스템의 비소 3가 산화 효율을 측정한 결과, 주입한 음이온들은 비소 3가 산화 효율에 영향을 주지 않았다 (그림 47). 이는 기존의 이산화티타늄/과산화수소 시스템은 음이온에 의해 비소 3가 산화 효율이 급격히 저하된다는 사실과 대조된다.

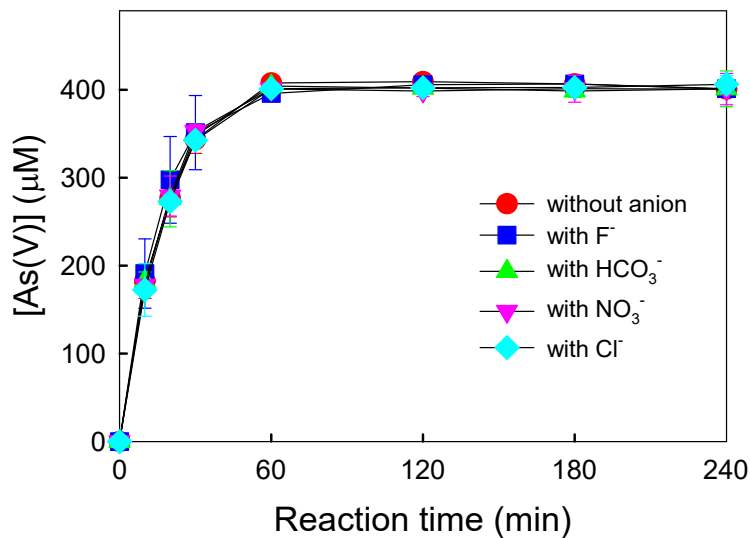


그림 47. 산화 텅스텐 나노 시트/과산화수소 시스템을 이용한 비소 3가 산화에 대한 다양한 음이온의 영향

- 얼음 입자를 이용하여 합성한 산화 텅스텐 나노 시트/과산화수소 시스템을 이용하여 비소 3가를 반복적으로 산화시켰다. 과산화수소를 초기 한번만 주입한 경우 비소 3가 산화 효율이

지속적으로 감소하였다. 이는 과산화수소가 점차 고갈되었기 때문이다. 과산화수소를 주기적으로 주입한 경우 비소 3가 산화 효율이 일정하게 유지되었다 (그림 48). 이는 얼음 입자를 이용하여 합성한 산화 텅스텐 나노 시트가 매우 안정적인 소재이고, 촉매로서 반복 사용이 가능함을 나타낸다.

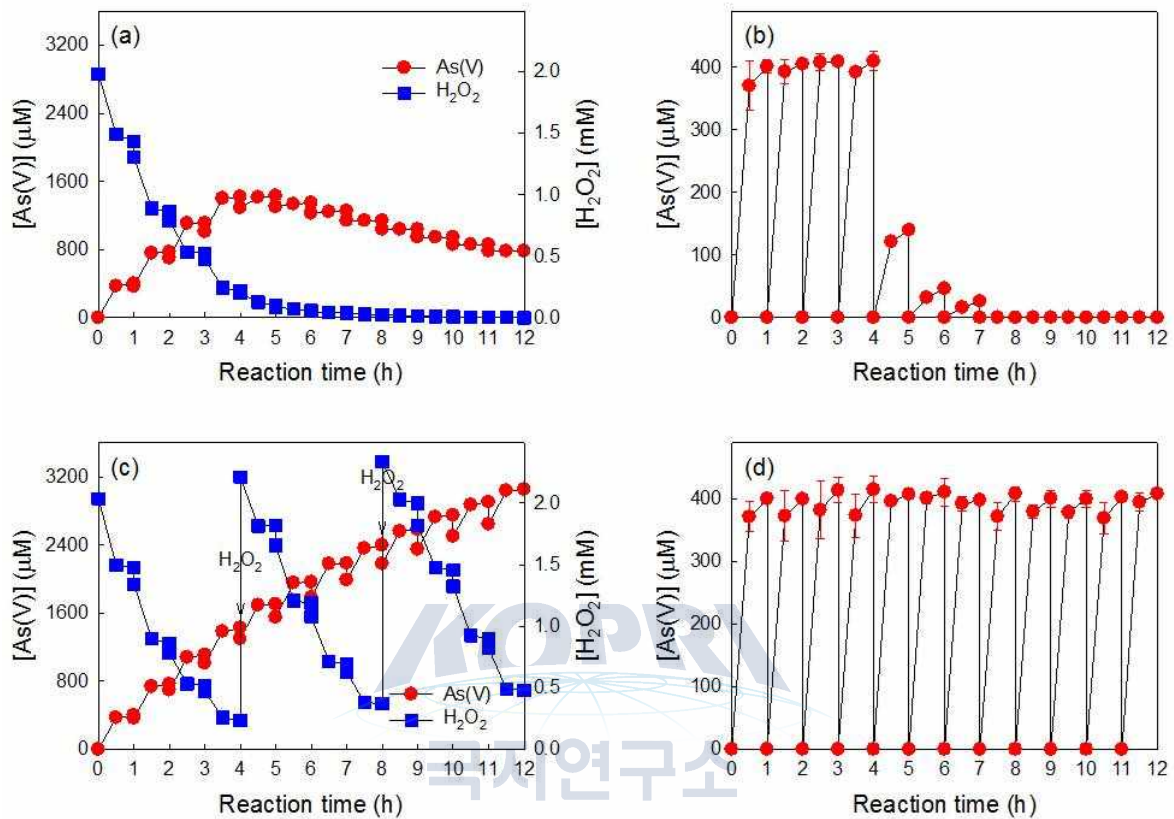


그림 48. 산화 텅스텐 나노 시트/과산화수소 시스템을 이용한 비소 3가의 반복적 산화: (a와 b) 과산화수소를 초기 한번만 주입한 경우, (c와 d) 과산화수소를 주기적으로 주입한 경우

다. 얼음특성을 활용하여 개발한 환경 소재에서 발생하는 산화종 및 분해 메커니즘 규명

- 하이드로퍼옥실 라디칼 제거물질인 ascorbic acid와 하이드록실 라디칼 제거물질인 tert-butyl alcohol을 첨가한 후 얼음입자를 이용하여 합성한 산화 텅스텐 나노 시트와 과산화수소에 의한 3가 비소 산화를 측정하였다. ascorbic acid가 있을 때에는 3가 비소가 산화되지 않았고, tert-butyl alcohol은 3가 비소 산화에 거의 영향을 주지 않았다 (그림 49). 이는 과산화수소 존재하 산화 텅스텐 나노 시트에 의한 3가 비소의 산화가 하이드록실 라디칼 (반응식 3)이 아닌 주로 하이드로퍼옥실 라디칼 (반응식 4)에 의한 것임을 나타낸다.



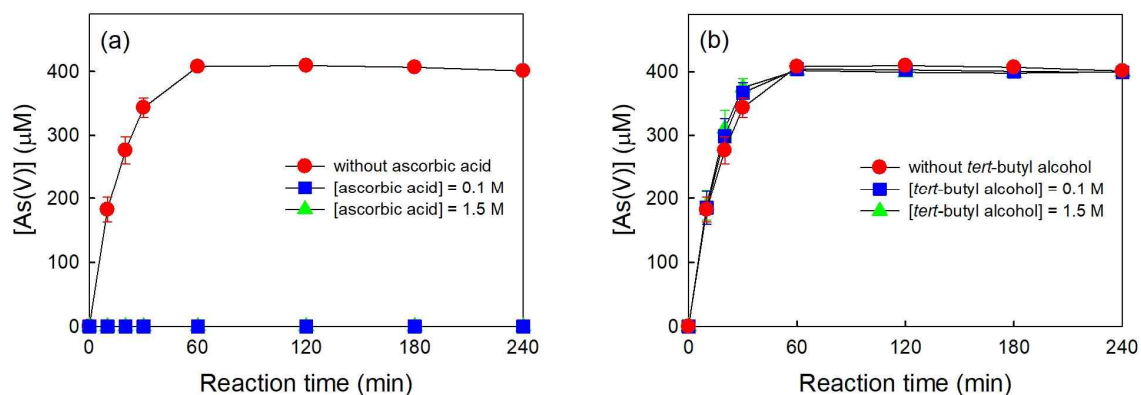


그림 49. 산화 텅스텐 나노 시트/과산화수소 시스템을 이용한 3가 비소 산화에 대한 (a) ascorbic acid와 (b) tert-butyl alcohol의 영향 (실험조건: [catalyst] = 0.5 g/L, [As(III)] = 400 μM, [H₂O₂] = 2 mM, [ascorbic acid] for (a) = [tert-butyl alcohol] for (b) = 0.1 or 1.5 M, and pH = 2.5)

- ESR spectroscopy를 이용하여 산화 텅스텐 나노 시트/과산화수소 시스템에서 발생하는 라디칼 종을 측정된 결과 하이드록실 라디칼은 생성되지 않았으나, 하이드로퍼옥실 라디칼의 생성은 뚜렷이 관측되었다 (그림 50). 이는 라디칼 제거 물질의 영향 결과와 일치한다.

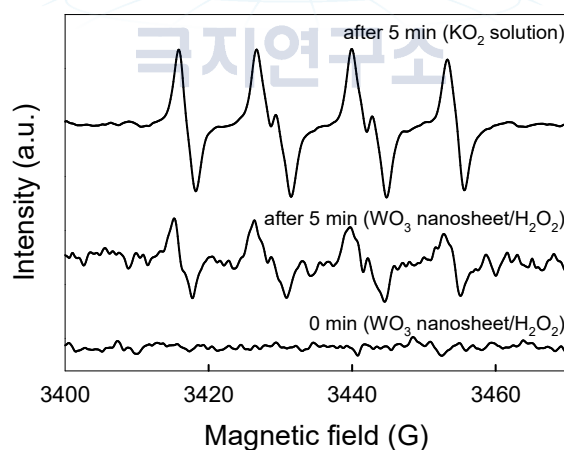


그림 50. 산화 텅스텐 나노 시트/과산화수소 시스템에서 발생하는 라디칼 측정 결과 (실험조건: [catalyst] = 0.5 g/L, [H₂O₂] = 2 mM, [KO₂] = 2 g/L, [BMPO] = 5 mM, and pH = 2.5)

제 5 절 얼음내 약물질 (pharmaceuticals)의 변화기작 연구

1. 실험적 접근 방법

- 실험 방법은 제 1 절과 유사

- 분자성 요오드의 농도는 UV-visible spectrophotometer (Shimadzu UV-2600)를 사용하여 460 nm에서의 흡광도를 측정함으로써 구하였다.

2. 연구 내용 및 결과

가. 동결하 약물질과 반응하는 무기물질 발굴

- 요오드산염 (iodate, IO_3^-)과 퍼퓨릴 알코올간의 반응은 물 (25 °C)에서는 진행되지 않았지만, 동결을 한 경우 (-20 °C)에는 빠르게 진행되었다. 얼음상에서 iodate는 퍼퓨릴 알코올과 산화, 환원 반응을 통해 분자성 요오드 (I_2)와 요오드 이온 (I^-)으로 환원되었고, 퍼퓨릴 알코올은 산화되어 시간이 지남에 따라 그 농도가 점차 감소하였다 (반응식 1-3, 그림 51). control 실험으로 동결하 iodate가 없는 경우 퍼퓨릴 알코올은 분해되지 않았고, 퍼퓨릴 알코올이 없는 경우 iodate의 농도는 변화하지 않았다. 또한, 요오드의 질량 밸런스를 측정한 결과, 모든 반응시간동안 거의 100%를 나타내었고, 이는 iodate가 분자성 요오드와 요오드 이온으로만 전환됨을 나타낸다.

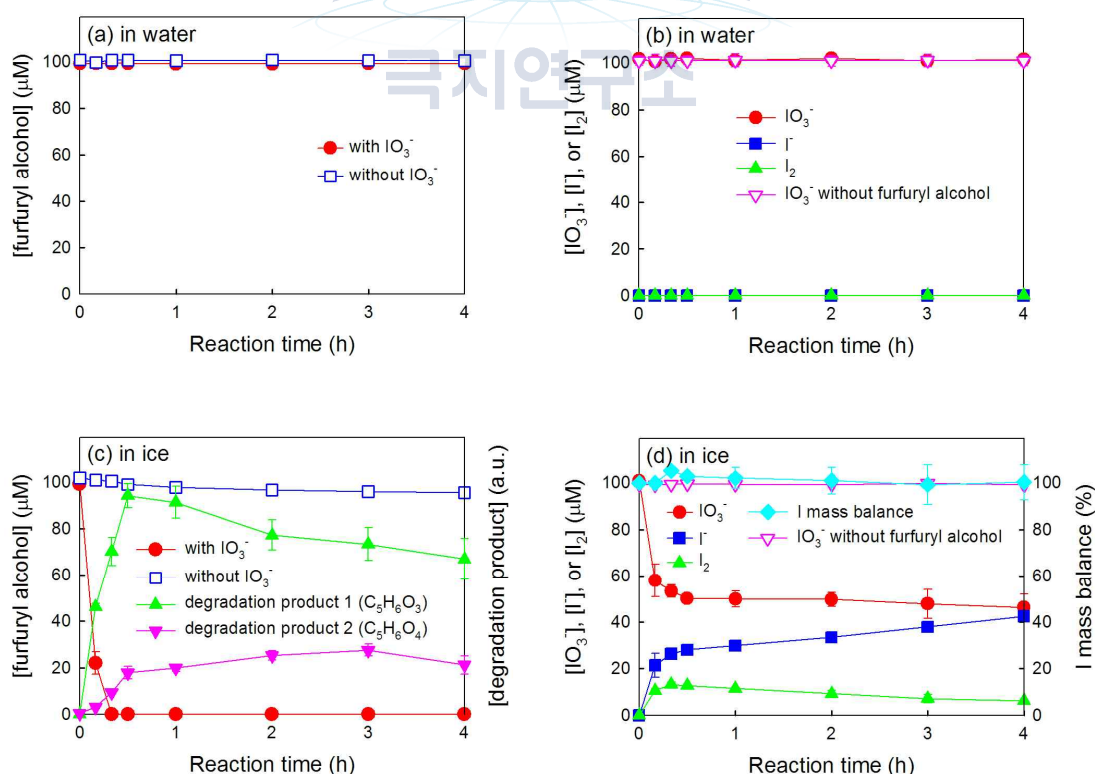
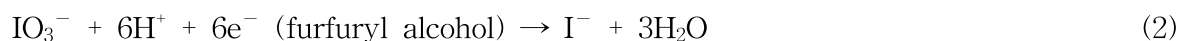
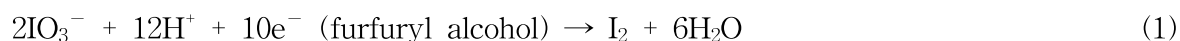
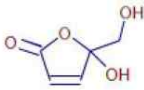


그림 51. (a and b) 액상과 (c and d) 얼음상에서 iodate와 퍼퓨릴 알코올간의 반응 결과

- ultra-high performance liquid chromatograph가 결합된 quadrupole-Orbitrap mass

spectrometer를 이용하여 퍼퓨릴 알코올의 분해 부산물을 측정 한 결과 표1의 분해 부산물이 생성되었다.

표 1. 동결하 iodate에 의한 퍼퓨릴 알코올의 산화로 생성되는 분해 부산물

No.	molecular formula	ion mass (m/z)	proposed structure
1	C ₅ H ₆ O ₃	113.023	
2	C ₅ H ₆ O ₄	129.018	

나. 동결하 약물질 분해에 대한 메커니즘 규명

- 얼음상에서 iodate와 퍼퓨릴 알코올간의 반응 메커니즘을 규명하기 위해 Raman spectroscopy를 이용하여 동결 후 준액체층내 iodate와 퍼퓨릴 알코올의 상대적 농도를 측정하였다 (그림 52). iodate의 I-O stretching vibration에 해당하는 770 cm⁻¹와 퍼퓨릴 알코올의 C=C stretching vibration에 해당하는 1504 cm⁻¹을 기준으로 상대적 농도를 측정 한 결과, iodate와 퍼퓨릴 알코올 모두 동결후 준액체층에 축적되어 있는 것을 확인하였다 (빨간, 노란, 연두색).

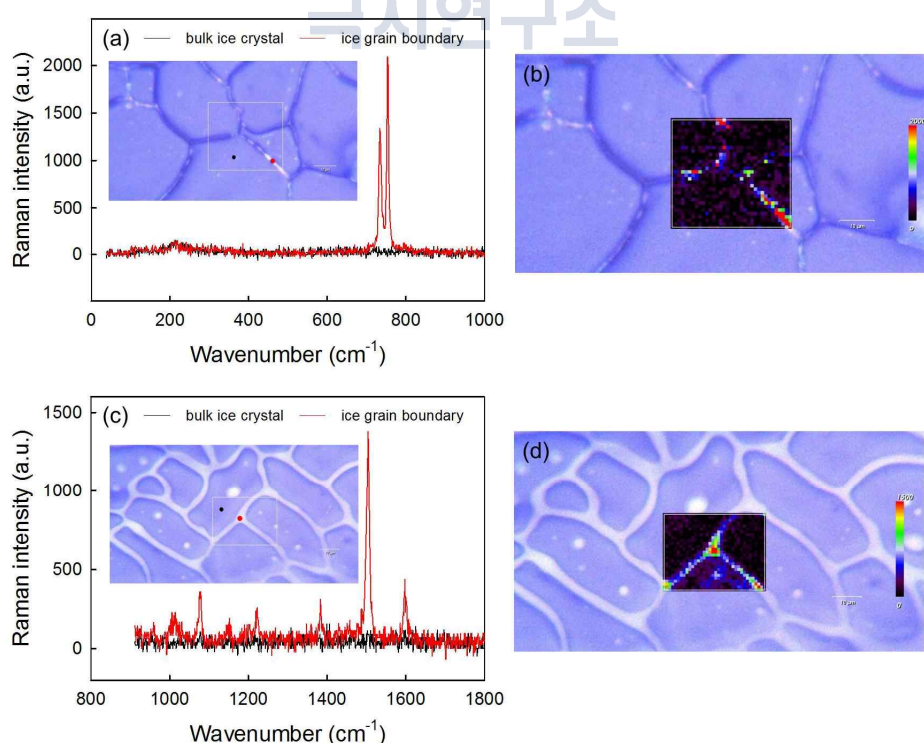


그림 52. 준액체층과 얼음입자에서의 (a and b) iodate와 (c and d) 퍼퓨릴 알코올의 상대적 농도 (Raman intensity)

- cresol red를 pH indicator로 사용하여 동결후 준액체층의 pH를 측정하였다. cresol red의 최대 흡광도를 나타내는 파장은 pH 3.0일때 액상에서는 434 nm였지만, 동결후 524 nm 이동하였다 (그림 53). 이는 monoprotonated cresol red가 diprotonated cresol red로 변하였다는 것, 즉 pH가 동결후 감소하였음을 의미한다. 동결 후 cresol red의 자외선-가시광선 흡수 스펙트럼으로부터 monoprotonated cresol red와 diprotonated cresol red의 농도비를 계산하여 pH를 추정하였다. 그 결과 iodate와 퍼퓨릴 알코올이 함유된 액상 용액의 pH가 3.0일 때 동결 후 pH가 1.2로 낮아졌다.

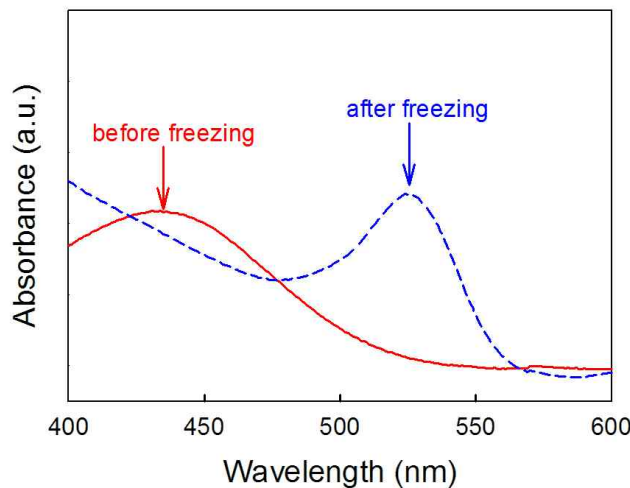


그림 53. 동결 전후의 pH indicator로 사용한 cresol red의 흡광도 변화

- 동결농축효과 (용액이 어느 과정에서 용질과 수소이온이 얼음내 준액체층에 축적되는 현상)에 의해 iodate와 퍼퓨릴 알코올간의 산화, 환원 반응 속도가 향상된다는 것을 규명하기 위해 액상에서 pH만을 감소한 경우, pH를 낮추고 퍼퓨릴 알코올의 농도를 증가시킨 경우, pH를 낮추고 iodate의 농도를 증가시킨 경우, 그리고, pH를 낮추고 퍼퓨릴 알코올과 iodate의 농도 모두를 증가시킨 경우에 대해 퍼퓨릴 알코올 분해와 분자성 요오드 생성을 측정하였다 (그림 54). pH만을 감소한 경우, 분자성 요오드의 생성이 미미하였다. pH를 낮추고 퍼퓨릴 알코올의 농도 또는 iodate 농도를 증가시킨 경우 분자성 요오드의 생성이 관측되었지만, 크지 않았다. pH를 낮추고 퍼퓨릴 알코올과 iodate의 농도 모두를 증가시킨 경우 분자성 요오드의 생성이 급격히 향상되었다. 이는 동결하 iodate와 퍼퓨릴 알코올의 빠른 산화, 환원 반응은 동결농축효과에 기인함을 나타낸다.

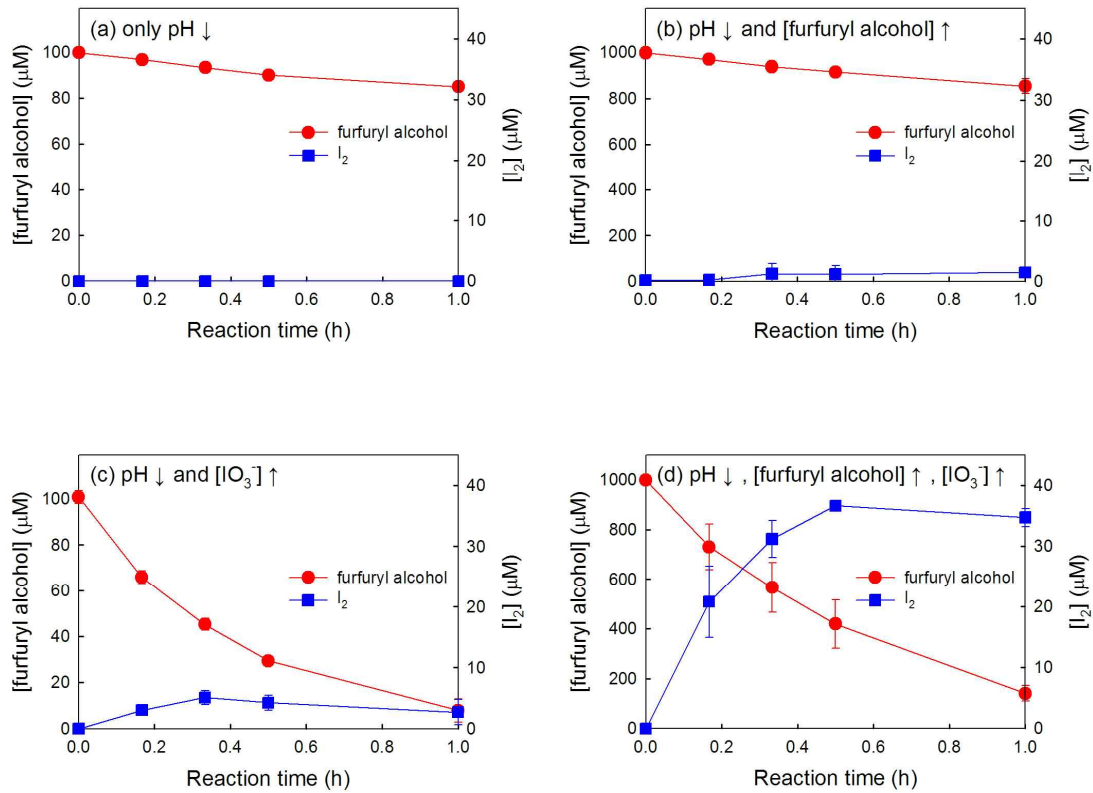


그림 54. 액상에서 분자성 요오드 생성과 퍼퓨릴 알코올 분해에 대한 pH, 퍼퓨릴 알코올 농도, iodate 농도의 영향: (a) pH만을 감소한 경우, (b) pH를 낮추고 퍼퓨릴 알코올의 농도를 증가시킨 경우, (c) pH를 낮추고 iodate의 농도를 증가시킨 경우, (d) pH를 낮추고 퍼퓨릴 알코올과 iodate의 농도 모두를 증가시킨 경우

다. 환경 조건별 분해 동역학 조사 및 이를 바탕으로 한 최적 환경 조건 도출

- 동결하 iodate와 퍼퓨릴 알코올간의 산화, 환원 반응 속도를 다양한 환경 조건에서 조사하였다. 얼음상 iodate에 의한 퍼퓨릴 알코올의 분해 속도는 iodate의 농도가 증가할수록, pH가 낮아질수록, 그리고 동결 온도가 낮을수록 증가하였다. 또한 얼음상 분자성 요오드의 생성 속도는 퍼퓨릴 알코올의 농도가 증가할수록, pH가 낮을수록, 그리고, 동결 온도가 낮을수록 증가하였다 (그림 55).

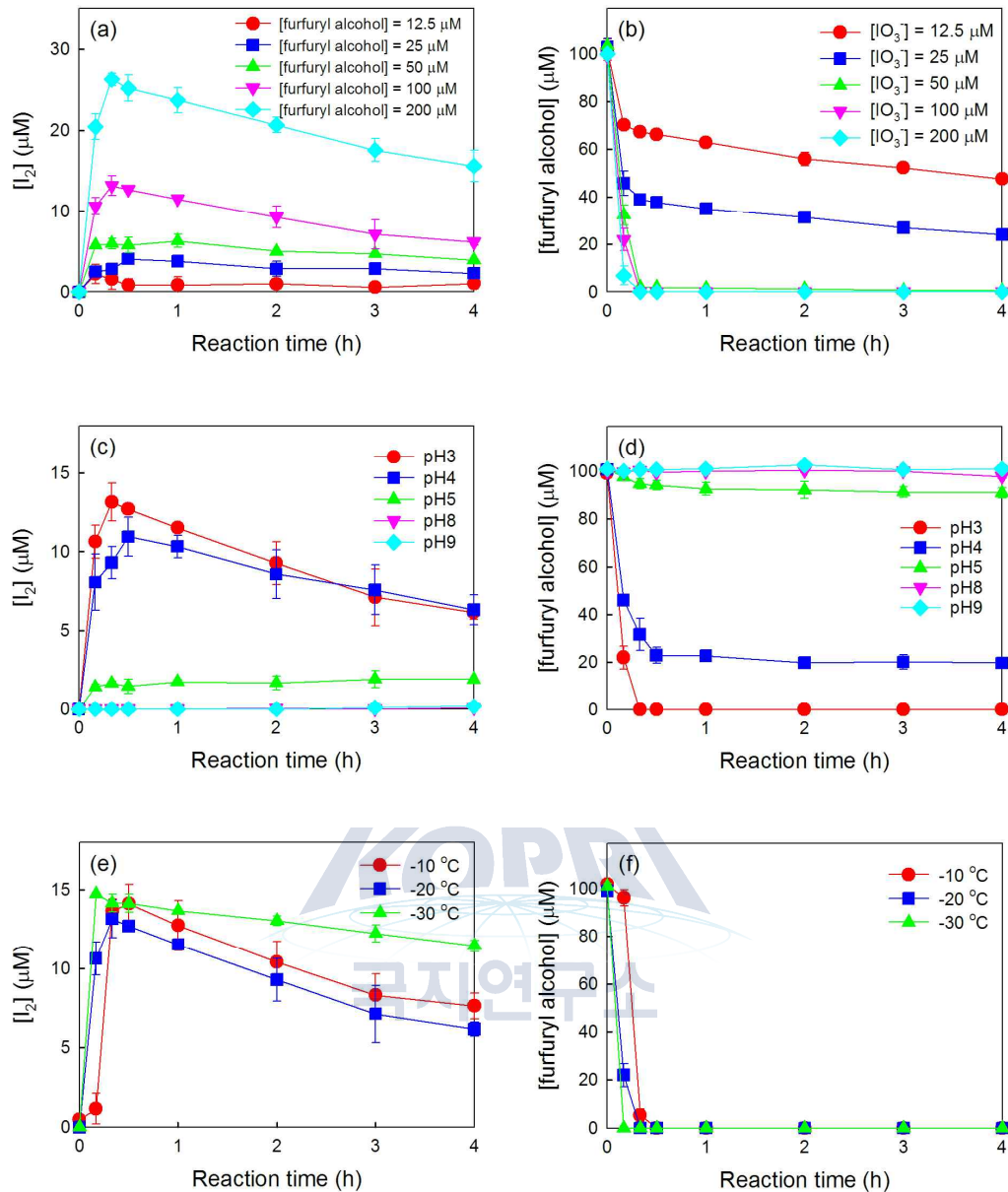


그림 55. 동결하 퍼퓨릴 알코올 농도, iodate 농도, pH, 동결 온도에 따른 (a, c, e) 분자성 요오드 생성 및 (b, d, f) 퍼퓨릴 알코올 분해

- 동결하 iodate에 의한 다양한 유기 오염물질 (퍼퓨릴 알코올, 트립토판, 시메티딘, 라니티딘, 페놀, 비스페놀 A, 아세트산, 포름산)의 분해 동역학을 조사한 결과 유독 트립토판, 시메티딘, 라니티딘과 같은 약물질의 분해가 빠르게 진행되었다. 또한 약물질이 있을 경우 분자성 요오드의 생성도 크게 증가하였다 (그림 56). 이는 약물질의 경우 electrophilic attack에 취약한, 즉 전자 주개 특성이 강한 furan, imidazole, pyrrole 그룹을 가지고 있기 때문이다. 이는 동결과 iodate를 이용한 약물질 분해가 다른 유기오염물질 분해에 비해 더욱 효과적이며, 경제성을 있음을 나타낸다.

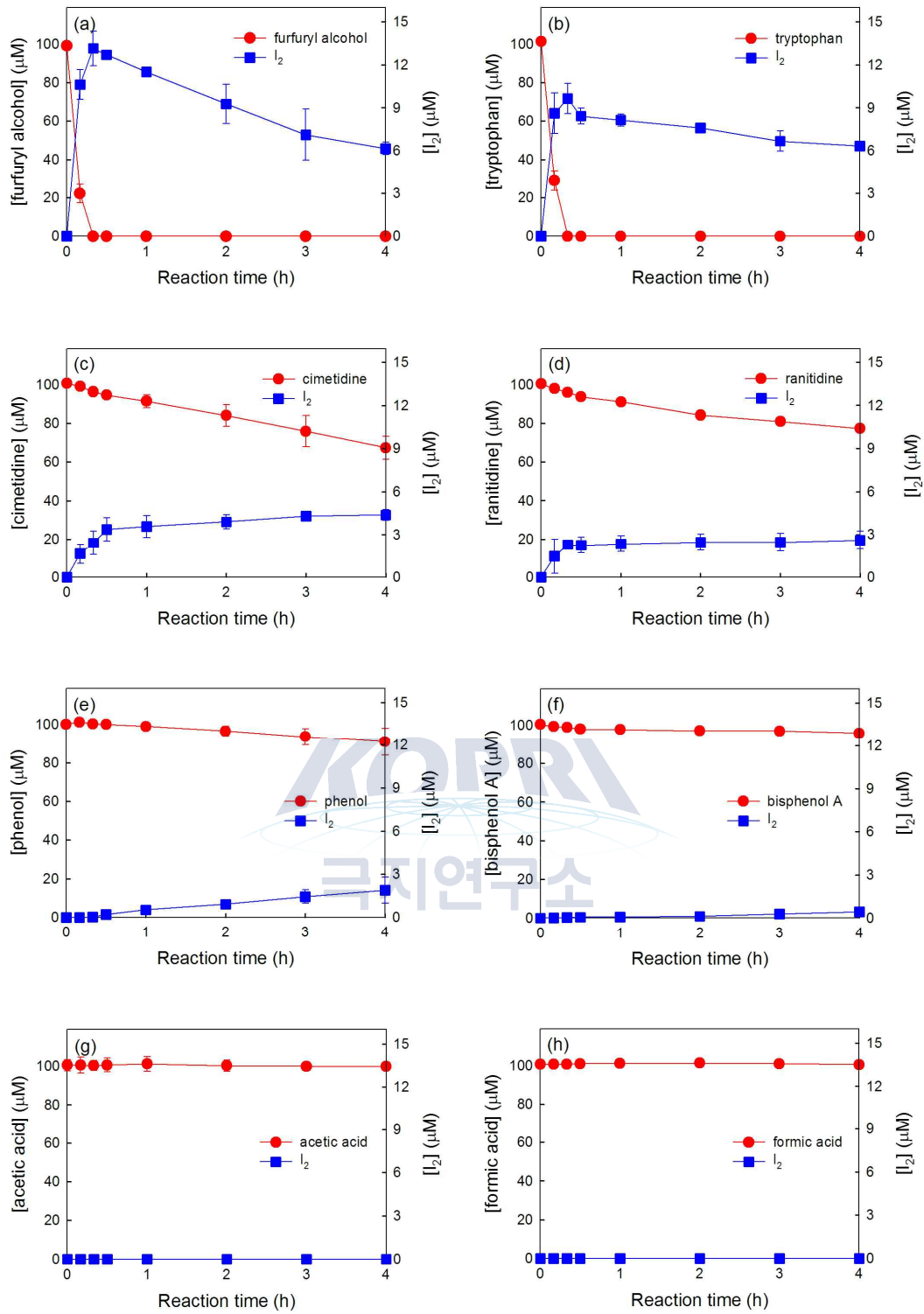


그림 56. 동결하 iodate에 의한 다양한 유기 오염물질의 분해: (a) 퍼퓨릴 알코올, (b) 트립토판, (c) 시메티딘, (d) 라니티딘, (e) 페놀, (f) 비스페놀 A, (g) 아세트산, (h) 포름산

- 동결 - 해동 반복 과정 중 유기물 유입이 iodate로부터 분자성 요오드 생성에 미치는 영향을 조사하기 위해, 동결된 용액을 용융한 후 퍼퓨릴 알코올 (100 μM)을 시료에 주입하고, 이후 용융된 용액을 다시 동결시켰다 (그림 57). 퍼퓨릴 알코올을 최초 동결 과정 이전에만 첨가한 경우, 20분 이후 분자성 요오드 생성량이 감소하였다. 반면, 동결 - 해동 반복 과정 사이

에 퍼퓨릴 알코올을 추가로 주입하면 분자성 요오드 생성이 더 오랜 시간 유지되었다. 분자성 요오드의 최대 생성량은 세 번째 동결 과정 (즉, 1.5시간 후) 이후에 23.3 μM 로 관찰되었다 (그림 57a). 이 결과는 계절적 및 주·야간 온도 변화로 인한 동결 - 해동 반복 과정 동안 유기물이 유입될 경우, 얼음 내 iodate 존재 하 분자성 요오드 생성이 촉진될 수 있음을 시사한다. iodate가 고갈되었을 때 (즉, 네 번째 동결 과정부터)는 퍼퓨릴 알코올의 분해가 중단되었다 (그림 57b). 이는 얼음 내에서 퍼퓨릴 알코올의 분해에 iodate가 필수적임을 확인해 주는 결과이다.

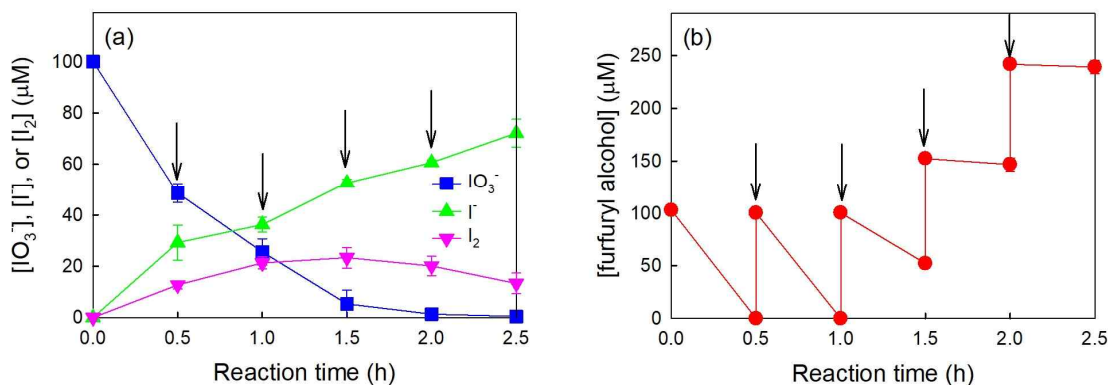


그림 57. 동결 - 해동 순환 과정 동안 퍼퓨릴 알코올의 추가 주입이 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 얼음 내 (a) 분자성 요오드 생성과 (b) 퍼퓨릴 알코올 분해에 미치는 영향

제 6 절 얼음내 3가 비소 (arsenite)의 산화 반응 연구

1. 실험적 접근 방법

- 실험 방법은 제 1 절과 유사
- 비소 3가로부터 산화되어 생성된 비소 5가의 농도는 몰리브덴 블루 발색법 (molybdene blue method)을 이용하여 측정하였다. 몰리브덴산염 시약 (molybdate reagent solution, 200 μL) 과 아스코르브산 (ascorbic acid, 100 μL , 10 g/100 mL)을 8배 희석된 샘플 (4 mL)에 넣은 후 강하게 섞고, 1시간 후 자외선-가시광선 분광 광도계 (UV-visible spectrophotometer, Shimadzu UV-2600)를 이용하여 870 nm에서의 흡광도를 측정함으로써 비소 5가의 농도를 산정하였다.
- NO_2^- 및 NO_3^- 의 정량 분석은 Dionex IonPac AG14 가드 컬럼, Dionex IonPac AS14 컬럼, Dionex AD/RS 600 서프레스, 그리고 전도도 검출기가 장착된 이온 크로마토그래피 (Dionex ICS-1100)를 이용하여 수행하였다. 이동상으로는 3.5 mM 탄산나트륨과 1.0 mM 탄산수소나트륨으로 구성된 용액을 용리액으로 사용하였다.

2. 연구 내용 및 결과

가. 동결하 3가 비소와 반응하는 무기물질 발굴

- 아질산염 (nitrite, NO_2^-)과 3가 비소 (arsenite, As(III))간의 반응은 수용액 상태 (25°C)에서는 진행되지 않았지만, -20°C 에서 동결을 한 경우에는 빠르게 진행되었다. 자세히 설명하자면, 수용액 상태에서 NO_2^- 존재하 As(III) 의 산화 (즉, 5가 비소, arsenate, As(V) 의 생성)는 관찰되지 않았다 (그림 58a). 동결 상태에서 NO_2^- 가 없을 때에는 As(III) 가 산화되지 않았으며, NO_2^- 가 존재할 때에는 As(III) 가 빠르게 산화되었다 (그림 58b). 또한 NO_2^- 는 얼음상에서 산소 또는 수소이온과 반응하여 ($2\text{NO}_2^- + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_3^-$, $3\text{NO}_2^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{NO}_3^- + 2\text{NO} + \text{H}_2\text{O}$, or $4\text{NO}_2^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{N}_2\text{O} + 2\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$) NO_3^- 로 전환될 수 있는데, 동결시 As(III) 가 있을 때 NO_2^- 가 감소한 농도는 As(III) 가 없을 때 NO_2^- 가 감소한 농도와 비슷하였다 (그림 58b). 이는 NO_2^- 가 직접적으로 As(III) 를 산화시키는 것이 아니라, NO_2^- 가 동결에 의해 변화된 물질이 As(III) 와 반응을 함으로써 As(III) 를 산화시킴을 의미한다.

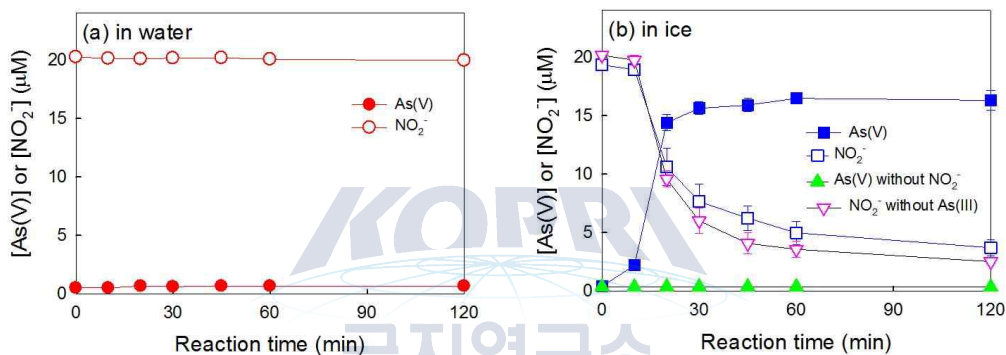


그림 58. (a) 수용액 상태에서 NO_2^- 에 의한 As(III) 의 산화 (As(V) 의 생성)와 (b) 동결 상태에서 NO_2^- 에 의한 As(III) 의 산화 및 NO_2^- 의 감소

- NO_2^- 의 초기농도가 증가함에 따라 As(III) 의 산화속도와 최종 산화농도 (2시간 후 생성된 As(V) 의 농도)가 증가하였다 (그림 59a). 또한 NO_2^- 의 초기농도가 증가할수록 NO_2^- 농도가 더 빠르게 감소하였다 (그림 59b). 특히, 주목할 만한 결과는 NO_2^- 의 초기농도가 $1\ \mu\text{M}$ 이고 As(III) 의 초기농도가 $20\ \mu\text{M}$ 일때 $0.7\ \mu\text{M}$ 의 NO_2^- 가 감소하였고, $10.9\ \mu\text{M}$ 의 As(III) 가 산화되었다. 즉, As(III) 가 산화된 양이 NO_2^- 가 줄어든 양에 비해 대략 16배 더 많았다. 또한, NO_2^- 의 초기농도가 $5\ \mu\text{M}$ 일때에도 As(III) 가 산화된 양은 NO_2^- 가 줄어든 양에 비해 대략 4배 더 많았다 (그림 59c). 이는 동결상태에서 NO_2^- 에 의한 As(III) 의 산화는 1:1 반응이 아님을 나타내고, NO_2^- 는 촉매물질로 작용하여 반복적으로 As(III) 산화에 기여함을 의미한다.

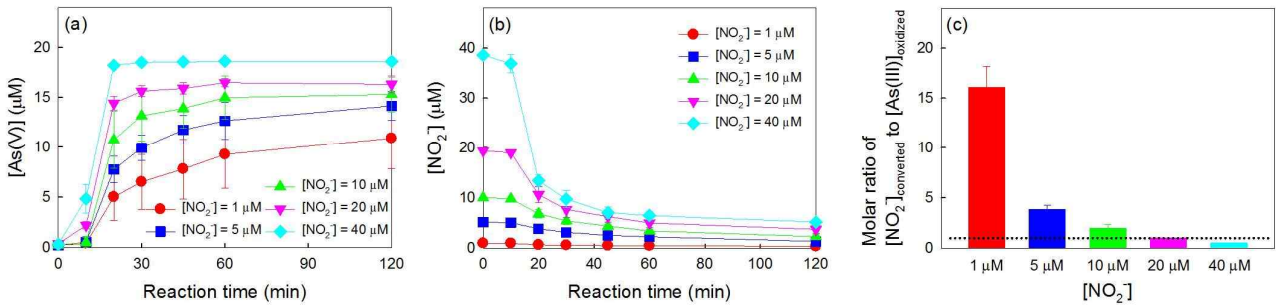


그림 59. 동결하 (a) NO₂⁻ 농도에 따른 As(III) 산화, (b) NO₂⁻ 농도 감소, (c) 감소한 NO₂⁻ 농도 대비 산화된 As(III) 농도

- As(III) 산화의 복잡한 메커니즘을 이해하기 위해, 동결 조건에서 일정한 NO₂⁻ 농도 하에서 As(III) 산화 정도를 조사하였다. [NO₂⁻] = 20 μM 조건에서 초기 As(III) 농도가 증가할수록 산화된 As(III)의 양도 증가하였다. 2시간 후, 초기 As(III) 농도가 각각 20 μM, 40 μM, 100 μM, 200 μM일 때 As(III) 산화에 의해 생성된 As(V)의 농도는 각각 16.3 μM, 34.2 μM, 77.4 μM, 150.2 μM으로 나타났다(그림 60a). As(III) 산화 효율은 (2시간 후 생성된 As(V) 농도 / 초기 As(III) 농도) × 100(%)로 정의) 초기 As(III) 농도와 관계없이 거의 일정한 값 (75.1 - 85.5%)을 유지하였다(그림 60b). 이는 산화제의 제한된 가용성으로 인해 오염물질 농도가 증가할수록 산화 효율이 감소하는 일반적인 경우와 대조적이다. 따라서 동결 용액 내에서 NO₂⁻는 As(III)를 산화한 후 NO₃⁻와 같은 안정한 질소 종으로 전환되기보다는 재생될 가능성이 있음을 시사한다.

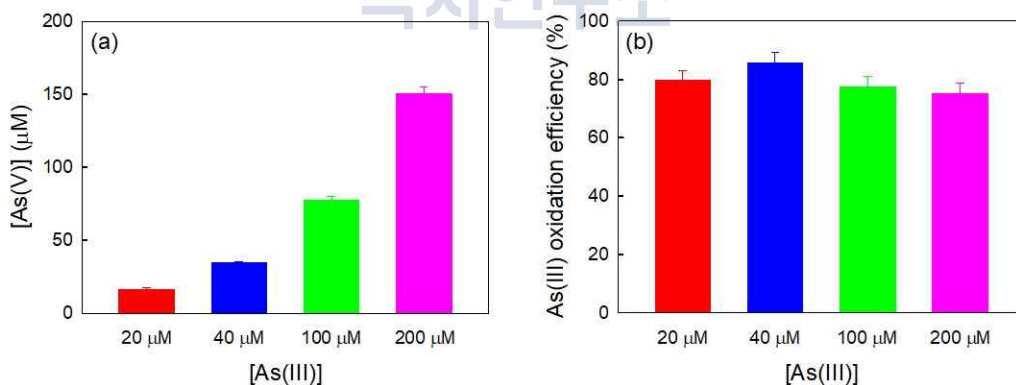


그림 60. 일정한 NO₂⁻ 농도 조건에서 초기 As(III) 농도가 (a) As(V) 생성량과 (b) As(III) 산화 효율에 미치는 영향

- 이에 반해 동결을 하지 않은 액상에서는 NO₂⁻의 농도를 변화시키더라도 As(III)의 산화가 관찰되지 않았으며, NO₂⁻의 농도변화 역시 2시간까지는 미미하였다 (그림 61). 또한 액상에서는 pH를 변화시키더라도 As(III) 산화 및 NO₂⁻ 농도변화는 거의 일어나지 않았다 (그림 62).

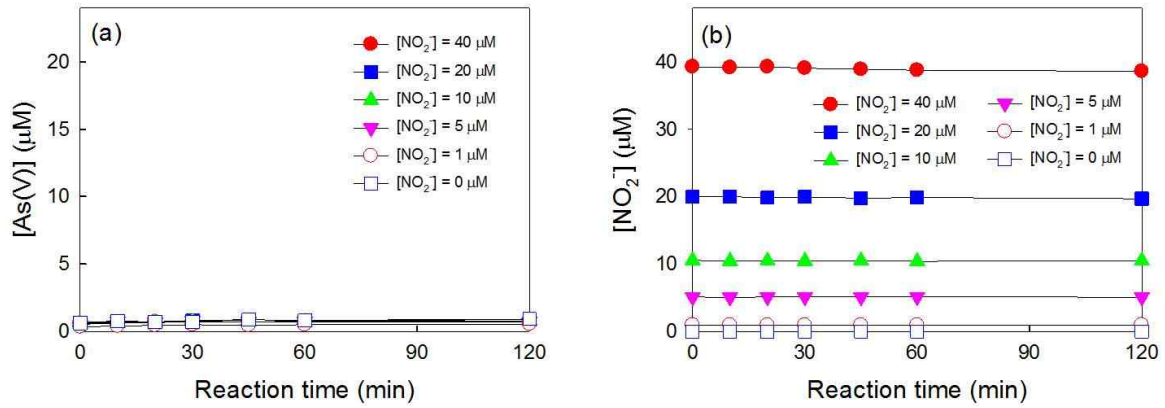


그림 61. 수용액에서 NO₂⁻ 농도에 따른 (a) As(III) 산화 및 (b) NO₂⁻ 농도 변화

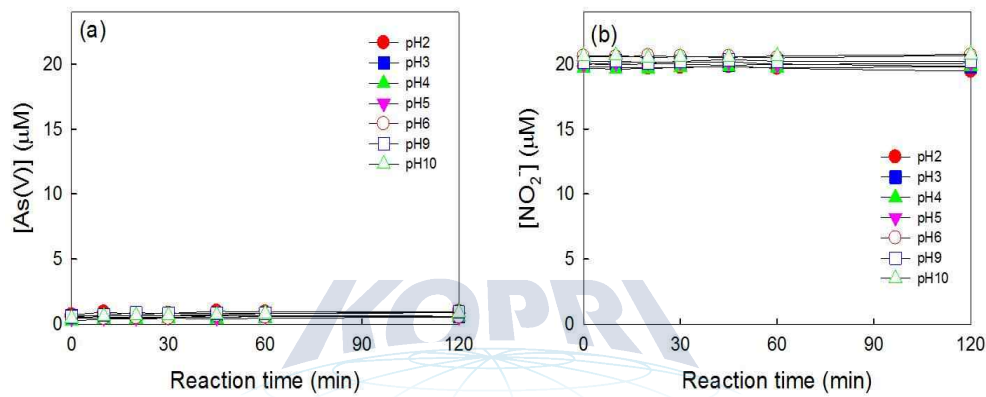


그림 62. 수용액에서 pH에 따른 (a) As(III) 산화 및 (b) NO₂⁻ 농도 변화

나. 동결하 3가 비소 산화에 대한 메커니즘 규명

- NO₂⁻는 pH에 따라 nitrous acid (HNO₂)와 nitrous acidium ion (H₂ONO⁺)의 형태로도 존재한다 (그림 63). 또한 극도의 산성조건에서 HNO₂와 H₂ONO⁺의 탈수 반응을 통해 강력한 산화제로 작용할 수 있는 nitrosonium ion (NO⁺)이 형성된다 (반응식 1). H₂ONO⁺와 HNO₂ 두 종 모두 pH 3에서는 거의 존재하지 않지만, 동결에 의한 수소이온 농축을 통해 pH가 급격하게 감소하면 생성 가능하고, 나아가 NO⁺ 역시 생성될 수 있다. 생성된 NO⁺는 동결상태에서 As(III)로부터 전자를 받아 NO[•]를 형성하고, As(III)를 As(VI)로 산화시킬 수 있다 (반응식 2). 또한, 생성된 NO[•]는 산소와 반응하여 NO₂[•]를 생성할 수 있다 (반응식 3). 나아가 NO₂[•]가 As(III)를 As(VI)로 산화시키고, NO₂⁻로 다시 되돌아온다 (반응식 4). As(III)의 As(VI)로의 산화는 반응식 2-4를 통해 가능하고, NO⁺, NO₂[•], 그리고 산소가 As(VI)를 최종적으로 As(V)로 산화시킨다 (반응식 5-7).

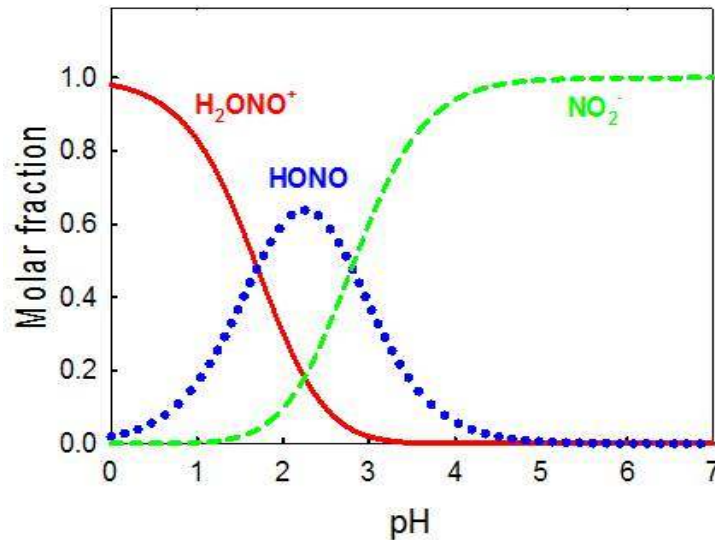
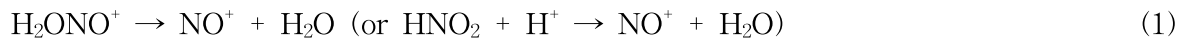


그림 63. pH에 따른 NO₂⁻의 species



- 위의 가설을 뒷받침하기 위해 우선 동결을 하였을 때 수소이온의 농도가 증가하는지, 즉 pH가 감소하는지를 확인하였다. cresol red를 pH indicator로 사용하여 동결후 pH 변화를 측정하였다. NO₂⁻와 As(III)를 포함하는 pH 3의 수용액에서 cresol red의 최대흡수파장은 434 nm였으며, 이는 cresol red의 형태가 주로 단일양성자형태로 존재할 때 나타난다. NO₂⁻와 As(III)를 포함하는 pH 3의 수용액을 동결시켰을 때 최대흡수파장은 534 nm로 관측되었다 (그림 64). 이는 cresol red가 이양성자형태로 존재할 때 나타내는 파장범위 (518 - 538nm)에 속한다. 즉, NO₂⁻와 As(III)를 포함하는 수용액을 동결시켰을 때 pH가 급격히 감소함을 나타낸다. 계산을 통해 산출된 동결 후 pH는 1로, 이는 HNO₂, H₂ONO⁺, 그리고 NO⁺ 모두 동결에 의해 생성 가능함을 뜻한다.

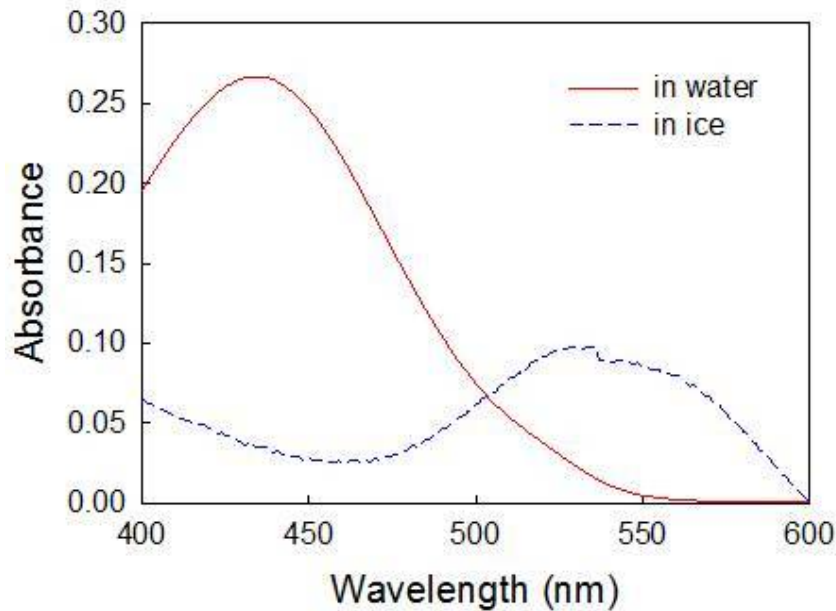


그림 64. 동결 전후 cresol red의 흡광도 변화

- 동결된 용액 (얼음 결정사이의 층 (준액체층)과 얼음 결정)내 존재하는 As(III)의 농도 분포를 공초점 라만 현미경을 통해 936 cm^{-1} 에서의 Raman signal intensity를 측정하여 시각화하였다. As(III)가 포함된 수용액을 동결시켰을 때 준액체층에 As(III)가 농축되는 현상이 명확히 관찰되었다 (그림 65). 이러한 동결농축은 pH 감소에 의해 NO_2^- 로부터 생성된 NO^+ , $\text{NO}_2^\bullet$ 과 As(III)간의 반응을 향상시키고, 최종적으로 As(III)의 산화를 가속화한다.

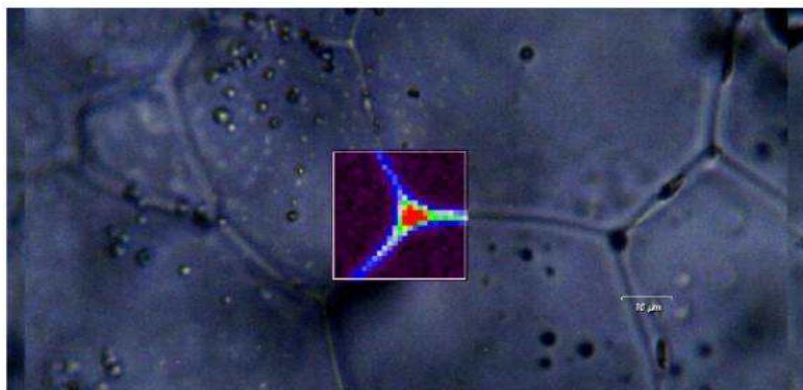


그림 65. 동결 용액에서 As(III)의 농도 분포 이미지 (빨간색: 최대농도, 검은색: 최저농도)

- 동결된 용액내 준액체층에서 NO_2^- 에 의한 As(III)의 산화를 직접 확인하기 위하여 NO_2^- 의 존재 유무에 따라 준액체층내 As(III)의 라만 스펙트럼을 측정 및 비교하였다 (그림 66). As(III) 수용액에 NO_2^- 를 첨가하지 않고 동결을 하였을때에는 477 cm^{-1} (As-O 결합), 633 cm^{-1} (As-OH 결합), 936 cm^{-1} (As-O-As 결합)에서 피크가 분명히 관찰되었지만, NO_2^- 를 첨가하고 동결한 경우에는 이러한 피크들의 크기가 상당히 줄어들었다. 이는 NO_2^- 에 의한 As(III)의 산화가 얼음상 준액체층에서 일어난다는 것을 명확히 나타낸다.

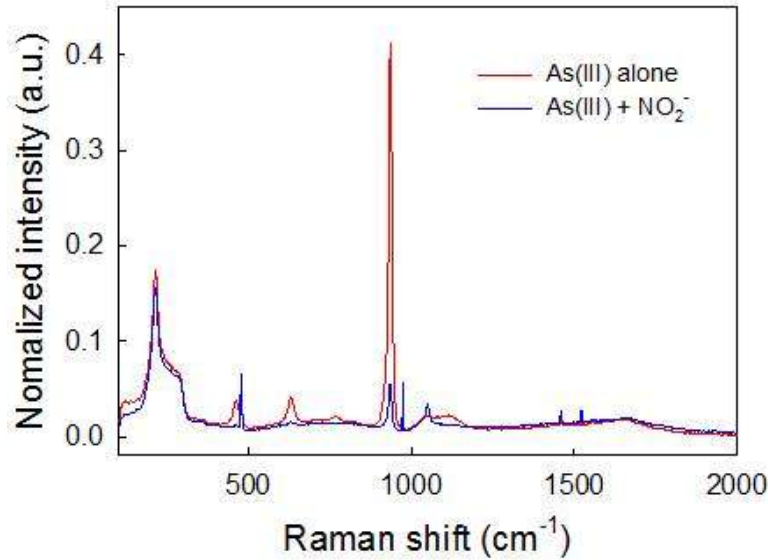


그림 66. 준액체층에서 NO₂⁻의 존재 유무에 따른 As(III)의 라만 스펙트럼

- 동결시 NO₂⁻에 의한 As(III)의 산화반응에서 산소 (O₂)의 역할을 확인하기 위해 아르곤 (Ar) 가스 퍼징을 통해 산소를 제거한 후 As(III)의 산화를 측정하였다 (그림 67). 산소의 제거는 NO₂⁻의 농도가 1 μM 인 경우와 20 μM 인 경우 모두에서 As(III)의 산화를 크게 감소시켰다. 이는 산소가 동결하 NO₂⁻에 의한 As(III) 산화에 크게 관여한다는 것을 의미한다. 반응 2시간 후 산소의 존재 유무에 따라 생성된 As(V)의 농도비는 NO₂⁻의 농도가 20 μM인 경우 1.5 (산소 존재시 15 μM/산소 부재시 10 μM)였으며, NO₂⁻의 농도가 1 μM인 경우에는 6.4 (산소 존재시 11 μM/산소 부재시 1.7 μM)였다. 이는 NO₂⁻의 농도가 작은 경우 동결하 As(III) 산화에 있어 산소의 역할이 더 중요함을 나타낸다.

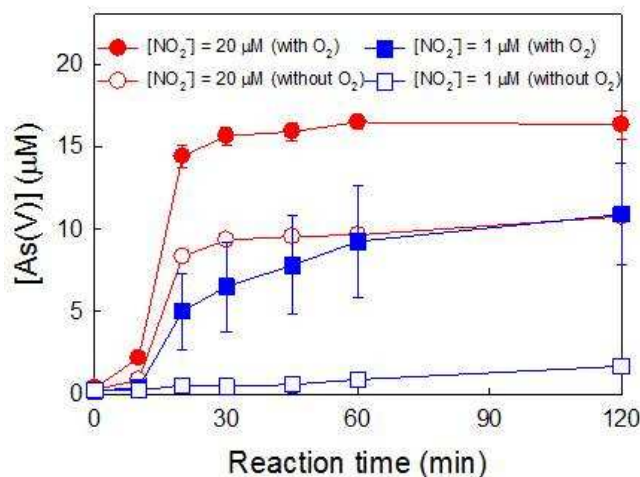


그림 67. 산소 유무 (Ar 퍼징)에 따른 동결하 NO₂⁻에 의한 As(III) 산화

다. 환경 조건별 산화 동역학 조사 및 이를 바탕으로 한 최적 환경 조건 도출

- 동결시 NO_2^- 에 의한 As(III)의 산화반응에서 pH, 음이온 및 humic acid의 존재, 동결온도, 동결방법의 영향을 조사하였다. 초기 pH가 낮은 경우 (pH 2, 3, 4)에 효과적인 As(III) 산화 (As(V) 생성)를 확인할 수 있었다. pH 5에서는 pH 4에 비해 As(III)의 산화가 급격히 느려졌으며, pH 6이상에서는 As(III)의 산화가 거의 일어나지 않았다. 이는 초기 pH가 낮은 상태 (pH 5이하)에서만 동결에 의한 pH 감소를 통해 As(III) 산화에 관여하는 NO^+ 와 $\text{NO}_2^\bullet$ 이 생성될 수 있기 때문이다 (그림 68a).
- 자연상태의 수중에는 다양한 음이온 및 humic acid가 존재하기 때문에 이들이 동결시 NO_2^- 에 의한 As(III) 산화에 미치는 영향을 조사하였다. 하지만, HCO_3^- , PO_4^{3-} , NO_3^- , humic acid가 As(III) 산화에 미치는 영향은 거의 없었으며, 이는 이러한 물질들이 동결에 의한 pH 감소, NO_2^- 와 As(III)의 준액체층내 농축에 큰 영향을 미치지 않음을 나타낸다 (그림 68b).
- 동결하 NO_2^- 에 의한 As(III)의 산화는 실험을 진행한 모든 동결 온도 (-10°C , -20°C , -30°C)에서 관찰되었다. 그러나 As(III)의 산화 시작 시점 및 속도는 동결 온도에 따라 다른 양상을 보였다. 먼저 -30°C 인 경우 동결후 0분 ~ 10분 사이에서 급격한 As(III)의 산화가 관찰되었다. -20°C 인 경우 동결후 10분까지는 As(III)의 산화가 미미하였으나, 10분 ~ 20분 사이에 급격한 As(III) 산화가 진행되었다. -10°C 인 경우에는 20분까지 As(III)의 산화가 관찰되지 않았으며, 20분 ~ 45분 사이에 빠르게 As(III) 산화가 진행되었다. 이는 동결온도가 낮을수록 동결에 의한 pH 감소 및 NO_2^- 와 As(III)의 준액체층내 농축이 빠르게 진행되기 때문이다. 하지만, 2시간이 지난 후 최종 산화된 As(III)의 농도는 동결 온도가 낮을수록 작았다. 동결온도 -10°C , -20°C , -30°C 에서 각각 $18.2\ \mu\text{M}$, $16.3\ \mu\text{M}$, $14.3\ \mu\text{M}$ 의 As(V) 생성을 보였다. 어느점 이하에서 동결이 시작되고, 화학 반응은 얼음 결정의 성장에 따라 준액체층에서 진행되고, 완전히 동결되었을 때 (준액체층이 사라졌을 때)에는 화학 반응이 멈추게 된다. 보다 낮은 온도 (-30°C)에서는 빠르게 동결이 진행되고, 완전히 동결되어 반응이 멈추는 데까지의 시간이 더 짧다. 즉, 준액체층에서 화학 반응이 가능한 시간이 상대적으로 더 짧아 상대적으로 낮은 As(V)의 생성을 보였다. 보다 높은 온도 (-10°C)에서는 천천히 동결되고, 완전히 동결되는 시간이 더 길기 때문에, 준액체층에서 화학 반응이 진행될 수 있는 시간이 더 길다. 따라서, 상대적으로 높은 As(V)의 생성을 나타내었다 (그림 68c).
- 에탄올을 냉매로 사용하는 수냉식 동결방법과 공랭식 동결방법에서의 NO_2^- 에 의한 As(III) 산화 동역학을 조사하였다. 수냉식 동결방법에서는 반응시작 10분 후 급격한 As(III) 산화가 관찰되었지만, 공랭식 동결방법에서는 반응시작 1시간 후부터 As(III) 산화를 확인할 수 있었다 (그림 68d). 이러한 차이는 공기에 비해 에탄올의 비열용량 및 밀도가 높고 (에탄올: 비열용량 = $2.1\ \text{kJ/kg}\cdot^\circ\text{C}$, 밀도 = $826\ \text{kg/m}^3$, 공기: 비열용량 = $1.0\ \text{kJ/kg}\cdot^\circ\text{C}$, 밀도 = $1.4\ \text{kg/m}^3$), 따라서 에탄올의 냉각능력이 보다 뛰어나기 때문이다. 또한, 공랭식 동결을 통해서는 최종적으로 $18.4\ \mu\text{M}$ 의 As(V) 생성을 관찰할 수 있었고, 수냉식 동결을 통해서는 그보다 낮은 $16.3\ \mu\text{M}$ 의 As(V) 생성을 관찰할 수 있었다. 이는 앞에서 언급한 바와 같이 공랭식 동결을 통해 보다 천천히 동결시킴으로써 준액체층내에서의 반응 시간 (As(III) 산화 시간)이 증가되었기 때문이다.

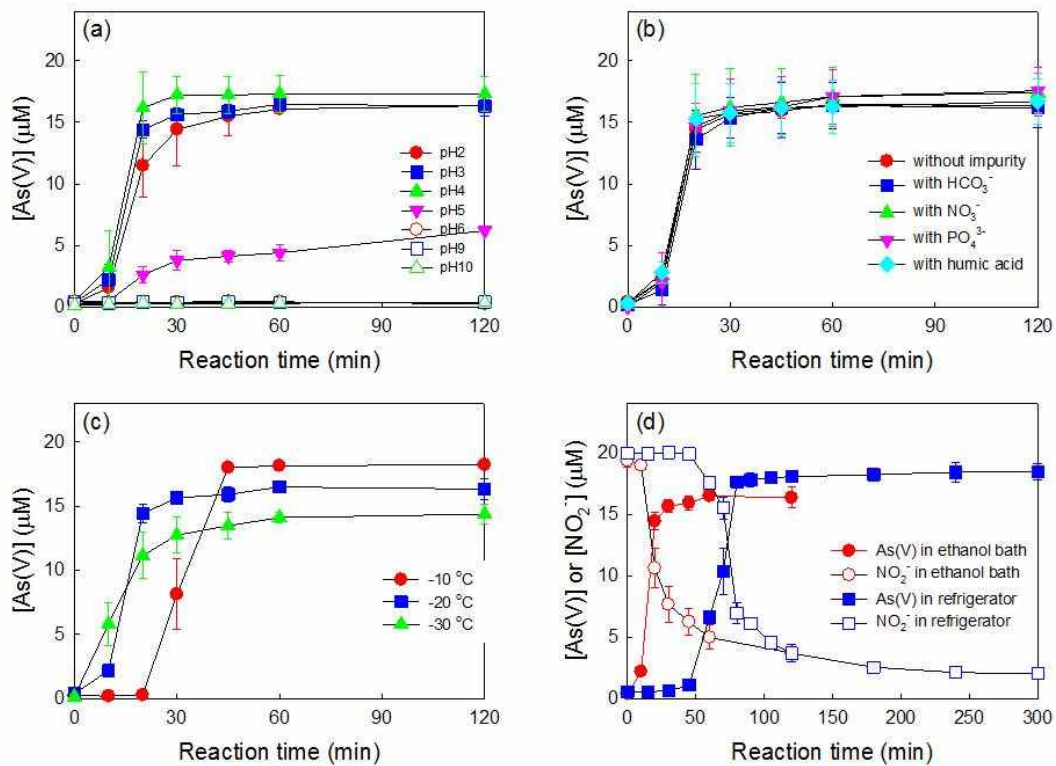


그림 68. 동결하 NO_2^- 에 의한 As(III) 산화에 있어 (a) pH, (b) 음이온 및 humic acid의 존재, (c) 동결 온도, (d) 동결 방법의 영향

제 7 절 동결 수처리 공정의 현장적용 가능성 평가

1. 실험적 접근 방법

- 실험 방법은 제 1 절과 유사
- 2가 철이온 (Fe^{2+})을 정량하기 위해 ferrozine 방법을 사용하였다. 시료 용액 (1 mL)에 물 (2 mL)과 ferrozine 용액 (0.1 mL, 10 mM)을 첨가하였다. 희석된 시료와 ferrozine 용액을 포함한 혼합물을 5초간 강하게 혼합한 후, 자외선 - 가시광선 분광광도계 (Shimadzu ISR-2200)를 이용하여 562 nm에서 흡광도를 측정하였다.
- 야외 실험은 대한민국 춘천시 한림대학교 생명과학관 5층 발코니 (37.8863° N, 127.7382° E)에서 수행되었다. 야외 실험 동안의 온도는 디지털 온도계 (Daihan Scientific A1.H9213)를 사용하여 측정하였다. 본 실험에서는 2가 철이온과 브롬산염을 포함한 수용액을 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET) 병에 담았으며, 일출 이후 발생할 수 있는 광화학 반응을 방지하기 위해 알루미늄 포일로 차광하였다. 수용액 시료가 담긴 PET 병은 동결을 위해 실외 테이블 위에 놓았으며, 이 시점을 반응 시작점으로 정의하였다.

2. 연구 내용 및 결과

가. 파일릿 반응기에 대한 최적의 운전 조건 선정

- 브롬산염 (bromate, BrO_3^-)은 브롬화 이온 (bromide, Br^-)이 함유된 폐수를 다양한 고도산화 공정을 통해 처리할 때 생성된다. 브롬산염은 높은 독성을 지니고 있어, WHO와 US EPA에서는 음용수에 함유된 브롬산염의 농도를 $10 \mu\text{g/L}$ ($0.0782 \mu\text{M}$)이하로 엄격히 제한하고 있다. 따라서, 브롬산염을 독성이 낮고, 물리적 제거가 용이한 브롬화 이온으로 전환하는 연구가 활발히 진행되고 있다. 2가 철이온 (ferrous ion, Fe^{2+})을 환원제로 사용하였을 때, 수용액 상태 (25°C)에서는 브롬산염의 제거 및 브롬화 이온의 생성이 매우 느리게 진행되었으나, -20°C 에서 동결을 한 경우에는 브롬산염의 제거 및 브롬화 이온의 생성이 매우 빠르게 진행되었다 (그림 69a). 또한, 2가 철이온의 농도 역시 25°C 에서는 느리게 감소하였으나, -20°C 에서는 매우 빠르게 감소하였다 (그림 69b). 2가 철이온의 농도가 $500 \mu\text{M}$ 일 때 동결 상태에서는 20분 이내로 $50 \mu\text{M}$ 의 브롬산염이 모두 제거되었으나, 수용액 상태에서는 12시간 이상 소요되었다 (그림 70).

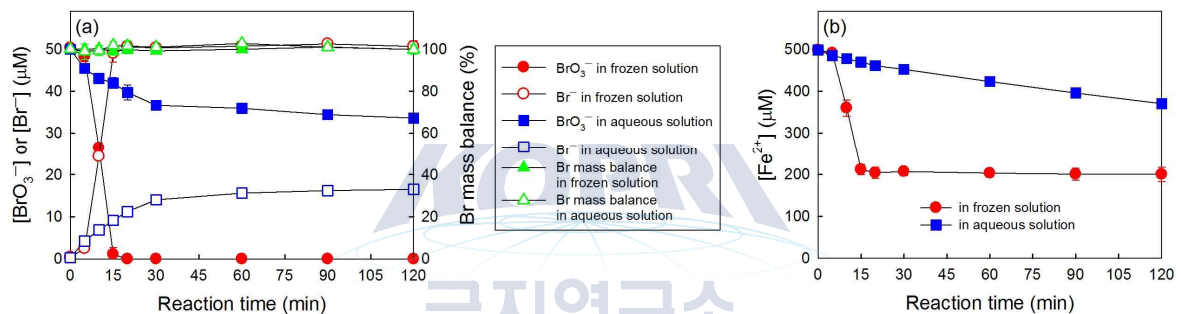


그림 69. (a) 수용액 (25°C) 및 동결 (-20°C) 상태에서 Fe^{2+} 에 의한 BrO_3^- 환원 및 Br^- 생성, (b) Fe^{2+} 의 농도 변화

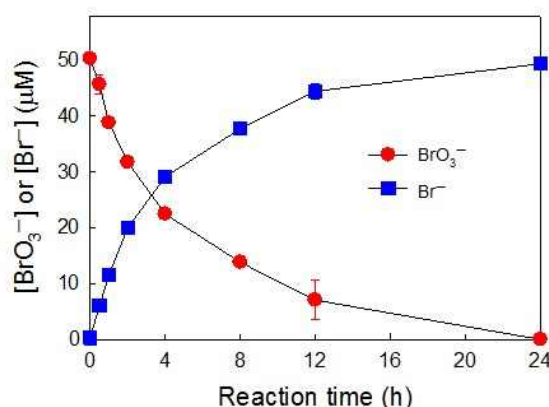


그림 70. 수용액 (25°C)에서 Fe^{2+} 에 의한 BrO_3^- 환원 및 Br^- 생성 (장기 관측 실험)

- 브롬산염의 동결농축효과 (동결에 의해 용질이 얼음 결정사이의 준액체층에 축적되는 현상)를 증명하기 위해 Raman spectroscopy를 이용하여 얼음 결정과 준액체층에서의 브롬산염의 상대적 농도를 측정하였다. 그 결과 동결후 브롬산염은 얼음 결정에는 거의 존재하지 않고,

대부분 준액체층에 분포하였다 (그림 71).

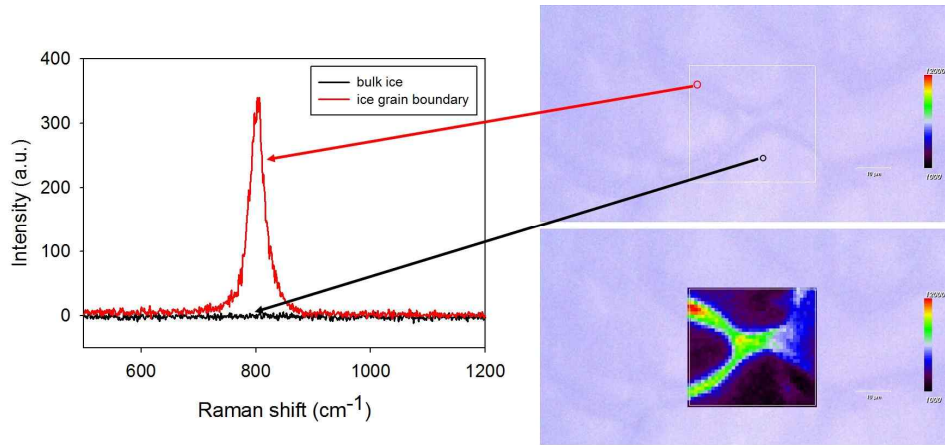
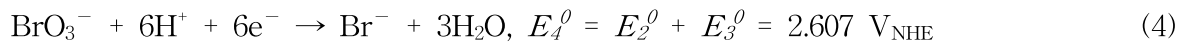


그림 71. 동결후 얼음 결정과 준액체층에서의 브롬산염의 상대적 농도 (빨간색: 최대농도, 검은색: 최저농도)

- 이론적으로 2가 철이온에 의한 브롬산염의 환원은 반응식 1-5에 의해 진행이 된다. 즉, 브롬산염과 2가 철이온의 농도가 높을수록, 그리고 pH가 낮을수록 브롬산염의 환원이 빠르게 진행된다. 따라서, 동결농축효과에 의한 용질의 농도 증가 및 pH의 감소는 브롬산염의 환원 및 브롬화 이온의 생성을 향상시킬 수 있다.



- 동결 20분후 브롬산염 50 μM 은 모두 브롬화 이온으로 전환이 되었다. 동시에 2가 철이온의 농도는 500 μM 에서 200 μM 로 감소하였다 (그림 69). 즉 반응한 2가 철이온과 브롬산염의 농도비는 약 6:1로 이는 반응식 1-5에 의해 2가 철이온과 브롬산염이 얼음내에서 반응함을 의미한다.
- -20°C 에서 동결을 하였을때 2가 철이온 농도에 따른 브롬산염의 환원을 조사하였다. 2가 철이온의 농도가 높을수록, 브롬산염의 환원 (제거) 속도 및 환원에 의해 제거된 양이 증가하였다. 또한, 실험한 모든 2가 철이온 농도에서 브롬산염이 제거된 만큼 브롬화 이온이 생성되었다 (그림 72).

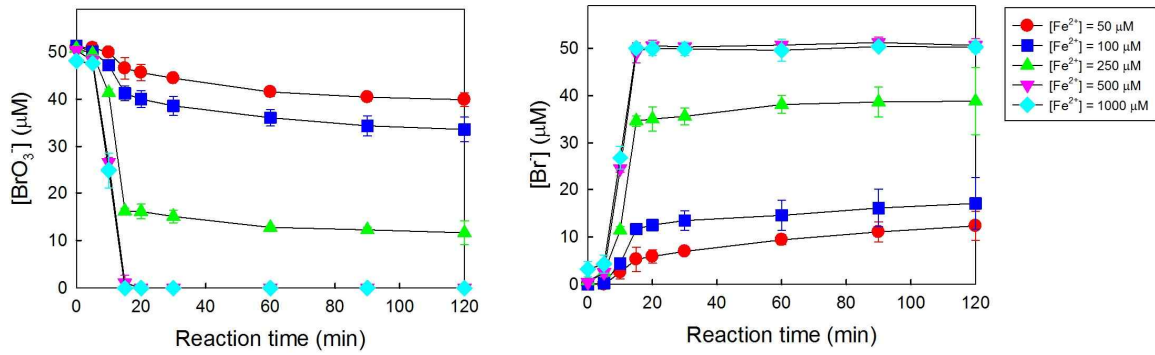


그림 72. 2가 철이온의 농도에 따른 브롬산염의 제거 및 브롬화 이온의 생성

- pH에 따른 동결/2가 철이온 시스템에서의 브롬산염 제거 및 브롬화 이온 생성을 조사한 결과, 일반적으로 pH가 낮은 조건에서 브롬산염의 제거 및 브롬화 이온의 생성이 빠르게 진행되었다. 염기성 조건 (pH 9이상)에서는 브롬산염의 제거가 거의 일어나지 않았으나, 산성 조건 (pH 6이하)에서는 브롬산염 50 μM이 30분 이내에 모두 제거되었다 (그림 73).

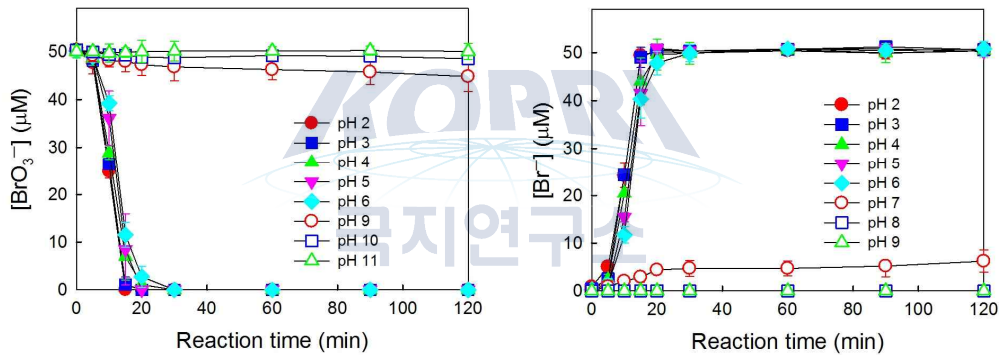


그림 73. pH에 따른 브롬산염의 제거 및 브롬화 이온의 생성

- 동결 온도에 따른 동결/2가 철이온 시스템에서의 브롬산염 제거 및 브롬화 이온 생성을 조사한 결과, 동결 온도가 낮을수록 브롬산염의 제거 및 브롬화 이온의 생성이 빠르게 진행되었다 (그림 74). 동결 온도가 낮을수록 얼음 결정이 빠르게 형성되고 성장한다. 따라서, 동결에 의한 용질의 농축 및 pH의 감소가 빠르게 진행됨으로써, 2가 철이온과 브롬산염간의 산화, 환원 반응이 빠르게 진행되기 때문이다.

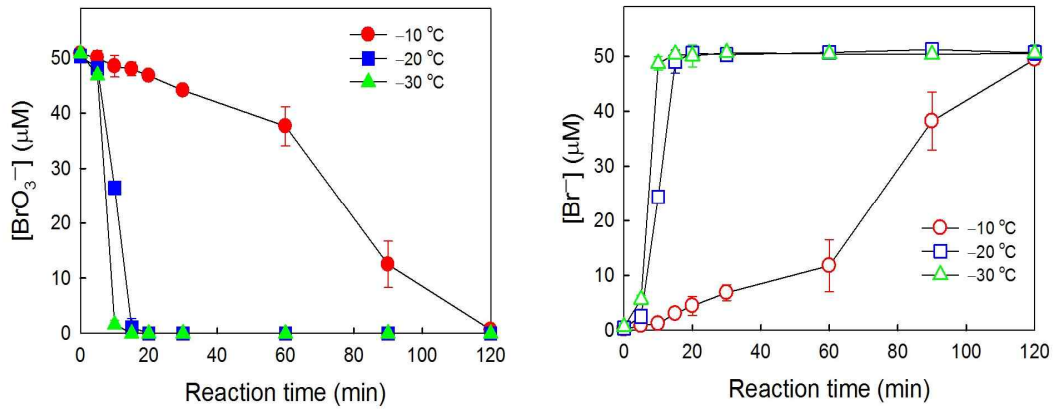


그림 74. 동결 온도에 따른 브롬산염의 제거 및 브롬화 이온의 생성

- 동결/2가 철이온 시스템의 브롬산염 제거 및 브롬화 이온 생성에 대한 다양한 음이온 및 휴믹산의 영향을 조사하였다. bicarbonate, dihydrogen phosphate, nitrate, Suwannee river 휴믹산이 있는 조건에서도 브롬산염의 제거가 20분 이내 완료되었다 (그림 75). 이는 동결하 2가 철이온과 브롬산염간의 산화, 환원 반응은 다른 음이온이나 휴믹산에 의해 거의 영향을 받지 않음을 나타낸다.

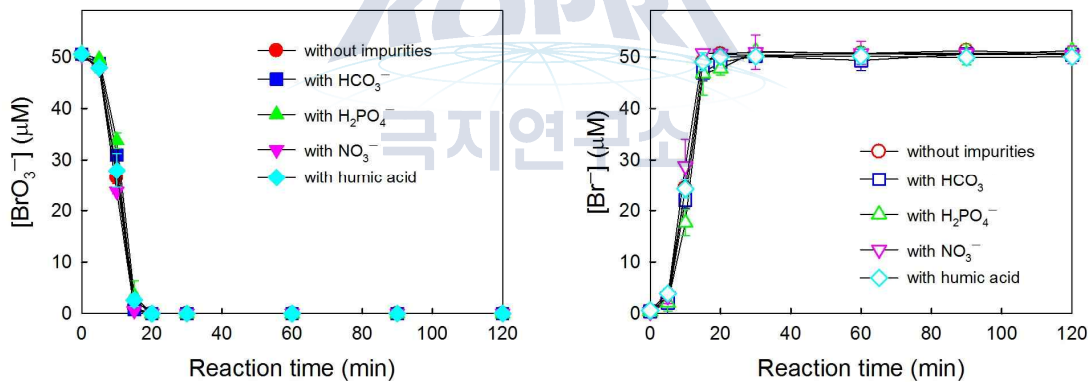


그림 75. 동결/2가 철이온 시스템을 이용한 브롬산염 제거 및 브롬화 이온 생성에 대한 음이온과 휴믹산의 영향

나. 야외실험 (자연 동결)을 통한 동결 수처리 공정의 현장적용 가능성 평가

- 동결/2가 철이온 시스템의 현장적용 가능성을 평가하기 위해 증류수가 아닌 실제 수돗물에서의 브롬산염의 환원 및 브롬화 이온의 생성을 조사하였다. 실제 수돗물에는 다양한 음이온과 유기물이 함유되어 있고, pH도 중성에 가깝기 때문에 이러한 환경은 동결/2가 철이온 시스템을 이용한 브롬산염 제거에 영향을 미칠 수 있다. 수돗물에서의 브롬산염의 환원 및 브롬화 이온의 생성은 pH 3의 증류수에서보다 느리게 진행되었다. 하지만, 30분 이내로 모든 브롬산염이 제거되었다. 생성된 브롬화 이온의 농도는 처음 존재한 브롬산염의 농도와 같았고, 이는 동결/2가 철이온 시스템을 이용하여 수돗물내 브롬산염을 제거하면 100% 브롬화 이온으로 전환되며, 다른 브롬 함유 물질의 생성이 없다는 것의 의미한다. 반면 동결을

하지 않은 경우에는 2시간 반응 후 브롬산염의 제거효율은 약 20%로, 동결을 한 경우보다 크게 낮았다 (그림 76).

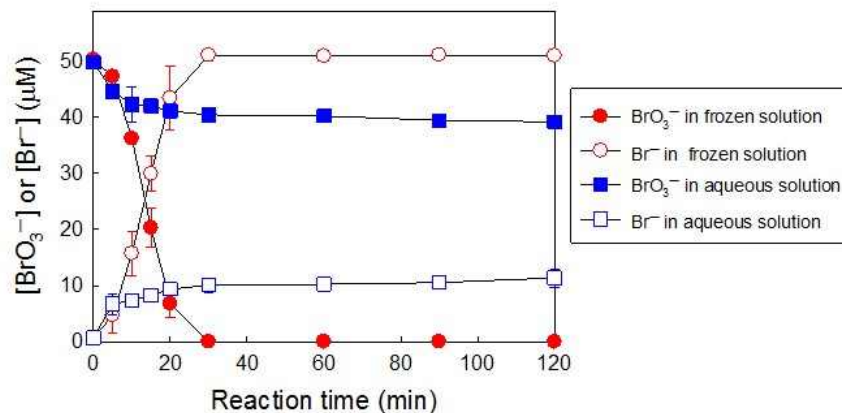


그림 76. 동결/2가 철이온 시스템을 이용한 수돗물내 브롬산염의 제거

- 동결을 위한 전력 사용을 배제하기 위해 겨울철 저온을 이용하여 동결을 진행하였고, 자연 동결/2가 철이온 시스템의 브롬산염 제거 효율을 측정하였다. 2가 철이온과 브롬산염이 함유된 용액을 알루미늄 호일로 감싼 PET 병에 주입하고, 야외에 설치된 테이블에 놓아두었다. 야외실험은 강원도 춘천시 한림대학교 생명과학관 5층 야외 테라스에서 실시되었으며, 디지털 온도계를 이용하여 온도를 측정한 결과 실험이 진행되는 동안의 온도는 $-8.9 \sim -13.9^\circ\text{C}$ 였다 (그림 77). 용액의 용량이 10 mL일 때에는 3시간 후 모든 브롬산염이 2가 철이온에 의해 환원되어 브롬화 이온으로 전환되었다. 용액의 용량을 100 mL로 증가시켰을 때에는 브롬산염의 제거가 보다 느리게 진행되었으나, 8시간 후 브롬산염의 제거가 완료되었다 (그림 78). 용액의 용량이 증가할수록 얼음 결정의 형성 및 성장이 보다 느리게 진행되기 때문에 브롬산염의 제거가 느리게 진행되었다. 따라서, 보다 효과적인 반응기 (열전달에 효과적인 형태 및 재질 사용)의 개발이 필요하다.



그림 77. 자연 동결을 이용한 브롬산염 제거 야외실험

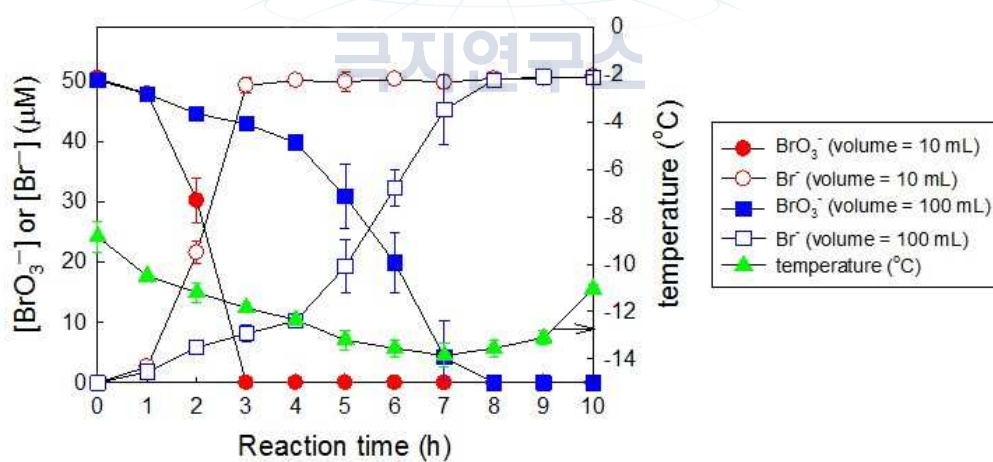


그림 78. 용액의 부피에 따른 자연 동결/2가 철이온 시스템의 브롬산염 제거 및 브롬화 이온 생성 효율

제 4 장 연구개발목표 달성도 및 대외기여도

제 1 절 연구개발목표의 달성도

1. 정성적 성과

성과목표	세부목표		평가착안점	달성내용	가중치 (%)	달성도 (%)
동결을 이용한 peroxymonosulfate 활성화 및 유기오염물질 분해 기작 연구	1-1	동결을 이용한 peroxymonosulfate 활성화 메커니즘 연구	- 라디칼 제거물질 존재 여부에 따른 오염물질의 분해 동역학 조사 - 전자 상자성 공명 (EPR) 분석법과 형광 (fluorescence) 분석법을 이용한 라디칼 발생 여부 조사	p27~28	5.0	100
	1-2	동결에 의한 peroxymonosulfate와 오염물질의 얼음 미세구조 내 농축현상 규명	- 라만 (Raman) 분광법을 이용한 동결시 peroxymonosulfate와 오염물질의 얼음내 분포 조사	p29	3.3	100
	1-3	동결을 이용한 peroxymonosulfate 활성화 안정성 평가	- 반복적 분해 실험을 통한 동결/peroxymonosulfate 시스템의 분해 지속성 조사	p29~30	5.0	100

염소이온과 peroxymonosulfate가 있는 조건에서 동결에 의한 산화종 생성 및 오염물질 분해 메커니즘 연구	2-1	염소이온과 peroxymonosulfate가 있는 조건에서 동결에 의해 생성되는 산화종 및 오염물질 분해 메커니즘 규명	- 분해 부산물 분석을 통한 동결/염소이온/peroxymonosulfate 시스템에서 발생하는 산화종 및 분해 메커니즘 예측 - 동결시간에 따른 하이포염소산 (HOCl) 발생량 측정을 통한 산화종 규명	p30~32	5.0	100
	2-2	카운터 이온 (XCl) 및 공존하는 자연 물질의 종류에 따른 오염물질 분해 동역학 조사	- 카운터 양이온 (Na^+, K^+, NH_4^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Al^{3+})의 종류에 따른 동결/염소이온/peroxymonosulfate 시스템의 분해 성능 비교 - 음이온 (NO_3^-, HCO_3^-, H_2PO_4^-) 존재하 동결/염소이온/peroxymonosulfate 시스템의 분해 동역학 조사	p32~33	3.3	100
	2-3	염소이온/peroxymonosulfate/동결 시스템의 분해 안정성 평가 및 안정성 향상 방법 개발	- 공기 동결 방법과 냉매 동결 방법에서의 동결/염소이온/peroxymonosulfate 시스템의 분해 효율 비교 - 겨울철 저온을 활용하는 동결/염소이온/peroxymonosulfate 시스템의 분해 성능 및 안정성 평가	p34~35	5.0	100

동결시 iodate와 할로젠 이온간의 반응에 의한 산화종 생성 및 오염물질 분해 기작 연구	3-1	동결시 iodate와 반응하여 산화종을 생성하는 할로젠 이온 발굴	- 동결시 iodate와 반응하여 산화종을 생성하는 염소이온 발굴 - 생성된 산화종을 이용한 페놀 분해 실험	p35~36	5	100
	3-2	할로젠 이온과 iodate가 있는 조건에서 동결에 의해 생성되는 산화종 및 오염물질 분해 메커니즘 규명	- UV-visible spectroscopy를 이용하여 하이포염소산 (HOCl) 생성 확인 - quadrupole-Orbitrap mass spectrometer를 이용하여 분해 부산물 분석	p36~38	3.3	100
	3-3	실험 조건 (pH, 온도, 농도 등)에 따른 오염물질 분해 동역학 조사	- pH, 염소이온과 iodate 농도, 동결온도에 따른 페놀 분해 kinetic 조사 - 오염물질의 종류에 따른 분해 kinetic 조사	p38~39	5.0	100

얼음특성을 활용한 환경 소재 합성, 활성 평가, 분해 메커니즘 규명	4-1	얼음특성을 활용한 광화학/전기 화학/촉매 소재 합성	- 얼음 입자를 이용한 산화 텅스텐 나노 시트 합성	p40~43	3.4	100
	4-2	얼음특성을 활용하여 개발한 환경 소재의 다양한 조건하 분해 효율 측정	- 다양한 조건에서 얼음입자를 이용하여 합성한 산화 텅스텐 나노 시트의 비소 산화 효율 측정	p43~45	3.4	100
	4-3	얼음특성을 활용하여 개발한 환경 소재에서 발생하는 산화종 및 분해 메커니즘 규명	- ascorbic acid (하이드로퍼옥실 라디칼 제거물질)과 tert-butyl alcohol (하이드록실 라디칼 제거물질) 존재하 비소 산화 kinetic 조사 - ESR spectroscopy를 이용한 라디칼 분석	p45~46	3.3	100

얼음내 약물질 (pharmaceuticals) 의 변화기작 연구	5-1	동결하 약물질과 반응하는 무기물질 발굴	- 동결하 아이오데이트 (iodate, IO_3^-)와 퍼퓨릴 알코올간의 산화, 환원반응을 통한 퍼퓨릴 알코올 분해 및 iodate의 전환 측정 - 퍼퓨릴 알코올의 분해 부산물 측정	p47~48	5.0	100
	5-2	동결하 약물질 분해에 대한 메커니즘 규명	- Raman spectroscopy를 이용하여 동결 후 준액체층내 iodate와 퍼퓨릴 알코올의 상대적 농도를 측정 - cresol red를 pH indicator로 사용하여 동결후 준액체층의 pH 측정 - 액상에서 pH 감소, 퍼퓨릴 알코올 농도 증가, iodate 농도 증가에 따른 퍼퓨릴 알코올 분해와 분자성 요오드 생성 측정	p48~50	5.8	100
	5-3	환경 조건별 분해 동역학 조사 및 이를 바탕으로 한 최적 환경 조건 도출	- 동결하 퍼퓨릴 알코올 농도, iodate 농도, pH, 동결 온도에 따른 분자성 요오드 생성 및 퍼퓨릴 알코올 분해 측정 - 오염물질 종류에 따른 분자성 요오드 생성 및 퍼퓨릴 알코올 분해 측정	p50~53	5.8	100

얼음내 3가 비소 (arsenite)의 산화 반응 연구	6-1	동결하 3가 비소와 반응하는 무기물질 발굴	- 동결하 아질산염 (nitrite, NO_2^-)과 3가 비소 (arsenite, As(III))간의 반응에 의한 3가 비소의 5가 비소 (arsenate, As(V))로의 산화 측정 - 아질산염 농도에 따른 3가 비소 산화량 (5가 비소 생성량) 측정	p53~56	5.0	100
	6-2	동결하 3가 비소 산화에 대한 메커니즘 규명	- pH에 따른 아질산염의 species 분석 - cresol red를 pH indicator로 사용하여 아질산염과 3가 비소를 포함하는 수용액의 동결후 pH 측정 - in-situ confocal Raman spectroscopy를 이용하여 동결 후 준액체층내 3가 비소의 농축 및 아질산염에 의한 3가 비소 산화 확인 - 산소의 존재 유무에 따른 동결하 아질산염에 의한 3가 비소 산화 속도 측정	p56~59	5.8	100
	6-3	환경 조건별 산화 동역학 조사 및 이를 바탕으로 한 최적 환경 조건 도출	- 다양한 환경 조건 (pH, 동결온도, 동결방법, 음이온 및 humic acid 존재)에서 동결하 아질산염에 의한 3가 비소 산화 속도 측정	p59~61	5.8	100

동결 수처리 공정의 현장적용 가능성 평가	7-1	파일럿 반응기에 대한 최적의 운전 조건 선정	- 동결하 2가 철이온 (ferrous ion, Fe^{2+})을 이용한 브롬산염 (bromate, BrO_3^-)의 브롬화 이온 (bromide, Br^-)으로의 전환 - 2가 철이온에 의한 브롬산염의 환원 메커니즘 규명 - 브롬산염 제거를 위한 동결/2가 철이온 시스템의 최적 운전 조건 선정	p61~65	11.8	100
	7-2	야외실험 (자연 동결)을 통한 동결 수처리 공정의 현장적용 가능성 평가	- 수돗물내 브롬산염 제거 속도 측정 - 자연 동결을 이용한 브롬산염 제거 효율 측정 (야외실험)	p65~67	5.0	100



2. 정량적 성과

구분	계획	성과	달성도 (%)
논문	국외 SCI 논문 6편	<u>국외 SCI 논문 7편 게재</u> 논문명: Freezing-enhanced non-radical oxidation of organic pollutants by peroxymonosulfate 저널명: Chemical Engineering Journal 년, 볼륨, 페이지 번호: 2020, 388, 124226 저자명: Nhat Thi Hong Le, Jinjung Ju, Bomi Kim, Min Sik Kim, Changha Lee, Saewung Kim, Wonyong Choi, Kitae Kim, Jungwon Kim 논문명: Freezing-induced simultaneous reduction of chromate and production of molecular iodine: mechanism, kinetics, and practical implications 저널명: Environmental Science & Technology 년, 볼륨, 페이지 번호: 2020, 54, 16204-16211 저자명: Kitae Kim, Hyun Young Chung, Bomi Kim, Gracie Wong, Anh Quoc Khuong Nguyen, Saewung Kim, Jungwon Kim 논문명: Reductive transformation of hexavalent chromium by ferrous ions in a frozen environment: mechanism, kinetics, and environmental implications 저널명: Ecotoxicology and Environmental Safety 년, 볼륨, 페이지 번호: 2021, 208, 111735 저자명: Quoc Anh Nguyen, Bomi Kim, Hyun Young Chung, Anh Quoc Khuong Nguyen, Jungwon Kim, Kitae Kim 논문명: Freezing-induced activation of the binary chloride-Oxone system to free chlorine and its application in water treatment 저널명: Chemical Engineering Journal 년, 볼륨, 페이지 번호: 2022, 428, 131134 저자명: Kitae Kim, Nhat Thi Hong Le, Anh Quoc Khuong Nguyen, Yong-Yoon Ahn, Bomi Kim, Gwanyong Shin, Wonyong Choi, Jungwon Kim	100

		논문명: Ice-templated synthesis of tungsten oxide nanosheets and their application in arsenite oxidation 저널명: Science of the Total Environment 년, 볼륨, 페이지 번호: 2023, 865, 161104 저자명: Anh Quoc Khuong Nguyen, Kitae Kim, Yong-Yoon Ahn, Minsun Kim, Gonu Kim, Jeong Tae Lee, Soonhyun Kim, Jungwon Kim 논문명: Production of molecular iodine via a redox reaction between iodate and organic compounds in ice 저널명: The Journal of Physical Chemistry A 년, 볼륨, 페이지 번호: 2023, 127, 2830-2838 저자명: Kitae Kim, Bomi Kim, Yong-Yoon Ahn, Khen Duy Tran, Hanh Thi My Truong, Jungwon Kim 논문명: Freezing-induced oxidation of arsenite by nitrite through a chain reaction mechanism 저널명: Separation and Purification Technology 년, 볼륨, 페이지 번호: 2026, 382, 135736 저자명: Kitae Kim, Gwanyong Shin, Khen Duy Tran, Yong-Yoon Ahn, Bomi Kim, Jungwon Kim	100
특허	국내특허 1건 출원	<u>국내 특허 2건 등록</u> 특허명: 옥손 및 염화 이온과 동결을 이용한 유기 오염물질 분해 방법 출원일자: 2021.06.04 출원번호: 10-2021-0072688 등록일자: 2024.01.08. 등록번호: 10-2623718 발명자명: 김기태, 김정원 특허명: 과산화일황산과 동결을 이용한 유기 오염물질 처리방법 출원일자: 2020.02.28 출원번호: 10-2020-0025060 등록일자: 2021.08.25. 등록번호: 10-2296111 발명자명: 김기태, 김정원	100

제 2 절 관련분야의 기술발전에의 기여도

- 물에서 일어나는 화학적 정화작용에 대한 연구는 많이 되었으나, 얼음에서 일어나는 화학적 정화작용 연구는 거의 실시되지 않았다. 본 연구를 통해 얼음에서 일어나는 물질들간의 산화, 환원 반응에 대한 메커니즘을 구체적으로 규명하였으며, 이를 통해 다양한 얼음내 산화, 환원 반응 결과를 예측할 수 있다. 나아가 본 연구결과를 바탕으로 특정 오염물질에 대한 동결 수처리 공정을 개발할 수 있을 것이다.
- 기존에 다양한 방법을 통해 2차원 구조의 나노소재들이 개발되었다. 이러한 방법 중 습식화합성법이 가장 효과적이지만, 템플릿 제거가 어렵다는 문제점을 가지고 있다. 본 연구에서는 얼음입자를 템플릿으로 사용하여 고효율의 2차원 구조의 산화 텅스텐 나노시트를 개발하였으며, 템플릿으로 사용한 얼음입자는 그냥 녹임으로써 쉽게 제거할 수 있다는 것을 보여주었다. 본 연구에서 제시한 얼음입자를 템플릿으로 사용하여 2차원 구조의 나노소재를 합성하는 방법은 앞으로 다양한 종류의 2차원 구조의 환경, 에너지 신소재 개발에 적용 될 수 있을 것이다.
- 동결 환경에서 발생하는 물리·화학적 특성 변화를 활용하여 오염물질이 분해되는 기작을 규명하고, 이를 기반으로 동결 수처리 공정의 기초기술을 확립함으로써 수처리·환경공학 분야의 기술 발전에 기여한다. 또한, 동결 농축, 얼음-액상 계면 반응, 산화종 재생 메커니즘 등 기존 상온 수처리 공정에서는 고려되지 않았던 반응을 체계적으로 해석함으로써, 동결 조건에서의 오염물질 거동에 대한 학문적 이해를 심화시킨다.

제 5 장 연구개발결과의 활용계획

제 1 절 추가연구의 필요성

- 얼음 미세구조 내에서 발생하는 화학 반응 (동결)을 이용하여 오염물질을 효과적으로 제거할 수 있으며, 나아가 이러한 얼음 미세구조 기반 화학 반응을 다양한 수처리 공정에 적용할 수 있을 것이다. 최근 극지방에서 다양한 의약물질들이 검출되고 있으며, 이들은 낮은 온도와 제한된 분해 환경으로 인해 극지 생태계에 장기적으로 축적되어 심각한 영향을 미치고 있다 [16]. 또한 과불화화합물 (per- and polyfluoroalkyl substances, PFAS)과 같은 난분해성 유기오염물질은 극지 환경에서도 안정적으로 잔존하여 생물농축 및 장거리 이동을 통해 전 지구적 오염 문제를 야기하고 있다 [17, 18].
- 이러한 배경에서 동결 과정 중 얼음-액상 계면에서의 농축 효과와 특이적인 반응 환경을 활용한 오염물질 분리/분해 기술은 기존 상온 수처리 공정의 한계를 보완할 수 있는 새로운 대안으로서 중요한 의미를 가진다. 즉, 환경적으로 극지에 큰 영향을 미치는 오염물질을 대상으로 동결 수처리 공정의 적용 가능성을 평가할 필요가 있다. 의약물질과 과불화화합물을 효과적으로 제거할 수 있는 동결 수처리 공정을 개발하고, 다양한 환경 조건에서의 분리 또는 분해 동역학을 조사하며, 나아가 개발된 동결 수처리 공정의 실용화 가능성을 평가할 필요가 있다.

제 2 절 타연구에의 응용

- 본 연구에서는 얼음에서 일어나는 화학적 정화작용에 대한 메커니즘, 즉 산화, 환원 반응 메커니즘, 산화종 생성 메커니즘 및 환경 오염물질 분해 메커니즘을 규명하였다. 이는 다양한 수처리 시스템의 효율 향상 및 메커니즘 규명에 응용 가능할 뿐만 아니라, 동결 수처리 공정 이외 새로운 수처리 시스템 개발에 중요한 정보를 제공한다.
- 본 연구에서는 얼음입자를 템플릿으로 사용하여 고효율의 2차원 구조의 산화 텅스텐 나노시트를 개발하였다. 이러한 합성 방법은 산화 텅스텐 나노시트 뿐만 아니라 다양한 2차원 구조의 환경, 에너지 소재 개발에 응용 가능하다.

제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보

1. 다양한 과산화일황산염 (peroxymonosulfate) 활성화를 통한 수처리 방법

- 과산화일황산염 (peroxymonosulfate, PMS)은 강력한 산화력을 갖는 황산라디칼($\text{SO}_4^{\bullet-}$) 및 하이드록실 라디칼($\bullet\text{OH}$), 단일항 산소($^1\text{O}_2$) 등을 생성할 수 있어 수처리 분야에서 다양한 방식으로 활성화되어 활용되고 있다. 가장 널리 연구된 활성화 방법은 전이금속 이온을 이용하는 방식으로, Co^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} 등의 금속 이온이 PMS와 반응하여 $\text{SO}_4^{\bullet-}$ 를 효과적으로 생성한다. 이 방법은 반응 속도가 빠르고 공정이 단순하다는 장점이 있으나, 금속 용출에 따른 2차 오염 가능성이 단점으로 지적된다.
- 이를 보완하기 위해 금속 산화물이나 금속이 지지된 고체 촉매를 이용한 이중 촉매 기반 PMS 활성화가 개발되었다. Co_3O_4 , Fe_3O_4 , MnO_2 와 같은 금속 산화물은 PMS를 활성화하여 라디칼을 생성할 수 있으며, 고체 형태이기 때문에 회수 및 재사용이 가능하다. 또한 활성탄, 그래핀, 탄소나노튜브, 바이오차와 같은 탄소 기반 소재는 표면 결합과 전자 전달 특성을 통해 PMS를 활성화하며, 이 경우 라디칼 반응뿐만 아니라 단일항 산소에 의한 비라디칼 경로가 지배적으로 나타나는 특징이 있다.
- 한편, 열, 자외선 또는 가시광 조사, 초음파 등의 에너지를 외부에서 공급하여 PMS를 활성화하는 에너지 기반 공정도 널리 활용되고 있다. 이러한 방식은 촉매 없이도 PMS 분해를 유도할 수 있으나, 에너지 소비가 증가할 수 있다는 한계가 있다. 이외에도 고 pH 조건에서 PMS가 자발적으로 분해되는 알칼리 활성화, 전극 반응을 이용한 전기화학적 활성화, 질소 또는 황이 도핑된 비금속 촉매를 활용한 활성화 방법 등 다양한 기술이 보고되고 있다.

2. 다양한 2차원 구조의 금속 산화물 합성 방법

- 2차원 구조의 금속 산화물은 넓은 비표면적, 짧은 확산 거리, 풍부한 표면 활성점 등의 특성으로 인해 촉매, 에너지 저장, 환경 정화 등 다양한 분야에서 주목받고 있으며, 이를 합성하기 위한 여러 방법이 개발되어 왔다. 가장 대표적인 방법 중 하나는 수열·가수열 합성법으로, 금속 전구체를 포함한 용액을 밀폐된 반응기에서 온도와 시간을 정밀하게 제어함으로써 나노시트 형태의 금속 산화물을 성장시키는 방식이다. 이 방법은 비교적 낮은 온도에서 결정성 및 두께 조절이 가능하며, 계면활성제나 구조 지시제를 활용하여 2차원 성장을 유도할 수 있다는 장점이 있다.
- 또다른 중요한 합성 방법은 층상 전구체를 이용한 박리 (exfoliation) 공정이다. 금속 수산화물이나 층상 금속 산화물과 같은 전구체를 합성한 후, 화학적 삽입 (intercalation)이나 초음파 처리를 통해 층간 결합을 약화시키고 개별 층을 분리함으로써 단일층 또는 수 나노미터 두께의 2차원 금속 산화물을 얻을 수 있다. 이 방법은 매우 얇은 두께의 나노시트를 제조할 수 있으나, 대량 생산에는 한계가 있다.
- 기상 합성법 또한 2차원 금속 산화물 제조에 활용되고 있다. 화학기상증착 (CVD)이나 물리

기상증착 (PVD) 공정에서는 기판 위에서 금속 전구체를 산화시켜 원자층 또는 수 나노미터 두께의 금속 산화물 박막을 성장시킬 수 있다. 이러한 방법은 두께와 결정 구조를 정밀하게 제어할 수 있어 전자·광전자 소자용 2차원 산화물 제조에 적합하지만, 고가의 장비와 제한된 기판 면적이 단점으로 작용한다.

- 이외에도 템플릿 기반 합성법은 2차원 구조 형성에 효과적인 전략으로 활용된다. 계면활성제 미셀, 그래핀 산화물, 층상 고분자 등의 연성 또는 경성 템플릿 위에서 금속 산화물을 성장시킨 후 템플릿을 제거함으로써 2차원 구조를 구현할 수 있다. 또한 졸 - 겔 공정과 같은 습식 화학 합성법에서는 전구체의 가수분해 및 축합 반응을 제어하여 얇은 판상 구조의 금속 산화물을 제조할 수 있다.
- 최근에는 전기화학적 증착, 원자층 증착(ALD), 용융염 합성, 전기방사 후 열처리 등 다양한 공정이 결합된 복합 합성 전략도 제안되고 있다. 이러한 방법들은 두께, 조성, 결합 구조를 정밀하게 조절할 수 있어 기능 맞춤형 2차원 금속 산화물 설계에 유리하다. 이처럼 다양한 합성 방법의 발전은 2차원 금속 산화물의 구조적·화학적 특성을 정밀하게 제어할 수 있는 기반을 제공하며, 향후 고성능 촉매 및 환경·에너지 소재 개발로의 확장을 가능하게 하고 있다.

3. 비소의 환경적 문제점 및 처리 방법

- 비소(As)는 자연적·인위적 기원으로 환경 전반에 존재하는 대표적인 독성 준금속으로, 수환경과 토양을 통해 인체와 생태계에 심각한 위해를 초래한다. 지질학적 풍화 과정에 의해 지하수로 용출되거나 광산 개발, 금속 제련, 석탄 연소, 농약 및 목재 방부제 사용과 같은 인위적 활동으로 환경 중 비소 농도가 증가할 수 있다. 특히 지하수에 용존된 비소는 음용수 공급원을 오염시켜 장기간 노출 시 피부 병변, 심혈관 질환, 신경계 이상 및 각종 암을 유발하는 것으로 알려져 있으며, 이러한 위험성으로 인해 세계보건기구 (WHO)는 음용수 내 비소 농도를 10 µg/L 이하로 엄격히 규제하고 있다.
- 환경 중 비소는 주로 3가 비소 [As(III)]와 5가 비소 [As(V)] 형태로 존재하며, 이 중 As(III)는 As(V)보다 독성이 강하고 이동성이 커 제거가 더욱 어렵다. 또한 산화·환원 조건, pH, 공존 이온 및 유기물의 존재에 따라 비소의 화학적 형태와 거동이 크게 변화하기 때문에, 수환경에서의 안정적인 제어가 쉽지 않다는 문제가 있다. 이러한 특성으로 인해 비소 오염은 단순한 국지적 문제가 아니라 장기적이고 광범위한 환경·보건 문제로 인식되고 있다.
- 비소 처리를 위해 가장 널리 적용되는 방법은 산화 - 흡착 공정으로, 독성이 강한 As(III)를 As(V)로 산화시킨 후 철, 알루미늄, 망간 기반 흡착제에 흡착·제거하는 방식이다. 염소, 과망간산염, 오존, 과산화물과 같은 화학적 산화제가 As(III) 산화에 활용되며, 최근에는 과산화일황산염, 광촉매, 전기화학적 산화와 같은 고급산화공정 (AOPs)이 대안 기술로 주목받고 있다. 이와 함께 응집·침전 공정은 철염이나 알루미늄염을 투입하여 비소를 수산화물 침전물에 공침시키는 방법으로, 대규모 수처리 시설에서 널리 사용되고 있다. 또한 막 여과 공정 (역삼투, 나노여과), 이온교환, 생물학적 처리 등도 비소 제거에 활용되고 있다. 막 공정은

제거 효율이 매우 높으나 운전 비용과 농축 폐수 처리 문제가 있으며, 생물학적 공정은 미생물의 산화·환원 능력을 이용해 비소 형태를 제어하는 친환경적 방법으로 평가받고 있으나 운전 조건에 대한 정밀한 제어가 필요하다.

- 이와 같이 비소는 강한 독성과 복잡한 환경 거동으로 인해 중요한 환경 문제로 인식되고 있으며, 이를 효과적으로 제어하기 위해서는 비소의 화학적 특성에 대한 이해를 바탕으로 한 공정 선택과 기술적 융합이 필수적이다.

4. 분자성 요오드가 기후변화에 미치는 영향

- 분자성 요오드 (I_2)는 해양과 극지 환경을 중심으로 자연적으로 방출되는 할로겐 화합물로, 대기 중 화학 반응을 통해 기후변화와 밀접하게 연관된 역할을 수행한다. 해수 표면, 해빙 (sea ice), 조간대 생물, 그리고 눈과 얼음 표면에서 요오드산염 (IO_3^-)이나 요오드화물 (I^-)의 광화학적·화학적 전환에 의해 생성된 I_2 는 대기 중으로 방출된 후 빠르게 광분해되어 요오드 라디칼을 형성한다. 이러한 요오드 활성종은 대기 화학 조성을 변화시키며, 간접적으로 지구 복사 균형과 기후 시스템에 영향을 미친다.
- 대기 중에서 I_2 로부터 생성된 요오드 라디칼은 오존(O_3)을 매우 효율적으로 분해하는 촉매 반응에 참여한다. 요오드 라디칼은 반복적인 반응 순환을 통해 적은 농도에서도 상당한 양의 오존을 제거할 수 있으며, 이는 대기 하층부의 산화력을 변화시키고 온실가스로 작용하는 오존의 농도를 감소시킨다. 특히 해양 경계층과 극지 대기에서는 요오드 화학 반응이 국지적인 오존 고갈 현상을 유발할 수 있어, 지역 기후 및 대기 조성 변화에 중요한 영향을 미친다.
- 또한 I_2 는 대기 중에서 요오드 산화물 (I_xO_y)을 형성하며, 이는 새로운 입자 생성 (new particle formation)의 핵으로 작용한다. 이러한 요오드 기반 에어로졸은 성장 과정을 거쳐 구름응결핵 (cloud condensation nuclei, CCN)으로 발전할 수 있으며, 구름의 미세물리적 특성, 반사도, 수명에 영향을 미친다. 결과적으로 이는 태양복사의 반사율을 증가시키고 지표로 유입되는 에너지를 변화시켜, 기후 냉각 효과를 유도할 가능성이 있다.
- 최근 연구들은 기후변화로 인한 해빙 감소, 해수 온도 상승, 생물 활동 변화가 해양 및 극지 지역에서 I_2 방출을 증가시킬 수 있음을 시사하고 있다. 이는 다시 대기 오존 감소와 에어로졸 생성 증가로 이어지는 피드백 메커니즘을 형성할 수 있으며, 요오드 화학이 기후변화에 대한 자연적 완충 또는 증폭 요인으로 작용할 가능성을 제기한다. 따라서 분자성 요오드는 단순한 미량 기체를 넘어, 대기 화학 - 에어로졸 - 기후 시스템을 연결하는 핵심 매개체로 인식되고 있다.
- 이와 같이 분자성 요오드는 오존 파괴, 에어로졸 및 구름 형성 조절을 통해 기후변화에 간접적이지만 중요한 영향을 미치며, 특히 해양 및 극지 환경에서의 요오드 방출 메커니즘과 그 기후적 효과를 정량적으로 규명하는 것이 향후 기후변화 예측의 정확성을 높이는 데 중요한 과제로 남아 있다.

제 7 장 참고문헌

- [1] Lim, J., Lee, J. M., Kim, C., Hwang, S.-J., Lee, J., Choi, W. Two-dimensional RuO₂ nanosheets as robust catalysts for peroxymonosulfate activation. *Environ. Sci.: Nano* 2019, 6, 2084 - 2093.
- [2] Fang, M., Zheng, R., Wu, Y., Yue, D., Qian, X., Zhao, Y., Bian, Z. CuO nanosheet as a recyclable Fenton-like catalyst prepared from simulated Cu(II) waste effluents by alkaline H₂O₂ reaction. *Environ. Sci.: Nano* 2019, 6, 105 - 114.
- [3] Choi, K., Kim, Y., Park, J., Park, C. K., Kim, M., Kim, H. S., Kim, P. Seasonal variations of several pharmaceutical residues in surface water and sewage treatment plants of Han River, Korea. *Sci. Total Environ.* 2008, 405, 120-128.
- [4] Lee, Y.-J., Lee, S.-E., Lee, D. S., Kim, Y.-H. Risk assessment of human antibiotics in Korean aquatic environment. *Environ. Toxicol. Pharmacol.* 2008, 26, 216-221.
- [5] Choi, Y., Yoon, H.-I., Lee, C., Vetráková, Ľ., Heger, D., Kim, K., Kim, J. Activation of periodate by freezing for the degradation of aqueous organic pollutants. *Environ. Sci. Technol.* 2018, 52, 5378-5385.
- [6] Kim, K., Ju, J., Kim, B., Chung, H. Y., Vetráková, Ľ., Heger, D., Saiz-Lopez, A., Choi, W., Kim, J. Nitrite-induced activation of iodate into molecular iodine in frozen solution. *Environ. Sci. Technol.* 2019, 53, 4892-4900.
- [7] Du, J., 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.
- [8] Hao, Z., Shi, F., Cao, D., Liu, J., Jiang, G. Freezing-induced bromate reduction by dissolved organic matter and the formation of organobromine compounds. *Environ. Sci. Technol.* 2020, 54, 1668-1676.
- [9] Liu, X., Huang, X., Wu, Y., Xu, Q., Du, M., Wang, D., Yang, Q., Liu, Y., Ni, B.-J., Yang, G., Yang, F., Wang, Q. Activation of nitrite by freezing process for anaerobic digestion enhancement of waste activated sludge: performance and mechanisms. *Chem. Eng. J.* 2020, 387, 124147.
- [10] Sun, H., Zhang, L., Dong, D., Zhang, W., Guo, Z. Freezing degradation of the anticonvulsant oxcarbazepine by bromate in water ice under sunlight irradiation. *Sci. Total Environ.* 2023, 894, 165014.
- [11] Zhang, G., Zhao, Y., Guo, Y., Li, M., Meng, Q., Yuan, B., Xue, H., Wang, H. Freezing-enhanced degradation of naproxen by bicarbonate activated hydrogen peroxide: performance and mechanisms. *Chem. Eng. J.* 2025, 514, 163373.
- [12] Choi, I. Y., Lee, J., Ahn, H., Lee, J., Choi, H. C., Park, M. J. High-conductivity two-dimensional polyaniline nanosheets developed on ice surfaces. *Angew. Chem. Int. Edit.* 2015, 54, 10497 - 10501.
- [13] Barpuzary, D., Kim, K., Park, M. J. Two-dimensional growth of large-area conjugated polymers on ice surfaces: high conductivity and photoelectrochemical applications. *ACS Nano* 2019, 13, 3953 - 3963.

- [14] Bai, N., Xu, Z., Tian, Y., Gai, L., Jiang, H., Marcus, K., Liang, K. Tailorable polypyrrole nanofilms with exceptional electrochemical performance for all-solid-state flexible supercapacitors. *Electrochim. Acta* 2017, 249, 360 - 368.
- [15] Kim, G., Jo, C., Kim, W., Chun, J., Yoon, S., Lee, J., Choi, W. TiO₂ nanodisks designed for Li-ion batteries: a novel strategy for obtaining an ultrathin and high surface area anode material at the ice interface. *Energy Environ. Sci.* 2013, 6, 2932 - 2938.
- [16] Choi, Y., Kim, K., Kim, D., Moon, H.-b., Jeon, J. Ny-Ålesund-oriented organic pollutants in sewage effluent and receiving seawater in the Arctic region of Kongsfjorden. *Environ. Pollut.* 2020, 258, 113792.
- [17] Xie, Z., Kallenborn, R. Legacy and emerging per- and poly-fluoroalkyl substances in polar regions. *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* 2023, 42, 100840.
- [18] Smithwick, M., Mabury, S. A., Solomon, K. R., Sonne, C., Martin, J. W., Born, E. W., Dietz, R., Derocher, A. E., Letcher, R. J., Evans, T. J., Gabrielsen, G. W., Nagy, J., Stirling, I., Taylor, M. K., Muir, D. C. G. Circumpolar study of perfluoroalkyl contaminants in polar bears (*Ursus maritimus*). *Environ. Sci. Technol.* 2005, 39, 5517-5523.

