

중적외 영역에서의 질산성 질소의 분광학적 정량화 연구

Spectroscopic quantification of soil nitrate in the mid-infrared range

최은영^{1)*} · 김주용¹⁾ · 김경웅¹⁾

1. 서론

토양의 질산성 질소는 토양입자와 전기적 성질이 동일하여 높은 이동성을 가지므로, 토양에 과량으로 존재하면 물의 흐름에 따라 이동하여 지표수나 지하수에 유입되어 음용수의 오염원으로 작용한다. 축사나 연중 집약적으로 3-4회 작물을 재배하는 시설재배 지역은 가축 분뇨나 질소 시비량 과다에 의한 염류집적과 함께 수질 오염을 유발하기 쉽다 (Kang, *et al.*, 2005). 농·축산업에 의한 질산성 질소의 오염을 줄이고 농경지에서의 적정 시비량 결정을 위해서 직접적인 오염원을 제공하는 토양과 토양 지하수, 인근의 하천을 지속적으로 관측하고 관리하는 것이 중요하다 (김연태 등, 2005). 최근에는 현장에서 실시간으로 신속하고 직접적으로 모니터링하는 여러 방법들이 모색되고 있는데, ion sensitive field effect transistor, nitrate selective electrodes와 mid-infrared spectroscopy가 대표적이다 (Linker *et al.*, 2005). 특히 FT-IR (fourier transform infrared spectroscopy)을 이용한 중적외 영역의 분광법 (mid-infrared spectroscopy)은 고체, 액체, 포화된 물질 등의 여러 가지 형태의 시료를 측정할 수 있으므로, 마른 토양, 포화된 토양(saturated soil paste), 물시료를 동시에 직접 측정하여 토양과 지하수, 하천의 동시 관측이 가능할 것으로 보인다. 본 연구에서는 질산성 질소의 함량을 중적외선 분광법을 이용하여 정량화하기 위해 질산성 질소의 함량 외의 토양의 수분함량과 광물조성과 같은 시료의 조건에 따른 스펙트럼 특징과 변화를 관찰하고자 하였다.

2. 연구 방법

시료의 조건에 따른 NO₃의 FT-IR 스펙트럼의 변화를 관찰하기 위해서 토양에 인위적으로 NO₃ 용액을 첨가하여 질산염의 농도와 수분함량을 조절하였고, 토양의 조성에 따른 변화를 관찰하기 위해 카올리나이트, 헤마타이트와 채취한 토양을 사용하였다. 토양은 60℃에서 12시간 건조하여 200 메쉬 체를 통과시킨 후 사용하였고 0.07M의 KNO₃ 용액은 토양대 용액비를 각각 10, 5, 2, 1, 0.7, 0.5, 0.2, 0.1, 0 이 되도록 토양과 혼합하였다. KNO₃ 용액과 포화된 토양 (saturated soil paste)은 ZnSe crystal을 장착한 ATR (attenuated total reflectance) 모드에서 4000-700 cm⁻¹ 영역을 측정하였고 건조된 토양은 KBr을 이용해 pellet을 제작하여 투과도(transmittance) 모드에서 4000-400 cm⁻¹ 영역을 측정하였다.

3. 결과 및 결론

수분 함량과 광물조성에 의한 토양의 질산성 질소의 FT-IR 스펙트럼 변화에 대한 관찰을

주요어 : 질산성 질소, 토양, 중적외, 스펙트럼, FT-IR ATR

1) 광주과학기술원 환경공학과 (eychoe@gist.ac.kr, kwkim@gist.ac.kr)

위해서 ATR (attenuated total reflectance)과 KBr로 희석한 pellet의 일반 투과도 측정 모드로 측정하였다. ATR (attenuated total reflectance)로 측정한 KNO₃ 용액과 포화된 토양 (saturated soil paste)은 3300cm⁻¹과 1635cm⁻¹ 근처에서 OH에 의한 강한 흡수 피크를 나타내었고 질산염에 의한 피크는 1460-1260cm⁻¹ 영역에서 두 개의 피크가 중첩되어 나타났다. 광물에 의한 흡수 영역은 1200-800cm⁻¹ 근처에서 확인되었으며, 카올리나이트, 헤마타이트, 채취한 토양 시료 모두에서 이 영역에서만 광물의 분광학적 특징을 발견할 수 있는 점으로 미루어볼 때 토양의 광물 구성은 중적외 영역에서의 질산염의 분광학적 특징에 대한 영향이 적을 것으로 사료된다. 수분 함량의 경우, 토양대 용액비가 10-0.5 사이에서는 주로 물에 의한 OH의 3300cm⁻¹과 1635cm⁻¹ 근처에서 강한 흡수대가 나타났으나 0.2, 0.1의 비율에서는 수분에 의한 피크는 거의 사라지고 질산염의 피크 역시 거의 관찰되지 않았으며 광물에 의한 약한 분광학적 특징만 남는 것을 확인 할 수 있었다. 0.5 이하의 토양대 수분비의 시료의 경우, ATR 모드에서는 산란되는 빛의 양이 증가하여 신호대 잡음비가 감소한 것으로 보인다. 건조된 시료는 일반 투과도 측정 모드에서 측정하였는데 3440cm⁻¹ 영역에서 규산염에 의한 흡수대가 넓게 나타났고 수분에 의한 OH에 의한 피크는 1635cm⁻¹ 근처에서 넓고 약하게 나타나는 것을 확인하였다. 이 측정 결과에서도 ATR 결과와 같이 광물에 의한 피크가 1250cm⁻¹ 이후부터 나타났는데, ATR 스펙트럼보다 광물에 의한 흡수대가 훨씬 뚜렷하고 강하게 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 또한 질산염의 경우 1384cm⁻¹에서 좁고 비교적 뚜렷한 흡수 피크가 확인되었는데 ATR 스펙트럼에서 나타난 중첩된 두 개의 넓은 흡수대인 1400cm⁻¹, 1335cm⁻¹ 에 비해 약간의 이동을 한 형태를 나타내었다.

ATR 스펙트럼 결과와 일반 투과도 모드의 결과를 비교해 봤을 때 수분의 함량이 일정량 이상일 때 질산염의 피크는 물에 용해되어 있는 질산염 이온 상태가 측정이 되는 것으로 사료되고 0.5 이상의 토양대 수분비를 갖는 시료의 경우는 거의 건조된 형태로서 측정 시에 고려해야 할 것으로 판단된다. 이러한 결과로 볼 때, 토양의 질산성 질소의 함량을 정량화하는 단계에서 토양의 수분 비율에 따라서 질산염의 피크 위치를 고려하고, 토양 내 수분과 광물 에 대해서는 각각의 특징적인 영역의 흡수대의 흡수강도를 통해 그 함량을 추정할 수 있으나 이들 피크 영역을 제거함으로써 질산염에 대한 분광학적인 영향을 제거할 수 있을 것으로 판단된다.

사사

이 논문은 2007년도 정부(과학기술부)의 재원으로 한국과학재단의 국가지정연구실사업으로 수행된 연구임(No. M10300000298-06J0000-29810).

참고 문헌

김연태, 우남철, 이광식, 송윤구, 2005, 질산성 질소로 오염된 소유역 하천 수질의 계절 변화. 한국지하수토양환경학회지, 10(2), 20-27.

Kang, S.S., Kim, K. I., Chung, K.Y., and Hong, S.D., 2005, Comparison of sampling methods for on-farm used quick test procedure of soil nitrate, Korean J. Soil Sci. Fert. 38(1), 32-37.

Linker, R., Shmulevich, I., Kenny, A., Shaviv, A., 2005, Soil identification and chemometrics for direct determination of nitrate in soils using FTIR-ATR mid-infrared spectroscopy, Chemosphere, 61, 652-658.