

Isolation and Characterization of Humic Acids Present in the Soils at the Vicinity of Domestic Atomic Power Plants(NPPs)

Chang-Hoon Lee · Hyun-Sang Shin · Kun-Ho Chung* ·
Young-Hyun Cho* · Chang-Woo Lee*

Seoul National University of Technology

*Korea Atomic Energy Research Institute

국내 원자력 발전소 주변 토양 휴믹산의 추출 및 특성 규명

이창훈 · 신현상 · 정근호* · 조영현* · 이창우*

서울산업대학교, *한국원자력연구소

(2003년 2월 26일 접수, 2003년 7월 2일 채택)

Abstract - Humic acids present in the soils at the vicinity of domestic atomic power plants(NPPs), located in Yeongkwang(YK), Ulsin(UJ), Kori(KR), Koseong(KS), Wolsong(WS) area were isolated, and characterized using elemental analysis and UV/Vis, IR, CPMAS ¹³C NMR spectroscopic methods. The characteristics were compared with one another and with commercial humic acid (Aldrich Co.). Molecular size distributions of the humic acids were determined using a stirred cell ultrafiltration technique. The results of elemental analysis showed that soil humic acid from UJ contains higher oxygen content than humic acids from KR and KS (O/C ratios: 0.51(UJHA) vs. 0.45(KRHA), 0.43(KSHA)). The molecular size distribution revealed that the soil humic acids of UJ and YK contained a higher percentage of larger molecules of > 30,000 daltons, compared to those of KR and KS. The spectral features obtained from UV/Vis., IR and CPMAS ¹³C NMR showed that the aromatic character and oxygen containing functional groups in the humic acids from UJ and YK were relatively higher than those of KR and KS. These results indicate that the soil humic acids from UJ and YK were in a higher degree of humification, which may suggest higher affinity of the humic acids with radionuclides released in the soil environments

Key words : soil humic acids, spectroscopic characteristics, elemental composition, molecular size distribution, domestic atomic power plants(NPPs)

요약 - 본 연구에서는 국내 원자력발전소가 위치한 지역의 토양(영광, 울진, 고리, 고성, 월성)에 존재하는 휴믹산(HA)을 추출하여 각 시료의 원소성분 및 분광학적 방법(UV/Vis, IR, CPMAS ¹³C NMR)을 이용한 물질 특성을 조사하였고, Aldrich HA과 함께 비교·분석하였다. 분자량 크기 분포의 차이는 한외여과법을 이용하여 조사하였다. 원소분석 결과, 울진 지역의 HA에서 가장 높은 산소 함량비를 보였으며, 고리와 고성지역의 HA에서 상대적으로 낮은 산소 함량비를 보였다(O/C: 0.51(UJHA) vs. 0.43(KRHA), 0.46(KSHA)). 분자량 크기 분포는 울진과 영광 지역의

HA가 고리와 고성 지역의 HA에 비하여 30,000 daltons이상의 고분자가 더 높게 존재함을 알 수 있었다. CPMAS ^{13}C NMR, UV/Vis., IR 등의 분광학적 특성분석 결과, 울진과 영광 지역의 HA가 고리, 고성 및 월성 지역의 HA에 비하여 상대적으로 높은 방향족성(aromaticity)과 산소 포함 작용기의 함량이 높은 특성을 보였다. 이상의 결과로 볼 때, 울진과 영광지역의 HA가 상대적으로 더 높은 휴믹화(humification) 단계의 물질 특성을 가짐을 알 수 있었으며, 금속이온과의 반응성이 더 높을 것으로 예측된다.

중심어 : 토양 휴믹산, 분광학적 특성, 원소성분, 분자량 크기분포, 국내 원자력발전소

서 론

지난 세기의 수많은 핵폭발 실험 및 1986년 체르노빌 원자력 발전소 사고로 인해 많은 양의 방사성물질이 대기 중으로 방출되었고, 매우 극소량이나 정기적인 원자력 가동 및 핵연료 재처리 과정에서 인공방사성 물질이 대기 중으로 방출될 가능성이 있다. 대기 중으로 방출된 방사능 물질은 장기간에 걸쳐 빗물과 함께 지표면에 낙하하면서 토양에 침적(deposition) 된다 [1-3]. 토양에 침적된 방사성 물질(radionuclides)은 토양 pH 및 산화-환원 조건 등에 따라 다양한 화학종 형태(chemical speciation)로 존재하며, 식물의 뿌리를 통한 흡수 및 토양 무기물(점토광물, 금속산화물 등) 및 토양 유기물(soil organic matter)에의 흡착-탈착 과정을 통해 장기간에 걸쳐서 지하수 및 주변 생태계로 확산될 수 있다 [4].

휴믹산(humic acid: HA)은 토양 및 지하수 중에서 흔히 발견되는 대표적인 토양 유기물로서, 일반적으로 전체 토양 유기물의 50~80%를 차지한다. HA는 주로 $-\text{COOH}$, phenolic-OH, alcoholic-OH 및 $-\text{NH}_2$, $-\text{SH}$ 등의 작용기를 가진 다전해질성(polyelectrolyte)으로서 일반적으로 $2\sim 10 \text{ meq} \cdot \text{g}^{-1}$ 의 산도(acidity)를 가진다 [5]. 따라서 HA는 금속이온에 대해 높은 친화력을 가지고 가용성의 이온교환처럼 행동하는 휴믹 콜로이드(humic colloids)를 형성하며, 토양 환경 내에서 여과작용과 수착(sorption)특성에 의존하면서 독성의 중금속 이온의 이동을 더디게 하거나 도와준다 [6-7]. 한편, HA는 다양한 종류의 자연산화합물들의 불균질한 혼합체로서 아직까지 정확한 분자 구조가 밝혀지지 않고 있으며, 토양이 생성된 지역의 식생, 기후, 지질특성 등에 따라 분자의 원소 조성, 작용기 특성과 함량, 분자량 크기 및 분자구조 등에서 다양한 차이를 보인다 [5]. 따라서, 토양에 침적된 방사성 핵종의 분포 및 거동(migrational behavior)에 대한 HA의 영향을 보다 정확히 평가를 위해서는 각 지역별 토

양 HA 자체의 물질특성에 대한 기초자료를 확보하는 것이 중요하다.

본 연구에서는 국내 5개 원자력 발전소 주변 토양에 존재하는 HA를 추출·정제 한 후, 각 시료의 물리·화학적(분자량 분포 및 원소분석) 및 분광학적(UV/Vis., IR, CPMAS ^{13}C NMR) 물질 특성을 규명하였고, 각 지역별 토양 HA의 특이성과 차이점을 비교·분석하였다. 본 연구의 주요 목적은 국내 원자력 시설 주변 토양 HA의 물질 특성을 체계적으로 분석함으로써, 지역별 토양 유기물질의 특성에 대한 DB 구축 자료를 확보하고 토양 환경에 노출될 수 있는 방사능 물질의 거동 평가 및 적절한 대처 방안의 수립에 유용한 기초 자료를 제공함에 있다.

재료 및 방법

토양 HA의 추출 및 정제

본 연구를 위한 토양시료는 영광(YK), 울진(UJ), 고리(KR), 고성(KS), 월성(WS) 등 원자력 발전소가 위치한 지역의 주변 야산의 상부 토양(0~10 cm)을 채취하였다. 시료 채취는 인위적 교란에 의한 영향을 배제하기 위하여 인적인 드문 숲지대에서 이루어졌다. 발전소 주변 토양시료의 토성(soil textures)은 고리 토양이 높은 점토함량을 지닌 미사질 식양토(SiCL), 영광, 월성, 고성 토양이 미사질 양토(SiL)의 특성을 보였으며, 울진 토양은 상대적으로 높은 모래함량을 지닌 사질토(LS)로 분류되었다[8]. 토양 유기물 함량은 전체적으로 6.4~8.3 %의 범위로 국내토양(화산재 토양 제외)의 평균 유기물 함량(2~5 %)에 비하여 높은 값을 보였으며, 토양의 pH는 고리토양이 4.91로 낮았고, 나머지 토양은 5.47~5.66의 약산성을 띠었다[8,9]. 각 지역별 토양시료로부터의 HA의 추출 및 정제는 국제휴믹학회(IHSS)의 표준절차서에 따라 수행하였고, 동결건조를 통하여 고온 분말상태의 최종시료를 얻었으

며, 각각 YKHA, UJHA, KRHA, KSHA, WSHA로 명명하였다. 자세한 추출 및 정제과정은 앞선 문헌에 자세히 제시되어 있다 [10]. Aldrich 사로부터 구입한 HA(Na)(Lot No. 675-2)도 동일한 과정을 통하여 정제하여 비교물질로서 사용하였다.

실험방법

원소분석(elemental analysis)

HA 시료의 C, H, O, N, S 원소분석은 CHNS-932, VTF-900 (LECO Co.)을 사용하여 수행하였다. C, H, N 및 S의 분석은 1.5~2.0 mg의 분말 시료를 주석(Sn) 캡슐에 담아 1,000 °C로 가열함으로써 연소 시에 발생하는 CO₂, H₂O, N₂ 및 SO₂ 가스의 양을 IR 검출기와 TCD (thermo-conductivity detector)로 측정하였다. O₂의 분석은 시료를 은(Ag) 캡슐에 담아 1100 °C에서 열분해시켜 유기 산소로부터 전환된 CO 발생량을 정량하여 측정하였다.

한외여과(Ultrafiltration) 분석

HA의 분자량 분포 분석은 일정 크기의 cut-off 막 필터가 장착된 200 mL 용량의 한외여과장치(Amicon model 8010)를 사용하여 회분식으로 수행하였다 [11]. 분자량별 분리를 위한 시료용액(200 mg L⁻¹, pH 8.0±0.1)은 HA 분말시료를 0.1 M NaOH에 완전히 녹인 후, 1.0×10⁻³ M tris 완충제[tris(hydroxymethyl) amino methan, Aldrich Co.]를 포함하는 0.1M NaClO₄ 용액으로 1 L까지 묽힘으로서 준비하였다. 준비된 시료용액은 한외여과막(Amicon Co.)이 장착된 한외여과 cell에 넣은 후 N₂가스를 이용하여 40 psi로 가압하여 분리하였다. 실험에 사용한 한외여과막은 분획 분자량(MWCO)에 따라 YM05(500 dalton, 0.5 kDa), XM3(3,000 dalton, 3 kDa), YM10(10,000 dalton, 10 kDa), XM30(30,000 dalton, 30 kDa) 및 YM100(100,000 dalton, 100 kDa)등을 사용하였다. 한외여과막은 사용 전에 5% NaCl과 초순수를 사용하여 세척하였으며, 최대 5회까지만 사용하였다. 막 분리 후 채취한 분자량 크기별 HA 시료용액의 농도는 UV 280 nm에서의 흡광도 측정값을 이용하여 결정하였다

분광분석(spectroscopic analysis)

HA의 흡광특성 분석은 자외선-가시광선(UV/Vis)분광분석기(Shimadzu, UV-1601)를 사용하여 조사하였다. 분광분석을 위한 농도별 시료는

HA 분말 시료를 사용하여 50, 100, 200 mgL⁻¹의 용액(0.1 M NaClO₄, pH 6.0)으로 제조하였다. 각 시료 용액은 10 mm 석영cell에 담아 270~760 nm의 파장범위에 대한 흡광도 곡선을 얻었으며, 농도변화에 따른 280 nm에서의 흡광도 값을 Beer-Lamber's 법칙에 적용하여 흡광계수(absorptivity, L cm⁻¹·g⁻¹)를 구하였다. HA의 작용기 특성조사를 위한 적외선(IR) 분광분석은 FT-IR-620 분광기를 사용하였다. 분석 시료는 충분히 건조된 HA 분말시료를 KBr(FT-IR grade, Aldrich Co.)과 약 1:100의 무게비율로 섞은 뒤 pellet으로 만들어 측정하였다. 분석영역은 400~4000 cm⁻¹이었으며, 흡수띠 세기 효과적인 비교를 위해 3600 cm⁻¹, 1800 cm⁻¹ 및 400 cm⁻¹을 기준으로 바탕선 보정(base-line correction)을 실시하였다 [12]. HA분자의 탄소 구조분석은 CPMAS(cross polarization-magic angle spinning)법을 이용한 ¹³C NMR 분광기(Varian UnityInova 200MHz)를 사용하여 수행하였다. 분석조건은 90° 펄스(4.5 μs), 1.5 ms의 접촉시간, 3 s의 수집시간, 6 KHz의 로터 회전속도이었으며, 정성적으로 양호한 신호대 잡음비(S/N)를 가진 스펙트럼을 얻기 위해 3×10⁴번의 주사신호(FIDs)와 40 Hz의 선폭증가함수(line broadening function)가 더하여 졌다. 정량분석을 위한 탄소형태별 영역의 설정은 국제휴믹학회(IHSS)의 제안에 따랐으며, δ 0~50 ppm(alkyl), δ 50~90 ppm(methoxy), δ 90~110 ppm(acetal), δ 110~145 ppm(aromatic), δ 145~165 ppm(phenolic), δ 165~185 ppm(carboxyl) 및 δ 185~210 ppm(ketone) 등 7개의 영역으로 나누어 분석하였다 [13].

결과 및 고찰

HA의 원소 성분비 및 분자량 분포

국내 원자력발전소 5개 지역의 토양 HA 및 비교물질인 Aldrich HA의 원소 구성성분 조사 결과는 Table 1에 제시하였다. 발전소 주변 토양 HA의 C, H, O, N, S 원소 성분 함량은 각각 53.8~57.2 % (C), 5.3~6.6 % (H), 32.7~36.8 % (O), 3.2~3.8 % (N) 및 0.3~0.5 % (S)의 범위이었으며, 문헌상에 제시된 일반적인 토양 HA의 원소성분 함량 분포 범위 내에 있었다. 원소 성분비에 대한 보다 정확한 정보를 얻기 위해 원소 분석 자료로부터 탄소에 대한 수소와 산소 및 질소

Table 1. Elemental composition and atomic ratio of humic acids

Samples	Elemental composition*					Atomic ratios			
	C	H	O	N	S	H/C	O/C	N/C	(rest)
Aldrich HA †	58.70	4.75	34.56	1.07	0.92	0.97	0.51	0.02	5.51
YKHA	53.75	5.57	36.36	3.85	0.47	1.24	0.48	0.06	4.24
UJHA	53.97	5.34	36.82	3.52	0.34	1.19	0.51	0.06	3.45
KRHA	55.98	5.59	34.63	3.47	0.33	1.20	0.46	0.05	3.04
KSHA	57.22	6.35	32.76	3.20	0.47	1.33	0.43	0.05	0.88
WSHA	54.88	6.63	34.99	3.19	0.31	1.45	0.48	0.05	1.79

Literatures data ‡: 53~62(C), 3~6(H), 30~37(O), 0.8~4(N), 0.1~1.5(S)

*Normalized to 100% of organic components

†The Purified humic acid from Aldrich Co. taken as the reference material.

‡[5, 12]

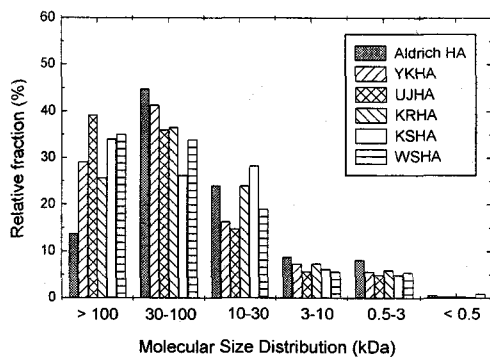


Fig. 1. Results of molecular size distribution of humic acids

의 비를 조사한 결과, H/C는 1.19~1.45, O/C는 0.43~0.51, N/C는 0.05~0.06의 범위이었으며, 전반적으로 Aldrich HA에 비하여 H/C 및 N/C가 다소 높게 나타났다. 이러한 결과는 국내 토양 HA가 Aldrich HA에 비하여 지방족 특성(aliphatic)이 더 높음을 의미한다 [12]. 지역별 HA의 원소성분비 상대비교에서는, 울진 지역의 HA에서 가장 높은 산소함량 비를 보였고, 고리와 고성 지역의 HA에서 상대적으로 낮은 산소함량 비를 보였다(O/C: 0.51(UJHA) vs. 0.46(KRHA), 0.43(KSHA)).

한외여과법을 이용하여 측정된 토양 HA의 분자량 분포 결과는 Fig. 1 및 Table 2에 제시하였다. 발전소 주변 토양 HA의 주요 분자량 분포 영역은 > 30 kDa으로서 60~75 %의 높은 분포비를 보였다. 상대적으로 저 분자량 영역인 < 3 kDa의 영역에서는 5.2~6.4 %의 낮은 분포비를 보였다. 지역별 HA의 분자량 크기 비교에서는 주요 분자량 영역인 > 30 kDa 범위를 기준으로 볼 때, UJHA > YKHA > WSHA > KSHA > KRHA의 순으로 나타났다. 즉, UJHA의 경우, 30

Table 2. Molecular size distribution (%) of humic acids determined by ultrafiltration using a stirred cell technique.

MWCO (kDa)	Aldrich HA	YKHA	UJHA	KRHA	KSHA	WSHA
> 100	13.7	29.1	39.2	25.7	34.1	35.0
30 - 100	44.7	41.3	36.0	36.5	26.2	33.9
10 - 30	24.1	16.3	14.8	24.0	28.3	19.0
3 - 10	8.7	7.3	5.7	7.4	6.2	5.7
0.5 - 3	8.1	5.6	5.0	6.0	4.9	5.5
< 0.5	0.6	0.4	0.3	0.4	0.3	0.9

kDa 이상의 큰 분자량을 가진 분자가 75 % 인 반면, KRHA, KSHA는 60~62 %로 낮았으며, 100 kDa 이상의 분자량을 가진 분자의 함량도 UJHA가 39 %인 반면, KRHA는 26 %로서 상대적으로 낮게 나타났다.

HA의 분광학적 특성

UV/Vis. 분광 분석을 통하여 얻어진 HA의 흡광 특성 결과를 Fig. 2 및 Table 3에 제시하였다. 지역별 토양 HA의 UV/Vis. 흡광 특성은 과장이 증가하면서 흡광도가 단순하게 감소하는 전형적인 휴믹물질의 스펙트럼 모양을 보였으며, Aldrich HA가 국내 토양 HA에 비하여 전반적으로 높은 흡광도를 보였다. HA분자에 존재하는 색도 유발 물질에 대한 특성을 정량적으로 나타내는 280 nm에서의 흡광계수 값을 측정된 결과, 16.4~18.1(Lcm⁻¹·g⁻¹) 범위이었으며, 비교물질인 Aldrich HA는 24.9로 높은 흡광계수 값을 나타내

었다. 지역별 비교에서는 YKHA(18.1)와 UJHA(18.0)가 비교적 높은 값을 보였고, WSHA가 16.4로 상대적으로 낮은 값을 보였다. 일반적으로 휴믹화(humification)가 진행될수록 휴믹물질은 방향족 성분의 함량이 증가하는 것으로 알려져 있으며, 이에 따라 흡광도도 증가하게 된다 [5]. 따라서, 이상의 결과는 영광과 울진 지역의 토양 HA가 상대적으로 높은 방향족 함량을 가지고 있음을 의미한다.

HA 분자내 작용기에 대한 정보를 제공하는 IR 분광분석 결과를 Fig. 3에 도시하였다. 각 지역별 토양 HA의 스펙트럼에서 휴믹물질의 전형적인 특성 흡수띠에 해당하는 3,400 cm⁻¹ (H-bonded O-H 신축), 2910 cm⁻¹(지방족 C-H 신축), 1710 cm⁻¹(COOH의 C=O 신축), 1610~1650 cm⁻¹(COO-의 C=O 신축 및 짝지은 방향족 C=C), 1400-1450 cm⁻¹(C=N 신축, amide II band), 1250 cm⁻¹(C-O 신축) 등이 관찰되었다

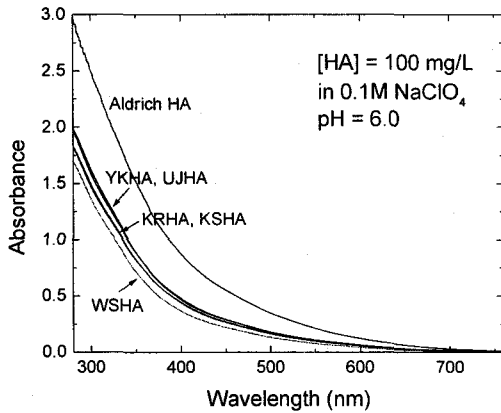


Fig. 2. UV/Visible spectra of humic acids

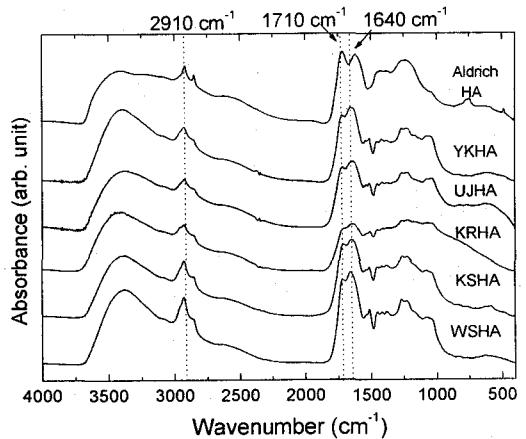


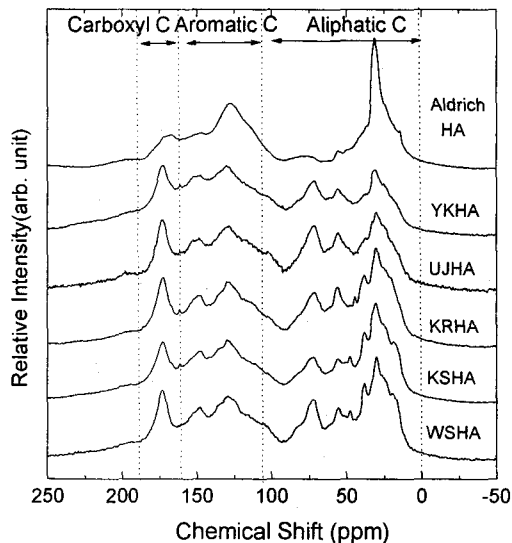
Fig. 3. Infrared spectra of humic acids

Table 3. Absorptivity at 280 nm and IR intensity ratio of humic acids

Analytical property	AldrichHA	YKHA	UJHA	KRHA	KSHA	WSHA
Absorptivity* (L · cm ⁻¹ · g ⁻¹)	24.9	18.1	18.0	17.2	17.2	16.4
IR peak intensity † (I ₁₇₁₀ /I ₂₉₁₀)	4.2	4.0	4.4	3.2	3.1	2.7

*Measured at 280 nm band

†Ratio of IR peak intensities measured at 1710 cm⁻¹ and 2910 cm⁻¹ bands

Fig. 4. CPMAS ^{13}C NMR spectra of humic acids

[12]. 따라서 HA 분자의 작용기 기본 특성이 서로 유사함을 알 수 있었으며, Stevenson & Goh의 제안에 따른 IR 스펙트럼 특성 분류상, Aldrich HA는 전형적인 Type I (1710 cm^{-1} 과 1640 cm^{-1} 유사한 피크세기를 가짐)의 스펙트럼 특성을 보인 반면, 5개 지역 토양 HA는 모두 Type I과 Type II의 중간 (1710 cm^{-1} 에 비해 1640 cm^{-1} 피크세기가 상대적으로 더 높음)에 해당하는 특성을 보였다 [13]. 한편, 각 작용기 함량의 상대적인 분포 차를 제시해주는 각 흡수띠의 세기에서는 지역별 토양 HA간에 차이점을 볼 수 있었다. 카르복실기의 C=O 결합 신축에 해당하는 흡수띠(at 1710 cm^{-1}) 세기와 지방족 C-H 결합 신축 흡수띠(at 2910 cm^{-1}) 세기의 비를 분석한 결과 (Table 3), 영광과 울진의 토양 HA가 고리, 고성, 월성의 토양 HA에 비하여 상대적으로 높은 흡수띠 세기비(I_{1710}/I_{2910})를 보였다(4.0, 4.4 vs. 2.7~3.2). 이러한 결과는 영광과 울진 지역의 토양 HA 분자가 상대적으로 더 높은 카르복실기 함량을 가짐을 의미한다 [14].

Table 4. Interpretation of CPMAS ^{13}C NMR spectra of humic acids

Chemical Shift(ppm)	Carbon types	Relative contributions (%) [*]					
		AldrichHA	YKHA	UJHA	KRHA	KSHA	WSHA
δ 0 ~ 50	Alkyl	35.5	19.5	24.4	29.8	30.1	29.9
δ 50~ 90	Methoxy	8.0	18.6	21.0	18.9	16.8	18.5
δ 90~110	Acetal	5.7	18.6	7.6	6.3	6.5	6.4
δ 110~145	Aromatic	25.2	20.1	18.7	18.0	17.9	21.7
δ 145~165	Phenolic	13.7	15.6	12.9	12.1	13.0	12.2
δ 165~185	Carboxyl	9.1	13.2	11.6	11.4	11.5	11.5
δ 185~210	Ketone	2.8	4.9	3.6	3.3	4.1	3.6
C_{Aliph} (δ 0~110)		49.1	46.3	53.1	55.1	53.5	54.9
C_{Arom} (δ 110~165)		38.9	35.7	31.7	30.2	31.0	30.1
Aromaticity [†]		0.79	0.77	0.60	0.55	0.58	0.55
$I_{\text{C=O}}/I_{\text{C-H}}$ [‡]		0.65	10.96	0.07	0.84	0.83	0.85

^{*}Dividing of the peak areas was based on the suggestion of Leenheer *et al.*(1995) [ref. 11] and Normalized at 100%

[†]The ratio of aromatic carbon content(C_{Arom}) over aliphatic carbon content(C_{Aliph})

[‡]The ratio of O-bonded carbon contents (δ 50~110 ppm + δ 145~210 ppm) over H, C-bonded carbon contents(δ 0~50 ppm + δ 110~145 ppm)

Fig. 4는 HA의 분자구조에 대한 보다 직접적인 정보를 제공하는 ^{13}C NMR 스펙트럼 측정 결과이다. 모든 스펙트럼은 δ 0~110 ppm (지방족 탄소)에서의 강한 피크, δ 110~165 ppm(방향족 탄소) 및 δ 165~185 ppm(카르복실기 탄소)에서 전체적으로 유사한 피크 모양을 보였고, 이로부터 5개 지역별 토양 HA 분자의 기본구조는 상호간에 유사함을 알 수 있었다. 한편, 지방족 탄소 영역 중 발전소 주변 토양 HA는 δ 50~110 ppm(-OCH₃ and acetal C)에서 뚜렷한 피크를 보인 반면, Aldrich HA는 상대적으로 낮은 피크세기를 보였다. 이러한 ^{13}C NMR 스펙트럼 특성은 앞서 발표된 국내 옥천계(Okcheon Basin) 토양 HA의 ^{13}C NMR 스펙트럼 특성과도 일치하는 것으로서, 비교적 낮은 휴믹화(humification) 단계의 특성을 보이는 국내산 토양 HA의 전형적인 특징임을 확인할 수 있었다 [15]. 각 탄소형태의 분포에 대한 정량적인 정보를 얻기 위해 국제휴믹화학회의 제안에 따른 각 탄소형태별 정량 분석을 실시하였고 [13], 그 결과를 Table 4에 제시하였다. 정량분석 결과, 지역별 HA의 분자구조의 차이점을 확인할 수 있었다. 토양 내에서의 HA의 용해성 및 반응성을 제시해주는 방향족성(aromaticity)은 YKHA가 0.77로 가장 높았고, KRHA와 WSHA가 0.55, KSHA가 0.50로 상대적으로 낮은 방향족성을 나타냈다. 이러한 결과는 앞서 흡광도 분석 결과(흡광계수, at 280 nm)와 일치되는 결과로서, 발전소 주변 토양 중 영광 지역의 HA가 상대적으로 휴믹화의 진행도가 높음을 제시한다. 한편, 금속이온에 대한 반응성을 가지는 산소를 포함하는 탄소골격(C-O 및 C=O: δ 50~110 ppm + δ 145~210 ppm)과 산소를 포함하지 않는 단순 탄화수소 형태의 탄소골격(C-H, C-C 및 C=C: δ 0~50 ppm + δ 110~145 ppm)의 함량비를 나타내는 $I_{\text{C-O}}/I_{\text{C-HC}}$ 값에서도 영광, 울진 지역의 HA가 각각 10.96과 0.97으로 고리, 고성, 월성 지역의 토양 HA($I_{\text{C-O}}/I_{\text{C-HC}} = 0.83\sim 0.85$)에 비하여 상대적으로 높게 나타났다. 이러한 결과는 앞서 원소분석(O/C ratio) 및 IR 분석 결과(I_{1710}/I_{2910})와도 일치하는 것으로서, 영광 및 울진 지역의 토양 HA가 금속이온과의 반응성이 상대적으로 높을 수 있음을 제시한다

결 론

본 연구에서는 방사성 물질로 오염된 토양 내

에서 HA가 방사성 핵종의 거동에 미치는 영향을 평가하기 위한 기초연구로서, 국내 5개 원자력발전소 주변의 토양시료에 존재하는 HA의 분자량 분포 특성 및 원소성분과 분광학적 물질특성을 규명하였고, Aldrich HA와 함께 비교·분석하였다. 분자구조에 대한 직접적인 정보를 제공하는 CPMAS ^{13}C NMR, IR, UV/Vis., 등의 분광학적 특성 분석 결과, 국내 발전소 주변 토양 HA의 탄소 골격과 작용기 특성은 서로 유사하였다. 특히, 발전소 주변 토양 HA는 Aldrich HA에 비하여 방향족 탄소(δ 110~165 ppm) 함량이 낮고 탄수화물(carbohydrate)(δ 50~110 ppm)의 함량이 높은 상대적으로 낮은 휴믹화(humification) 단계의 물질 특성을 가짐을 알 수 있었다. 이러한 특성은 국내 타지역 토양 HA의 분자구조 특징과 유사한 것으로서, 여름철 장마에 의한 토양 유기물을 포함한 표토층의 심한 침식과 이후 낮은 기온으로 인한 미생물의 느린 유기물 분해 과정 등으로 인해 토양 유기물이 충분한 숙성(aging) 과정을 거치지 못하기 때문으로 판단된다. 국내 발전소 주변의 각 지역별 토양 HA의 물질 특성을 비교한 결과, 영광과 울진 지역의 토양 HA가 다른 지역의 토양 HA에 비하여 상대적으로 높은 산소함량과, 분자크기 및 방향족성(aromaticity)을 가짐을 알 수 있었다. 따라서, 영광과 울진 지역의 토양 HA가 상대적으로 방사능 핵종과의 반응성이 높고, 토양수(soil solution) 내에서의 용해성이 낮아 핵종의 이동성에는 적은 영향을 미칠 것으로 예측된다. 반면, 고리와 고성 지역의 토양 HA는 상대적으로 분자량이 작고, 방향족성이 낮아 방사성 핵종의 토양 층을 따른 이동성에 더 큰 영향을 미칠 것으로 예측된다.

감사의 말씀

이 논문은 과학기술부의 원자력 중장기계획사업의 지원으로 수행된 바 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. I. Shigematsu, *The International Chernobyl Project*, ISBN 92-0-129291-4, IAEA, Vienna (1991).
2. C. W. Lee, *Environmental Radiation Monitoring around the nuclear facilities*, KAERI/RR-1872/98 (1999).

3. P. W. Perkins, C. W. Thomas, "World wide fallout", in : *Transuranic element in the environment*, W. C. Hanson. Ed., DOE/TIC-22800, National Technical information service, Springfield (1980).
4. P. J. Coughtrey, M. C. Throne and D. Jackson, *Radionuclide distribution and transport in terrestrial and aquatic ecosystems*, Vol. 1., A. A. Balkema, Rotterdam (1986).
5. F. J. Stevenson, "Geochemistry of soil humic substances", in : *Humic Substances in Soil, Sediment and Water*", Aiken G. R. McKnight, D. M. and Warshaw, R. L. eds., pp. 1-52, John Wiley and Sons, New York, U.S.A (1985).
6. G. R. Choppin, "Humics and radionuclide migration," *Radiochim. Acta*, 44/45, 23-28 (1988).
7. 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).
8. 이창훈, 유지호, 신현상, 정근호, 이창훈, "국내 토양 휴믹물질의 특성 규명 및 D/B 구축에 대한 연구", 2003년도 춘계 한국지하수토양환경학회 논문집, pp. 397-400, 경원대학교 (2003).
9. RDA(rural development administration), "Proceedings of XNII international forum on soil texonomy and agrotechnology transfer", RDA, pp. 374 (1988).
10. H. S. Shin, S. W. Rhee, B. H. Lee and H. Moon, Metal binding sites and partial structures of soil fulvic and humic acids compared: aided by Eu(III) luminescence spectroscopy and DEPT/QUAT ¹³C NMR pulse technique," *Org. Geochem.*, 24(5), 523-529 (1996).
11. C. J. Tadanier, D. F. Berry and W. R. Knocke, "Dissolved organic matter apparent molecular weight distribution and number-average apparent molecular weight by batch ultrafiltration," *Environ. Sci. Technol.*, 34, 2348-2353 (2000).
12. F. J. Stevenson, *Humus chemistry: Genesis, composition, reactions*, pp.264-284, John Wiley & Sons, New York (1982).
13. J. A. Leenherr, D. M. McKnight, E. M. Thurman and P. MacCarthy, *Humic Substances in the Suwannee River, Georgia: Interactions, Properties, and Proposed Structure*, US Geological Survey, Open-File Report 87-557, Denver, Colorado (1989).
14. G. Ding, J. M. Novak, D. Amardirwardena, P. G. Hunt and B. Xing, "Soil organic matter characteristics as affected by tillage management," *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 66, 421-429 (2002).
15. H. S. Shin, H. Moon, H. B. Yang and S. S. Yun, "Spectroscopic investigation of soil humic and fulvic acids from Okchon Basin," *Bull Korean Chem. Soc.*, 15, 777-781 (1994).