

국내 토양 휴믹물질의 특성 규명 및 DB 구축에 대한 연구 Characterization of Humic and Fulvic Acids Extracted at the Soils of Korea and Its DB Establishment

이창훈, 유지호, 신현상, 정근호*, 이창우*

서울산업대학교 환경공학과,

*한국원자력연구소 환경연구팀

hyuns@snut.ac.kr

요 약 문.

In this study, humic and fulvic acids in soils at the vicinity of domestic atomic power plants(NPPs), located in Yungkwang(YK), Ulsan(UJ), Kori(KR), Koseong(KS), Wolsong(WS) area, and in volcanic ash soils of the Cheju island(Mt. Hanla(HL), Manjanggul(MJ)) were isolated, and characterized using chemical(elemental analysis, proton exchange capacity, molecular size distribution) and spectroscopic(UV/Vis., IR, FL, ^{13}C NMR spectra) methods. The results were compared with one another and compiled for their DB establishments. The humic substances distribution (humic acid, fulvic acid, Humin) in the soils were also determined by IHSS standard method. Main purpose of this study was to provide a basic data needed to evaluate the effect of humic substances on the migrational behaviour of radioactive elements in contaminated surface soil.

key word : soil humic and fulvic acids, chemical and spectroscopic characteristics, DB establishments, volcanic ash soil, atomic power plants

1.서론

토양은 대기중으로 방출된 방사성 낙진(fallout)의 대표적인 침적지이다. 토양에 침적된 방사성 물질(radionuclides)은 토양 구성성분과의 상호작용 및 토양 pH 및 산화-환원 조건 등에 따라 다양한 화학종(chemical species) 형태로 존재하며, 토양과 대수층에 관계된 흡착-탈착 반응 및 변환과정을 통하여 장기간에 걸쳐 주변 생태계로 확산될 수 있다.

휴믹물질(humic substances)은 주요 토양 구성성분의 하나로서 토양 및 지하수 환경에서 가장 흔히 발견되는 대표적인 용존 유기물질(> 50 % of DOM)이다. 휴믹물질은 높은 함량의 산성 작용기를 가진 다전해질성으로 금속이온과 강한 착화합물(complexes)을 형성함으로써, 환경 중 방사성 핵종의 이동과 지연과정에 중요한 역할을 한다. 그러나 휴믹물질 자체에 대한 정확한 물질 특성 및 역할 규명에 대한 연구는 미미한 실정이다.

휴믹물질은 다양한 자연산 화합물들이 불균일하게 혼합되어 있는 일종의 유기물 혼합체로서 pH에 따른 수용액에서의 용해도에 따라 휴믹산(humic acid: HA), 풀빅산(fulvic acid: FA) 및 휴민(humin)으로 분리된다. 특히, 휴믹물질은 토양이 생성된 지역의 식생, 기후 및 지질 특성이 다를 경우, 매우 다양한 조성과 물리·화학적 특성을 지닌다. 따라서, 어느 한 지역의 휴믹물질에 대하여 얻어진 연구 결과가 다른 지역의 연구자에 의해 효과적으로 공유되지 못하고 있는 실정이다. 이러한 어려움을 극복하기 위하여 선진외국의 연구자들 사이에서는 오래 전부터 각자의 지역에서 휴믹물질을 추출한 후, 특성을 규명함으로써 자신의 물질을 확보함과 동시에 DB화하려는 연구가 진행되고 있다. 이러한 연구결과의 축적은 서로 다른 지역의 연구자들 사이에 비교자료로서 활용

도를 높여 정보의 교환을 용이하게 할 뿐 만 아니라, 궁극적으로 서로 다른 자연환경 중에서의 오염물질의 반응 및 거동평가에 유용한 비교자료로 활용될 수 있다.

본 연구에서는 국내 원자력발전소가 위치한 5개 지역의 토양(영광, 울진, 고리, 고성, 월성) 및 제주도 (한라산, 만장굴) 지역의 토양시료에 존재하는 휴믹물질의 분포(HA, FA, Humin) 특성을 조사하고, 각 토양시료로부터 추출한 HA와 FA의 화학적(원소성분비, 분자량분포, 양성자교환용량), 분광학적(UV-Vis., FL., ^{13}C NMR, IR) 물질 특성을 규명하였다. 이상에서 얻어진 분석 결과는 각 특성별로 D/B화하여 정리하였으며, 지역별 HA와 FA의 특이성과 유사성을 비교·분석하였다.

2. 실험

2.1. 토양 HA와 FA의 추출·정제

본 연구를 위한 토양시료는 국내 원자력발전소 주변 5개 지점(영광(YK), 울진(UJ), 고리(KR), 고성(KS), 월성(WS) 및 제주 한라산(HL)과 만장굴(MJ) 지역의 상부토양(0~5 cm)을 채취하여 사용하였다. 화산재 토양(volcanic ash soil) 특성을 지닌 제주지역의 토양은 토양방사능 분석결과, 국내 타지역 토양에 비해 4~5배 높은 방사능 낙진 함량을 보인다. 각 지역별 토양의 기본 물리화학적 특성 분석 결과, 토성(soil textures)은 MJ, KR가 미사질식양토(SiCL), HL, YK, WS, KS가 미사질양토(SiL), UJ는 사질토(LS) 등으로 각각 분류되었다. 토양의 총 유기물 함량(TOM)은 HL, MJ 토양은 38~42 %, 발전소 주변 토양은 6.4~8.3 %으로 상대적으로 낮은 함량을 보였다. 토양 pH는 전체적으로 4.91~5.66 범위의 약산성을 띠었다.

토양 HA와 FA의 추출 및 정제는 국제휴믹학회(IHSS)의 표준절차서에 따라 산·염기 침전법 및 XRD 흡착법을 이용하여 수행하였다. 전체 토양유기물(TOM) 중 HA, FA 및 Humin의 분포 함량은 토양 내 Lipid 성분을 추출(Soxxhlet, $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}(1:3, \text{v/v})$ 분리해 낸 후, 잔류 토양으로부터의 각 휴믹물질의 추출량(g)을 정량하여 결정하였다

2.2 토양 HA와 FA의 화학적 및 분광학적 특성 분석

토양 HA와 FA 시료의 원소 구성성분(C, H, N, O, S)은 CHNS-932, VTF-900 LECO 원소분석기를 사용하여 분석하였다. 분자량분포 분석은 한외여과법(ultrafiltration)을 이용하였으며, 일정 분획 분자량(MWCO)을 가진 한외여과막(100 kDa~0.5 kDa)을 사용하여 회분식으로 수행하였다. 양성자교환용량(PEC, meq g^{-1})은 pH 적정법을 이용하여 분석하였다.

토양 HA와 FA의 적외선 분광분석은 충분히 건조된 HA와 FA 시료 분말을 KBr pellet으로 만든 후, FT-IR-620분광기를 사용하여 측정하였다. UV/Vis, 분광분석은 UV-1601(Shimadzu)를 이용하였으며, 280 nm에서의 흡광계수(absorptivity, ϵ)를 결정하였다. 형광(fluorescence) 분광분석은 Amico. Bowman Series 2 Luminescence 분광기를 사용하였고, synchronous mode에서 200~600 nm 파장범위에서 측정하였다. 부식질의 분자구조를 조사하기 위한 ^{13}C NMR 분광분석은 CPMAS(cross polarization-magic angle spinning)법을 이용한 고체 NMR분광기(Varian UnityInova 200MHz)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 토양 특성 및 유기물(HA, FA, Humin) 분포

지역별 토양으로부터 분리·추출된 HA, FA, Humin 성분의 함량 및 분포는 Fig. 1에 제시하였다. 전체적으로 HA가 31~32%, FA가 16~30 %로 존재하였으며, Humin이 43~52 %로서 토양내 주요 유기물 성분임을 알 수 있었다. Humin은 토양 시료로부터 Lipids 및 용해성 휴믹물질인 HA, FA를 제거한 뒤에 남아있는 잔류물(Humin residue)에 존재하는 유기물 성분에 해당하

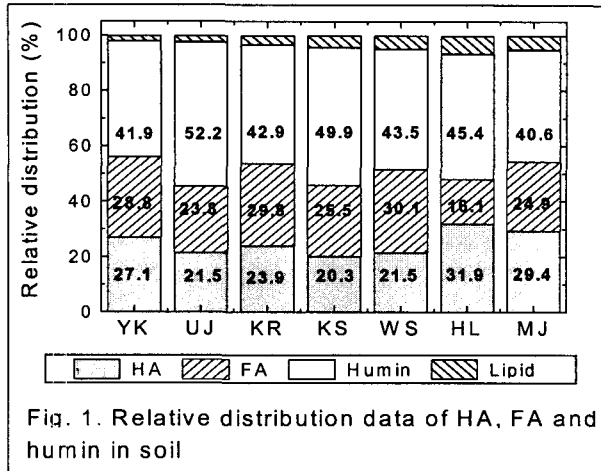


Fig. 1. Relative distribution data of HA, FA and humin in soil

며, 대부분 점토광물에 결합된 상태로 존재한다. 토양 내 중금속의 이동에 주요한 역할을 담당하는 것으로 알려진 FA에 대한 HA의 함량비(FA/HA)는 HL, MJ 토양이 0.51~0.85의 낮은 비율을 보인 반면, YK, UJ 토양이 1.06~1.11, KR, KS, WS 토양이 1.25~1.40으로 상대적으로 높은 비율을 보였다. 이러한 결과는 KR, KS, WS 토양에 존재하는 중금속의 휴믹물질에 의한 이동성이 타지역에 비하여 상대적으로 더 높을 수 있음을 제시한다.

3.2. 토양 HA와 FA의 화학적 특성 D/B

HA와 FA의 원소성분비 분석 결과, FA의 산소원자에 대한 탄소원자의 비(O/C)가 0.53~0.67로서 HA(0.47~0.52)에 비하여 높았다. 이는 FA가 HA에 비하여 산소-포함 작용기 함량이 높아 보다 높은 극성을 띠는 의미를 지닌다. 지역별 FA분자의 O/C비를 비교할 경우, HL, MJ의 토양 FA가 각각 0.65, 0.67로서 발전소 주변의 토양 FA(0.53~0.55)에 비하여 상대적으로 높은 함량비를 보였다. 이러한 결과는 HA와 FA분자의 양성자교환용량(PEC, meq g⁻¹) 값의 비교 결과와도 일치한다. 즉, 토양 FA의 PEC 값은 4.70~6.38의 범위인 반면, HA는 3.14~3.80으로 낮은 산성작용기(-COOH) 함량을 보였다. 지역별 비교의 경우, HL와 MJ의 FA가 발전소 주변 토양 FA에 비하여 상대적으로 높은 PEC 값을 나타내었다 (~6.32 vs. 4.7~5.37).

분자량 분포 특성분석 결과, HA가 FA에 비하여 전체적으로 높은 분자량을 가짐을 확인하였다. HA의 주요분자량 분포 영역은 > 30 kDa으로서 60~75 %의 높은 분포비를 보인 반면, FA는 < 30 kDa에서 65~85 %의 분포비를 보였다. 특히, FA의 경우, 0.5~10 kDa의 저분자량 영역에서도 28~43 %의 높은 함량비를 보였다. 지역별 비교에 있어서는 HL, MJ 및 UJ 토양 HA에서 > 30 kDa 이상의 고 분자량 함량비가 75~77 %로서 KR, KS 토양의 HA(60~62 %)에 비하여 높은 값을 나타내었다.

3.2. 토양 HA와 FA의 분광학적 특성 DB

토양 HA와 FA에 대하여 얻어진 Syn. FL., ¹³C NMR 및 IR 분광특성 분석 결과는 Fig. 2에 제시하였다. CPMAS ¹³C NMR 스펙트럼 분석 결과, 토양 내에서의 휴믹물질의 용해성 및 반응성을 제시해주는 방향족성(aromaticity, C_{arom}/C_{aliph})은 HA의 경우, MJ, HL에서 각각 0.90, 0.74으로 화산재 토양에서 높았으며, 발전소 주변 토양 중에는 YK 토양 HA가 0.77로 가장 높았고, KR, WS의 HA가 0.55, KSHA가 0.50로 상대적으로 낮은 방향족성을 나타냈다. FA는 HA에 비해 전체적으로 낮은 방향족성을 나타냈으며, 지역적 비교에서는 비슷한 세기분포 경향을 보였다. Synchronous 형광분석 결과, HA 및 FA 방향족 고리화합물은 428 nm 영역(type I)과 498 nm 영역(type II)에서의 형광피크에 해당하는 두 가지 특성 구조를 가짐을 알 수 있었다. 휴믹화 정도(humification index)를 정량적으로 평가할 수 있는 형광 피크의 상대세기 비 (I_{FL,498}/I_{FL,428 nm})는 HA의 경우, MJ > YK > HL > UJ > KR > KS > WS 순으로 나타났다. 결과적으로, 화산재 토양 HA와 FA가 전반적으로 높은 방향족성 및 휴믹화도를 보였으며, 발전소 주변 토양의 경우에는 YK, UJ 지역의 HA가 KR, KS 지역의 HA에 비하여 상대적으로 높은 방향족성과 휴믹화도를 보였다.

IR스펙트럼의 분석결과, 국내 토양 HA와 FA분자의 작용기 기본 특성이 서로 유사함을 알 수 있었다. Stevenson & Goh의 제안에 따른 IR 스펙트럼 특성 분류상, FA은 산성 작용기를 나

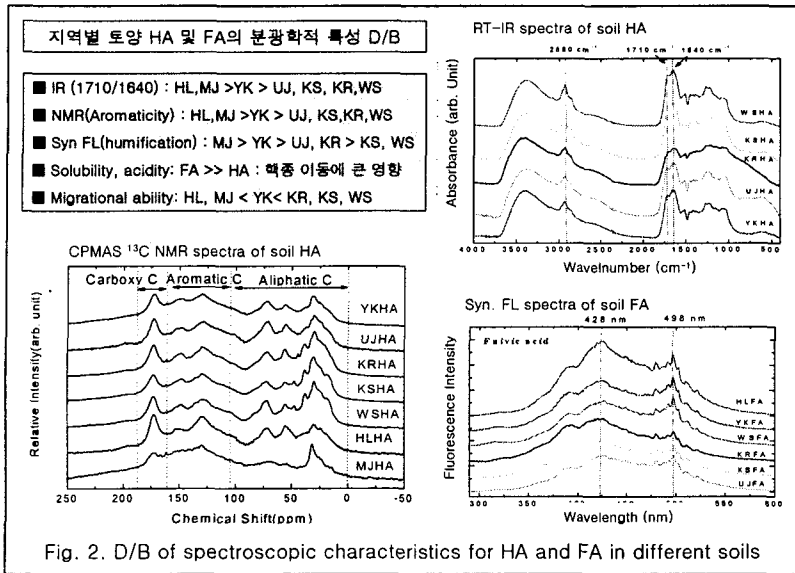


Fig. 2. D/B of spectroscopic characteristics for HA and FA in different soils

타내는 피크인 1710 cm^{-1} 가 벤젠고리의 탄소이중 결합에 의한 1640 cm^{-1} 의 흡수띠 세기 보다 높은 전형적인 Type II에 해당하였다. 토양 HA의 경우 Type I과 Type II의 중간에 해당하는 특성을 보였다. 이러한 결과는 토양 FA가 HA에 비하여 전체적으로 산성작용기의 함량이 더 높음을 나타내며, 앞서 PEC 분석결과와도 일치한다.

4. 결론

본 연구에서는 국내 원자력발전소가 위치한 5개 지역 및 제주 지역의 토양시료로부터 추출한 HA와 FA의 화학적·분광학적 물질 특성을 규명하였고, 얻어진 분석결과를 각 특성별로 체계적으로 비교·정리함으로써 DB화하였다. 그 결과, 각 지역별 토양 휴믹물질의 특이성 및 유사성에 대한 정보를 얻을 수 있었다. 본 연구로부터 얻어진 DB 결과는 토양에 침적된 오염물질의 이화학적 반응과 이동성 및 오염토양의 제염 특성을 연구하는데 있어서 필요한 중요 기초자료로 활용될 수 있다.

감사의 글: 본 연구는 과학기술부 원자력 중장기계획사업의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

4. 참고문헌

1. H. S. Shin and H. C. Moon, *Soil Sci.*, **161**, 250-256 (1996).
2. I. H. Suffet and Patrick Mcknight, "*Aquatic Humic Substances - Influence on Fate and Treatment of Pollutants*", pp. 83-116, American Chemical Society, Washington, DC, U.S.A., 1987