

## 매립 연령에 따른 침출수중에 존재하는 휴믹물질의 분광학적 특성 분석

강기훈 · 신현상\* · 박희경

한국과학기술원 토목공학과  
\*서울산업대학교 환경공학과

(2000년 1월 21일 접수, 2000년 3월 24일 채택)

## Spectroscopic Characterization of Humic Substances Present in Landfill Leachates with Respect to Landfilling Age

Kihoon Kang · Hyun-Sang Shin\* · Heekyung Park

*Dept. of Civil Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology*  
*\*Dept. of Environmental Engineering, Seoul National University of Technology*

### ABSTRACT

Humic substances present in landfill leachates were extracted and their characteristics were analyzed with respect to landfilling age as a basic study to evaluate the effect of humic substances on the transport and transformation of other pollutants in pollution plume contaminated by landfill leachate. Element analysis of the extracted humic substances were performed. The information on the functional groups of the humic substances molecules were obtained from the spectroscopic analysis using UV-visible, FT/IR, and fluorescence spectroscopy. The structural characteristics of the humic substances were also analyzed by  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy. From the results of the analyses it was found that the structure of the humic substances present in landfill leachates was more aliphatic than aromatic relative to other common humic substances extracted from natural soils and water. The results indicate that the degree of humification of the humic substances were relatively low. The degree of humification, however, was increased as the landfilling age was increased.

---

Key Words : Humic Substances, Landfill, Leachate, Element Analysis, Spectroscopic Analysis

## 요약문

매립지 침출수에 의한 지하수의 오염으로 생성되는 대수층내 오염대 내에서 휴믹물질이 다른 오염물질의 이동 및 변환에 미치는 영향을 평가하기 위한 기초연구로서 매립지의 매립년만에 따른 침출수중에 존재하는 휴믹물질을 추출하여 그 특성을 분석하였다. 추출된 휴믹물질에 대해 원소분석을 실시하였으며, 분광학적 분석으로서 자외선-가시광선, 적외선, 형광 분광분석과  $^1\text{H}$  및  $^{13}\text{C}$  핵자기공명 분석을 실시하였다. 침출수중에 존재하는 휴믹물질은 토양 및 수중으로부터 추출된 휴믹물질에 비해 구조적으로는 지방족 화합물에 의한 특성이 방향족 화합물에 의한 특성에 비교하여 우세하였으며, 이로부터 침출수 휴믹물질의 휴믹화 정도가 상대적으로 낮음을 알 수 있었다. 한편 매립지의 매립년한이 증가할수록 침출수 휴믹물질의 휴믹화 정도는 증가하는 특성을 보였다.

주제어 : 휴믹물질, 매립지, 침출수, 원소분석, 분광학적 분석

## 1. 서론

매립지 침출수에 의한 지하수의 오염은 매립지 하류부의 지표수 및 지하수의 오염을 유발하기 때문에 폐기물의 매립처분과 관련한 주요 환경문제가 되고 있다. 특히 국내의 경우 침출수의 지하 누출을 방지하기 위한 차수시스템이나 침출수 집수설비 등이 갖추어져 있지 않은 매립이 종료된 불량매립지가 전국적으로 약 1,000여 개 정도 산재되어 있어<sup>1)</sup> 그로 인한 지하수의 오염 가능성은 매우 높다고 할 수 있으며, 이의 복원에 매우 많은 비용이 소요되기 때문에 매립과 관련한 침출수 관리의 중요성은 매우 크다고 할 수 있다.

매립지 침출수에 의해 오염된 지하수는 유입 오염물질의 성분과 대수층의 지질화학적 특성에 의해 다양한 산화-환원대(redox zones)를 형성하게 되며, 이러한 산화-환원 조건들은 오염물질의 이동 및 변환에 중요한 역할을 하게 된다.<sup>2)</sup>

매립지 주변의 침출수에 의한 지하수 오염대에 대한 세부적인 조사를 수행한 몇몇 연구들은 오염대의 혐기성 부분에서 염소화 지방족 탄화수소나 질소화 방향족 탄화수소의 저감을 보고하고 있어<sup>3-5)</sup> 유기물질들의 분해에 의한 자연저감(natural attenuation)을 시사하고 있다.

매립지 침출수에 의한 지하수 오염대의 정화를 위해서 그 규모나 적용대상 매립지의 수, 오염의 장

기성 등으로 인해 기존의 일반적인 pump-and-treat 방식의 정화기술은 비용-효율면에서 효과적이지 못하다고 할 수 있으며,<sup>4)</sup> 오염대 내에서 형성되는 다양한 산화-환원대의 지질화학적 특성에 근거한 현장(in situ) 정화기법을 이용하는 것이 바람직하다고 할 수 있다.<sup>2)</sup>

지하수 오염대 내에서 오염물질의 이동 및 변환은 매우 다양한 요소에 의해 영향을 받게 되며, 특히 많은 유기 오염물질이나 중금속 등과 상호작용하는 것으로 잘 알려져 있는 휴믹물질은<sup>6-9)</sup> 오염대 내에서 오염물질의 거동에 중요한 역할을 하게 된다. 그러나 지하수 오염대 내에서 형성되는 다양한 산화-환원조건 하에서 휴믹물질 자체의 거동 및 휴믹물질이 다른 오염물질의 이동 및 변환에 미치는 영향에 대한 이해가 매우 부족한 실정이다. 특히 동식물의 분해과정에서 생성되는 휴믹물질은 매립지 침출수중에 비교적 많은 양이 함유되어 있으며,<sup>10)</sup> 침출수로 오염된 대수층의 현장 정화기법 개발을 위해서는 이에 대한 정확한 이해가 필수적이라 하겠다.

특히 최근에는 휴믹-금속 착화합물이 염소화 지방족 탄화수소의 환원탈염소 반응이나 니트로벤젠의 환원반응에서 전자이동의 매개체로서 작용하는 것으로 알려지고 있으며,<sup>11,12)</sup> 염소치환 페닐이나 아닐린(aniline) 등은 자연계에 존재하는 페놀계 화합물들과 함께 탈염소 반응을 동반한 oxidative coupling reaction을 통해 휴믹물질의 형성과정(humifica-

tion)에 참여하거나, 혹은 휴믹물질에 결합(binding)되면서 역시 탈염소반응을 일으키면서 제거되는 기작에 대한 연구들도 진행중에 있다.<sup>9,13,14)</sup> 따라서 대수층 내의 다양한 산화-환원조건 내에서 휴믹물질의 이동 및 변환 과정이나 다른 오염물질과의 상호 작용에 대한 이해로부터 오염 지하수의 현장 정화기법의 경제적인 해법을 찾을 수도 있을 것이다.

본 연구에서는 이러한 매립지 침출수에 의한 오염 지하수의 현장 정화기법을 개발하기 위한 기초연구로서 매립지 침출수 중에 존재하는 휴믹물질(humic substances)을 추출하여 화학적, 분광학적 특성을 조사함으로써 매립지의 매립년한별로 그 존재 특성을 비교 분석하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. 실험대상 침출수

본 실험에 사용된 침출수는 매립지의 매립년한에 따른 침출수중에 존재하는 휴믹물질의 특성을 분석하기 위해 매립년한 5년 미만의 신생 매립지(Young Landfill, YL), 매립년한 10년 이상의 매립지(Old Landfill, OL), 그리고 매립년한 5~10년의 매립지(Medium-aged Landfill, ML)를 선정하여 각각의 매립지로부터 채취하여 실험하였다. 각 매립지는 모두 도시 생활폐기물 매립지로서 YL 매립지는 '97년 4월부터 운영이 시작된 공간매립 형태의 위생매립지이며, ML 매립지는 해안간척지 위의 위생매립지이다. 또한 OL 매립지는 매립이 종료된 불량매립지로서 현재 안정화를 위한 공사가 진행중에 있으며, 침출수 수집시설이 설비되어 있지 않아 매립지 사면으로 흘러 나오는 침출수를 채수하였다.

침출수의 채수 시기는 '99년 8월 13일~17일로서 7월 말부터 8월 초 사이의 장마철이 지난 후로서 우리나라의 전형적인 고온다습한 여름철 기후특성을 보여주고 있었다.

채수한 각 침출수의 수질 특성을 파악하기 위해 수질분석을 실시하였다. pH와 ORP는 Orion 720A pH/ORP Meter를 이용하였으며, DOC의 분석에는 UV를 이용한 화학적 산화와 자외선 검출기를 이용

한 Rosemount사의 Dohrmann DC-180 TOC Analyzer를 사용하였다.  $Cl^-$ 와  $SO_4^{2-}$  등의 음이온 성분 분석은 시료를 0.45  $\mu m$  멤브레인 필터로 여과한 후 Dionex사의 DX-120 Ion Chromatograph(Dionex conductivity detector, Ionpac AS4A-SC column)를 이용하였다. 색도의 분석은 시료를 0.22  $\mu m$  여과지로 여과한 후 10배 희석하여 Hach사의 DR2010과 Beckman사의 DU-650 Spectrophotometer를 이용하였다. 침출수중에 존재하는 각종 중금속의 분석은 시료를 질산-황산 소화법으로 전처리한 후 Shimadzu사의 ICP-AES ICPS-1000III을 이용하였다.

휘발성 지방산(VFAs)을 gas chromatography(HP 5890 series II)로 분석하기 위해 시료를 0.45  $\mu m$  멤브레인 필터로 여과한 후 6.0 N HCl을 이용하여 pH를 2.0으로 조절하여 dimethyl ether를 이용하여 추출하였다. 전처리된 시료는 길이 5 m, 내경 0.2 mm의 0.17  $\mu m$  모세관 컬럼을 이용하여 FID로 측정하였다. 주입부와 검출부의 온도는 각각 230°C와 250°C로 맞추었으며, 오븐 온도는 초기 150°C에서 250°C까지 10°C/min으로 상승시켰다. 운반기체로는 헬륨(30 mL/min)을 이용하였다.

기타 수질분석은 Standard Methods<sup>15)</sup>에 준하여 분석을 실시하였다.

### 2.2. 휴믹물질의 추출

침출수중에 존재하는 휴믹물질의 추출은 Thurman과 Malcolm<sup>16)</sup>이 제시한 산-염기 처리방법에 준하여 실시하였다.

#### 2.2.1. XAD-7 수지의 세척

Sigma사로부터 구입한 Amberlite XAD-7 수지(비표면적 450  $m^2/g$ , 평균 공극직경 90 Å, 입자 크기 20~60 mesh)로부터 불순물을 제거하기 위해 우선 0.1 N NaOH를 이용하여 슬러리 상태로 하루 동안 방치한 후 슬러리 표면에 부상하는 미세 입자들을 NaOH와 함께 제거하였으며, 이를 5일간 5회 반복하였다. 세척된 XAD 수지를 Soxhlet 추출장치를 이용하여 methanol, diethyl ether, acetonitrile, methanol의 순서로 각 용매에 대해 24시간씩 추출

하여 수지에 부착되어 있는 유기 불순물들을 제거하였다.

정제된 수지는 사용하기 전까지 메탄올에 보관하였으며, 흡착컬럼(Pharmacia C Column, 16 mm × 40 cm)에의 충전은 증류수로 세척한 후 메탄올-물 슬러리 상태에서 실시하였다. 수지로 충전된 컬럼내에 잔류하는 메탄올을 완전히 제거하기 위해 증류수를 통과시켜 컬럼 유출수의 DOC가 0.5 mg/L 이하가 될 때까지 세척하였다.

수지로 충전된 컬럼은 시료를 통과시키기 전에 다시 0.1 N의 NaOH와 0.1 N의 HCl을 교대로 각각 3회씩 통과시켜 불순물을 제거하였으며, 컬럼에 0.1 N HCl이 포화되어 있는 상태에서 침출수 시료를 통과시켰다.

### 2.2.2. 휴믹물질의 추출 과정

침출수로부터 휴믹물질과 반응하는 점토성분을 제거하기 위해 각 침출수 시료 1 L를 6,000 rpm에서 40분간 원심분리한 후 0.45  $\mu\text{m}$ 의 유리섬유 여과지를 이용하여 여과시켰다. 이 과정에서 대부분의 미생물도 여과되기 때문에 휴믹물질의 생물학적인 변질로부터 시료를 보존할 수 있는 효과도 얻을 수 있다.<sup>17)</sup> 여과된 침출수는 HCl을 이용하여 pH를 2.0으로 조절한 뒤 컬럼에 1 mL/min의 속도로 통과시켜 수지에 휴믹물질을 흡착시켰다. 수지에 흡착된 휴믹물질은 0.1 N NaOH를 통과시켜 탈착시켰다.

NaOH와 함께 탈착된 휴믹물질은 보다 적은 양의 XAD 수지로 충전된 컬럼을 이용하여 농축하였으며, 휴믹산(humic acids)과 풀빅산(fulvic acids)을 분리하기 위해 pH를 1.0으로 떨어뜨려 24시간 동안 정치시킨 후 침전된 휴믹산을 원심분리하여 풀빅산으로부터 분리하였다. 분리된 휴믹산 침전물은  $\text{AgNO}_3$  검사에 대해  $\text{Cl}^-$ 이 검출되지 않을 때까지 증류수로 세척하였으며, 휴믹산이 분리된 풀빅산 용액은 Aldrich사로부터 구입한 양이온 교환수지(DOWEX 50WX8-100 in hydrogen form)를 사용하여  $\text{Na}^+$  이온을 제거하였다. 분리된 휴믹산과 풀빅산은 냉동 건조하여 분말상태의 최종시료를 얻었으며, 이를 분석에 사용하였다.

### 2.3. 휴믹물질의 분석

휴믹산 및 풀빅산 시료에 대한 원소 구성성분 분석을 위해 원소분석(FISONS EA1110)을 실시하였다. C, H, N 및 S의 분석은 1.5~2.0 mg의 분말 시료를 주석(Sn) 캡슐에 담아 1,000 °C로 가열함으로써 연소시에 발생하는  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$  및  $\text{SO}_2$ 가스의 양에 비례하여 전기신호를 내는 TCD(thermo-conductivity detector)로 측정하였으며, O의 분석은 시료를 은(Ag) 캡슐에 담아 1,060 °C에서 열분해시켜 유기산소로부터 전환된 CO 발생량을 정량하는 방법으로 측정하였다.

휴믹물질의 자외선-가시광선 영역에 대한 흡광도 분석(DU70-Beckman)을 실시하기 위해 휴믹산 및 풀빅산 분말을 이용하여 50, 100 및 200 mg/L의 용액을 제조하여 pH를 6.0으로 조절하였다. 각 시료 용액은 10 mm 석영셀에 담아 300~800 nm의 파장범위에 대한 흡광도 곡선을 얻었으며, 280, 465 및 665 nm에서의 흡광도로부터 흡광도계수를 구하였다.

휴믹물질의 적외선 분광분석은 각 시료분말을 KBr pellet(100 mg KBr + 1 mg 시료)으로 제조하여 BOMEM(MB154) FT/IR Spectrometer를 사용하여 분석하였다.

형광(fluorescence) 분광분석(AMINCO Bowman series 2, Luminescence spectrometer)을 위해 100 mg/L의 휴믹산 및 풀빅산 용액을 제조한 후 pH를 6.0으로 조절하여 여기(excitation) 및 방출(emission) 스펙트럼을 측정하였으며, 각 분광분석 조건은 Table 1과 같다.

각 시료에 대한  $^1\text{H}$  및  $^{13}\text{C}$  핵자기공명(nuclear magnetic resonance, NMR) 분석은 휴믹산 및 풀빅산 분말을 1.0 N NaOD (in  $\text{D}_2\text{O}$ )에 녹여 50 mg/mL의 농도로 제조하여 실시하였다. 각 시료 용액을 5 mm NMR 셀에 담아 Bruker사의 DRX300 NMR을 이용하여  $^1\text{H}$  NMR은 300 MHz에서  $^{13}\text{C}$  NMR은 75.47 MHz에서 분석을 실시하였다.

시료내 모든 탄소들의 불완전한 이완현상과 서로 다른 nOe(nuclear Overhauser enhancement) 효과로 인한 피크 세기의 변형 등으로 생길 수 있는 정량적인 오차를 최소화하기 위해 45° 펄스 폭(pulse

Table 1. Scanning conditions of fluorescence spectra for the humic and fulvic acids

Spectrum	Scan range (nm)	Scan rate (nm/sec)	HV	Excitation slit (nm)	Emission slit (nm)	$\lambda_{ex}^a$	$\lambda_{em}^b$
Excitation spectrum	260~500	4	850/700 <sup>c</sup>	2 / 2	4 / 4	515	340
Emission spectrum	400~570		800/700	2 / 2	4 / 2		
Synchronous spectrum	260~570		850/700	2 / 2	4 / 4		

<sup>a</sup> maximum-intensity excitation spectrum, <sup>b</sup> maximum-intensity emission spectrum, <sup>c</sup> humic acids/fulvic acids

width)에서 0.2초의 수집시간(acquisition time) 조건으로 inverse-gated decoupling을 사용하였다.<sup>18)</sup> 정성적으로 좋은 신호대 잡음비의 스펙트럼을 얻기 위해 약  $3 \times 10^4$ 번의 주사 신호(FIDs : free induction decays)가 더하여졌고, 100 Hz의 선폭 증가함수(line broadening function)가 곱하여졌다.

Aldrich사로부터 구입한 휴믹산(Lot No. 11909LR)을 기준물질(reference humic acids)로서 침출수로부터 추출한 휴믹산 및 풀빅산과 같이 분석을 실시하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 침출수 수질분석 결과

실험대상 침출수에 대한 수질분석 결과는 매립지의 매립연한에 따른 전형적인 침출수 수질특성을 보여주고 있다(Table 2). pH의 경우 매립연한이 증가될수록 증가되는 경향을 보이고 있는 반면, COD, BOD 및 DOC 등의 유기물 농도는 감소하는 경향을 보이고 있다. 특히 BOD/COD 비는 YL의 0.79에서 OL의 0.11로 현저히 감소하고 있어 매립연한의 증가에 따른 침출수중 유기물의 생분해성이 감소하고 있음을 알 수 있다. 또한 전체 유기물 농도에 대해 총 유기물 농도와 용존 유기물 농도의 차가 그리 크지 않아 대부분의 유기물이 용존성으로 존재하고 있음을 알 수 있다. YL의 경우 TCOD가 41,507 mg/L로 유기물의 농도가 평상시보다 이상적으로 높게 측정되었는데 이는 침출수의 채수시기가 장마철의 집

중호우가 끝나고 나서 약 2주 정도의 고온현상이 지속되던 때였으며, 또한 해당 매립지가 극간매립의 형태를 하고 있었기 때문에 강우에 의한 침출수로의 유출이 다른 매립지에 비해 비교적 빠르기 때문인 것으로 판단된다.

ORP의 경우 OL은 전술한 바와 같이 매립지의 사면으로부터 채수한 것이기 때문에 이상적으로 높게 측정되었으며, 색도의 경우는 유기물 농도가 이상적으로 높았던 YL에 비해 ML이 더 높게 측정되었다. 중금속 및 고형물 농도와 인 및 이온성분을 제외한 무기성분 농도는 대부분 유기물 농도와 유사한 분포 특성을 보여주고 있다.

휘발성 지방산의 경우 YL은 측정된 모든 항목에서 매우 높은 결과를 보여주고 있어 전형적인 산성기 매립지의 침출수 특성을 보여주고 있으며, 반면 OL은 휘발성 지방산이 검출되지 않았다.

#### 3.2. 휴믹물질의 분석

##### 3.2.1. 원소분석

Table 3은 침출수로부터 추출한 휴믹 및 풀빅산과 Aldrich사의 휴믹산에 대한 원소분석 결과를 기존 문헌에서의 값과 함께 나타낸 것으로서 전체 성분들에 대한 상대적인 비로 보정한 것이다. 유기물 이외의 성분은 전체 양에 대해 8.7~26.3%로 Aldrich사의 휴믹산(22.5%)과 유사한 결과를 보이고 있다. 분석 결과로부터 매립지의 매립연한에 따른 특성 변화의 경향을 찾기는 어려우나 전반적으로 침출수로부터 추출한 휴믹물질이 Aldrich사의 휴믹산이나 문헌에서 보고되고 있는 분석결과들<sup>19)</sup>에 비해 탄소

Table 2. The results of water quality analysis for the three leachates

Parameter	YL	ML	OL	Parameter	YL	ML	OL
<b>Organics (mg/L)</b>				<b>Solids (mg/L)</b>			
TCOD	41507	5348	1367	TS	32685	13095	4815
SCOD	38969	4749	1106	TVS	17956	3587	907
TBOD	32790	2684	145	SS	1873	143	17.2
SBOD	29990	2195	138	VSS	1367	86.7	7.0
TBOD/TCOD	0.79	0.50	0.11	<b>Other inorganics (mg/L)</b>			
DOC	18362	1630	863	Alkalinity	9130	7928	2784
<b>Volatile fatty acids (mg/L)</b>				Cl <sup>-</sup>	4283	5090	1623
acetic acid	5861	187	ND <sup>a</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	749	881	366
propionic acid	1959	368	ND <sup>a</sup>	Total P	9.9	9.2	3.7
n-butyric acid	4001	824	ND <sup>a</sup>	Ortho-P	4.6	3.2	3.5
iso-butyric acid	504	131	ND <sup>a</sup>	Ca	1340	183	20.2
n-valeric acid	2237	80	ND <sup>a</sup>	Mg	242	179	28.2
iso-valeric acid	428	53	ND <sup>a</sup>	Fe	22.1	13.4	3.5
n-caproic acid	2217	19	ND <sup>a</sup>	Mn	14.5	13.2	0.1
<b>Nitrogen (mg/L)</b>				<b>Heavy Metals (mg/L)</b>			
TKN	2482	2192	1064	Zn	1.5	0.5	0.14
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N	1896	1826	892	Al	6.6	4.9	6.6
<b>Color<sup>b</sup></b>				Pb	ND <sup>a</sup>	ND <sup>a</sup>	0.5
PtCo	148	342	117	Cu	ND <sup>a</sup>	ND <sup>a</sup>	0.1
Abs. at 400 nm	0.089	0.207	0.065	Cd	ND <sup>a</sup>	ND <sup>a</sup>	ND <sup>a</sup>
pH	6.6	7.9	8.2	Cr	ND <sup>a</sup>	0.3	0.3
ORP (mV)	-208	-490	14.9				

<sup>a</sup> Not detected, <sup>b</sup> 10 times diluted sample after filtration with 0.22  $\mu$ m filter

Table 3. Elemental composition of humic and fulvic acids for the three landfill leachates (Normalized to 100% of organic components)

Elements		OL	ML	YL	Aldrich	Literature <sup>19)</sup>	
						Aquatic	Terrestrial
Humic acids	C	56.1	57.1	56.2	50.3	53~60	54~62
	H	7.2	7.0	8.8	5.7	3.7~5.1	2.9~5.8
	O	29.3	30.2	26.7	43.6	33.4~40.8	29.5~36.8
	N	7.4	5.7	8.3	0.4	2.0~2.1	1.6~4.8
	S	ND <sup>a</sup>	ND <sup>a</sup>	ND <sup>a</sup>	ND <sup>a</sup>	NA <sup>b</sup>	NA <sup>b</sup>
Fulvic acids	C	50.9	53.6	45.6	-	42~51	43~53
	H	6.4	6.7	9.6	-	3.6~4.3	3.3~5.9
	O	35.2	33.8	32.8	-	44.2~53.2	42.9~51.4
	N	2.4	2.5	12.0	-	1.0~1.6	0.7~4.1
	S	5.1	3.4	ND <sup>a</sup>	-	NA <sup>b</sup>	NA <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Not detected, <sup>b</sup> Not available

와 수소의 함량이 높았으며, 반면 산소의 함량은 적은 것으로 나타났다. 질소의 경우는 일반적인 침출수중의 높은 암모니아성 질소농도와 마찬가지로 침출수중의 휴믹물질에서도 질소의 함량이 매우 높게 나타나고 있다.

원소분석 결과로부터 휴믹물질의 성분에 대한 보다 정확한 정보를 얻기 위해 탄소에 대한 수소와 산소 및 질소의 비율 구하였고, 그 결과를 Table 4에 제시하였다. 일반 토양이나 수중에 존재하는 휴믹물질의 H/C비가 일반적으로 1.0 정도의 값을 가지고 있는데 반해<sup>19,20</sup> 침출수 시료중 휴믹산과 풀빅산의 H/C비는 약 1.5~1.9 정도의 분포로서 상대적으로 높게 나타난 반면 O/C비의 경우 자연 토양 및 수중으로부터 추출한 휴믹산(약 0.4~0.5)과 풀빅산(약 0.6~0.9)<sup>19,20</sup>에 비해 침출수 시료중 휴믹산과 풀빅산의 O/C비는 각각 0.36~0.40 및 0.47~0.54로 다소 낮은 값을 보이고 있다. 이러한 결과로부터 침출수 휴믹물질의 구조가 상대적으로 지방족 탄화수소의 성분을 더 많이 함유하고 있는 반면, 산소원자를 포함하는 탄수화물(carbohydrate)이나 산(acid) 성분은 적게 함유하고 있음을 알 수 있다.

한편, N/C비의 경우에는 침출수 휴믹산이 자연 토양 및 수중 휴믹산에 비해 높게 나타났으며, 풀빅산은 YL의 경우를 제외하고는 문헌에서와 유사한 값을 나타내고 있다.

### 3.2.2. 자외선-가시광선 분광분석

휴믹산과 풀빅산 시료(100 mg/L, pH 6.0)에 대하여 300~800 nm의 파장범위에서 얻어진 자외선-가시광선 스펙트럼의 결과를 Fig. 1과 Fig. 2에 도시하였다. 침출수 중의 휴믹물질은 일반 토양으로부터 추출한 휴믹산과 유사한 특성을 갖는 Aldrich 휴믹산에 비해 전체적으로 낮은 흡광도를 나타내고 있

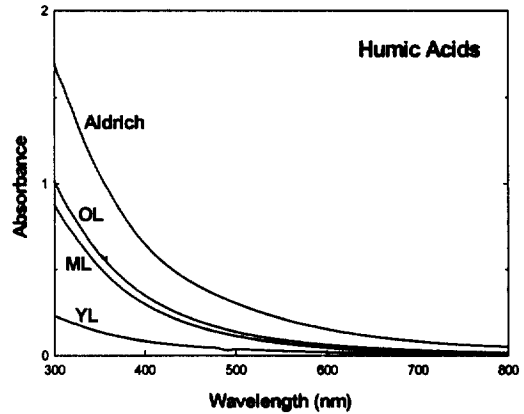


Fig. 1. UV-visible spectra of humic acids (100 mg/L at pH 6.0).

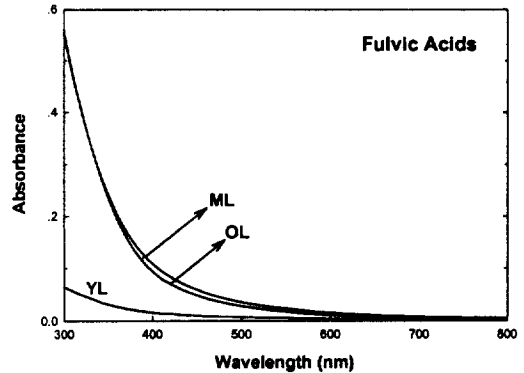


Fig. 2. UV-visible spectra of fulvic acids (100 mg/L at pH 6.0).

다. OL과 ML은 전체적으로 유사한 흡광도 특성을 보여주고 있으나, YL에 비하여 현저히 높은 흡광도를 보이고 있다. 일반적으로 휴믹화(humification)가 진행될수록 휴믹물질은 방향족 성분의 함량과 분자량이 증가하는 것으로 알려져 있으며, 이에 따라 흡광도도 증가하게 된다.<sup>21)</sup> 따라서 이상의 결과는 매립연령이 오래된 침출수로부터 얻어진 휴믹물질

Table 4. Element ratios of humic and fulvic acids for the three landfill leachates

Element Ratio	Humic acids						Fulvic acids					
	OL	ML	YL	Aldrich	Literature <sup>19,20</sup>		OL	ML	YL	Literature <sup>19,20</sup>		
					Aquatic	Terrestrial				Aquatic	Terrestrial	
H/C	1.54	1.48	1.88	1.35	0.74~1.15	0.56~1.29	1.51	1.49	2.53	0.85~1.23	0.75~1.65	
O/C	0.39	0.40	0.36	0.65	0.42~0.58	0.36~0.51	0.52	0.47	0.54	0.65~0.95	0.61~0.90	
N/C	0.11	0.09	0.13	0.01	0.029~0.034	0.022~0.076	0.04	0.04	0.23	0.017~0.033	0.011~0.082	

이 상대적으로 많은 방향족 성분 함량 또는 높은 분자량을 가지고 있음을 의미한다.

이러한 특성을 보다 자세히 관찰하기 위해 280 nm에서의 흡광도계수( $e_{280}$ )와 465 nm와 665 nm에서의 흡광도계수 비( $e_{465}/e_{665}$ )를 구하였으며, 이를 Table 5에 나타냈다. 측정대상물질 구조의 방향족 성분 지표로 사용될 수 있는 280 nm에서의 흡광도계수는<sup>22)</sup> 침출수중의 휴믹물질이 비교물질인 Aldrich사의 휴믹산에 비해 작으며, 매립년한이 증가할수록 증가하는 경향을 보이고 있다. 이는 침출수중의 휴믹물질이 토양중의 휴믹물질에 비해 방향족 구성성분이 상대적으로 적음을 나타내며, 매립년한이 오래된 침출수일수록 높은 방향족 성분을 가짐을 나타낸다.

일반적으로 분자량에는 반비례하고, 산도(acidity)에는 비례하는 것으로 알려진  $e_{465}/e_{665}$  비의 분석 결과는 전체적으로 침출수중의 휴믹물질이 Aldrich사의 휴믹물질에 비해 높게 나타나고 있으나, 매립년한에 따른 경향은 보이지 않고 있다.

### 3.2.3. 적외선(FT/IR) 분광분석

특정분자의 구조나 다양한 반응기에 대한 정보를 주는<sup>6)</sup> 적외선 분광분석 결과를 Fig. 3과 4에 도시하였다. 모든 스펙트럼은  $3400\text{ cm}^{-1}$ (H-bonded O-H 신축),  $2900\text{ cm}^{-1}$ (지방족 C-H 신축),  $1690\sim 1710\text{ cm}^{-1}$ (COOH의 C=O 신축),  $1540\text{ cm}^{-1}$ (C=N 신축, amide II band),  $1240\text{ cm}^{-1}$ (C-O 신축) 등 일반 토양 및 수중 휴믹물질의 전형적인 특성 흡수띠들이 관찰되고 있다.<sup>7)</sup> 따라서 침출수 휴믹산과 풀빅산 및 Aldrich 휴믹산 분자의 작용기 특성이 서로 유사함을 알 수 있다. 그러나 각 작용기 함량의 상대적인 분포차를 제시해 주는 흡수띠 세기에는 다소간의 차이점이 발견되고 있다.

침출수 풀빅산은 휴믹산에 비해 카르복실기의

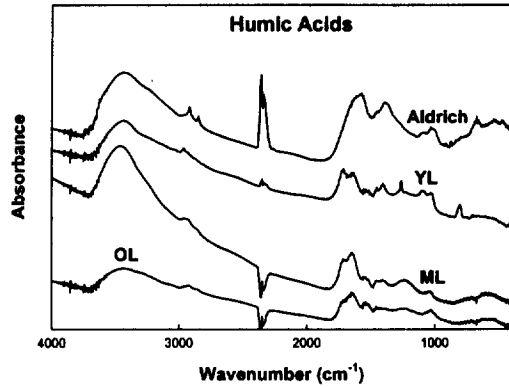


Fig. 3. FT/IR spectra of humic acids.

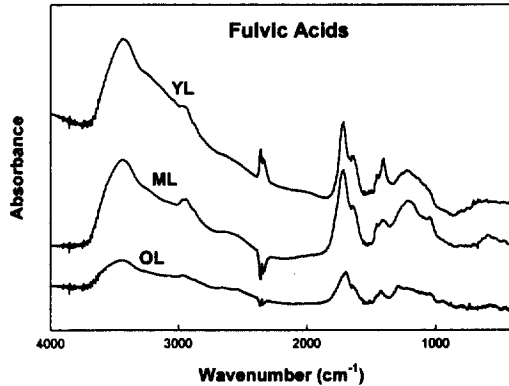


Fig. 4. FT/IR spectra of fulvic acids.

C=O 결합 신축에 의한 피크 영역인  $1690\sim 1710\text{ cm}^{-1}$ 에서 비교적 강한 흡수띠가 나타난 반면, 벤젠 고리의 탄소 이중결합에 의한  $1630\text{ cm}^{-1}$ 의 흡수띠 세기는 상대적으로 낮게 나타나고 있다. 이러한 결과는 침출수중의 풀빅산이 휴믹산에 비해 산도가 높다는 것을 의미한다. Aldrich 휴믹산의 경우  $1630\text{ cm}^{-1}$ 에서의 흡수띠가 침출수 휴믹산에 비해 높게 나타났다. 이는 Aldrich 휴믹산이 침출수 휴믹산에 비해 더 높은 함량의 방향족 성분 작용기를 가짐을 나타내는 것으로서 앞의 원소분석에서 얻은 결과와 일

Table 5. Absorption coefficients of the humic and fulvic acids (100 mg/L at pH 6.0)

Parameter	Humic acids				Fulvic acids		
	OL	ML	YL	Aldrich	OL	ML	YL
$e_{280}^*$	12.6	11.4	3.0	20.8	8.4	7.3	0.8
$e_{465}/e_{665}$	5.52	6.50	5.10	4.16	6.52	6.88	5.46

\* Unit : L/g · cm



치하고 있다.

### 3.2.4. 형광(Fluorescence) 분광분석

휴믹물질의 방향족 특성에 대한 자세한 정보를 얻기 위하여 침출수 휴믹산과 풀빅산 및 Aldrich 휴믹산에 대하여 excitation 형광 스펙트럼 분석을 실시하였으며, 그 결과를 Fig. 5와 6에 도시하였다. 휴믹산과 풀빅산 모두 360 nm와 400 nm에서 최대 피크를 가진 유사한 형광 특성을 보이고 있다. 단파장(360 nm) 영역에서의 형광피크는 주로 휴믹 분자내 단순 방향족 고리화합물에 의한 것이며, 상대적으로 장파장(400 nm) 영역에서의 형광피크는 주로 축합 방향족 고리나 단순 방향족 고리의 결합(conjugation)에 의한 것으로 알려져 있다.<sup>23)</sup>

휴믹산의 스펙트럼(Fig. 5)에서는 400 nm 파장 영역에서, 풀빅산의 스펙트럼(Fig. 6)에서는 360 nm 파장영역에서의 형광피크가 상대적으로 더 높은 피크 세기를 나타내고 있다. 이러한 결과는 침출수중 휴믹산 분자내 방향족 성분이 풀빅산 분자에 비해 더 높은 축합 방향족 고리 화합물 형태로 존재하고 있음을 의미한다. 또한 침출수 휴믹산과 Aldrich 휴믹산의 형광 스펙트럼을 비교하였을 때 Aldrich 휴믹산의 형광 스펙트럼에서 전체적으로 400 nm 이상의 파장영역이 더 높은 피크세기를 보여주고 있다. 이는 Aldrich 휴믹산 분자가 복잡한 형태의 축합 방향족 고리화합물 성분을 더 많이 포함하고 있음을 의미한다.

한편 Fig. 5의 휴믹산 스펙트럼에서는 ML과 OL이 유사한 스펙트럼을 보여주고 있으나, 전반적으로 매립년한이 증가할수록 형광의 세기가 증가하는 특성을 보여주고 있으며, 이러한 경향은 Fig. 6의 풀빅산 스펙트럼의 경우 더욱 명확하게 나타나고 있다. 이 결과는 앞서 자외선 분광분석 결과에서 제시한 매립년한에 따른 흡광도의 증가 결과와도 일치하는 것이며, Fig. 7과 8에 도시한 emission 형광 스펙트럼에서도 동일한 양상을 보여주고 있다.

### 3.2.5. 핵자기공명(NMR) 분석

휴믹물질의 기본 구조에 대한 정보를 얻기 위하여 침출수 휴믹산과 Aldrich 휴믹산 및 침출수 풀빅산의 <sup>1</sup>H NMR 스펙트럼을 얻었고, 그 결과를 각각

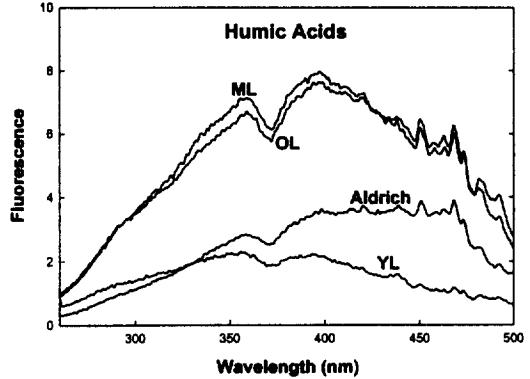


Fig. 5. Fluorescence spectra of humic acids (Excitation scanning mode, 100 mg/L at pH 6.0).

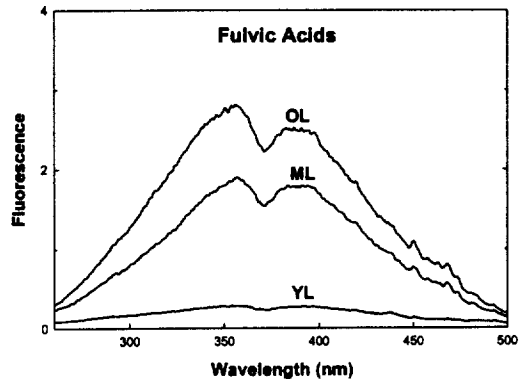


Fig. 6. Fluorescence spectra of fulvic acids (Excitation scanning mode, 100 mg/L at pH 6.0).

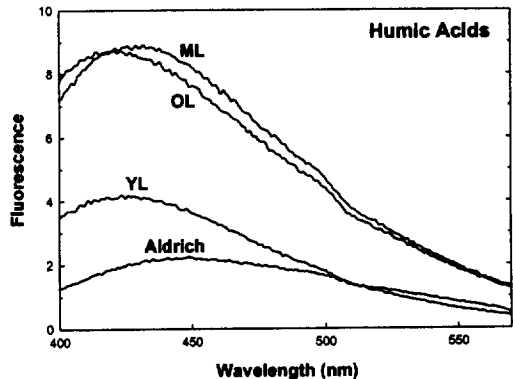


Fig. 7. Fluorescence spectra of humic acids (Emission scanning mode, 100 mg/L at pH 6.0).

Fig. 9와 10에 도시하였다. 모든 스펙트럼은 6.0~

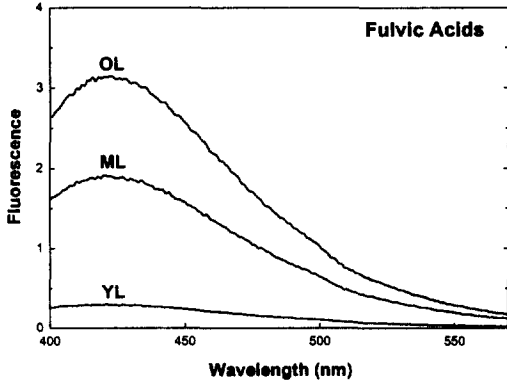


Fig. 8. Fluorescence spectra of fulvic acids (Emission scanning mode, 100 mg/L at pH 6.0).

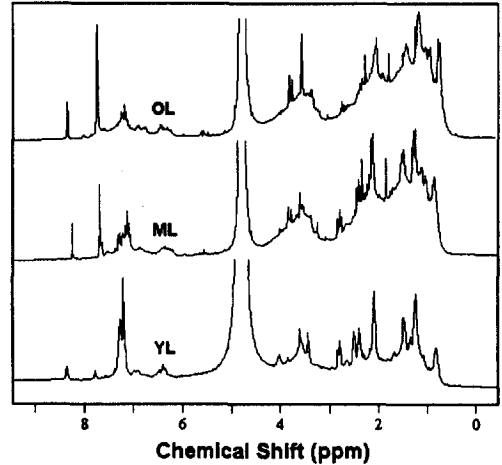


Fig. 10. <sup>1</sup>H NMR spectra of fulvic acids(50 mg/mL in 1.0 N NaOD).

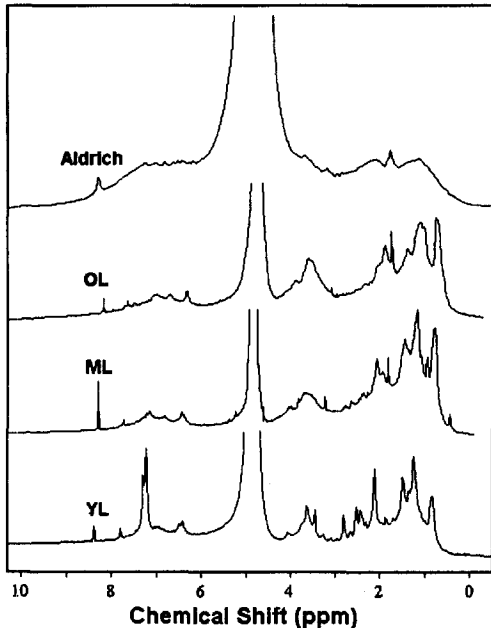


Fig. 9. <sup>1</sup>H NMR spectra of humic acids(50 mg/mL in 1.0 N NaOD).

8.0 ppm(방향족 H)에 걸친 폭이 넓은 피크, 3.6 ppm(탄수화물 H)에서의 강한 피크, 그리고 2.1, 1.2 및 0.9 ppm(방향족 CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>)의 특징 피크들로 이루어진 전체적인 <sup>1</sup>H NMR 피크 특성이 상호간에 유사하였다. 그러나 침출수 휴믹산들의 스펙트럼 모양을 볼 때 매립년한이 증가하면서 전 영역에서의 피크들이 좀 더 넓어지고 분해능이 낮아지는 경향을 나타내고 있다. Aldrich 휴믹산의 경우 피크들의 분해능이 매우 낮음을 보여준다. 이러한 <sup>1</sup>H NMR 스

펙트럼 분해능의 감소는 용액내에서 커다란 분자들의 느린 분자 회전으로 인해 작은 분자들에 비해 상대적으로 더 짧아진 스핀-스핀 이완시간(T<sub>2</sub> relaxation time) 때문으로 판단된다. 이상의 결과는 Aldrich 휴믹산의 분자피크가 침출수 휴믹산에 비해 크며, 매립년한이 오래된 침출수에서 얻어진 휴믹산의 분자크기가 신생 매립지 침출수의 휴믹산에 비하여 분자크기가 큼을 의미한다. 이러한 결과는 앞서 얻어진 원소분석 결과와도 일치한다.

각 휴믹물질의 스펙트럼에 대한 보다 효과적인 비교 분석을 위하여 휴믹산 및 풀빅산 스펙트럼을 문헌에 보고된 방법에 따라 정량적으로 분석하였고,<sup>24)</sup> 그 결과를 Table 6에 제시하였다. 침출수에 존재하는 휴믹산 및 풀빅산은 Aldrich 휴믹산(47.0%)에 비해 지방족 탄소에 결합되어 있는 수소에 의한 영역인 영역 I과 II에서 상대적으로 62.9~73.5%의 높은 성분 분포를 나타내고 있다. 산소원자에 인접한 탄소에 결합되어 있는 수소(-OCH<sub>n</sub>, n = 1~3), 또는 탄수화물에 의한 영역 III 역시 Aldrich 휴믹산(16.6%)에 비해 17.2~23.0%로 다소 높게 나타나고 있다. 반면에 방향족 탄소에 결합되어 있는 수소에 의한 영역인 영역 IV의 경우는 Aldrich 휴믹산(36.4%)에 비해 6.9~14.4%로 낮게 나타나고 있다. 이러한 결과는 침출수 중의 휴믹산 분자는 Aldrich 휴믹산에 비해 지방족 성분이 방향족 성분에 비해 우세함을 알 수 있다.

Table 6. <sup>1</sup>H chemical shift regions and their relative contributions of humic and fulvic acids for the three leachates

Chemical shift region (δ) ppm	Assignment	Relative Contributions (%)						
		Humic acids				Fulvic acids		
		OL	ML	YL	A*	OL	ML	YL
I (0.4~1.7)	terminal CH <sub>3</sub> , and CH <sub>2</sub> , CH of methylene chains (etc.)	36.9	45.0	38.1	19.1	40.8	41.1	41.2
II (1.7~3.3)	CH <sub>3</sub> , and CH <sub>2</sub> , CH proton α to aromatic or carboxyl groups (etc.)	26.0	28.3	28.4	27.9	28.5	32.4	29.0
III (3.3~4.6)	Protons on carbon α to oxygen, carbohydrates (etc.)	23.0	17.2	19.1	16.6	18.8	19.6	21.7
IV (6.5~8.1)	aromatic protons (including quinone, phenol, etc.)	14.1	9.5	14.4	36.4	11.9	6.9	8.1

\* A : Aldrich humic acid

Table 7. <sup>13</sup>C chemical shift regions and their relative contributions of humic and fulvic acids for the three leachates

Chemical shift region (δ) ppm	Assignment	Relative Contributions (%)						
		Humic acids				Fulvic acids		
		OL	ML	YL	A	OL	ML	YL
I (0~50)	methyl, methylene, polymethylene (etc.)	21.6	27.4	14.8	12.5	25.2	26.2	19.6
II (50~110)	alcohol, amine, acetyl, methoxyl, (etc.)	28.5	20.0	38.0	18.9	25.5	19.1	38.3
III (110~160)	aromatic	30.9	36.2	26.2	34.2	29.9	27.2	27.3
IV (160~200)	carboxyl, ester, amide (etc.)	19.0	16.4	21.0	34.4	19.4	27.5	14.8

<sup>13</sup>C 핵자기공명 분석결과로부터 지방족 탄소에 의한 영역 I과 II(δ 0~110)과 방향족 탄소에 의한 영역 III(δ 110~160) 및 카르복실기에 의한 영역 IV(δ 160~200)들의 상대적인 기여도를 Table 7에 나타냈다. 침출수 휴믹물질의 상대적으로 높은 질소 함량(Table 3)은 아미노산의 탄소에 의한 영역으로 보이는 50~60 ppm 영역에서도 나타나고 있으며, 이는 영역 II의 높은 기여도에서도 나타나고 있다. 즉 Aldrich사의 휴믹산(18.9%)에 비해 모든 침출수중의 휴믹물질(19.1~38.3%)이 이 영역에서 다소 높은 기여도를 보여주고 있으며, 질소의 함량이 특히 높은 YL의 휴믹물질에서 특히 높게 나타나고 있다. 방향족 탄소에 의한 영역 III은

Aldrich사의 휴믹산과 유사하거나 다소 낮은 기여도를 보여주고 있으며, 아마이드와 에스테르 및 카르복실기의 탄소에 의한 영역 IV는 Aldrich사의 휴믹산(34.4%)에 비해 모두 낮은 기여도(14.8~27.5)를 나타내고 있다.

전반적으로 매립년한의 증가에 따른 일반적인 경향의 파악은 용이하지 않으나 매립년한이 증가할수록 영역 I이 점점 우세해지고 있다. 이는 매립지의 분해과정이 산 생성과정에서 메탄 생성과정으로 전이해 가기 때문인 것으로 판단되며, 이러한 특성은 알콜이나 아세틸기 등에 의한 영역 II가 상대적으로 매립년한의 증가에 따라 낮아지는 것으로부터도 판단이 가능하다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 매립지 침출수에 의한 지하수 오염 대 내의 다양한 산화-환원 조건하에서 휴믹물질이 다른 오염물질의 이동 및 변환에 미치는 영향을 조사하기 위한 기초연구로서 매립년한에 따른 침출수 중에 존재하는 휴믹물질을 추출하여 원소조성 및 분광학적인 특성을 분석하였으며, 다음과 같은 특성들을 알 수 있었다.

- 1) 실험대상 침출수의 수질분석 결과 pH와 유기물 농도 등 대부분이 전형적인 매립년한에 따른 침출수의 수질특성을 보여주고 있었다.
- 2) 침출수 휴믹물질에 대한 원소분석 결과 탄소와 수소 및 질소의 함량은 일반 토양 및 수중 휴믹물질에 비해 상대적으로 높았으며, 반면 산소의 함량은 낮게 나타났다. 또한 각 원소성분에 대한 비(H/C, O/C)로부터 침출수 휴믹물질의 구조는 일반 토양 및 수중 휴믹물질에 비해 지방족 화합물 특성이 우세함을 알 수 있었다.
- 3) 자외선-가시광선 분광분석 결과 침출수 휴믹물질은 매립년한이 오래될수록 상대적으로 많은 방향족 성분, 또는 높은 분자량을 가짐을 알 수 있었다.
- 4) 적외선 분광분석 결과로부터 침출수 휴믹산은 풀빅산에 비해 더 적은 산성 작용기를 포함하고 있음을 알 수 있었으며, 침출수 휴믹산과 풀빅산 모두 Aldrich 휴믹산에 비해서는 더 적은 방향족 성분 작용기를 가짐을 알 수 있었다.
- 5) Excitation 형광 분광분석 결과, Aldrich 휴믹산 > 침출수 휴믹산 > 침출수 풀빅산의 순으로 분자내 축합 방향족 화합물 성분을 더 많이 포함하고 있음을 알 수 있었으며, 매립지의 매립년한이 증가할수록 침출수 휴믹물질의 형광 세기가 증가하는 경향을 보였다.
- 6)  $^1\text{H}$  및  $^{13}\text{C}$  핵자기공명 분석 결과 침출수 휴믹산과 풀빅산은 Aldrich 휴믹산에 비해 지방족 화합물의 구조에 의한 영역이 방향족 화합물의 구조에 의한 영역에 대해 상대적으로 우세한 특성을 보여주고 있었다.
- 7) 대체적으로 매립지 침출수중에 존재하는 휴믹

물질은 휴믹화(humification)의 정도가 Aldrich 휴믹산 및 일반 토양이나 수중 휴믹물질에 비해 대체적으로 낮으며, 낮은 방향족 특성을 가짐을 알 수 있었다.

본 연구의 결과는 매립지의 매립년한에 따른 침출수 처리장의 설계 및 운전 최적화에 유용한 자료로서 사용될 수 있을 뿐만 아니라, 적절한 차수 시스템이 갖추어져 있지 않은 불량 매립지로부터 발생하는 침출수에 의한 지하수 오염대 내에서의 유기 및 무기 오염물질의 이동 및 변환과정을 연구하는데 있어서 침출수중의 휴믹물질이 이러한 오염물질의 거동에 미치는 영향을 이해하기 위한 기초자료로서 그 활용도가 매우 클 것으로 기대된다.

## 사 사

이 논문은 1999년도 두뇌한국21사업 핵심분야 사업비 및 한국과학기술원 1999년도 기본연구 사업비에 의하여 지원되었습니다.

## 참 고 문 헌

1. 한국폐기물학회, "사용종료 매립지의 적정 사후 관리 방안," 자원재생공사(1995).
2. 강기훈, 박희경, "매립지 침출수에 의해 오염된 대수층 내에서의 산화-환원과정에 대한 고찰," 대한환경공학회지, **22**(2), 385~399(2000).
3. Christensen, T. H., Kjeldsen, P., Albrechtsen, H., Heron, G., Nielsen, P. H., Bjerg, P. L., and Holm, P. E., "Attenuation of Landfill Leachate Pollutants in Aquifers," *CRC Critical Reviews in Env. Sci. & Tech.*, **24**(2), 119~202(1994).
4. Bjerg, P. L., Ruge, K., Cortsen, J., Nielsen, P. H. and Christensen, T. H., "Degradation of Aromatic and Chlorinated Aliphatic Hydrocarbons in the Anaerobic Part of the Grindsted Landfill Leachate Plume: In Situ Microcosm and Laboratory

- Batch Experiments," *Groundwater*, **37**(1), 113~121(1999).
5. Rugge, K., Bjerg, P. L. and Christensen, T. H., "Distribution of Organic Compounds from Municipal Solid Waste in the Groundwater Downgradient of a Landfill (Grindsted, Denmark)," *Env. Sci. & Tech.*, **29**(5), 1395~1400(1995).
  6. Schnitzer, M., and Khan, S. U., *Humic Substances in the Environment*, Marcel Dekker, Inc., New York, pp. 203~251, 281~304(1972).
  7. Stevenson, F. J., *Humus Chemistry - Genesis, Composition, Reactions*, 2nd Ed., John Wiley & Sons, Inc., pp. 378~404 (1994).
  8. Zhang, Y-J., Bryan N. D., Livens, F. R., and Jones, M. N., "Complexing of Metal Ions by Humic Substances," in *ACS Symposium Series 651 of Humic and Fulvic Acids*, Gaffney, J. S., Marley, N. A. and Clark, S. B. (Eds.) American Chemical Society, Washington, DC, pp. 194~206 (1996).
  9. Bollag, J. M., "Decontaminating Soil with Enzymes: An *In Situ* Method Using Phenolic and Anilinic Compounds," *Environ. Sci. & Tech.*, **26**(10), 1876~1881(1992).
  10. Weis, M., G. Abbt-Braun, and F. H. Frimmel, "Humic-like Substances from Landfill Leachates - Characterization and Comparison with Terrestrial and Aquatic Humic Substances," *The Science of the Total Environment*, **81/82**, 343~352(1989).
  11. O'Loughlin, E. J., Burris, D. R. and Delcomyn, C. A., "Reductive Dechlorination of Trichloroethene Mediated by Humic-Metal Complexes," *Env. Sci. & Tech.*, **33**(7), 1145~1147(1999).
  12. Dunnivant, F. M. and Schwarzenbach, R. P., "Reduction of Substituted Nitrobenzenes in Aqueous Solutions Containing Natural Organic Matter," *Env. Sci. & Tech.*, **26**(11), 2133~2141(1992).
  13. Park, J-W., Dec, J., Kim, J-E., and Bollag, J., "Effect of Humic Constituents on the Transformation of Chlorinated Phenols and Anilines in the Presence of Oxidoreductive Enzymes or Birnessite," *Env. Sci. & Tech.*, **33**(12), 2028~2034 (1999)
  14. Dec, J., and Bollag, J-M., "Effect of Various Factors on Dehalogenation of Chlorinated Phenols and Anilines During Oxidative Coupling," *Env. Sci. & Tech.*, **29**(3), 657~663(1995).
  15. APHA, AWWA, WEF, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 18th Ed., APHA, Washington, DC. (1992).
  16. Thurman, E. M. and Malcolm, R. L., "Preparative Isolation of Aquatic Humic Substances," *Env. Sci. & Tech.*, **15**(4), 463~466(1981).
  17. Aiken, G. R., "Isolation and Concentration Techniques for Aquatic Humic Substances," in *Humic Substances in Soil, Sediment, and Water*, Aiken, G. R., McKnight, D. M., and Warshaw, R. L. (Eds.), John Wiley and Sons, pp. 363~385(1985).
  18. Freeman, R., Hill, H. D. W., and Kaptein, R., "Proton-decoupled NMR Spectra of Carbon-13 with the Nuclear Overhauser Effect Suppressed," *J. Magn. Reson.*, **7**, 327~329(1972).
  19. Visser, S. A., "Comparative Study on the Elementary Composition of Fulvic and Humic Acids of Aquatic Origin and from Soils and Microbial Substrates," *Water Res.*, **17**(10), 1393~1396(1983).
  20. Shin, H-S., *The Spectroscopic and Chemical Investigation of Soil Humic Materials*

- from Kyee San, Master Thesis, Korea Advanced Institute of Science and Technology(1991).
21. Stevenson, F. J., "Geochemistry of Soil Humic Substances," in *Humic Substances in Soil, Sediment, and Water*, Aiken, G. R., McKnight, D. M., and Warshaw, R. L. (Eds.), John Wiley and Sons, pp. 13~52 (1985).
  22. Chin, Y-P., Aiken, G., and O'Loughlin, E., "Molecular Weight, Polydispersity, and Spectroscopic Properties of Aquatic Humic Substances," *Env. Sci. & Tech.*, **28**(11), 1853~1858(1994).
  23. Sensei, N., Miano, Y. M., Provenzano, M. R., and Brunetti, G., "Characterization, Differentiation, and Classification of Humic Substances by Fluorescence Spectroscopy," *Soil Sci.*, **152**, 259~271(1991).
  24. Preston, C. M., NMR of Humic Substances and Coal, Warshaw, R. L., Mikita, M. A. (Eds), Lewis Publishers, Inc., Chelsea, MI., pp 3~20(1987).