

깊이별 토양 휴믹산과 풀빅산의 특성 분석: 양성자교환용량, 원소성분비, ^{13}C NMR 스펙트럼

신현상* · 이창훈 · 이동석* · 정근호** · 이창우**
서울산업대학교 환경공학과, *강원대학교 공과대학 환경·생물공학부,
**한국원자력연구소 환경연구팀
(2002. 3. 12 접수, 2003. 6. 20 승인)

Characterization of Humic and Fulvic Acids Extracted from Soils in Different Depth: Proton Exchange Capacity, Elemental Composition and ^{13}C NMR Spectrum

Hyun-Sang Shin*, Chang-Hoon Lee, Dong-Sock Rhee*, Kun-Ho Chung** and 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, Chunchon, Kangwondo, 200-701, Korea

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

(Received Mar. 12, 2003, Accepted Jun. 20, 2003)

요약 : 본 연구에서는 깊이별 토양시료에서 추출한 휴믹산과 풀빅산의 산성 작용기 및 구조적 특성을 비교·분석하였다. 연구의 주요 목적은 토양 깊이별 방사성 핵종 농도 분포 및 이동성에 대한 휴믹물질의 역할 규명에 필요한 기초자료를 제공함에 있다. 휴믹산과 풀빅산 분자의 산성작용기 특성은 pH 적정법을 이용하여 분석하였고, 양성자교환용량(PEC) 및 평균 pK_a 값을 얻었다. 휴믹산과 풀빅산의 구조적 특성은 원소성분비 분석 및 CPMAS ^{13}C NMR 분광법을 이용하여 분석하였다. pH 적정 분석 결과, 휴믹산의 PEC 값은 $3.8\sim 4.8 \text{ meq g}^{-1}$ 의 범위이었다. 풀빅산은 휴믹산에 비하여 상대적으로 높은 $5.5\sim 7.0 \text{ meq g}^{-1}$ 의 PEC 값을 보였다. 깊이별 토양 휴믹산은 표층에서 보다 하층 (> 8 cm)에서 더 높은 PEC 값을 나타냈다. 원소성분비(H/C) 및 ^{13}C NMR 스펙트럼 분석($\text{C}_{\text{arom}}/\text{C}_{\text{aliph}}$) 결과, 휴믹산이 풀빅산에 비하여 구조적으로 방향족성이 높고, 카르복실기 탄소 함량은 낮은 것으로 나타났다. 깊이별 비교의 경우, 휴믹산은 토양 깊이가 증가할수록 방향족성 및 카르복실 탄소 함량이 증가하는 경향을 보였으나, 풀빅산은 전체적으로 유사한 함량 분포를 보였다.

Abstract : Humic and fulvic acids present in soils of different depth were extracted and their acidic functional groups and structural characteristics were analyzed and compared. The purpose of this study was to present a basic data needed to evaluate the effect of humic substances on depth distribution and migrational behaviour of radioactive elements deposited on soil. Acidic functional groups of the humic and fulvic acids were analyzed by pH titration method, and their proton exchange capacity

★ Corresponding author

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

E-mail : hyuns@snut.ac.kr

(PEC, mg g⁻¹) and average pK_a values were obtained. Structural characteristics of the humic and fulvic acids were analyzed using their CPMAS ¹³C NMR spectra and elemental composition data. pH titration data showed that fulvic acids have higher acidic functional group contents ranging from 5.5 to 7.0 meq g⁻¹ compared with that of humic acids (3.8~4.8 meq g⁻¹). From depth profiles, it has been found that PEC values of humic acids in deeper soil (> 8 cm) were higher than those at the surface soils. Elemental compositions (H/C ratio) and spectral features (C_{arom}/C_{aliph} ratio) obtained from CPMAS ¹³C NMR spectra showed that the aromatic character in humic acids was a relatively higher than that of fulvic acids, while lower in carboxyl carbon content. The aromatic character and carboxyl carbon contents of humic acids tend to increase as soil depth increased, but those of fulvic acid showed little differences by the soil depth range.

Key words : *humic and fulvic acids, soil depth, proton exchange capacity, ¹³C NMR spectrum, elemental composition*

1. 서 론

토양 및 지하수환경 내에서 용존유기물 (dissolved organic mater: DOM)은 금속 이온과 착화합물 형성을 통하여 오염물질의 변환 및 거동에 중요한 영향을 끼친다.^{1,2} 휴믹물질 (humic substances)은 동물과 식물의 구성요소들의 분해과정에서 미생물의 작용으로 생성되는 자연산 고분자물질로서 토양에서 흔히 발견되는 대표적인 용존 유기물 (> 60% DOM)이다. 휴믹물질은 주로 -COOH, -OH 등의 산성 작용기를 가진 다전해질성 (polyelectrolyte) 물질로서, 일반적으로 2~10 meq g⁻¹의 산도 (acidity)를 가진다.³ 따라서, 휴믹물질은 토양 환경에 노출된 금속 이온에 대해 높은 친화력을 가지고 가용성의 이온교환처럼 행동하는 휴믹 콜로이드를 형성하며, 토양입자와 토양수내에서의 금속이온의 분포와 거동 (migrational behavior)에 중요한 역할을 한다.⁴

휴믹물질은 수용액에서의 pH에 따른 용해도 차이에 따라 휴믹산 (humic acid: HA), 풀빅산 (fulvic acid: FA) 및 휴민 (humic) 등으로 나뉘며, 토양이 형성된 지역의 식생, 기후, 지질 특성이나 토양 층의 깊이 등에 따라 매우 다양한 조성 (composition)과 물리·화학적 특성을 지닌다.^{3,5} 특히, 휴믹물질은 토양 층의 형성에 중요한 역할을 담당하며 A, B 층 및 C 층에까지 널리 분포하는 것으로 알려져 있다. 따라서 토양 깊이에 따른 휴믹물질의 특성 조사는 토양 내에서의 오염물질의 분포 특성 및 이동성 평가에 중요한 기초 정보를 제공한다. Lee and Lee (1999)은 토양 깊이에 따른 ^{239,240}Pu, ⁹⁰Sr의 분포

양상이 토양 유기물 (soil organic matter)의 존재와 밀접한 관련성이 있음을 제시한 바 있으며,⁶ Fujikawa and Fukui (2001)은 중금속 종류별 토양 깊이에 따른 분포에 대한 HA의 영향을 조사하였고, Cu에 대하여 특히 높은 상관성이 있음을 밝힌 바 있다.⁷ 중금속으로 오염된 토양 환경에서의 휴믹물질의 이러한 역할과 기능을 정확히 이해하기 위해서는 휴믹물질 자체의 이화학적 물질 특성에 대한 기초 자료의 확보가 요구된다.

본 연구에서는 제주, 한라산 지역의 깊이별 토양에서 추출한 HA와 FA 분자의 산성 작용기 특성 및 CPMAS ¹³C NMR 분광법을 이용한 구조적 특성을 조사하였고, 깊이별 특성을 비교·분석하였다. 본 연구는 앞서 발표된 깊이별 토양 HA와 FA의 분자량크기분포 및 분광학적 특성 (UV/Vis., FL, IR) 규명 연구결과를 토대로 수행되었으며,⁸ 토양 깊이에 따른 방사성 핵종 분포 및 이동성 규명에 필요한 기초자료를 제공함에 그 목적을 두고 있다. 한라산 토양은 화산재 토양 (volcanic ash) 특성을 가지며 국내 타 지역의 토양 (granite soils)에 비하여 유기물 함량이 3-4배 높고, 침적된 방사성 낙진의 함량이 높아 토양 환경에서의 방사능 핵종 분포 및 거동 평가 관련 연구에 적합한 시료로 사용될 수 있다.

2. 실험

2.1. HA 및 FA의 추출 및 정제

본 연구를 위한 HA와 FA는 제주도 한라산 주변 야산 지역의 평지에서 0~20 cm까지 깊이별 (S_i: 0~4

cm, S₂: 4~8 cm, S₃: 8~12 cm, S₄: 12~16 cm, S₅: 16~20 cm)로 채취한 토양시료로부터 얻었다. 토양 HA 및 FA의 추출 및 정제는 국제휴믹학회(IHSS)의 표준절차서에 따라 산·염기 침전법 및 XAD 흡착법을 이용하였으며, 깊이별 각 휴믹물질 시료는 HA₁(0~4cm) → HA₅(16~20 cm), FA₁(0~4cm) → FA₅(16~20 cm)로 명명하였다. 자세한 추출 및 정제과정은 이전 문헌에 보고한 바와 같다.⁹ HA와 FA의 추출을 위한 토양시료는 인위적 교란 및 강수로 인한 토양 침식의 영향을 배제하기 위하여 인적이 없었던 숲지의 평평한 지대에서 채취하였으며, 토양 방사능 분석 결과를 토대로 침적된 방사성 물질의 95% 이상이 존재하는 상부 20 cm까지를 대상으로 하였다. 화산재 토양(volcanic ash soil) 특성을 지닌 한라산 토양은 미사질양토(silt loam)로서, CEC(cation exchange capacity) 값은 25~27 meq 100g⁻¹, pH 4.5~5.0의 범위이었다.⁶

2.2. 원소분석

HA 및 FA 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 분말상태의 HA 및 FA 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.

2.3. pH 적정분석

HA 및 FA 분자의 양성자교환용량(proton exchange capacity: PEC, meq g⁻¹)는 pH 적정법을 이용하여 결정하였다.¹⁰ pH 적정을 위한 분석 용액은 건조된 HA 및 FA 분말시료 ~10 mg을 자켓 형태의 적정 용기에서 직접 0.1 M NaOH(CO₂ free, Yakuri Co.) 1.0 mL에 완전히 녹인 후, 0.1 M NaClO₄, 70 mL로 묽혀서 제조하였다. 적정은 디지털 pH-미터(Metrohm 716 DMS Titrino)와 뷰렛(Metrohm, model 665) 및 유리전극(Corning)으로 구성된 자동 적정 장치를 사용하였으며, 0.1 M HClO₄(Merk Co.)를 사용하여 pH 11.0에서 4.0까지 수행하였다. HClO₄의 농도는 적정에 앞서 Na₂CO₃(Merk Co.)를 사용하여 표정 하였으며, NaOH 농도는 표정된 0.1 M HClO₄를 사용하여 결정하였다. 적정조건은 예비실험 결과를

토대로, 0.02 mL의 단위첨가부피(step volume), 60 sec의 평형시간으로 설정하였으며, constant volume-step mode에서 수행하였다. 모든 실험은 N₂ 분위기 하에서 이루어졌으며, 온도는 일정(25 °C)하게 유지하였다.

2.4. ^{13}C NMR 분광분석

HA 및 FA 분자의 탄소구조 분석은 CPMAS(cross polarization-magic angle spinning)법을 이용한 ^{13}C NMR 분광기(Varian UnityInova 200MHz)를 사용하여 수행하였다. 분석조건은 90° 펄스(4.5 μs), 1.5 ms의 접촉시간, 3 s의 수집시간, 6 kHz의 로터 회전속도이었고, 정성적으로 양호한 신호 대 잡음비(S/N)를 가진 스펙트럼을 얻기 위해 3×10⁴번의 주사신호(FIDs)와 40 Hz의 선폭 증가함수(line broadening function)가 더하여 졌다. 정량 분석을 위한 탄소형태별 영역의 설정은 HA 및 FA의 ^{13}C NMR 분석관련 문헌 자료를 근거로 하여, δ 0~47 ppm(alkyl carbons), δ 47~105 ppm(substituted carbons), δ 105~145 ppm(aromatic carbons), δ 145~165 ppm(phenolic carbons), δ 165~190 ppm(carboxyl carbons)등 5개의 영역으로 나누어 분석하였다.¹¹

3. 결과 및 고찰

3.1. HA와 FA의 원소 구성성분

Table 1은 깊이별 토양시료에 존재하는 HA와 FA 및 Aldrich사의 HA(AIHA)에 대한 원소분석 결과를 기존 문헌에서의 값과 함께 나타낸 것이다. 각 원소성분 값은 전체 유기물 성분들에 대한 상대적인 비(%)로 보정하여 제시되었다. 잔여물(rest) 함량은 HA 및 FA분말 시료 내 유기물 이외의 성분을 나타낸 것으로서, 시료 전체 무게 중 HA는 3.4~5.2 %, FA는 3.9~4.5 %의 낮은 값을 보였으며, 정제과정이 효과적으로 수행되었음을 알 수 있었다.

원소분석 결과, 깊이별 토양 HA의 C, H, O, N, S 원소 성분 함량은 각각 55.4~60.0%(C), 3.8~4.7%(H), 32.0~35.0%(O), 3.7~4.4%(N) 및 0.3~0.5%(S)의 범위이었으며, FA는 각각 49.2~53.8%(C), 4.2~4.9%(H), 37.7~43.7%(O), 2.2~3.2%(N) 및 0.3~0.4%(S)의 범위로서 문헌상에 제시된 일반적인 토양 HA 및 FA의 원소성분 함량 분포 범위 내에 있었다. HA와 FA의 비교에서는 HA가 FA에 비하여 전반적으로 탄소와 질소의 함량이 높은 반면, 산소의 함량은 낮은 경향성을 보였다.

Table 1. Elemental composition and atomic ratios of humic and fulvic acids extracted from soils of different depth

Constituent	Humic Acid						Fulvic Acid					Literature data ^c	
	AIHA ^b	HA ₁	HA ₂	HA ₃	HA ₄	HA ₅	FA ₁	FA ₂	FA ₃	FA ₄	FA ₅	HA	FA
	Elemental analysis ^a											Range	
C	58.70	56.92	58.37	60.02	58.29	59.21	51.28	51.53	52.79	52.59	51.54	54~62	43~53
H	4.75	4.82	4.32	3.86	4.05	3.97	4.30	4.22	4.86	4.52	4.63	2.9~5.8	3.3~5.9
O	34.56	33.27	32.71	32.01	33.31	32.73	41.65	41.45	39.73	39.35	41.30	29.5~36.8	39.7~49.4
N	1.07	4.36	4.14	3.74	3.95	3.75	2.37	2.41	2.24	3.17	2.20	1.6~4.8	0.7~4.1
S	0.92	0.53	0.47	0.37	0.40	0.34	0.41	0.40	0.38	0.37	0.34	0.5~1.5	0.1~0.5
(Rest)	(5.24)	(3.48)	(3.37)	(4.35)	(5.09)	(5.12)	(3.97)	(4.41)	(4.17)	(4.46)	(4.01)		
	Atomic ratio												
H/C	0.97	1.02	0.89	0.77	0.83	0.80	1.01	0.98	1.10	1.03	1.08	0.56~1.29	0.75~1.65
O/C	0.44	0.44	0.42	0.40	0.43	0.41	0.61	0.60	0.56	0.56	0.60	0.36~0.51	0.61~0.90
N/C	0.02	0.07	0.06	0.05	0.06	0.05	0.04	0.04	0.04	0.05	0.04	0.02~0.08	0.01~0.08

^aNormalized to 100% to organic components

^bThe Purified humic acid from Aldrich Co. taken as the reference material.

^c[ref. 3]

원소 성분비에 대한 보다 정확한 정보를 제공하는 탄소에 대한 수소와 산소의 비를 조사하였다. 그 결과, FA분자의 H/C비는 0.98~1.10로서 HA분자(0.77~1.02)에 비하여 높았으며, O/C 비에서도 FA분자가 0.56~0.61로서 HA(0.40~0.44)에 비하여 전반적으로 높은 값을 보였다. 이러한 결과는 토양 깊이에 관계없이 일반적으로 HA가 FA 분자에 비하여 상대적으로 방향족(aromatic) 탄화수소 성분을 더 많이 함유하는 반면, 산소원자를 포함하는 탄수화물(carbohydrate)이나 산(acid) 성분은 적게 함유하고 있음을 나타낸다.¹² 또한, HA와 FA 분자 내 아미노기의 존재를 제시하는 것으로 알려진 질소의 함량을 나타내는 N/C비에서도 HA가 FA에 비하여 상대적으로 높은 값을 보였다(0.05~0.07 vs. 0.04~0.05).^{3,12} 황의 양이 미량이므로 이를 제외한 나머지 원소들의 원소비를 쓰면, HA는 C_{1.00}H_{0.86}O_{0.42}N_{0.06}, FA는 C_{1.00}H_{1.04}O_{0.59}N_{0.04}로 각각 표현할 수 있다.

깊이별 토양 휴믹물질의 비교에서는, HA의 경우 HA₁ 분자의 H/C비가 1.02로 가장 높았고 HA₂에서 0.89, HA₃~HA₅에서 0.77~0.83으로서, 하층에 존재하는 HA분자일수록 H/C비가 감소하는 경향성을 보였다. 이러한 결과는, 하층 토양의 HA분자가 방향족 탄화수소 성분을 더 높게 함유하고 있음을 제시한다. 그러나, FA의 경우에는 토양 깊이에 따른 H/C 및 O/C, N/C비가 전체적으

로 유사한 값을 보였다.

3.2. 양성자교환용량(PEC) 및 pKa

깊이별 토양시료에 존재하는 HA 및 FA시료에 대한 pH적정을 실시하였고, 대표적으로 HA₁ 대하여 얻어진 pH 적정곡선 및 1차 미분곡선(derivative)을 Fig. 1에 도식화하였다.

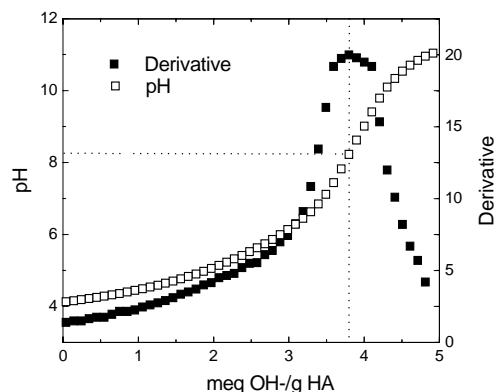


Fig. 1. pH titration curves of HA₁(I = 0.1 M NaClO₄) and its first derivative curve

HA₁의 양성자이온교환용량(proton exchange capacity, PEC)은 1차 미분곡선의 최대 피크위치로부터 결정되었다. 3회 반복 측정하여 결정된 HA₁분자의 PEC값은 3.81±0.06 meq g⁻¹이었으며, 이 때의 pH 값은 8.3±0.1이었다. HA 분자 내 산성작용기의 해리에 따른 pK_a 값을 산·염기 해리 식 [pK_a = pH - log (α/(1-α))]에 따라 구하였고, 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 여기서, α는 산성작용기의 이온화도(degree of ionization)를 나타낸다.

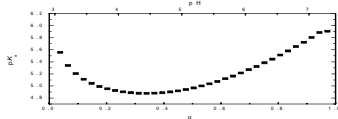


Fig. 2. Variation of pK_a with degree of HA₁ ionization

HA₁의 pK_a 값은 0.35~0.95의 이온화도 범위에서는 α가 증가함에 따라 산도(acidity)의 세기가 커지는 전형적인 다전해질(polyelectrolyte) 특성을 보였다.¹³ 한편, 낮은 이온화도 영역(α= 0~0.35)에서는 이온화도 증가에 따라 pK_a 값이 감소하는 특성을 보였다. 이는 낮은 pH(< 4.5)에서의 HA 분자의 형태변환(conformational change) 효과에 기인한 것으로 판단된다. 이러한 현상은 용액 내에서 HA분자 내 산성 작용기가 H⁺에 의해 점유되면서 전하 중화(charge neutralization)효과에 의해 발생하는 것으로서,¹⁴ HA₁의 경우 pH 4.5 부근에서 고분자의 형태변환이 일어남을 알 수 있다. 이온화도에 따른 pK_a의 이러한 변화 양상은 카르복실산 작용기를 지닌 PAA (poly acrylic acid), PMAA (poly meta-acrylic acid)등의 다전해질성 합성고분자 등에서도 흔히 관찰된다.^{15,16}

이상의 결과를 토대로 다전해질성 HA 분자에 대한 α=0.5에서의 pK_a값을 얻었고, HA 분자 내 산성작용기의 평균산도[average acidic constant, pK_{a(avg)}]로 나타내었다.^{10,14} 깊이별 토양시료에 존재하는 다른 HA (HA₂~

HA₅) 및 FA (FA₁~FA₅) 시료에서도 유사한 pH 적정곡선 및 다전해질성 특성을 관찰할 수 있었다. 모든 시료에 대하여 이상과 같은 방식으로 pH 적정결과를 분석하여 PEC 값과 pK_{a(avg)} 값을 구하였고, 그 결과를 Table 2에 제시하였다. 얻어진 HA 및 FA분자내 산성작용기의 평균산도는 4.73~5.19의 범위로 전형적인 카르복실산 작용기를 가진 유기산의 산도범위와 일치하였다.¹² 이러한 결과는 문헌에서 제시된 휴믹물질의 산·염기 적정결과와도 일치하는 것이며, HA 및 FA 분자내 주요 산성작용기가 카르복실산(-COOH)임을 알 수 있었다.

Table 2. Proton exchange capacities(PEC) and pK_{a(avg)} values of humic and fulvic acids extracted from the soils in different depth

Samples	PEC (meq g ⁻¹)	Average pK _a (α=0.5)
<i>Humic Acids</i>		
AIHA	4.38 ± 0.05	4.26 ± 0.03
HA ₁	3.81 ± 0.06	5.19 ± 0.04
HA ₂	3.90 ± 0.05	4.97 ± 0.03
HA ₃	4.85 ± 0.05	5.12 ± 0.03
HA ₄	4.41 ± 0.06	5.16 ± 0.04
HA ₅	4.78 ± 0.05	5.19 ± 0.03
<i>Fulvic Acids</i>		
FA ₁	6.38 ± 0.05	4.83 ± 0.03
FA ₂	6.69 ± 0.06	4.78 ± 0.03
FA ₃	6.56 ± 0.05	4.79 ± 0.02
FA ₄	6.36 ± 0.05	4.85 ± 0.03
FA ₅	6.75 ± 0.06	4.73 ± 0.03

한편, FA분자의 PEC 값은 6.36~6.75 meq g⁻¹으로서, HA (3.81~4.85 meq g⁻¹)에 비하여 상대적으로 더 높은 산성작용기 함량을 보였고, pK_{a(avg)} 값에서도 FA가 4.73~4.85로서 HA (4.97~5.19)에 비하여 더 강한 산도를 가짐을 알 수 있었다. 깊이별 토양 휴믹물질의 비교에서는, HA의 경우 8 cm 깊이를 경계로 하여 위쪽의 토양 HA에서는 PEC 값 (meq g⁻¹)이 3.81 (HA₁), 3.90 (HA₂)이었으나, 그 아래쪽의 토양 HA (HA₃~HA₅)의 PEC 값은 4.41~4.85로서 상대적으로 더 높은 산성작용기 함량을 보였다. 이러한 결과는 앞서 발표된 연구결과와도 일치하는 것으로서, 분자량이 작은 HA 분자가 토양 상층으로부터 빗물에 의해 용탈되어 발생하는 현상으로

판단된다. 앞선 연구 결과 토양 깊이가 증가할수록 저분자량의 HA분자 분포가 증가하는 경향성을 보였으며,⁸ 분자량별 분리 실험 결과, 저분자 HA일수록 상대적으로 높은 양성자교환용량 값을 갖는 것으로 나타났다.¹⁷ 한편, FA의 경우 토양 깊이에 따른 PEC 값이 오차 범위 내에서 유사한 분포를 보였다. 이러한 결과는 FA가 HA에 비하여 분자량이 매우 작고 산성 작용기 함량이 높아 토양층을 따른 이동성이 양호하기 때문인 것으로 사료된다

3.3. ¹³C NMR 스펙트럼 특성

휴믹물질의 분자구조에 대한 보다 직접적인 정보를 얻기 위해 HA 및 FA의 CPMAS ¹³C NMR 스펙트럼을 얻었고, 각각 Fig. 3과 Fig. 4에 도시하였다. 모든 스펙트럼은 δ 0~105 ppm (지방족 탄소), δ 105~165 ppm (방향족 탄소) 및 δ 165~190 ppm (카르복실기 탄소) 영역에서 전체적으로 유사한 피크 모양을 보였다. 따라서, 깊이별 토양 HA 및 FA 분자의 기본구조는 상호간에 유사함을 알 수 있었다.

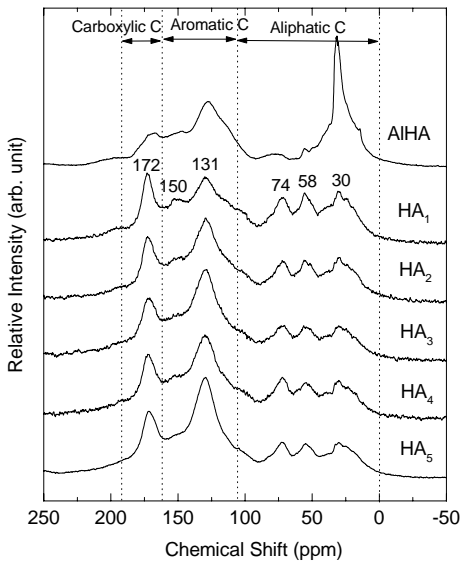


Fig. 3. CPMAS ¹³C NMR spectra of humic acids extracted from soils of different depth

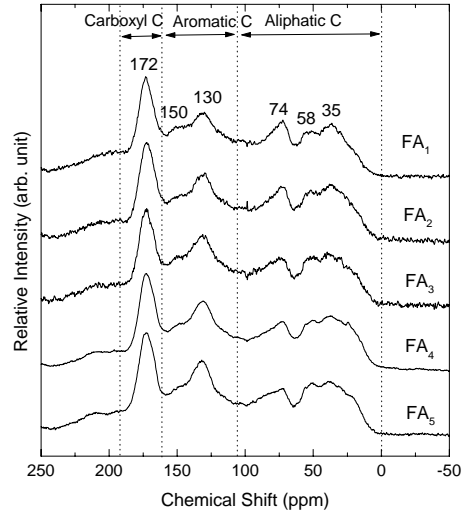


Fig. 4. CPMAS ¹³C NMR spectra of fulvic acids extracted from soils of different depth

문헌자료 및 국내산 토양 FA의 분자구조 모델¹⁸을 토대로 각 탄소영역별 주요 피크위치를 동정하였고, 깊이별 토양 HA와 FA 분자구조 특성을 분석하였다. 그 결과, δ 0~47 ppm (alkyl-C)영역에서의 주요 특징 피크 위치인 30 ppm은 사슬 형태의 알킬기 (long (CH₂)_n alkyl chains) 탄소 피크에 해당하며, δ 47~105 ppm (substituted-C)영역에서의 58 ppm은 메톡시기 (-OCH₃), 74 ppm은 다당류 (polysaccharides) 형태의 탄소 피크에 해당하였다.¹¹ 한편, 방향족 탄소영역(105~165 ppm)에의 주요 특징 피크 위치인 130 ppm은 알킬-치환 방향족 (alkyl-substituted aromatic) 탄소 피크에 해당하며, 150 ppm 부근의 피크는 phenolic OH, aromatic NH₂ types 등 주로 O-와 N-이 치환된 형태의 방향족 탄소 피크 영역에 해당하였다.^{11,19} 이는 HA 및 FA분자의 방향족 고리가 단순 형태보다는 다양한 치환기가 결합된 형태 (substituted benzene ring)로 더 높게 존재함을 제시하는 것이며, 기존 문헌상에 제안되어 있는 HA 및 FA의 분자구조 모델 특성과도 일치하는 결과이다.^{3,18} 이상의 피크위치 동정은 문헌에 제시된 다양한 치환기를 가진 알킬기 및 벤젠화합물의 화학적 이동 값과도 일치하는 것으로서, 토양 HA 및 FA 분자의 탄소골격 형태에 대한 유용한 정보를 제공한다.^{20,21} 172 ppm을 중심으로 한 16

5~190 ppm 영역은 주로 카르복실기 탄소 (carboxyl C) 피크의 영역에 해당한다.

한편, 지방족 탄소 영역 중 한라산 토양 HA는 δ 47~105 ppm (substituted-C)에서 뚜렷한 피크를 보인 반면, Aldrich HA는 상대적으로 낮은 피크세기를 보였다. 특히, Aldrich HA에 비하여 상대적으로 높은 질소함량을 가진 한라산 토양 HA (1.07% vs. 3.34~4.36%, in Table 1)는 아민류 (amines)의 탄소 피크를 포함하는 영역인 50~70 ppm에서 보다 뚜렷한 피크 형태를 나타내었다.¹¹ 이러한 ¹³C NMR 스펙트럼 특성은 앞서 발표한 국내 옥천계 (Okcheon Basin) 토양 HA의 ¹³C NMR 스펙트럼 특성에도 일치하는 것이며, 비교적 낮은 휴믹화 (humification) 단계의 특성을 보이는 국내산 토양 HA의 전형적인 특징에 해당한다.⁹

HA 및 FA의 ¹³C NMR 스펙트럼에 대한 보다 효과적인 비교분석을 위하여 각 탄소형태별 정량 분석을 실시하였고,¹¹ 그 결과를 각각 Table 3과 Table 4에 제시하였다. 정량분석 결과, 깊이별 HA와 FA 분자구조의 차이점을 확인할 수 있었다. HA분자는 FA분자에 비하여 전체적으로 알킬기 탄소에 의한 영역 I (δ 0~47 ppm) 및 방향족 탄소 영역 III-IV (δ 145~165 ppm)의 함량이 높게 나타났다. 반면에 탄수화물, 알콜, 아민, 아세탈 등의 존재를 나타내는 영역 II (δ 47~105 ppm)와 카르복실기 탄소 영역 V (δ 165~185 ppm)의 함량은 상대적으로

낮게 나타났다. 이러한 결과는 앞서 제시된 원소성분비 (O/C) 및 pH 적정 (PEC) 결과와도 일치하는 것으로서, FA 분자가 HA에 비하여 높은 산성작용기 함량과 극성 (polarity)을 띠는 특성을 나타내며, FA가 HA에 비하여 높은 용해성 (solubility)을 나타내는 이유이다.

깊이별 토양 휴믹물질의 경우, HA는 토양 깊이가 증가함에 따라 전반적으로 지방족 탄소 영역 (δ 0~105 ppm)이 감소하고, 방향족 탄소 영역 (δ 105~165 ppm)과 카르복실기 탄소 영역 (δ 165~190 ppm)은 증가하는 경향성을 보였다. 특히, HA의 용해성 및 반응성을 제시해주는 방향족성 (aromaticity, C_{arom}/C_{aliph})이 HA₁은 0.84에서 HA₃~HA₅는 1.14~1.35로 하층에 존재하는 HA에서 높게 나타났다. 이러한 결과는 앞서 발표한 깊이별 토양 HA 분자의 흡광도 분석결과 (흡광계수, at 280 nm)와도 일치한다.⁸ 반면, 깊이별 FA 분자는 HA와는 다르게 전반적으로 유사한 지방족과 방향족 탄소함량을 보였고, 토양 깊이에 따른 각 탄소영역별 함량 분포의 변화에 일정한 경향성을 보이지 않았다. 이러한 결과는 앞서 제시된 깊이별 FA의 원소성분비 및 PEC 분석 결과와도 일치하는 경향으로서, 상대적으로 높은 산성작용기 함량 및 낮은 방향족성을 지닌 FA분자는 토양수에서의 용해성이 높고, 토양층을 따른 이동성이 양호하기 때문에 사료된다.

Table 3. Interpretation of CPMAS ¹³C NMR of humic acids extracted from soils of different depth

Chemical Shift(ppm)	Carbon types	Relative contributions (%) [*]					
		AlHA	HA ₁	HA ₂	HA ₃	HA ₄	HA ₅
I(δ 0 ~47)	alkyl carbons	25.5	20.4	18.0	14.7	15.9	15.0
II(δ 47~105)	alcohol, amines carbohydrates, acetals	29.2	26.6	24.3	22.4	24.0	21.2
III(δ 105~145)	aromatic carbons	21.8	27.9	32.4	35.3	33.2	36.5
IV(δ 145~165)	phenolic carbons	10.6	11.4	11.8	12.8	12.2	12.3
V(δ 165~190)	carboxyl carbons	12.9	13.6	13.5	14.8	14.7	15.0
C _{Aliph} (δ 0~105)		54.7	47.0	42.3	37.1	39.9	36.2
C _{Arom} (δ 105~165)		32.4	39.3	44.2	48.1	45.4	48.8
Aromaticity [†]		0.59	0.84	1.04	1.30	1.14	1.35

^{*}Dividing of the peak areas was based on the suggestion of Wershaw and Mikita (1987) and Normalized at 100%

[†]The ratio of aromatic carbon content(C_{Arom}) over aliphatic carbon content(C_{Aliph}) [ref. 11]

Table 4. Interpretation of CPMAS ^{13}C NMR of fulvic acids extracted from soils of different depth

Chemical Shift(ppm)	Carbon types	Relative contributions (%) [*]				
		FA ₁	FA ₂	FA ₃	FA ₄	FA ₅
I(δ 0 ~ 47)	alkyl carbons	16.6	19.3	18.3	20.3	18.5
II(δ 47 ~ 105)	alcohol, amines carbohydrates, acetals	28.8	28.5	27.4	27.4	26.9
III(δ 105 ~ 145)	aromatic carbons	24.4	23.7	25.2	24.2	24.5
IV(δ 145 ~ 165)	phenolic carbons	11.6	10.7	11.2	10.6	10.9
V(δ 165 ~ 190)	carboxyl carbons	18.6	17.8	17.9	17.5	19.3
C _{Aliph} (δ 0 ~ 105)		45.4	47.8	45.7	47.7	45.4
C _{Arom} (δ 105 ~ 165)		36.0	34.4	36.4	34.8	36.4
Aromaticity [†]		0.79	0.72	0.80	0.73	0.78

^{*}Dividing of the peak areas was based on the suggestion of Wershaw and Mikita (1987) and Normalized at 100%

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

[ref. 11]

4. 결 론

본 연구에서는 토양에 침적된 방사성 핵종의 깊이에 따른 농도분포 및 이동성에 대한 토양 휴믹물질이 영향을 평가하기 위한 기초연구로서 제주 지역의 화산재 토양(volcanic ash soil)에서 깊이별로 추출한 HA 및 FA 분자의 산성 작용기 및 분자구조 특성을 분석하였다. pH 적정법을 이용하여 깊이별 토양 HA 및 FA 분자 내 산성 작용기 함량의 차이점을 밝힐 수 있었고, CPMAS ^{13}C NMR 스펙트럼 분석을 통하여 HA와 FA 분자의 탄소골격 형태에 대한 차이점을 밝힐 수 있었다. 이상에서 얻어진 결과를 요약하면 다음과 같다.

(1) 원소분석 결과, HA가 FA에 비하여 전반적으로 C와 N의 함량이 높은 반면, O의 함량은 낮게 나타났다. HA분자의 H/C비는 0.77~1.02의 범위로서 동일 토양 층에서 얻어진 FA분자(0.98~1.10)에 비하여 낮은 경향성을 보였으며, FA분자의 O/C비는 0.56~0.61로서 HA분자(0.40~0.44)에 비하여 높은 값을 보였다. 미량의 황을 제외한 나머지 원소들의 원소비를 쓰면, HA는 $\text{C}_{1.00}\text{H}_{0.86}\text{O}_{0.42}\text{N}_{0.06}$, FA는 $\text{C}_{1.00}\text{H}_{1.04}\text{O}_{0.59}\text{N}_{0.04}$ 로 각각 표현할 수 있다. 토양 깊이별 비교의 경우, HA는 깊이가 증가함에 따라 H/C비가 감소하는 경향성을 보였으나, FA의 경우 전체적으로 유사한 원소성분비(H/C, O/C,

및 N/C)를 보였다.

(3) pH 적정법을 이용하여 유기산인 HA와 FA의 양성자교환능력(PEC) 및 평균산도($\text{pK}_{\text{a(avg)}}$, at $\alpha=0.5$)를 분석하였다. 그 결과, FA분자의 PEC 값은 $6.36\sim 6.75 \text{ meq g}^{-1}$ 로서 HA($3.81\sim 4.85 \text{ meq g}^{-1}$)에 비하여 높은 양성자교환능력을 보였으며, 상대적으로 더 강한 산도를 보였다. 토양 깊이별 비교의 경우, HA의 PEC 값(meq g^{-1})이 표층(0~8 cm)보다는 하층(8~20 cm)의 토양에서 더 높은 특징을 보인 반면, FA는 오차범위 내에서 유사한 PEC 값을 보였다.

(4) ^{13}C NMR 스펙트럼 상에 나타난 주요 특징 피크 위치의 동정 및 각 피크영역별 정량분석 결과, HA분자는 FA분자에 비하여 전체적으로 방향족성 [$\text{C}_{\text{arom}}/\text{C}_{\text{aliph}}$: 0.84~1.35(HA) vs. 0.72~0.80(FA)]은 높고, 카르복실기 탄소($\delta 165\sim 185 \text{ ppm}$) 함량은 낮게 나타났다. 이 결과는 원소성분비 및 PEC 분석 결과에서, HA의 H/C, O/C 및 PEC 값이 FA 보다 낮은 것과는 일치한다. 토양 깊이가 증가함에 따라 HA 분자의 방향족성과 카르복실기 탄소 함량은 증가하는 경향성을 보였으나, FA는 전체적으로 유사한 분포 함량을 보였다.

이상에서 얻어진 깊이별 토양 HA 및 FA 분자의 산성 작용기 및 분자구조 특성에 대한 정량적 분석 자료는 앞서 발표된 분자량 분포 결과와 함께 토양에 침적

된 오염물질의 토양 화학적 반응 및 이동성 평가를 연구하는데 필요한 중요 기초 자료로 활용될 수 있다.

감사의 글

이 논문은 과학기술부의 원자력 중장기계획사업의 지원으로 수행된 바 이에 감사드립니다

참고 문헌

1. J. I. Kim, "Chemical behaviour of transuranic elements in natural aquatic systems", In Handbook on the physics and chemistry of the actinides, A. J. Freeman and C. Keller. Eds., Elsevier Science Publishers B. V., 1986.
2. J. Buffle, "Complexation reactions in aquatic systems", Ellis Horwood Limited, New York, 1988.
3. F. J. Stevenson, "*Humus Chemistry, Genesis, Composition, Reactions*", pp 453-471, Wiley, New York, U.S.A., 1994
4. 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
5. G. R. Aiken, D. M. Mcknight, R. L. Wershaw and P. MacCarthy, "*Humic Substances in Soil, Sediment and Water*", pp 15-20, Wiley and Sons, New York, U.S.A., 1985
6. M. H. Lee and C. W. Lee, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **239**(3), 471-476 (1999)
7. Y. Fujikawa and M. Fukui, *Water, Air, Soil Pollution*, **131**, 305-328 (2001)
8. H. S. Shin, D. S. Rhee, K. H. Chung and C. W. Lee, *Anal. Sci. Technol.*, **15**(4), 373-380 (2002)
9. H. S. Shin, H. Moon, H. B. Yang and S. S. Yun, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **15**(9), 777-781 (1994)
10. J. I. Kim and G. Buckau, "Characterization of reference and site specific humic acids", TU Muenchen Report RCM 01588, 1988
11. R. L. Wershaw and M. A. Mikita, "*NMR of Humic Substances and Coal*", Lewis Publisher, Michigan, 1987.
12. F. J. Stevenson, "*Humus chemistry: Genesis, composition, reactions*", pp. 264-284, John Wiley & Sons, New York, 1982
13. E. M. Perdue and C. R. Lytle, *Environ. Sci. Technol.*, **17**, 654-660 (1983)
14. R. A. Torres and G. R. Choppin, *Radiochim. Acta*, **35**, 143-148 (1984)
15. O. K. Borggaard, *Anal. Chim. Scand. A.*, **28**, 121-122 (1974)
16. J. A. Marinsky, *Coord. Chem. Rev.*, **19**, 125-171 (1976)
17. H. S. Shin, J. M. Monsallier and G. R. Choppin, *Talanta* **50**, 641-647 (1999)
18. H. S. Shin and H. Moon, *Soil Sci.*, **161**(4), 250-256 (1996)
19. C. M. Preston and M. Schnitzer, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **48**, 305-318 (1984)
20. S. A. Sojika, R. A. Wolf, E. A. Dietz and B. F. Dannels, *Macromolecules*, **12**, 767-779 (1979)
21. K. Biemann, "*Table of Spectral data for Structural Determination of Organic Compounds*", pp. c120, W. Fresenius, J. F. K. Huber, E. Pungor, G. A. Rechnitz, W. Simon and T. S. West, Eds., Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, Germany, 1989