

해저 퇴적물에 함유된 인의 존재 형태에 대한 연구

Investigation of Phosphorus Species in Marine Sediment

김 영 규 (Yeongkyoo Kim)*

경북대학교 지질학과

(Department of Geology, Kyungpook National University, Daegu, 702-701, Korea)

요약 : 국내 최초로 ^{31}P NMR 및 XRD를 이용하여 월성원자력 발전소 인근의 해저 저질토에 대하여 퇴적물의 광물학적인 성분 분석 및 인의 존재형태에 대한 연구를 수행하였다. 약 30 cm의 코아에 대한 연구결과, 광물종은 심도별로 변화가 없었으며 주 구성광물은 석영, 알바이트, 미사장석, 방해석과 일라이트, 스멕타이트, 녹니석, 그리고 카올리나이트 등이 동정되었다. ^{31}P NMR 결과는 다른 외국의 해양 퇴적물에서 보고된 것과 같은 다양한 종의 인은 발견되지 않았으며, 단지 주로 orthophosphate-monoester와 함께 orthophosphate-diester로 판단되는 인이 아주 미량으로 같이 존재하는 것으로 밝혀졌으며 광물종의 경우와 마찬가지로 심도별 인의 종의 변화가 거의 없음을 보여준다. 본 연구 지역의 인은 주로 해양 생물로부터 기인한 것으로 판단된다. 인의 존재형태는 본 지역의 시료들이 산화환경에 있었음을 지시하며 XRD의 실험결과와 더불어 유추할 수 있듯이 본 시료에 대하여 동일한 퇴적환경과 산화환경이 계속되어 왔거나, 아니면 다양한 환경에 있던 것들이 후의 외부적 교란에 의하여 서로 혼합되어 표면의 산화환경에 지속적인 노출이 있었음을 지시한다.

주요어 : ^{31}P NMR, XRD, 해저퇴적물, orthophosphate-monoester

ABSTRACT : ^{31}P NMR and XRD have been used to study the mineralogical compositions and the phosphorus species in marine sediments near Wolsung nuclear power plant. The core samples with 30 cm depth were investigated and no mineralogical changes have been found. The studied marine sediments were composed of quartz, albite, microcline, calcite, and some clay minerals such as illite, smectite, chlorite, and kaolinite. Only orthophosphate-monoester and very small amount of orthophosphate-diester were identified as phosphorus species in the studied sample, different from the species reported in other countries. These phosphorus species are mainly from organisms and was exposed to the oxic conditions. The consistent mineralogical compositions as well as the same phosphorus species throughout the entire core samples indicate that the constant oxic condition was kept without any changes in sedimentary conditions or the sediments were deposited with different sedimentary conditions, but later they were disturbed by other activities and exposed to the surface oxic conditions continuously.

Key words : ^{31}P NMR, XRD, marine sediment, orthophosphate-monoester

*교신저자: ygkim@knu.ac.kr

서 언

지표환경에서 인은 바다의 경우 생태계를 유지하는데 필요한 기본적인 원소이며 또한 토양에 있어서도 기본적인 영양소로 아주 중요한 역할을 하고 있다. 따라서 이러한 인이 지질학적인 환경에서 침전됨과 함께 생물체에 흡수되고 또한 다시 지질학적인 환경으로 돌아오는 인의 순환에 대한 연구는 과거부터 많은 종류의 연구가 수행되어 왔다(Ingall *et al.*, 1990). 인은 다양한 종류의 형태로 토양 또는 퇴적물에 보관되며 장기적인 속성작용을 거치면 인회석 등과 같은 광물로 전이된다. 토양의 경우 이러한 자연적인 요소뿐만 아니라 인위적으로 토양에 유입되는 비료 등과 일부 하수처리 후 토양에의 오니의 처리 등으로 인하여 인위적인 유입이 있을 수 있다(Hinedi and Chang 1989; Hinedi *et al.*, 1989; Duffy and VanLoon, 1995).

해양의 경우 인은 매우 중요한 생물순환(biological cycle)의 한 부분을 차지하고 있으며 영양소 인의 중요성 때문에 바다 안에서의 인의 저장소(sink)와 그 근원에 대한 정량화를 위해서 여러 가지 방법들을 이용한 연구가 시도되어 왔다(Ingall *et al.*, 1990; Carman *et al.*, 2000). 해양퇴적물은 이러한 해양의 인의 가장 중요한 저장소의 역할을 하며 많은 인들이 해양퇴적물의 광물들과 함께 유기인 및 무기인의 형태로 공존하고 있다. 특히 유기인의 경우 어느 정도의 속성작용이 일어나는 동안에도 분해에 저항력이 있으며 이러한 유기화합물의 매장이 인의 저장소로서 중요한 역할을 하는 것으로 알려져 왔다(Ingall *et al.*, 1990). 유기적 인의 중요성에도 불구하고 해양퇴적물에서 유기인 화합물의 분화에 대해서는 아직까지 알려진 것이 별로 없다고 할 수 있다.

NMR (핵자기공명, nuclear magnetic resonance)을 이용한 연구는 1980년도에 들어서 기존의 유기화학적인 연구를 떠나 자연산 유기물과 무기물의 연구에 있어 획기적인 변화를 맞이하게 된다. 높은 자장(high-field)의 초전도 자석의 발전 및 푸리에 변환(Fourier transform method, FT), MAS (Magic Angle Spinning) 등의 방법들이 일반화되면서 NMR을 이용한 연구는 그 영역을 넓혀갔다(김영규, 2001). 이러한 기술적 변화로 규산염 광물들과 제올라이트에 대하여 ^{29}Si MAS NMR이 연구된 이후 다양한 종류의 광물 및 유기물질들

이 연구되어졌다. 특히 토양내의 유기물들에 대한 연구는 이미 많이 이루어져서 다양한 종의 인들이 토양내에서 NMR로 동정되었다(Hawkes *et al.*, 1984; Condon *et al.*, 1985, 1990). 해양 퇴적물에 대한 NMR 연구는 Ingall 등 (1990)에 의하여 최초로 수행되었고 토양에서 발견된 것과 같은 비슷한 종류의 인들이 동정되었다. Carman 등 (2000)은 발틱해의 여러 지점에서 해저 퇴적물을 ^{31}P NMR로 분석하여 각 지역마다 함유하고 있는 유기인 및 무기인의 종류 및 상대적 함량이 서로 다름을 밝혔다.

현재 우리나라에서는 해저 퇴적물내의 인에 대하여 NMR 분석을 시도한 연구가 전혀 없으며 외국의 경우도 위에 소개한 논문이 전부이다. 따라서 본 연구에서는 ^{31}P NMR과 XRD를 이용하여 월성원자력발전소 인근의 저질토를 대상으로 기본적인 광물학적 동정과 더불어 인의 존재 형태에 대한 연구를 수행하였다.

실험 방법

본 연구에 사용된 시료는 경북대학교 방사선과 핵연구소에서 해양 방사능 조사를 위하여 채취된 시료를 사용하였다. 정확한 시료채취의 위치는 경상북도 경주시 양남면에 위치한 월성 원자력 발전소에서 동쪽 방향으로 6 km 떨어진 지역으로 정확한 시료 채취 지점은 위도 $35^{\circ}42.925$, 경도 $129^{\circ}33.009$ 이다(Fig. 1). 시료는 Grab sampler를 이용하여 수심 약 60 m 정도에서 30 cm 정도 깊이로 시추된 코아를 이용하였다.

이렇게 채취된 코아를 심도에 따른 변화양상을 알아보기 위하여 일정 간격으로 2 cm 씩 15개의 똑 같은 크기의 시료로 잘랐다. 이러한 각각의 시료들 중에서 상부로부터 첫 번째, 세 번째, 여섯 번째, 아홉 번째 열두 번째 그리고 열다섯 번째 시료(상부로부터 C2-1, C2-3, C2-6, C2-9, C2-12, C2-15번)를 하루동안 공기 중에서 건조시킨 후 유발을 사용하여 곱게 간 후에 각각 시료에 대하여 광물 동정을 위한 XRD 분석 및 인의 동정을 위하여 ^{31}P NMR를 이용한 인의 분석이 실시되었다.

정확한 점도광물의 동정을 위하여 2 μm 이하의 시료를 원심분리기로 분리한 후 정방위 시료를 만들고 가열 및 에틸렌 글리콜 처리 시료를 만들어 추가로 XRD 분석을 실시하였다. 일반 시

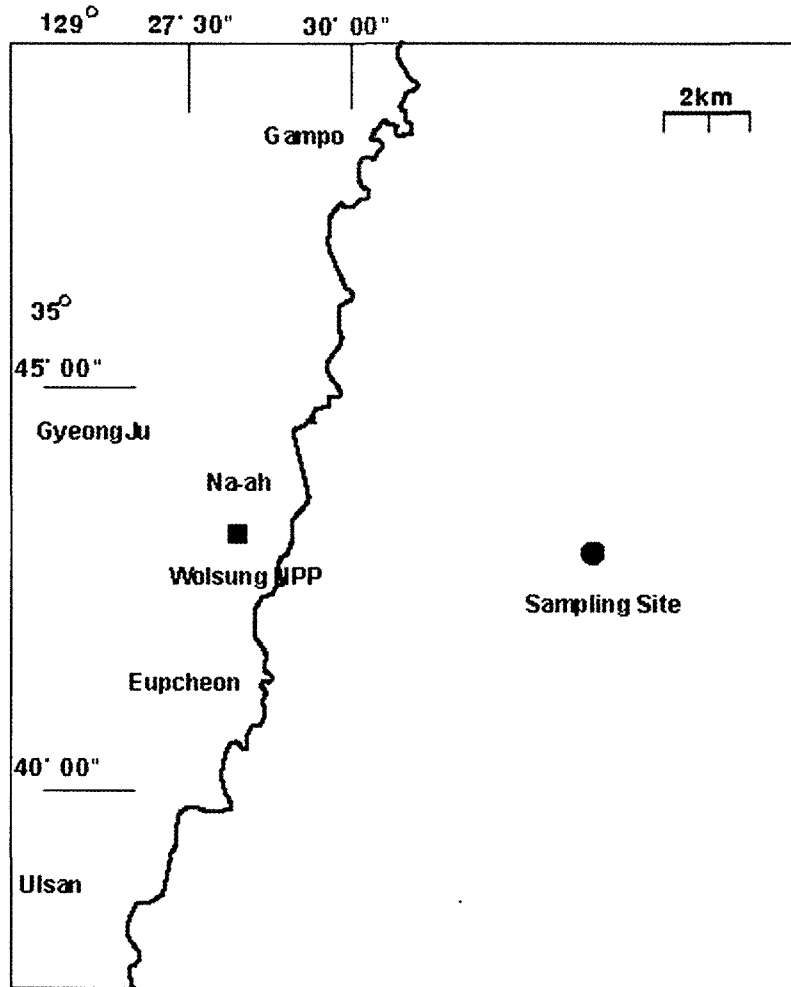


Fig. 1. Sampling site near Wolsung Nuclear Power Plant.

료의 XRD의 경우 5°에서 60°까지, 정방위 시료의 경우 3°부터 15°까지 기초과학지원연구원 대구분소에서 측정하였다.

³¹P NMR의 경우 해저 퇴적물에 함유된 인을 추출하기 위해서 Condron *et al.*(1990)의 알칼리 추출법을 사용하였다. 건조된 10 g의 시료와 0.5 M NaOH 50 mL를 섞은 후 24시간 동안 25 °C에서 항온수조교반기에서 반응시켜 준비하였다. 그리고 준비된 시료 6로부터 4,000 rpm에서 15분 동안 원심분리하여 추출된 용액상태의 시료들은 경북대학교 산업기술연구원 Varian (INOVA 300) NMR 분광기에서 분석되어졌다. 분석조건은 라마 주파수 121.475 MHz로 각 펄스의 길이는 5 μs로 펄스와의 간격은 1초로 낮은 인 함유

량에 의하여 약 5,000~30,000 정도의 많은 스캔을 사용하였다.

결과 및 토의

일반적으로 해양 퇴적물의 경우 시료를 구성하고 있는 광물들의 성분들은 그 기원이 다양하기 때문에 많은 종류의 광물들을 포함하고 있다. 실제 본 연구지역의 다른 시료들에 대한 광물 동정 결과, 석영, 알바이트, 미사장석, 정장석, 방해석 등과 소량의 휘석 및 각섬석 등의 조암 광물들이 동정되어졌고 점토광물로는 일라이트, 스�멕타이트, 녹니석, 카올리나이트 등이 동정되어져서 본 지역의 퇴적물이 많은 종류의 광물로 이루어졌음

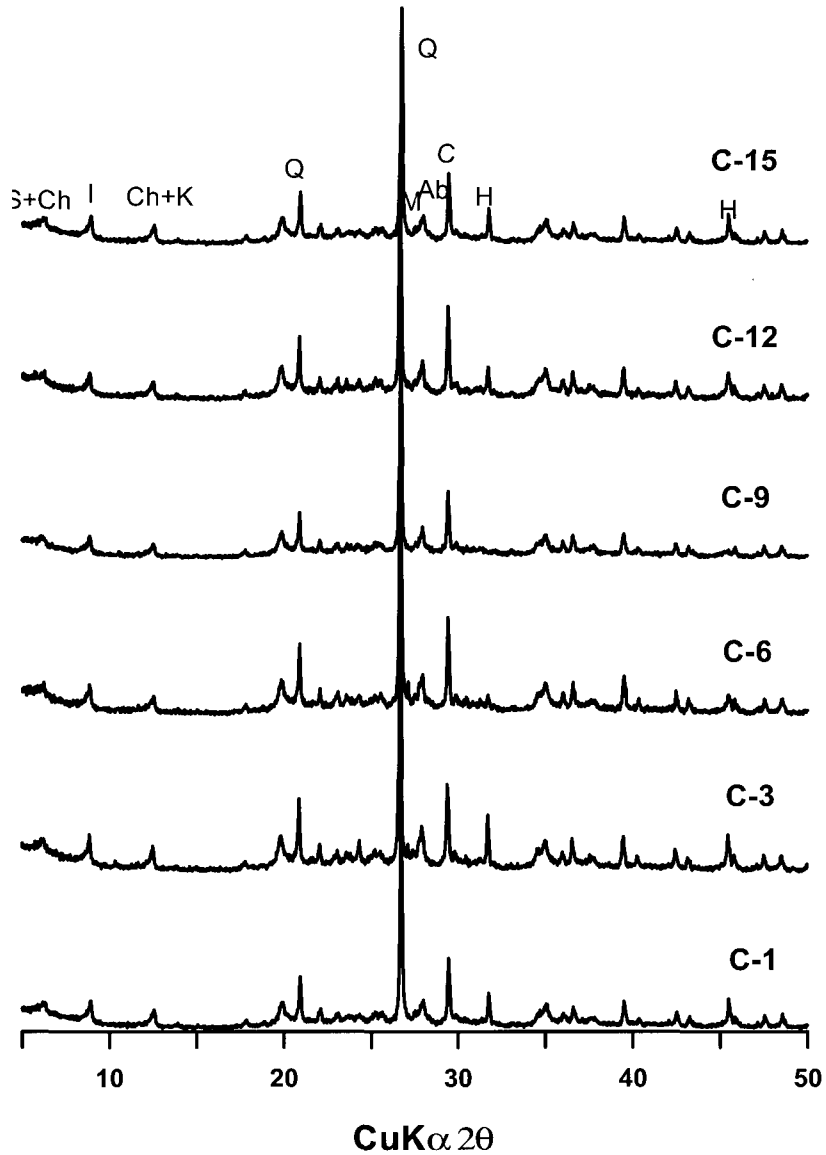


Fig. 2. XRD patterns of core samples for marine sediments; Q: quartz, Ab: albite, M: microcline, C: calcite, I: illite, S: smectite, Ch: chlorite, K: Kaolinite, H: Halite.

을 지시한다. 그림 2는 본 코아의 각 6부분에 대한 XRD 분석 결과를 보여준다. 그림에서 볼 수 있듯이 코아내 각 지점들간에 거의 유사한 광물 조성을 보여주고 있으며 주 광물로는 석영, 알바이트, 미사장석, 방해석 등의 광물과 일라이트 및 14 Å의 피크와 7.2 Å의 피크를 갖는 점토광물이 함유되어 있음을 알 수 있다. 다른 시료에

서 발견된 것과 같은 정장석과 휘석, 각섬석 등은 발견되지 않았다. 이러한 광물 성분은 여섯 개의 시료들에 대하여 상대적인 피크의 강도에 있어 거의 차이가 없음을 보여준다. 이것은 시료들이 퇴적 후 교란이 없을 경우를 가정하면 과거부터 쌓였던 퇴적물들의 성분 및 퇴적작용의 변화 없이 계속적으로 같은 종류의 광물 성분들이

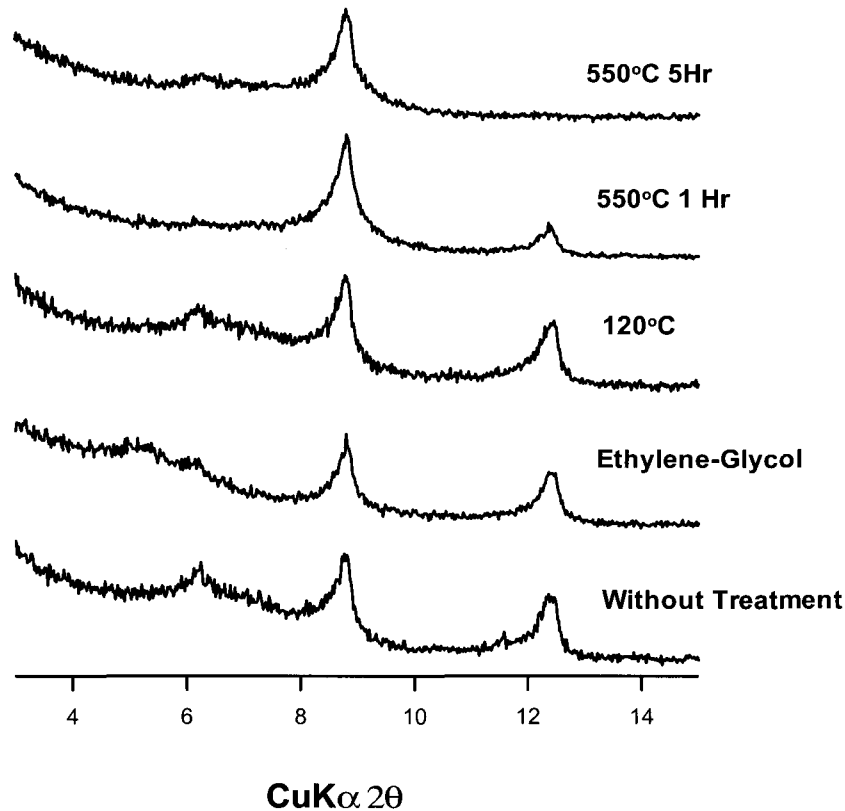


Fig. 3. XRD patterns of oriented core samples for marine sediments after ethylene glycol and heat treatment.

계속하여서 퇴적되었거나 아니면 계속되는 어업 활동 및 생물활동 등으로 인하여 많은 교란이 일어났음을 지시한다. 이러한 시료의 정확한 점토 광물의 동정을 위하여 에틸렌 글리콜 처리 및 가열처리를 한 시료에 대한 XRD 실험 결과가 그림 3에 제시되어 있다. 그림에서 알 수 있듯이 실제 점토광물은 일라이트 뿐만 아니라 녹니석, 스멕타이트, 그리고 카올리나이트 등 다양한 점토광물들이 혼재되어 있어 광물의 기원이 다양함을 간접적으로 지시하고 있다.

^{31}P NMR의 경우 그림 4에서 보여지듯이 약 5.0에서 5.5 ppm 사이에 강한 강도를 갖는 하나의 피크와 더불어 5 ppm이 약간 안 되는 값을 갖는 아주 작은 피크로 구성되어 있으며 이러한 경향은 약간의 차이는 있지만 전체적으로 코아의 깊이가 깊어지더라도 피크의 양상은 크게 변화하지 않음을 보여준다.

일반적인 인의 표준시료에 대한 ^{31}P NMR 피

크의 chemical shift의 위치는 대체적으로 알려져 있는 상태다. 일반적으로 ^{31}P NMR은 다른 원소들과 마찬가지로 원자 주변의 분자단위의 환경변화에 아주 민감함을 보여준다. 무기인의 경우 특히 많은 정보가 알려져 있다. Orthophosphate의 경우 결합되어 있는 H의 개수에 따라서 0에서 10 ppm 사이의 값을 보여주며 Al과 결합된 Al인산염의 경우 대부분 음의 chemical shift를 보여준다(Grimmer and Haubenreisser, 1983; Johnson *et al.*, 2002). 특히 인의 경우 전기음성도(electrical negativity)가 증가하거나 배위수가 증가하거나 또는 화학적 결합이 증가할수록 chemical shift는 더욱 큰 음의 값을 갖는 것으로 알려져 있다(Turner *et al.*, 1986).

유기인의 경우 유기인과 결합하고 있는 여러 가지 functional group에 따라서 이들의 chemical shift가 달라지지만 대체적으로 phosphonate, orthophosphate-monoester, orthophosphate-diester 등의

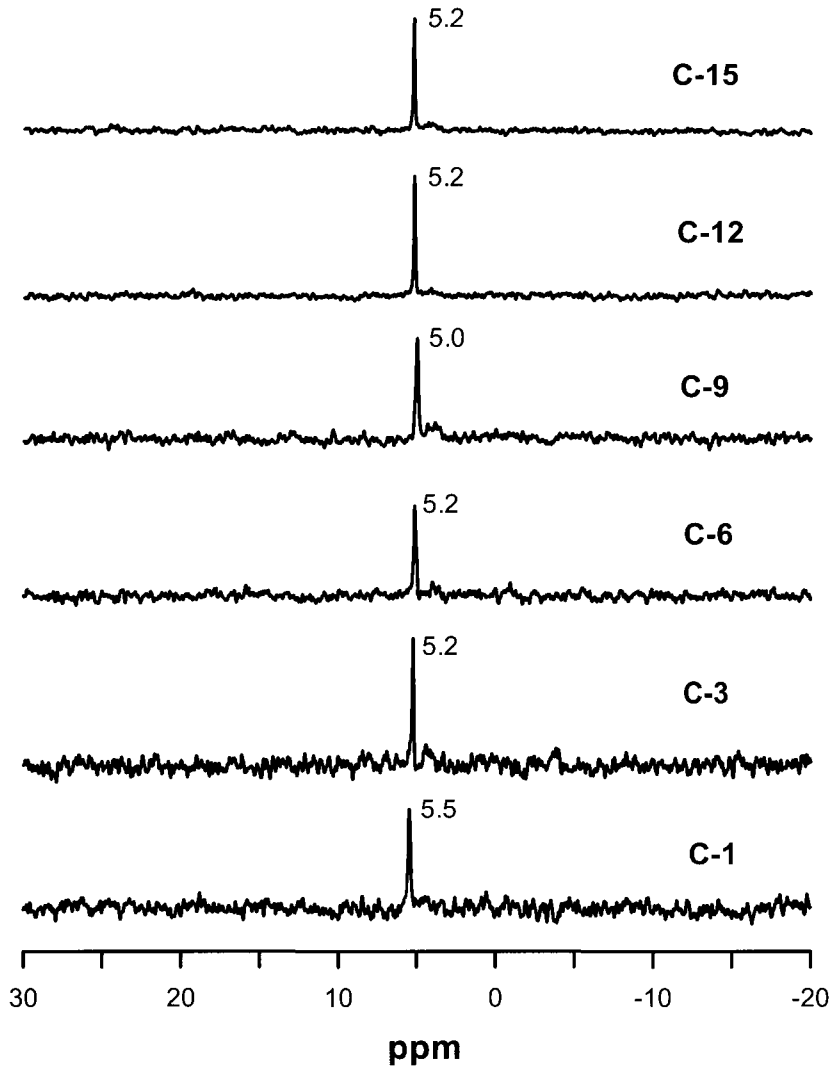


Fig. 4. ^{31}P NMR spectra of core samples for marine sediments after extraction by 50 mL 0.5 M NaOH solution.

피크는 쉽게 스펙트럼상에서 분리가 됨이 밝혀져 있다(Condon *et al.*, 1985, 1990). Phosphonate의 경우는 인 원자가 3개의 산소와 한 개의 탄소원자와 결합한다는 점에 있어서 네 개의 산소와 결합을 하고 있는 orthophosphate와는 다른 종이며 이들과의 피크 위치가 차이를 보이게 된다(Fig. 5). Monoester나 diester와 결합한 orthophosphate의 경우 diester와 결합한 것이 더욱 작은 값의 chemical shift를 보여준다. 그러나 실제 야외 시료의 경우 이들의 정확한 피크의 위치는 시료마다 pH 차이나 그 밖의 여러 가지 외부적 요인에

의하여 실제 추가적으로 결합되어 있는 화학적 종 및 결합이 다르기 때문에 보고된 chemical shift의 위치는 다양하다. 표 1에 기존에 보고된 토양과 호수, 해저 퇴적물에서 공통적으로 확인되는 특정인의 종들에 대한 chemical shift의 범위를 기록하였다(Condon *et al.*, 1985; Carman *et al.*, 2000). 보고된 chemical shift의 범위 중에서 본 지역의 인의 종과 비슷한 chemical shift 위치에 분포하는 것은 orthophosphate, orthophosphate-monoester, orthophosphate-diester 등이다. 이 중 가장 근접한 피크의 위치를 갖는 것은

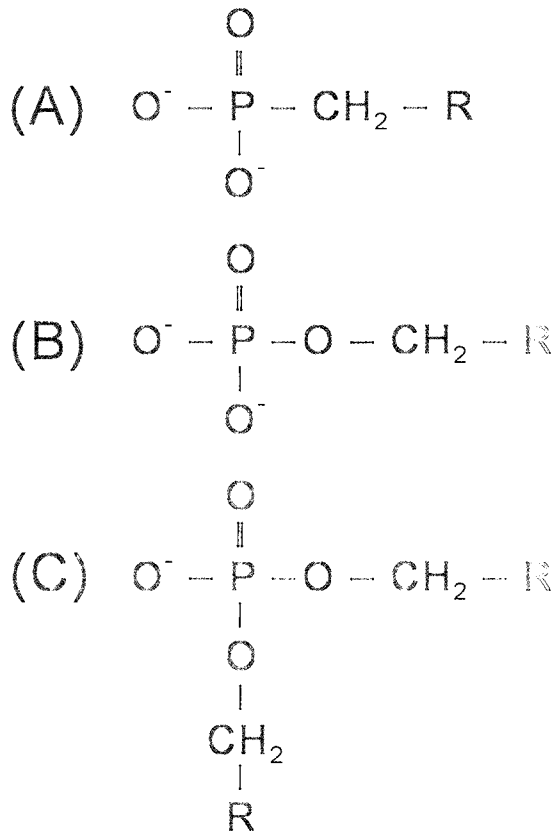


Fig. 5. Schematical representation for the chemical structures of phosphonate (A), orthophosphate-monoester (B), and orthophosphate-diester (C).

orthophosphate-monoester이다. 수중 및 토양환경에서는 다양한 형태의 인이 존재함이 보고되어 있는데, 모든 환경에서 유기인은 orthophosphate-monoester와 orthophosphate-diester 형태를 포함하며 무기인은 대부분 orthophosphate 형태로 나타나는 것을 확인할 수 있다. 실제 기존에 보고된 해저퇴적물의 ³¹P NMR 연구 결과를 보면 대부분이 orthophosphate-monoester와 orthophosphate-diester 들이 주종을 이루고 있고 일부 작은 양의 pyrophosphate와 polyphosphate가 보고되고 있다 (Ingall *et al.*, 1990; Carman *et al.*, 2000). 이 밖에 일부 시료에서 phosphonate가 소량 보고된 적도 있다 (Ingall *et al.*, 1990). 일반적으로 인은 인위적인 농업활동이나 목축활동 또는 생활하수에서 기인할 수도 있고 또는 자연적으로 생물기원에서 유래할 수도 있다. 바다의 경우 발견되는 인의 대부분은 플랑크톤을 비롯한 해양생물에서

Table 1. Chemical shift ranges for the different phosphorus species found in natural environments

Chemical species of P	Chemical shift range
Phosphate (phosphoric acid)	18~22 ppm
Orthophosphate	6~7 ppm
Orthophosphate-monoester	4~5 ppm
Orthophosphate-diester	0~3 ppm
Pyrophosphate	-5~-4 ppm
Polyphosphate	-20 ppm

기인한다 (Henderson *et al.*, 1972). 생물들은 다양한 형태의 인을 보유하고 있고 특히 ATP가 분해되어 생기는 AMP의 ³¹P NMR의 데이터는 orthophosphate-monoester의 피크범위와 유사함이 보고되어 있다 (Henderson *et al.*, 1972). 이러한 생물기원의 인의 경우 대부분 ester와 결합된 orthophosphate로 구성되어 있기 때문이다. 따라서 본 시료가 해양 퇴적물임을 고려할 때 코아에서 발견되는 인들은 대부분 orthophosphate-monoester라 할 수 있으며 주 피크의 오른쪽에 있는 것으로 판단되는 작은 피크는 아마도 orthophosphate-diester로 판단된다. 이외의 인의 종들은 본 지역의 시료에서는 관찰되지 않는다.

일반적으로 해양퇴적물에서 발견되는 인의 종들은 산화, 환원 환경과 아주 밀접하게 연관되어 있음이 보고되었다 (Carman *et al.*, 2000). 특히 이러한 산화, 환원의 화학적 환경이 phosphate와 ester의 결합에 중요한 영향을 주는 것으로 알려져 있는데 산소가 부족한 환경의 퇴적물에서 발견되는 인은 분해가 덜 진행된 형태인 orthophosphate-diester가 orthophosphate-monoester보다 훨씬 많은 양이 존재하며, 반대로 산화가 진행된 경우 후자가 전자보다 많은 양이 존재하는 것으로 보고되고 있다. 이러한 현상은 orthophosphate-diester의 분해가 산소가 부족한 환경조건보다 산소가 풍부한 환경조건에서 더 효과적으로 잘 일어남을 지시한다 (Carman *et al.*, 2000). 이러한 기존의 연구 결과들을 종합할 때 본 지역의 코아 시료의 경우 대부분의 인은 orthophosphate-monoester로 존재하며 이는 본 시료의 광물 및 인들이 퇴적될 당시의 환경이 산화환경을 지시한다고 할 수 있다. 또한 심도별로 이러한 인의 종이 그다지 커다란 차이를 보이지 않고 있는데 이는 XRD의 실험결과에서 볼 수 있듯이 광물중에

있어서도 커다란 차이가 보여지지 않음을 고려할 때 전체적으로 이러한 광물성분들의 퇴적환경 및 인에 대한 산화환경이 크게 바뀌지 않았거나 또는 어업활동이나 생물학적 교란에 의하여 퇴적물 하부의 시료와 상부의 시료가 계속 섞여서 지속적인 산화환경과 함께 광물성분을 동일하게 만들었음을 지시한다.

결 론

월성 원자력 발전소 인근의 해양 퇴적물 코어의 경우 다양한 기원에 의하여 많은 종류의 광물들이 동정되었으며 주 구성광물로는 석영, 알바이트, 미사장석, 방해석 등과 일라이트, 스펙타이트, 녹니석, 카올리나이트 등의 점토광물들이 동정되었다. 동일한 시료에 대한 ³¹P NMR 분석 결과 기존의 다른 해역에서 보고된 것과 달리 다양한 종류의 인은 발견되지 않았고 단지 orthophosphate-monoester로 주로 구성되어 있고 아주 미량의 orthophosphate-diester가 혼재하는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 이러한 본 지역의 해양 퇴적물의 인들이 해양생물에서 기인함을 보여주며 또한 해양 퇴적물이 산화환경에 있었음을 지시한다. 하부의 약 30 cm 정도의 시료에서도 동일한 NMR 피크를 보여주는 것으로 보아서 하부의 시료에 대하여도 역시 산화 환경에 있었음을 지시한다. XRD의 결과에서도 같은 광물 종들이 동일한 양으로 하부 코어에서도 존재함을 미루어 볼 때 본 지역의 시료는 계속 같은 퇴적환경에서 동일한 산화환경에 있었거나 혹은 다양한 환경에서 퇴적을 하였어도 지속적인 어업활동이나 생물작용 등과 같은 외부요인에 의하여 교란되어 모든 시료들이 해저 퇴적물 상부의 산화환경에서 시료들간의 섞임이 있었음을 지시한다.

사 사

본 논문이 완성되기까지 실험 및 그림을 도와준 정재혁 군과 이윤희 양, 그림 작성을 도와준 이지은 양에게 감사한다. 그리고 본 논문의 심사를 맡아 주신 최진범, 조현구 교수님에게도 감사드린다.

참 고 문 헌

김영규 (2001) NMR 분광법의 원리와 지구환경과학에의 응용. 한국암석학회지, 10, 233-245.

Carman, R., Edlund, G., and Damberg, C. (2000) Distribution of organic and organic phosphorus compounds in marine and lacustrine sediments: a ³¹P NMR study. Chem. Geol., 163, 101-114.

Condon, L.M., Goh, L.H., and Newman, R.H. (1985) Nature and distribution of soil phosphorus as revealed by a sequential extraction method followed by ³¹P NMR analysis. J. of Soil Sci., 36, 199-207.

Condon, L.M., Frossard, E., Tiessen, H., Newman, R.H., and Stewart, J.W.B. (1990) Chemical nature of phosphorus in cultivated and uncultivated soils under different environmental conditions. J. Soil Sci., 41, 41-50.

Duffy, S.J. and VanLoon, G.W. (1995) Investigation of aluminum hydroxyphosphates and activated sludge by ²⁷Al and ³¹P MAS NMR. Can. J. of Chem., 73, 1645-1657.

Grimmer, A.-R. and Haubenreisser, U. (1983) High-field static and MAS ³¹P NMR: Chemical shift tensors of polycrystalline potassium phosphates P₂O₅ · xK₂O (0 ≤ x ≤ 3). Chem. Phys. Lett., 99, 487-490.

Hawkes, G.E., Powlson, D.S., Randall, E.W., and Tate, K.R. (1984) A ³¹P NMR study of the phosphorus species in alkali extracts of soils from long-term field experiments. J. Soil Sci., 35, 35-45.

Henderson, T.O., Glonek, T., Hilderbrand, L., and Myers, T.C. (1972) Phosphorus-31 nuclear magnetic resonance studies of the phosphonate and phosphate composition of the sea anemone, *Bunodosoma, Sp.*, Arch. Biochem. Biophys., 149, 484-497.

Hinedi, Z.R. and Chang, A.C. (1989) Solubility and phosphorus-31 magic angle spinning nuclear magnetic resonance of phosphorus in sludge-amended soils. Soil Sci. Soc. America J., 53, 1057-1061.

Hinedi, Z.R. Chang, A.C., and Yeshnowski, J.P. (1989) Phosphorus-31 magic angle spinning nuclear magnetic resonance of wastewater sludges and sludge-amended soil. Soil Sci. Soc. America J., 53, 1053-1056.

Ingall, E.D., Schroeder, P.A., and Berner, R.A. (1990) The nature of organic phosphorus in marine sediments: New insights from ³¹P NMR. Geochim. Cosmochim. Acta, 54, 2617-2620.

Johnson, B. B., Ivanov, A. V., Antzutkin, O. N., and Forsling, W. (2002) ³¹P Nuclear magnetic resonance study of the adsorption of phosphate and phenyl

- phosphate on γ - Al_2O_3 . *Langmuir*, 18, 1104-1111.
- Turner, G. L., Smith, K. A., Kirkpatrick, R. J., and Oldfield, E. (1986) Structure and cation effects on phosphorus-31 NMR chemical shift and chemical-shift anisotropies of orthophosphates. *J. Mag. Reson.*, 70, 408-415.
-
- 2003년 5월 19일 원고접수, 2003년 6월 10일 게재승인.