

# 수질계의 Humic Acid와 Fulvic Acid의 분리 및 특성

이동석

강원대학교 공과대학 환경공학과  
(2001. 4. 16 접수)

## Isolation and Characterization of Aquatic Humic Acid and Fulvic Acid

Dong Seok Rhee

Department of Environmental Engineering, Kangwon National University, Chuncheon, Kangwondo 200-701, Korea  
(Received Apr. 16, 2001)

**요 약 :** 부식질 농도가 매우 높은 지하수로부터 humic acid (HA) 와 fulvic acid (FA)를 분리 정제한 후 각각의 물리·화학적 특성을 조사하였다. 원소분석, 자외선/가시광선과, 적외선 스펙트럼분석 및  $^{13}\text{C}$ -NMR 분광법으로 HA와 FA의 구조 및 작용기를 확인하였다. 또한 양성자 교환 능력과 분자 크기분포 측정 실험을 통하여 HA와 FA의 특성을 비교하였다. 이 실험에서 분리 정제한 HA와 FA는 문헌에 나타난 수용성 부식질의 특성 외에 산출지 특성을 나타내며, 상당한 양성자 교환능력을 갖는 다분산계임을 확인하였다.

**Abstract :** The dissolved organic carbon extracted from groundwater is separated into humic acid and fulvic acid. They are characterized for their chemical composition, spectroscopic characteristics using UV/VIS, IR and solid state  $^{13}\text{C}$ -NMR spectroscopy, proton exchange capacity and molecular size distribution. The results are comparable with the literature data. The study explains that the aquatic humic and fulvic acid in this experiment are site-specific and polydisperse natural organic matter with considerable proton exchange capacity.

**Key words :** DOC, humic acid, fulvic acid,  $^{13}\text{C}$ -NMR, proton exchange capacity, molecular size distribution

### 1. 서 론

부식질(humic substances)은 생물학적으로 분해하기 어려운 대표적인 유기물질로 알려져있다. 물에 용해된 부식질은 분자크기 분포가 매우 넓고, 질량의 약 50%는 탄소로 이루어져 있으며 복잡한 구조와 특징을 나타내면서도 고유의 물리·화학적 성질을 가지고 있다. 수질계와 토양계에서 유기탄소의 대부분을 차지하는 부식질은, 그의 구조와 작용기 및 생태계에서의 역할에 대한 관심이 증가하면서 많은 연구가 이루어지고 있다.<sup>1,2</sup>

부식질의 상호작용과 주요 반응 중에서도 금속 및 농약, 염화폐놀 등 합성 유기화합물과의 착물형성은 수질계에서의 오염물 이동과정에 매우 중요한 역할을 하며, 양성자 첨가반응과 미생물학적 전이 및 분해를 통한 침전이나 흡착은 용존유기탄소(DOC: dissolved organic carbon)의 감소를 일으킨다. 또한 부분적으로 빛을 조사하거나 다른 산화방법에 의해 생성되는 부식산의 산화반응 부산물은 일부분만을 규명 할 수 있을 뿐이며 그 중엔 독성학적 관점에서 주의를 요하는 화합물이 포함되기도 한다. 이처럼 부식질은 상수 및 폐수처리 분야에서 오염물질 거동의 중심 축이 되며, 독성학적으로 의구심을 갖는 물질들의 전구체로 작용하는 등 수처리 기술 분야에서도 매우 중요한 의미를 갖는다.<sup>3,4,5</sup>

★ Corresponding author  
Phone : +82+(0)33-250-6356 Fax : +82+(0)33-254-6357  
E-mail : dsrhee@cc.kangwon.ac.kr

부식질은 색을 띠며 매우 복잡하게 구성된 여러 가지 전해질 유기 고분자 물질로 식물 또는 동물 잔류물이 물리적, 화학적, 생물학적 반응을 거치는 동안 생성되거나 변이된 것으로 생각되나, 자세한 생성과정은 밝혀지지 않고 있다. 이러한 부식질은 여러 가지 혼합된 출발물질과 복잡한 생성과정에 기인하여, 그 화학적 조성이 출처에 따라 다르고(site-specific) 물질 구조가 일정치 않다는 것이 알려짐으로써 정확한 분자 구조 규명보다는 생태계 및 환경기술적 관점에서 부식질의 물리·화학적 또는 생물학적 작용을 이해하고 설명하는데 필요한 부분적인 분자 구조를 규명하려는 노력이 이루어지고 있다.<sup>6,7,8</sup>

이러한 부식질의 물리·화학적 성질을 명확히 규명하는 것은 매우 어려운 일이나 몇 가지 공통적인 성질을 찾아내어 부식질의 특성을 기술할 수 있다. 일반적인 부식질의 분류 방법 중, 산·염기 용액에서의 용해성질에 따라서 염기성 또는 중성용액에서는 용해되나 산성영역에서는 침전되는 humic acid (HA), 모든 pH영역에서 용해성인 fulvic acid (FA) 및 산성 또는 염기성 용액 어디에서도 용해되지 않는 humin 등 세 부류로 나눌 수 있다.

본 연구에서는 수질계에 분포되어있는 용존 유기탄소 화합물의 가장 중요한 구성 성분인 HA 및 FA의 분리 정제 방법을 지하수를 대상으로 수립하였으며 각각의 물리·화학적 특성을 조사하였다. 이로부터 수질계에서의 오염물의 거동 등 부식질이 중요한 영향을 끼치는 수질화학 반응에 관한 연구를 수행하는데 필요한 정보를 얻고자 하였다.

## 2. 실험

### 2.1 부식질 분리 및 정제

본 연구에 사용한 수질시료는 용존 유기탄소량이 많은 지하수를 대상으로 하였는데, 시료채취 기술 및 그의 지질학적 특성 등은 다른 논문에 상세히 기술되어있다.<sup>9</sup> 실험실로 운반된 지하수는 Ar+1% CO<sub>2</sub> 분위기의 글로브 상자 속에서 취급하였으며, 450nm 멤브레인 필터로 여과한 후 광구 유리병에 넣었다가 분석에 사용하였다. 본 실험에서 수행하고 확립한 용존 부식질을 분리·정제하는 과정을 Fig. 1에 나타내었다.

분리과정은 HA와 FA를 분리하기 위해 진한 염산으로 시료의 pH를 1로 조절한 후, 고속원심분리기를

사용하여 분리한 침전물을 다시 0.1M NaOH에 용해시킨 뒤, 그 용액을 NaF로 처리한 다음 하루 정도 정치하여 금속착물이나 규산염등을 용해시켰다. 이 용액을 HCl 과 NaOH을 사용하여 침전생성과 용해를 2회 정도 반복하고, 최종 침전물의 세척액에서 나트륨이 검출되지 않을 때까지 0.1M HCl 용액으로 세척한 다음 냉동 건조하여 고체의 HA를 얻었다.

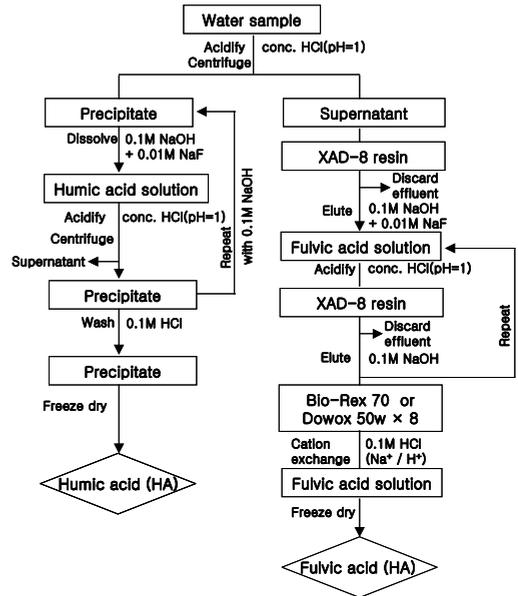


Fig. 1. Isolation and purification of aquatic humic and fulvic acid.

최초 시료의 pH가 1이 되도록 산 처리하여 원심분리한 후의 상등액은 FA를 함유하는데 이는 비이온성 acryl-ester-polymer 수지인 XAD-8 (Rohm & Haas co)에 흡착시켜 분리하였다. 이는 컬럼을 사용하거나 회분식 방법으로 실행할 수 있는데, FA의 흡·탈착은 용리액의 pH에 의존하여 산성 범위에서는 강하게 흡착하고 염기성 범위에서는 정량적으로 탈착되었다. 이때 0.1M NaOH로 용리시킨 용액을 NaF로 처리하여 하루정도 정치시킨 후, 다시 HCl로 산처리한 다음 XAD-8 수지에 반복하여 흡·탈착시켰다. 그 후 용리액을 양이온 교환수지 Bio-Rex70 혹은 Dowex 50x8에 통과시켜 양성자화된 FA를 얻었다.

### 2.2 분석

시료의 pH측정은 Ross-pH전극(Orion)을 사용하였으

며 매 측정시 완충용액으로 보정하였다. 산화환원전위 측정에는 Ingold Pt-4805 전극을 사용하였으며 전도도는 WTW/LBR40을 사용하여 측정하였다. 금속원소 분석에는 ICP-AES(Perkin Elmer Plasma 40), 음이온 분석에는 IC(Dionex 2010i)를 사용하였으며 그 외에 AAS(Varian SpectrAA30) 및 전위차 적정법(Orion 960)을 이용하였다. 위의 방법에 따라 분리 정제한 HA 및 FA은 원소 분석에 이어서, UV/VIS (Perkin Elmer Lambda9), IR (Nicolet 520), 고체  $^{13}\text{C}$ -NMR (IBM/Bruker WP200SY) 등의 분광학적 분석을 행하였다. 이어서 양성자 교환 능력 중, 총 교환능력(카르복실기와 페놀기의 합)은 염기성 분위기에서 Ba 교환능력으로 결정하고, 카르복실기의 양은 중성 분위기에서 Ca 교환능력으로 결정한 후, 페놀기의 양은 두 양의 차이로 계산하였다.<sup>7</sup> 또한 직접 적정법에 의한 양성자 교환능력은 중성 pH 영역에서 탈양성자화 하는 작용기를 정량 분석하였으며, 환외 여과법(Amicon Stirred Cell 8020)을 이용하여 HA와 FA의 분자 크기 분포를 측정하였다. 본 실험에서의 시약은 특별한 언급이 없는 한 Fluka사 Spurapur를 사용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 수질 분석

실험에 사용한 지하수의 물리적 성질인 pH, 산화·환원전위(Eh)와 전도도 등과 아울러 용존기체 중 산소와 이산화탄소 및 용존유기탄소(DOC)의 농도를 측정하였다. 그리고  $\text{Na}^+$ 와  $\text{Cl}^-$  등 몇 가지 양이온 및 음이온의 함량을 측정하고 그 결과를 Table 1에 수록하였다.

Table 1. Physical and chemical analytical data of the groundwater sample.

pH	7.9	$\text{Sr}^{2+}$	0.098(mg/L)
Eh	357 (mV)	$\text{Ba}^{2+}$	0.009(mg/L)
Conductivity	1795( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	$\text{Fe}^{2+/3+}$	0.938(mg/L)
$\text{O}_2$	0.9 (mg/L)	$\text{Mn}^{2+}$	0.040(mg/L)
$\text{CO}_2$	7.920(mg/L)	Si	7.750(mg/L)
DOC	99.1(mgC/L)	$\text{HCO}_3^-$	481.900(mg/L)
$\text{Na}^+$	409.222(mg/L)	F	1.406(mg/L)
$\text{K}^+$	1.955(mg/L)	$\text{Cl}^-$	426.109(mg/L)
$\text{Mg}^{2+}$	2.552(mg/L)	$\text{SO}_4^{2-}$	0.768(mg/L)
$\text{Ca}^{2+}$	9.296(mg/L)	$\text{HPO}_4^{2-}$	6.528(mg/L)

시료 채취 현장에서 측정한 pH와 전도도는 7.8과 1630 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 로 실험실에서의 측정치 7.9 및 1795 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 와 큰 차이가 없으나, 산화·환원전위는 Ar 등 보호 기체를 사용하여 실험하였음에도 실험실에서 측정된 값이 357mV로 현장에서 측정된 11mV에 비하여 매우 증가함을 관찰 하였다. 이는 지하수 내의 화학반응을 연구함에 있어, 그 반응조건을 실험실에서 유지하는데 상당한 어려움이 따름을 시사한다.

#### 3.2 용존 유기탄소의 분리 및 정제

여러 지하수 시료 중 다음 단계의 실험을 고려하여 용존 유기 탄소량이 매우 많은 시료를 택한 결과 본 실험에 사용한 지하수의 DOC 농도는 99.1mgC/L이었다. 이 값은 일반적으로 문헌에 보고된 지하수 중의 유기물 농도 범위를 훨씬 벗어나는 것으로, 이는 시료를 채취한 지역의 지질학적 특성에 따른 것으로 생각된다. 이 시료를 Fig.1에 따라 분리 정제하여 얻은 HA와 FA의 농도는 61.7mgC/L, 17.4mgC/L이며 각각 총 DOC의 62%, 20%에 해당한다. 이는 용존 유기탄소 화합물 중 부식질이 차지하는 양이 82%로, 자연수 중 호수나 강의 경우 50%내외이고 지하수나 해수의 경우 25~30%에 이른다는 보고와는 매우 다르며, 이 실험에 사용된 지하수의 경우는 오히려 늪지대에서의 비율과 비슷하였다.<sup>10</sup> 이러한 결과는 자연계의 부식질을 연구함에 있어서는 한정된 문헌에 따른 일반적 결과에만 의존할 수 없으며, 산출지에 따라 다른 특성을 나타내는 자연 유기물질의 경우 실험 대상에 따른 개별적 연구가 필요함을 보여준다.

#### 3.3 원소 분석

이 실험에서 분리 정제한 HA와 FA의 원소 분석결과를 여러 출처에서의 결과를 종합한 문헌 값과 비교하여 Table 2에 나타내었다. HA의 경우 탄소, 산소, 수소의 조성은 문헌 값의 범위에 속하나 질소의 함량은 다소 차이가 있으며, FA의 탄소 및 산소 함유량은 문헌에 보고된 40-50%와 44-50% 범위를 벗어나고 있다.<sup>6,7</sup> 이 결과 문헌에서는 HA의 탄소함량이 FA의 경우보다 많고, 산소의 함량은 그 반대임을 보고하고 있는데 비해 이 실험에서의 결과는 두 산의 경우 큰 차이를 나타내지 않았다. 이와 같이 문헌에서 알려진 바와는 달리 HA와 FA의 탄소와 산소 함량이 비슷한 것은 그 출처가 다른 데 따른 결과로 해석된다. 인용된 문헌의 많은 값들은

대부분 HA와 FA의 출처가 서로 다른 시료의 결과를 종합한 것으로, 많은 경우 HA는 소수성 물질인 석탄 peat 등에서 추출한 것이며 FA는 수질계 시료를 대상으로 한 것이다. 그에 따라 FA의 산소함량이 높고 탄소함량이 낮은 값을 보임에 비해, 이 실험에서는 동일 수질 시료에서 추출한 결과 그 원소 조성이 비슷하게 나타난 것으로 생각된다. 이는 수질계의 DOC 농도가 낮고 특히 HA의 함량이 적어 동일 수질 시료로부터 HA와 FA를 추출하기가 어려운 점을 극복하여 얻은 실험 결과이며, 질소와 황의 양이 미량이므로 이를 제외한 나머지 원소들의 화학식을 쓰면 이 실험에서의 HA와 FA는 대략  $(C_2H_2O)_n$  으로 표현될 수 있다.

Table 2. Elementary components of humic and fulvic acid from groundwater and literature values (in wt%)

	C	H	O	N	S
Humic acid	57.3	4.8	35.7	1.8	0.4
Fulvic acid	57.2	4.9	35.4	1.1	1.4
HA(literature)	50-60	4-6	30-35	2-6	0-2
FA(literature)	40-50	4-6	44-50	1-3	0-2

### 3.4 자외선-가시광선 흡수 스펙트럼

HA와 FA의 자외선-가시광선 스펙트럼은 특정한 흡수 봉우리가 없이, 파장이 짧아짐에 따라 흡수 증가를 보인다. 분리 추출한 HA의 자외선-가시광선 스펙트럼을 Fig. 2에 보였다. 이 흡수 증가는 콘쥬게이트된  $\pi$ -전자들의  $\pi-\pi^*$  전이와 고분자물질인 부식질의 빛 산란에 따른 것이다. 흡수곡선이 단조롭기는 하나 출처에 따라 다른 모양의 흡수 스펙트럼을 나타내며, 특정 파장에서의 흡광도 세기는 해당 부식질의 상대적인 농도를 결정하는데 이용할 수 있다. 부식질의 특성을 규명하는 데 스펙트럼의  $E_4/E_6$ 비(465nm와 665nm에서의 흡광도의 비)가 사용되기도 하는데 이 실험에서의 측정값은 HA 경우 6.3, FA의 경우 7.1 이었다. 이 상대적인 차이는 Table 2에 보인 원소 조성과는 관련이 없는 것으로 생각되며, 부식화 정도에 따른 이 비는 분자 조성, 분자크기 또는 pH 등에 따라 달라지기 때문에 부식질 특성 규명을 위한 용도로는 제한적이라고 할 수 있다.<sup>11</sup>

HA는 pH 변화에 따른 작용기의 이온화 또는 착물 형성에 따라 분자 형태에 변화가 일어나 흡광도가 변하는 데, pH가 감소함에 따라 흡광도도 감소한다.<sup>12</sup> 따

라서 동일 파장에서의 흡광도는 부식질의 농도에 비례하는 흡광성질을 이용하여 부식질의 상대적인 농도를 측정 할 때는 동일한 실험 조건에서 측정이 이루어져야 할 것이다.

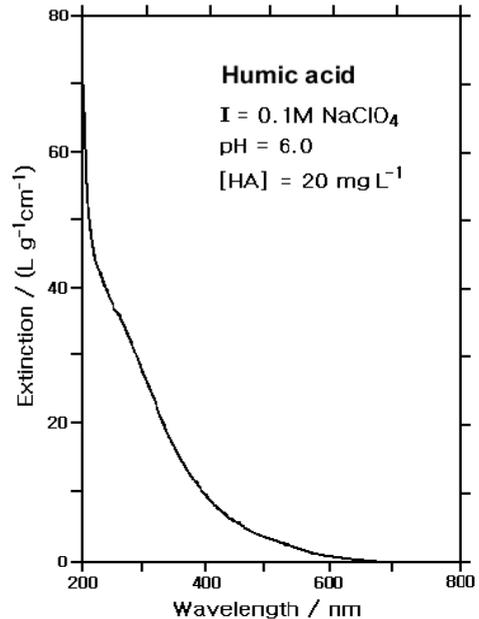


Fig. 2. UV-Vis Spectrum of humic acid from groundwater.

### 3.5 적외선 흡수 스펙트럼

적외선 스펙트럼은 많은 양을 추출하기 어려운 부식질의 구조를 이해하는 데 있어서, 비교적 적은 시료량으로 짧은 시간에 분석을 수행하여 산소를 포함하는 특징적인 작용기를 확인하는 편리한 분석 수단이다. 이 실험에서 분리 정제한 HA와 FA의 적외선 스펙트럼을 Fig. 3에 나타내었다. 이 실험에서 얻은 스펙트럼의 중요한 흡수띠에 대해 문헌을 참고로 정성적인 특징을 조사하면 다음과 같다.<sup>7,13</sup>

3400cm<sup>-1</sup>영역: 3430cm<sup>-1</sup>에서의 OH 신축 진동은 물 흡수 띠와 일치한다.

2900cm<sup>-1</sup>영역: 2930cm<sup>-1</sup>과 2860cm<sup>-1</sup>띠는 메틸렌기의 지방족 C-H결합의 대칭 혹은 비대칭 신축진동으로 규명할 수 있다.

1720cm<sup>-1</sup>흡수띠: 주로 카르복실산의 C=O 신축 진동에 의한 것으로 설명할 수 있다. 이는 부식질의 특징적인 흡수띠로서 HA이나 FA의 탈양성자화가 일어나면 이 띠는 약해지거나 사라지게 될 것이다.

1600~1650cm<sup>-1</sup>영역: 이 영역에서는 C=O나 COO<sup>-</sup>와 콘쥬게이션된 C=C이중결합이 나타난다. 이 실험에서 FA의 흡수 띠는 HA에 비해 감소한 것을 볼 수 있다.

1400~1450cm<sup>-1</sup>영역: 1400cm<sup>-1</sup>에서는 알코올이나 카르복실산의 O-H변형진동, 1450cm<sup>-1</sup>에서는 지방족 C-H의 굽힘 진동이 나타난다.

1220cm<sup>-1</sup>: 주로 카르복실산의 C-O신축 진동이나 OH-변형 진동에 해당된다.

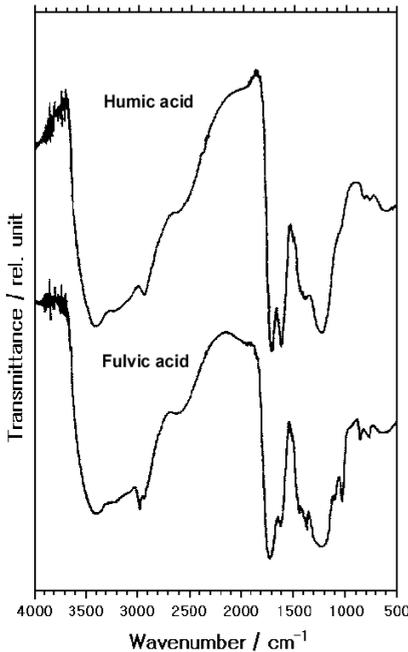


Fig. 3. IR-Spectra of humic acid from groundwater.

Fig. 3은 부식산 구조의 일부를 나타내는 벤조산이나 폴리스티렌 등의 단일 화합물의 스펙트럼과 비교하면 흡수 띠의 수가 적고 상대적으로 넓은 띠를 나타내는 것을 알 수 있는데, 이는 부식질을 복잡한 혼합물이라고 취급하는 결과로 설명할 수 있다.

### 3.6 고체 <sup>13</sup>C-핵자기공명 스펙트럼

고체 <sup>13</sup>C-핵자기공명 스펙트럼은 적외선 분광법과 마찬가지로 부식질의 구조와 작용기에 대한 부분적인 정보를 제공한다.<sup>14</sup> HA와 FA의 고체 <sup>13</sup>C-핵자기공명 스펙트럼을 Fig. 4에 도시하였다. 고체 <sup>13</sup>C-핵자기공명 스펙트럼은 지방족 탄소(0-50ppm), 방향족 탄소(108-165ppm), 카르복실 탄소(165-190ppm) 외에 미량

의 에테르, 알코올, 탄수화물 또는 아민 탄소(50-96ppm)을 함유하고 있음을 보여주고 있다. Table 3에 정리한 봉우리 면적은 절대적인 값은 아니나, 그로부터 각 작용기의 상대적 빈도에 대한 반 정량적 정보를 얻을 수 있으며, 이는 HA와 FA의 반응을 연구함에 있어서 그 비율의 변화를 분석하여 부식질의 구조 변환 등에 대한 유용한 정보를 제공하는 기본 자료이다. Table 3의 결과를 보면 방향족 탄소 비율은 HA가 높은 반면 지방족 탄소 비율은 FA에서 더 높음을 알 수 있다. 이는 원소 분석에서의 H/C 및 O/C 비율에서는 알 수 없었던 결과이며 FA의 카르복실 탄소 비율이 HA에 비해 높은 것은 다음의 양성자 교환 능력 분석 결과와도 일치하는 것으로 해석된다.

Table 3. Relative peak area of various carbon of aquatic humic and fulvic acid

Chemical shift (ppm)	Ether, Alcohol Carboxyhydrate, Aromatic Amine			Carboxyl, Carbonyl
	0-50	50-96	108-165	
Humic acid	38	8	41	13
Fulvic acid	48	13	23	16

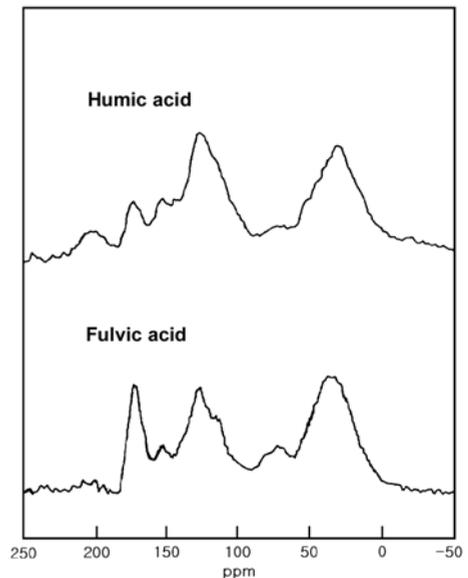


Fig. 4. Solid state <sup>13</sup>C-NMR spectra of aquatic humic acid and fulvic acid.

### 3.7 양성자 교환능력

HA와 FA가 양성자 교환작용을 할 수 있는 작용기를 포함하고 있다는 것은 금속이온과의 착물형성을 비롯한 수질계에서의 반응에 중요한 결과를 나타낸다.<sup>15</sup> 따라서 부식질의 양성자 교환 능력(proton exchange capacity)을 측정하는 것은 부식질의 특성 조사 뿐 아니라 자연 수질계에서의 다양한 화학종과의 거동을 설명하는 데에도 매우 중요하다.

Table 4에 부식질의 양성자 교환능력 분석 결과를 표시하였다. 이 값은 문헌에 보고된 범위에 속하며, 일반적으로 HA의 양성자 교환능력이 FA보다 적음을 알 수 있다.<sup>16</sup> 이러한 양성자 교환능력은 부식질이 자연 수질계에서 거의 모든 금속 이온과 강한 착물을 형성하는 중요한 리간드라는 점과, 그 분자량을 알 수 없는 불균일 물질이라는 점을 고려할 때 부식질의 금속 착물형성을 정량적으로 연구함에 필요한 리간드 농도 결정에 매우 유용한 값으로 활용된다.

Table 4. Proton exchange capacity of aquatic humic and fulvic acid (in meq g<sup>-1</sup>)

	Humic Acid	Fulvic Acid
Total	6.61±0.27	-
Carboxyl group	4.75±0.29	-
Phenol group	1.86±0.40	-
Direct Titration	5.38±0.20	5.70±0.09

### 3.7 분자 크기 분포

양성자 교환능력에서 알 수 있듯이 부식질의 특성 중 하나는 여러자리 전해질 이온(polyelectrolyte) 성격을 갖고 있는 것이다. 여러자리 전해질 분자는 높은 표면전하를 갖고 있어 다른 전해질과의 상호작용으로 전기이중층을 형성한다. 이러한 분자는 분자내 척력을 최소화하려는 성질이 있다. 따라서 염기성-중성 pH영역에서 탈 양성자화된 부식질은 신장된 분자로 놓여 있다.<sup>5</sup> 또한 용액의 이온세기가 증가하면 표면에서의 반대이온 편재가 증가하여 유효 표면전하와 전기 이중층은 감소한다. 이 효과는 부식질의 양성자화나 착물 형성시에도 유사하게 나타난다. 이러한 표면전하의 감소는 분자내 척력을 감소시킴으로써 직선형의 신장된 분자가 소수성의 구형 분자 구조로 변하여 분자팽창을 감소시킨다.<sup>6</sup>

이와같이 부식질의 크기는 환경에 따라 변화하는

데, Table 5는 일정한 pH 및 이온세기 조건에서 한외 여과법으로 분석한 부식질의 크기분포 결과이다. 이 실험에서 분획 분리한 크기 영역 중 HA는 30,000 - 50,000 Dalton 크기의 분자가 가장 높은 빈도를 나타내는 반면 FA은 그보다 작은 10,000 Dalton 크기의 분자가 가장 많음을 알 수 있다. 전체적인 크기 분포는 FA가 30,000 Dalton 이하의 크기를 나타내고 HA는 수십만 Dalton에 까지 이르는 복잡분산계(polydisperse system)임을 알 수 있다. 이러한 크기 성질은 수질계에서의 부식질의 거동 및 다른 물질과의 반응에 중요한 변수가 될 것으로 생각된다.

Table 5. Size distribution of humic Acid and fulvic acid by the ultrafiltration ; permeability (in %) according to the nominal pore size: pH=8.5, I=0.1M NaClO<sub>4</sub>

Nominal pore size	Humic Acid	Fulvic Acid
15mm(3×10 <sup>5</sup> Dalton)	99.8±0.5	100±0.4
5mm(1×10 <sup>5</sup> Dalton)	92.7±1.1	100±0.9
3mm(5×10 <sup>4</sup> Dalton)	86.5±2.1	100±1.6
2.1mm(3×10 <sup>4</sup> Dalton)	27.6±3.2	76.2±5.7
1.5mm(1×10 <sup>4</sup> Dalton)	15.7±0.1	59.2±0.7
1.3mm(5×10 <sup>3</sup> Dalton)	6.7±1.2	26.9
1mm(1×10 <sup>3</sup> Dalton)	2.9±0.1	14.6±0.9

## 4. 결 론

1. 이 실험에서 사용한 지하수 시료의 용존 유기탄소(DOC) 농도는 일반적 문헌에 비해 매우 높은 99.1 mgC/L이었으며 이로부터 분리 추출한 부식질 함유율 역시 82%로 문헌에서와는 다르며, HA와 FA비율은 DOC의 62%와 20%로 HA가 FA보다 3배정도 많음을 나타냈다.
2. 원소분석결과 HA의 탄소와 산소 함유량이 FA와 비슷하였는데 이는 동일 출처의 시료로부터 추출한 결과로 해석된다.
3. 흡수스펙트럼을 보면 자외선-가시광선 스펙트럼의 경우 특이한 흡수띠가 없는 단조로운 곡선으로 용액 중 부식질의 상대농도를 측정하는데 활용할 수 있으며 자외선 스펙트럼은 특히 산소를 포함하는 작용기에 대한 중요한 정보를 제공함으로써 부식질의 구조 규명에서 카르복실기와 알코올기의 존재를

설명하고 있다. 또한 고체  $^{13}\text{C}$ -핵자기공명 스펙트럼으로부터 지방족 탄소, 방향족 탄소 및 카르복실 탄소 비 등에 대한 정보를 얻었다.

4. 유기산으로서의 HA와 FA는 양성자 교환능력을 갖고 있으며 양성자 첨가 및 탈양성자화를 통한 양이온 교환 특징을 나타낸다. 직접 적정법을 통한 HA와 FA의 양성자 교환능력은  $5.38 \text{ meqg}^{-1}$ 과  $5.70 \text{ meqg}^{-1}$ 로 FA의 값이 크며, 이 결과는  $^{13}\text{C}$ 핵자기공명 분석 결과에서 FA의 카르복실, 알코올 탄소의 비가 HA 보다 높은 것파도 일치한다.
5. 환외여과법을 이용한 분자량 크기분포 실험 결과 HA의 크기 범위가 FA보다 넓으며, 이 실험에서 분획 측정된 HA의 주된 크기는 30,000~50,000 Dalton 이고 FA는 그보다 작은 10,000 Dalton 이었다. 이러한 부식질의 분리 및 분석 실험결과는 산출지 특성을 갖는 HA 및 FA의 수질 화학적 반응을 연구하는데 필요한 중요한 정보로 활용될 수 있다.

### 감사의 글

본 연구에서 사용한 수질 시료를 제공하여 주시고, 이 실험을 원활히 수행할 수 있도록 많은 도움을 주신, 독일 Technische Universitaet Muenchen 교수이시며 Institut fuer Nukleare Entsorgung 연구소장이신 J.-I. Kim 박사님과 연구원 G. Buckau 박사님께 감사의 뜻을 표합니다.

### 참고 문헌

1. F. H. Frimmel, G. Abbt-Braun(eds), *Refraktaere organische Saeuren in Gewaessern*, Deutsche Forschungsgemeinde, VCH, 1993.
2. 안복엽, 이동석, 신현상, *대한환경공학회지*, **22**(3), 453-461 (2000).
3. E. M. Perdue, E. T. Gjessing(eds), *Organic Acids in Aquatic Ecosystems*, Wiley, Chichester, 1990.
4. 김종부, 이동석, *분석과학*, **13**(2), 234-240 (2000).
5. 김계월, 이동석, *분석과학*, **14**(1), 80-87 (2000).
6. M. Schnitzer, S. U. Kahn, *Soil Organic Matter*, Elsevier Scientific Pub. (1978).
7. F. J. Stevenson, *Humus Chemistry*, John Wiley & Sons, N. Y. (1982).
8. W. Ziechmann, *Huminstoffe und Ihre Wirkungen*, Spektrum Akademischer Vlg. 1996.
9. B. Delakow, S. Dietrich, E. Otto, *Grundwasser-Analytik*, RCM 00290, Inst. f. Radiochemie, Technische Universitaet Muenchen, 1990.
10. E. M. Thurman, *Organic Geochemistry of Natural Waters*, Martinus Nijhoff/ Dr. W. Junk Pub., Dordrecht. 1985.
11. Y. Chen, M. Senesi, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **41**, 352 (1977).
12. K. Tsutsuki, S. Kuwatsuka, *Soil Sci. Plant Nutr.*, **25**(3), 365 (1979).
13. P. Mcknight, J. A. Rice, in 'Humic Substances in Soil, Sediment and Water', G. R. Aiken, D. M. Mcknight, R. L. Wershaw, P. MacCarthy(eds), John Wiley & Sons, N. Y., Chap. 21, 1985.
14. K. A. Thorn, in 'Humic Substances in the Suwannee River, Georgia: Interactions, Properties, and Proposed Structures', R. C. Averett, J. A. Leenheer, D. M. McKnight and K. A. Thorn(eds), U.S. Geological Survey Water-Supply Paper 2373, 141 pp., 1994.
15. R. Torres, G. R. Choppin, *Radiochim. Acta*, **35**, 13 (1984).
16. M. Schnitzer, Proc. Symposium on Soil Organic Matter Studies, Braunschweig, IAEA, Vienna, 1977.