

## 깊이별 토양 부식산의 분자량분포 및 분광학적 특성 규명

신현상\* · 이동석\* · 정근호\*\* · 이창우\*\*

서울산업대학교 환경공학과, \*강원대학교 공과대학 환경·생물공학부,

\*\*한국원자력연구소 환경연구팀

(2002, 4. 16 접수)

### Molecular Size Distribution and Spectroscopic Characterization of Humic and Fulvic Acids Extracted from Soils in Different Depth

Hyun-Sang Shin\* · Dong-Sock Rhee\* · Kun-Ho Chung\*\* · Chang-Woo Lee\*\*

Department of Environmental Engineering, Seoul National University of Technology, Nowon-Gu, Seoul 139-743, Korea

\*Department of Environmental Engineering, Kangwon National University, Chuncheon, Kangwondo 200-701, Korea

\*\*Environmental Research Team, Korea Atomic Energy Research Institute, Yuseong, Taejeon 305-600, Korea

(Received Apr. 16, 2002)

**요약**: 본 연구는 토양에 침적된 방사능 물질의 거동에 부식산이 미치는 영향을 평가하기 위한 기초연구로서 깊이별 토양에 존재하는 휴믹산과 풀빅산을 추출하여 그 특성을 분석하였다. 휴믹산과 풀빅산의 분자량 분포는 한외여과법을 이용하여 조사하였으며, 분광학적 특성으로는 자외선-가시광선, 적외선 및 형광분광 분석을 실시하였다. 휴믹산의 주요 분자량 분포 영역은 30~100 kDa (46~56%)이었으며, 풀빅산은 10~30 kDa (33~43%) 이었다. 토양 깊이가 증가할수록 휴믹산과 풀빅산 분자의 분자량은 전체적으로 감소하는 경향을 보였다. 자외선-가시광선 분석 결과, 휴믹산이 풀빅산에 비하여 전체적으로 1.4~1.5배 더 높은 흡광계수 (280 nm)를 나타내었고, 휴믹산의 경우 토양 깊이가 증가할수록 흡광계수가 증가하였다. Synchronous 형광 분석 결과, 휴믹산과 풀빅산의 방향족 고리화합물은 428 nm 영역 (type I)과 498 nm 영역 (type II)에서의 형광피크에 해당하는 두 가지 특성 구조를 가짐을 알 수 있었다. 휴믹산 분자는 대부분 장파장 영역 (type II)에서의 방향족 고리구조 특성을 보였으며, 휴믹산과 풀빅산 모두 토양층의 깊이가 증가할수록 장파장 영역의 방향족 고리 특성이 증가하는 경향을 보였다. 적외선 분석 결과, 풀빅산이 휴믹산에 비해 카르복실기 ( $\sim 1720 \text{ cm}^{-1}$ )의 피크세기가 높았으며, 토양 깊이가 증가할수록 휴믹산과 풀빅산분자의 카르복실기의 피크세기가 증가하는 특성을 보였다.

**Abstract**: Humic and fulvic acids present in soil of different depth were extracted and their characteristics were analyzed as a basic study to evaluate the effect of humic substances on the behaviour of radioactive elements deposited on soil. Molecular size distribution of the humic and fulvic acids was measured by stirred cell ultrafiltration technique and the structural informations were obtained from their UV-Vis., IR and synchronous fluorescence (SyF) spectral analysis. Main molecular size ranges of the soil

★ Corresponding author

Phone : +82+(0)2-970-6625 Fax : +82+(0)2-971-5776

E-mail : hyuns@snut.ac.kr

humic and fulvic acids were 30~100 kDa (46~56%) and 10~30 kDa (33~43%) respectively, and their overall molecular sizes were found to become smaller with increasing the soil depth. Absorptivities measured at 280 nm in the UV-Visible spectra of humic acids were 1.4~1.5 times higher than those of fulvic acids, and increased with increasing the soil depth. SyF spectral data showed two distinct peak components having maximum peak positions of 428 nm (type I) and 498 nm (type II) for the soil humic and fulvic acids. From the analysis of the peak components, it was found that humic molecules are mainly made up of aromatic compounds corresponding to longer wavelength (type II), and the molecular components increased with increasing the soil depth. Analysis of IR spectral data indicated that the humic molecules contain a higher relative concentration of carboxylic groups than those of fulvic molecules, and the carboxylic group contents are seen to increase as the soil depth increase.

**Key words** : humic and fulvic acids, soil depth, molecular size distribution, spectroscopic analysis

## 1. 서 론

생태계에 대한 방사능의 영향은 심각한 환경문제이다. 지난 세기 실시되었던 수많은 핵폭발 실험 및 1986년 체르노빌 원자력 발전소 사고로 인해 많은 양의 방사성물질이 대기 중으로 방출되었고,<sup>1</sup> 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 낙하한다.<sup>2,3</sup> 이 중에서 스트론튬(<sup>90</sup>Sr), 세슘(<sup>137</sup>Cs) 및 폴로토늄 동위원소 등의 반감기가 긴 핵종(long-lived radionuclides)들은 오랜 기간 방사성 낙진(fallout)으로서 환경에서 검출되며 그에 따른 방사능적, 생물학적 해를 끼친다.<sup>3</sup> 특히, 토양은 대기 중으로 방출된 방사성 낙진의 대표적인 침적지이며, 토양에 침적(deposition)된 방사성 물질은 식물을 통한 흡수, 토양 무기물에의 흡착 및 토양 층에서의 이동과 변환과정을 통하여 장기간에 걸쳐서 지하수 및 주변 생태계로 확산될 수 있어 주요 관심의 대상이 되고 있다.<sup>4,5</sup>

토양환경에서의 방사성 물질의 분포 및 거동은 방사성 핵종의 농도, 산화상태 뿐만 아니라, 토양 구성 성분과의 상호작용 및 주변식생과 강수량 등 매우 다양한 요소에 의해 영향을 받게된다.<sup>6</sup> 특히, 토양 유기물질(soil organic matter)은 방사성 핵종( $Z \geq 2+$ )과의 반응성이 높고, 토양 pH 및 다양한 산화-환원 조건에 따라 토양 내 핵종의 축적, 이동 및 변환 등에 중요한

역활을 한다.<sup>6,7</sup> 이명호외(1998)는 국내 토양 중 방사성 물질의 농도 분포에 영향을 미치는 인자를 조사한 결과, 토양 유기물질이 방사성 물질의 토양 침적에 가장 중요한 인자로 작용함을 밝힌바 있다.<sup>8</sup> 그러나 토양환경에서 생성되는 토양 유기물질 자체 및 방사능 물질의 거동에 토양 유기물질이 미치는 영향에 대한 이해가 매우 부족한 실정이다.

부식산(humic substances)은 동식물의 분해과정에서 생성되는 자연산 고분자 물질로서 토양 중에서 가장 일반적으로 발견되는 토양 유기물이다. 부식산은 유사한 성질을 가진 자연산 화합물들의 불균질 혼합물로서 수용액에서의 pH에 따른 용해도에 따라 각각 휴믹산(humic acid: HA), 풀빅산(fulvic acid: FA) 및 휴민(humin)으로 분류된다.<sup>9</sup> 부식산은 -COOH, phenolic-OH, alcoholic-OH 및 -NH<sub>2</sub>, -SH 등의 작용기를 가진 다전해질성(polyelectrolyte)으로서 중금속 이온에 대해 높은 친화력을 가지고 가용성의 이온교환처럼 행동하는 휴믹 콜로이드를 형성하며, 토양 및 대수층 체계에 관계된 여과작용과 흡착 특성에 의존하면서 독성의 중금속 이온의 거동에 중요한 역할을 한다.<sup>9,10</sup>

부식산과 오염물질과의 반응성은 pH, 산화-환원조건 등의 토양 환경 이외에도 부식산 자체의 물리·화학적 특성에 매우 민감하게 의존한다. 예를 들어, 분자크기가 작고 산성 작용기 함량이 높은 부식산은 용해도가 높고 토양 중에서의 투과가 용이하여 오염물질의 이동성을 크게 증가시키며, 분자크기가 크고 용해도가 낮은 부식산 일수록 이동성이 낮아 오염물질을

저장 농축하는 특성을 갖게된다.<sup>11</sup> 따라서, 토양에 침적된 방사성 물질의 분포 및 거동을 정확히 평가하기 위해서는 토양 부식산 자체에 대한 정확한 이해와 그에 따른 영향이 복합적으로 평가되어야 하며, 이러한 차원에서 토양에 존재하는 부식산의 물리·화학적 특성 규명은 중요한 의미를 가진다.

본 연구에서는 제주, 한라산 지역의 토양을 선정하여 깊이별 토양시료를 채취하였고, 이로부터 휴믹산(HA)과 풀빅산(FA)을 추출하여 분자량 분포 및 분광학적 방법을 이용한 물질 특성을 분석하였다. 한라산 지역의 토양은 국내 다른 지역의 토양에 비하여 토양 유기물의 함량이 3~4배 높고, 침적된 방사성 낙진의 함량이 높은 것으로 알려져 있다.<sup>12</sup> 본 연구의 주요 목적은 토양 내 방사성 물질의 분포에 대한 부식산의 영향을 보다 정확하게 이해함으로써, 방사능 물질의 거동 평가 및 적절한 제거방안의 수립에 유용한 기초 자료를 제공함에 있다.

## 2. 실험

### 2.1. 부식산의 추출 및 정제

부식산은 제주도 한라산 주변 야산의 평지에서 0~20 cm까지 깊이별(S1: 0~4 cm, S2: 4~8 cm, S3: 8~12 cm, S4: 12~16 cm, S5: 16~20 cm)로 채취한 토양시료로부터 얻었다. 제주도의 토양은 과거 화산활동의 영향으로 인하여 화산재 토양(volcanic ash soil) 특성을 가지며, 토양 내 점토 및 유기물의 함량이 높아 국내 다른 지역의 토양(non-volcanic soil)에 비하여 상대적으로 높은 방사성 낙진의 함량을 보인다.<sup>12</sup> 시료 채취는 인위적 교란 및 강수로 인한 토양 침식의 영향을 배제하기 위하여 인적이 없었던 숲지의 평평한 지대에서 이루어졌으며, 토양 방사능 분석 결과를 토대로 침적된 방사능 물질의 95% 이상이 존재하는 상부 20 cm까지를 채취하였다.<sup>12</sup> 토양시료로부터의 HA와 FA의 추출 및 정제는 국제휴믹학회(IHSS)의 표준 절차서에 따라 산·염기 침전법 및 XAD 흡착법을 이용하였고, 동결건조를 통하여 고온 분말상태의 최종시료를 얻었다. 자세한 추출 및 정제과정은 앞선 문헌에 자세히 제시되어 있다.<sup>13</sup>

### 2.2. 한외여과(Ultrafiltration) 분석

부식산의 분자량 분포 분석은 일정 크기의 Cut-off

막 필터가 장착된 200 mL 용량의 한외여과장치(ultrafiltration cell, Amicon model 8010)를 사용하여 회분식으로 수행하였다.<sup>14</sup> 분자량별 분리를 위한 HA와 FA 시료용액(200 mg L<sup>-1</sup>)은 각 분말시료를 0.1 M NaOH에 완전히 녹인 후, 1×10<sup>-3</sup> M tris 완충제[tris(hydroxymethyl) amino methane, Aldrich Co.]를 포함하는 0.1 M NaClO<sub>4</sub> 용액으로 1 L까지 묽힘으로써 준비하였다. 이 과정에서 용액의 pH는 0.1 M HClO<sub>4</sub>를 사용하여 8.0±0.1로 조절하였다. 준비된 시료용액을 한외여과막(Amicon사)이 장착된 한외여과 cell에 넣은 후 질소가스를 이용하여 40 psi로 가압함으로써 분리하였다. 실험에 사용한 한외여과막은 분획분자량(molecular weight cutoff, MWCO)에 따라 YM05 (500 dalton, 0.5 kDa), XM3 (3,000 dalton, 3.0 kDa), YM10 (10,000 dalton, 10 kDa), XM30 (30,000 dalton, 50 kDa) 및 YM100 (100,000 dalton, 100 kDa)등을 사용하였다. 막은 5% NaCl과 초순수를 이용하여 전처리 하였으며, 각 한외여과 막은 최대 5회까지만 사용하였다. 분리된 시료용액의 농도는 UV 280 nm에서의 흡광도 측정값을 이용하여 결정하였다.

### 2.3. 분광분석(Spectroscopic analysis)

부식산의 흡광분석은 자외선-가시광선 분광분석기(Shimadzu, UV-1601PC)를 사용하여 조사하였다. 휴믹산 및 풀빅산 분말 시료를 사용하여 50, 100 및 200 mg L<sup>-1</sup>의 용액(0.1 M NaClO<sub>4</sub>, pH 6.0)을 제조하였다. 각 시료 용액은 10 mm 석영셀에 담아 300~800 nm의 파장범위에 대한 흡광도 곡선을 얻었으며, 농도변화에 따른 280 nm에서의 흡광도 값을 Beer-Lambert's 법칙(A = abC)에 적용하여 흡광계수(absorptivity, L·cm<sup>-1</sup>·g<sup>-1</sup>)를 구하였다.

형광(fluorescence) 분광분석은 Aminco·Bowman Series 2 Luminescence Spectrometer를 사용하였고, Synchronous mode에서 측정하였다. Synchronous 형광(SyF)스펙트럼은 2.0 nm 여기슬릿너비(excitation slit width)와 4.0 nm의 방출슬릿너비(emission slit width), 4 nm s<sup>-1</sup>의 주사속도 조건에서 290~600 nm의 파장범위에서 얻었다. 여기와 방출의 파장 차이(Δλ)는 30 nm로 일정하게 유지하였다. 앞선 실험 결과 Δλ = 30 nm에서 최적의 분해능을 가진 부식산의 SyF스펙트럼을 나타내었다.<sup>15</sup> FA는 100 mg L<sup>-1</sup> 용액(0.1 M NaClO<sub>4</sub>, pH 6.0)을 사용하였으며, HA는 농도소광

(quenching) 현상을 고려하여 50 mg L<sup>-1</sup> 용액 (0.1 M NaClO<sub>4</sub>, pH 6.0) 제조하여 분석하였다.

적외선 분광분석은 FT-IR-620분광기를 사용하여 얻었다. 분석 시료는 충분히 건조된 HA와 FA시료 분말을 KBr(FT-IR grade, Aldrich Co.)과 약 1:100의 무게 비율로 섞은 뒤 pellet으로 만들어 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. HA와 FA의 추출

IHSS 표준절차서에 따라 깊이별 토양시료로부터 추출한 HA와 FA 분말시료의 양을 Table 1에 제시하였다. 추출과정 및 정제과정에서의 손실을 고려할 때 추출량을 정량적으로 정확히 비교하기는 어려우나 반정량적으로 깊이별 부식산의 양에 대한 상대적인 경향성을 볼 수 있었다. HA의 경우, 추출량은 HA1 > HA2 > HA4 > HA5의 순으로서 토양 깊이가 증가할수록 감소하는 경향을 보였으며, FA는 FA5를 제외하고는 추출량이 유사하였다. 특히, FA와 HA의 추출비 (FA/HA, g/g)를 비교하였을 때, 토양 깊이가 증가할수록 FA가 HA에 비하여 상대적으로 높게 추출되었다. 이러한 경향성은 기존의 문헌 자료와도 일치하는 것으로서 FA가 HA에 비하여 토양층을 따른 이동성이 높기 때문인 것으로 판단된다.<sup>10</sup>

Table 1. The amounts of HA and FA extracted from the soil samples (100 g) in different depth

Soil sample	Humic acid (HA, g)		Fulvic acid (FA, g)		FA/HA (g/g)
S1(0~4 cm)	HA1	2.14	FA1	1.04	0.49
S2(4~8 cm)	HA2	1.50	FA2	0.99	0.66
S3(8~12 cm)	HA3	1.72	FA3	1.10	0.64
S4(12~16 cm)	HA4	1.39	FA4	0.95	0.68
S5(16~20 cm)	HA5	0.57	FA5	0.63	1.11

#### 3.2. 분자량분포 특성

깊이별 토양시료에 존재하는 HA와 FA의 분자량 분포 결과를 Fig. 1 및 Table 2에 나타내었다. 비교를 위하여 Aldrich사로부터 구입한 HA (Lot No. 675-2)에 대한 분석을 수행하였고, 그 결과를 함께 제시하였다. 전체적으로, FA 분자는 HA 분자에 비하여 상대적으로 작은 분자량을 가짐을 알 수 있었다. HA의 주요 분자량 분포 영역은 30~100 kDa으로서 46~56%의

분포비를 보였고, 100 kDa이상의 거대분자가 17~22%로 비교적 높은 분포비를 보였다. 반면에, 0.5 kDa이하의 저분자는 < 0.9%이하로 매우 낮게 존재하였다. FA의 경우, 주요 분자량 분포 영역이 10~30 kDa으로서 33~43%의 분포비를 보였으며, 80% 이상이 30 kDa 이하의 분자량을 가지고 있었다. 특히, 0.5 kDa이하의 저분자도 2~3%의 분포비를 나타내었다.

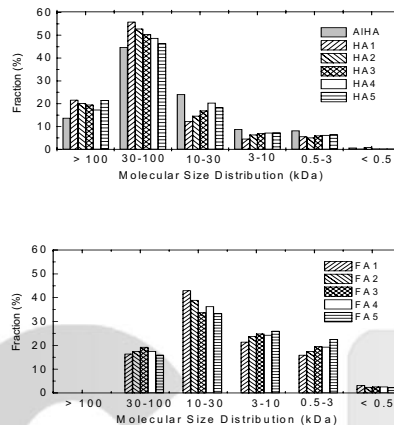


Fig. 1. Results of molecular size distributions of the volcanic ash soil HA and FA

Table 2. Molecular size distribution (%) of soil HA and FA determined by ultrafiltration using the stirred cell technique.

MWCO (Kilodaltons)	Humic Acids					Fulvic Acids					
	Aldrich HA					FA					
	HA 1	HA 2	HA 3	HA 4	HA 5	FA 1	FA 2	FA 3	FA 4	FA 5	
> 100	14.9	21.6	20.1	19.5	17.3	21.5	-	-	-	-	-
30-100	36.7	55.8	52.8	50.4	48.7	46.3	16.4	17.4	19.2	17.5	15.9
10 - 30	32.1	12.2	14.6	16.9	20.3	18.3	43.0	38.9	33.8	36.3	33.3
3 - 10	7.4	4.6	6.4	6.9	7.2	7.2	21.4	23.7	24.8	24.3	25.9
0.5 - 3	8.2	5.6	5.1	6.0	6.2	6.4	15.9	17.5	19.5	19.3	22.5
< 0.5	0.6	0.2	0.9	0.3	0.3	0.3	3.2	2.4	2.6	2.6	2.3

- : less than 0.1 %

깊이별 토양 부식산의 분자량 분포를 비교하였을 경우, 토양 깊이가 증가할수록 HA 및 FA 분자의 분자량은 전체적으로 감소하는 경향성을 보였다. Fig. 1의 HA의 결과를 볼 때, 10 kDa 이하는 전체적으로

유사하였으나, 주요 분자량 영역인 30~100 kDa에서는 깊이가 증가할수록 분자량 분포량이 일정하게 감소하는 경향성을 나타내었다. FA의 경우, 토양 깊이에 따른 분자량의 감소 경향이 더욱 명확히 관찰되었다. 주요 분자량 10~30 kDa 영역에서는 깊이가 증가할수록 분포량이 감소하는 경향을 보였으며, 10 kDa이하의 저 분자량 영역에서는 깊이가 증가할수록 오히려 분포량이 증가하는 경향성을 보였다. 이러한 결과는 저분자 부식산 일수록 이동성이 크며 토양 내부를 따른 용탈이 용이하기 때문으로 판단된다.

3.3. 자외선-가시광선 흡광 특성

HA와 FA 용액에 대하여 270~760 nm의 파장범위에서 자외선-가시광선 스펙트럼을 얻었고, 대표적으로 HA1과 FA1의 결과를 Fig. 2에 도시하였다.

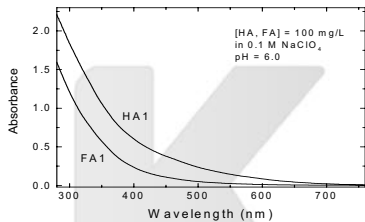


Fig. 2. UV-visible spectra of the volcanic ash soil HA and FA

모든 HA 및 FA에서 파장이 증가하면서 흡광도가 단조롭게 감소하는 전형적인 부식산의 스펙트럼 모양을 보였다. HA가 FA에 비하여 전 영역에서 더 높은 흡광도를 보였다. HA와 FA에 대하여 280 nm에서 흡광계수 값을 측정하였고, 그 결과를 Table 3에 나타내었다. HA의 경우 흡광계수는 23.5 ~ 33.1 (L · cm<sup>-1</sup> · g<sup>-1</sup>)의

Table 3. Absorptivity and fluorescence intensity of the soil HA and FA

Samples	$\epsilon_{280}^a$ (L · cm <sup>-1</sup> · g <sup>-1</sup> )		FL intensity ratio <sup>b</sup>	
	HA	FA	HA	FA
S1	23.5	16.1	2.67	1.01
S2	32.1	16.2	3.63	1.43
S3	30.7	16.2	3.99	1.58
S4	33.1	17.0	4.21	1.61
S5	33.1	17.4	4.31	1.90

<sup>a</sup>Measured at 280 nm

<sup>b</sup> $I_{FL}(at\ 498\ nm\ band)/I_{FL}(at\ 428\ nm\ band)$

범위였으며, FA의 흡광계수는 16.1~17.4 (L · cm<sup>-1</sup> · g<sup>-1</sup>)의 범위로서 HA에 비하여 상대적으로 낮은 값을 보였다. 깊이별 토양 HA 및 FA의 흡광계수는 표층(0~4 cm)보다는 하층(12~20 cm) 토양에서 더 높은 값을 보였다. 일반적으로 휴믹화(humification)가 진행될수록 부식산은 방향족 성분의 함량이 증가하는 것으로 알려져 있으며, 이에 따라 흡광도도 증가하게 된다.<sup>11</sup> 따라서, HA분자가 FA에 비하여 높은 방향족 성분을 가짐을 알 수 있었으며, 깊은 토양층에 존재하는 부식산 분자가 상대적으로 더 높은 방향족 성분 함량을 가지고 있음을 의미한다.

3.4. Synchronous 형광 특성

부식산의 방향족 고리 구조 특성에 대한 자세한 정보를 얻기 위하여 HA과 FA의 synchronous 형광(SyF) 분석을 실시하였으며, 그 결과 얻어진 SyF 스펙트럼을 Fig. 3에 나타내었다. SyF 분석법은 일정한 파장 간격( $\Delta\lambda = \lambda_{em} - \lambda_{ex}$ )을 두고 여기파장을 스캔하면서 방출되는 파장신호를 동시에 검출하는 방법으로서 기존의 형광스펙트럼(여기스펙트럼, 방출스펙트럼)에서 제공하는 정보를 하나의 스펙트럼으로 보여줌과 동시에 매우 향상된 분해능을 제공하기 때문에 형광 유발 분자(flurophores)의 분석에 효과적인 분석방법이다.<sup>16</sup>

Fig. 3으로부터 HA와 FA의 형광세기는 토양의 깊이가 증가할수록 일정하게 증가하는 경향을 보였다.

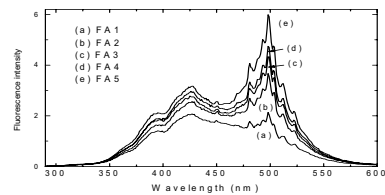
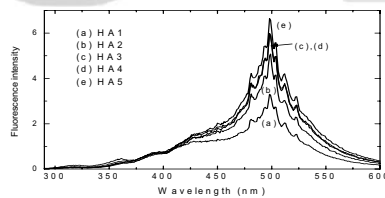


Fig. 3. Synchronous fluorescence spectra of the volcanic ash soil HA and FA

이러한 결과는 자외선-가시광선 결과와도 일치하는 것으로서 HA와 FA 분자의 흡광계수가 증가할수록 형광 효율 (fluorescence yield)이 증가함을 확인할 수 있었다. SyF 스펙트럼 모양은 HA와 FA 모두 390 nm에서의 shoulder 피크, 400~460 nm에서의 broad한 피크와 498 nm에서의 최대 피크를 가진 부식산의 전형적인 형광 특성을 보이고 있다. 기존의 문헌에 따르면, 이러한 형광피크의 차이는 부식산 분자 내 방향족 고리 구조의 특성 차에 해당하는 것으로서, 단과장 영역의 형광피크(390 nm 및 400~460 nm 영역: type I)는 주로 부식산 분자 내 단순 방향족 고리 화합물에 의한 것이며, 장과장 영역의 형광피크(498 nm 영역: type II)는 축합 방향족 고리 또는 단순 방향족 고리에 장과장 이동 (bathochromic shift)을 유발하는 조색단 작용기들의 결합 및 짝지음 (conjugation) 구조를 가진 방향족 고리 특성에 의한 것으로 알려져 있다.<sup>15,17</sup>

HA와 FA의 형광 스펙트럼을 비교하였을 때, HA 분자 내 방향족 고리는 주로 type II에 해당하는 구조 특성을 가짐을 알 수 있었다. 방향족 고리의 구조적 차이를 정량적으로 평가하기 위하여 이들 과장영역에서의 형광피크 세기의 상대비 ( $I_{FL}(498 \text{ nm}) / I_{FL}(428 \text{ nm})$ )를 측정하였고 그 결과를 Table 3에 제시하였다. HA의 경우 형광피크의 상대비 값이 2.67~4.31로 FA (1.01~1.90)에 비하여 전체적으로 약 2.5배정도 높게 나타났다. 또한, 토양 깊이가 증가할수록 HA와 FA 모두에서 피크세기의 상대비가 증가하는 경향을 보였다. 이러한 결과는 깊은 토양층에 존재하는 HA와 FA 분자의 방향족 고리가 축합 또는 다양한 치환기에 의해 결합된 좀더 복잡한 형태로 존재함을 나타낸다. 한편, 본 저자는 앞서 수행되었던 분자량별로 분리된 FA에 대한 SyF 스펙트럼 분석결과에서,<sup>15</sup> 저분자 FA일수록 단과장 (428 nm band)에 비하여 장과장 (498 nm band) 영역에서의 피크 세기가 증가하는 형광특성을 확인한 바 있다. FA의 분자량 감소에 따른 이러한 형광특성은 깊이 증가별 토양 시료에서 얻어진 HA와 FA의 이들 과장영역에서의 피크세기의 상대비 증가 경향성과 일치하는 것으로서, 토양 깊이가 증가할수록 HA와 FA의 분자 크기가 감소한다는 분자량 분포 결과와도 일치한다.

### 3.5 적외선 흡수 특성

부식산 분자 내 작용기에 대한 정보를 제공하는 적외선 분광분석 결과를 Fig. 4에 도시하였다. 깊이별 토

양 HA 및 FA의 모든 적외선 스펙트럼에서 부식산의 전형적인 특성 흡수띠에 해당하는 3400  $\text{cm}^{-1}$  (H-bonded O-H 신축), 2900  $\text{cm}^{-1}$  (지방족 C-H 신축), 1710  $\text{cm}^{-1}$  (COOH의 C=O 신축), 1610-1650  $\text{cm}^{-1}$  (COO<sup>-</sup>의 C=O 신축 및 COO<sup>-</sup>와 짝지은 방향족 C=C), 1400-1450  $\text{cm}^{-1}$  (C=N 신축, amide II band), 1240  $\text{cm}^{-1}$  (C-O 신축) 등이 관찰되었다.<sup>18</sup> 따라서 깊이별 토양 시료에 존재하는 HA와 FA 분자의 작용기 기본 특성은 서로 유사함을 알 수 있었다. 그러나 각 작용기 함량의 상대적인 분포 차를 제시해주는 띠의 세기는 차이점이 발견되었다. FA가 HA에 비해 카르복실기의 C=O 결합 신축에 해당하는 피크 영역인 1710  $\text{cm}^{-1}$ 에서 비교적 강한 흡수띠가 나타난 반면, 벤젠 고리의 탄소 이중결합에 의한 1640  $\text{cm}^{-1}$ 의 흡수띠 세기는 상대적으로 낮게 나타났다. 이러한 결과는 일반적인 문헌 결과와 일치하는 경향으로서 토양 FA가 HA에 비하여 카르복실기의 함량이 더 많고 분자의 산도 (acidity)가 높음을 나타낸다.<sup>9,18</sup>

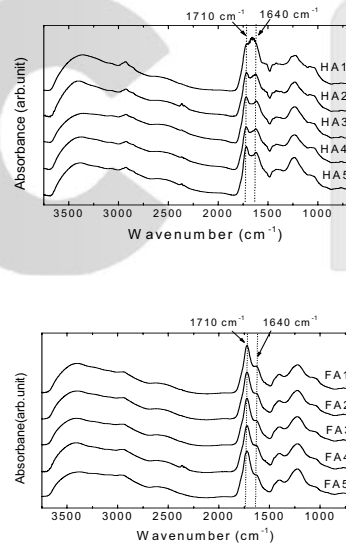


Fig. 4. IR spectra of the volcanic ash soil HA and FA

깊이별 토양 HA의 경우 1640  $\text{cm}^{-1}$ 에 비해 1710  $\text{cm}^{-1}$ 에서의 흡수띠 세기가 토양 깊이가 증가할수록 증가하는 경향성을 보였다. 이러한 결과는 표층보다는 하층의 토양에 존재하는 HA 분자가 카르복실기 작용기의 함량이 높음을 의미한다. 한편, FA의 경우 깊이

증가에 따른 상대적인 흡수띠 세기의 증가 경향성은 HA에 비하여 적었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 방사성 물질로 오염된 토양 내에서 부식산이 방사성 핵종의 거동에 미치는 영향을 조사하기 위한 기초연구로서 깊이별 토양 시료로부터 HA과 FA를 추출하여 각 시료의 분자량 분포 및 분광학적특성을 분석하였다. 그 결과 HA와 FA 분자특성의 주요 차이점 및 토양 깊이에 따른 다음과 같은 특이성을 밝힐 수 있었다.

(1) HA와 FA의 추출량(g)은 토양깊이가 증가할수록 감소하는 경향을 보였으며, FA/HA 추출량의 상대비는 표층(0~4 cm)에 비하여 하층(16~20 cm)의 토양에서 2배 이상 높았다.

(2) 분자량분포 분석 결과, HA의 주요 분자량 분포 영역은 30~100 kDa의 고분자 영역이었으며, FA의 주요 분자량분포 영역은 10~30 kDa으로서 상대적으로 낮았고, 토양 깊이가 증가할수록 HA와 FA 분자의 분자량이 전체적으로 감소하는 경향을 보였다. 이러한 결과는 저분자 부식산일수록 이동성이 크며 토양층을 따른 용탈이 용이하기 때문으로 판단된다.

(3) 자외선-가시광선 분석 결과, HA 분자의 흡광도가 FA 분자에 비하여 높았으며, 하층에 존재하는 HA과 FA분자일수록 흡광계수가 높은 경향을 보였다.

(4) Synchronous 형광 분석 결과로부터 HA와 FA 분자 내 방향족 고리 화합물의 구조 특성에 대한 정보를 얻을 수 있었다. HA 분자의 방향족 고리는 FA에 비하여 대부분 축합 또는 치환기들이 결합된 더 복잡한 형태(type II)를 가지며, 깊이가 증가할수록 이러한 구조 특성이 증가함을 알 수 있었다.

(5) 적외선 분석 결과, FA은 HA에 비해 카르복실기에 해당하는 흡수띠 세기가 높았으며, 토양 깊이가 증가할수록 HA와 FA 분자 내 카르복실기 작용기의 함량이 증가하는 경향을 확인하였다.

이상의 특성분석 결과로부터, FA는 HA에 비하여 상대적으로 분자크기가 작고, 분자 내 방향족 성분 함량이 높으며 산성작용기의 함량은 높음을 알 수 있었다. 따라서 FA가 HA에 비하여 토양 내에서의 용해도가 높아 방사성 핵종의 이동에 더 큰 역할을 하리라 판단된다. 또한, 토양 깊이가 증가할수록 존재하는 HA

와 FA 분자는 분자량이 감소하고, 산성 작용기 함량이 증가하며, 축합방향족 고리화합물 성분이 증가하는 경향성을 확인하였다. 이러한 경향은 분자량이 작고 산도가 높아 용해성과 이동성이 큰 부식산 분자가 토양 상층으로부터 빗물에 의하여 용탈되어 발생하는 현상으로 판단된다. 이상의 연구결과는 토양에 침적된 오염물질의 거동을 감시 추적하고 제거방법을 강구하는데 있어서의 부식산의 영향을 파악하는데 중요한 자료로 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

#### 감사의 글

이 논문은 서울산업대학교 학술문화연구재단 학술연구비 지원에 의하여 연구되었음.

#### 참고 문헌

1. I. Shigematsu, "The International Chernobyl Project", ISBN 92-0-129291-4, pp. 69-70, 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. K. Bunzl, W. Kracke and W. Schimmack, *Analyst*, **117**, 469-474(1992).
5. 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.
6. M. Yamamoto, S. Yamamori, K. Komura and M. Sakanoue, *J. Radiat. Res.*, **21**, 204-210(1980).
7. G. I. Agapkina, F. A. Tikhomirov and L. V. Berketova, *J. Environ. Radioactivity*, **29**, 257-269(1995).
8. M. H. Lee, Y. H. Choi, H. S. Shin, S. B. Kim and C. W. Lee, *J. Korean. Asso. Radiat. Prot.*, **23**, 97-102(1998).
9. J. Stevenson, "*Humus Chemistry, Genesis, Composition, Reactions*", pp 453-471, Wiley, New York, U.S.A., 1994.
10. 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.
11. F. J. Stevenson, "Geochemistry of soil humic substances", In *Humic Substances in Soil, Sediment and Water*, Aiken G. R. MaKnight, D. M. and Warshaw, R. L. Eds., John Wiley and Sons, New York, U.S.A., 1985.
  12. M. H. Lee and C. W. Lee, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **239**, 471-476(1999)
  13. H. S. Shin, Ph. D. dissertation, Korea Advanced Institute of Science and Technology, 1996.
  14. C. J. Tadanier, D. F. Berry and W. R. Knocke, "Environ. Sci. Technol.", **34**, 2348-2353(2000)
  15. H. S. Shin, K. H. Hong, M. H. Lee, Y. H. Cho and C. W. Lee, *Talanta* **53**, 791-799(2001)
  16. V. D. Tuan, *Anal. Chem.* **50**, 396-401(1978)
  17. T. M. Miano and N. Sensei, *Sci. Total. Environ.*, **117/118**, 41-51(1992)
  18. F. J. Stevenson and K. M. Goh, *Geochim. Cosmochim. Acta* **35**, 471-482(1971)

