한국지하수토양환경학회 춘계학술발표회
2006년 4월 14일 동국대학교

토양-휴민의 물리화학적 특성 및 PAHs의 결합 특성 연구

임동민 · 신현상

서울산업대학교 환경공학과
e-mail : hyuns@snut.ac.kr

요 약 문

Humin is the insoluble fraction of humic materials and play an important roles in the irreversible sorption of hydrophobic organic contaminants onto soil particles. However, there have been limited knowledge about the sorption and chemical properties of humin due to the difficulties in its separation from the inorganic matrix(mainly clays and oxides). In this study, de-ashed humin was isolated from a soil sample after removing free lipid and alkali-soluble humic fractions followed by dissolution of mineral matrix with 2% HF, and characterized by elemental analysis, C-13 NMR spectroscopic method. Sorption behavior of 1-naphthol with humin was also investigated from aqueous solution. C-13 NMR spectra indicate that humin molecules are mainly made up of aliphatic carbons including carbohydrate, methylene chain etc.. Sorption intensity for 1-naphthol was increased as organic carbon content of humin increased and log K_{OC} values for the 1-naphthol sorption were determined to be ~ 3.12
key word : soil humin, C-13 NMR, adsorption, 1-naphthol, log K_{OC}

1. 서 론

PAHs(Polycyclic aromatic hydrocarbons)은 화석연료의 불완전 연소, 오일정제 및 석탄의 타르와 중유 전환 과정 등 다양한 오염원에 의해 환경 중으로 방출되어 토양, 수계 및 대기에 광범위하게 분포하고 있다. 이들 PAHs는 비극성을 띠는 소수성 유기화합물로써 그들의 분해부산물들과 함께 낮은 농도에서도 강한 독성을 지니고 있다. PAHs 중 일부 화학물질은 발암물질로도 알려져 있다

휴믹물질(humic substances)은 대표적인 토양유기물 성분으로서, 리그닌, 생체 고분자등의 다양한 자연산 유기화합물들의 불균일 혼합물질로써 방향족 성분을 중심으로 -(CH_2)n-, -C-R, -NH 등을 포함하는 지방족 사슬이 결합된 분자구조 특성을 가진다. 휴믹물질은 PAHs와 같은 소수성 오염물질과의 비가역적 흡착 및 토양환경에서의 생물학적 · 무생물학적 변환 과정에 관여하면서, 오염물질의 거동에 중요한 역할을 담당한다.[1)]

휴민(Humin)은 모든 pH 범위에서 불용해성을 띠는 휴믹물질로서 전체 토양 유기탄소의 약 50% 이상을 차지하며, 하천의 퇴적층에서는 휴민이 총 유기탄소의 70%이상으로 발견되기도 한다. 이러한 토양 휴민은 휴믹물질 성분 중 분자량이 가장 크고 안정화된 물질로써 지구화학적 탄소순환과 오염물질의 고정화 반응에 주요 역할을 담당하고 있다. 그러나 토양 휴민은 점토, 금속산화물 등의 토양 무기물 성분과 강하게 결합된 상태로 존재하기 때문에 물질자체의 순수 분리가 어려우며, 이로 인해 토양 휴민의 고유 물질특성과 토양환경에서의 역할 등에 대해 알려진 정보는 매우 제한적이다[2)].

본 연구에서는 국내산 토양시료로부터 분리·정제한 토양 휴민 성분의 물질 특성 및 PAHs와의 흡착특성을 조사하였다. PAHs는 나프탈렌의 일차 반응산물로 이온성의 화합물인 1-naphthol(1-NP)을 대상으로 수행하였다.

2. 실험 재료 및 방법

본 연구에서 사용한 토양 휴민은 제주 한라산 주변의 토양(top soil : 0~5 cm)으로부터 추출·분리하였다. 한라산 토양은 화산재토양(volcanic ash soil)으로서 국내 타 지역의 일반 토양에 비하여 토양유기물의 함량이 약 5배가량 높은 특징을 가진다. 토양 휴민의 분리는 (i) $CHCl_3$를 사용한 토양 Lipid 추출 - (ii) 알칼리(0.1 M NaOH) 용액을 사용한 수용성 토양 휴믹물질(휴믹산, 풀빅산)을 제거 - (iii) 정제 과정 등으로 이루어졌다. 순수 휴민을 분리하기 위한 정제는 Hatcher[3]의 제안에 따라 2% HF를 이용하였으며, 적정 처리 시간의 선정 및 무기물의 처리에 따른 흡착에의 영향 등을 조사하기 위하여 2 - 12h 범위에서 일정시간별로 정제하였다. 정제과정을 거친 토양-휴민 시료는 최종적으로 동결 건조 하여 분말상태로 만들어 특성 분석 및 흡착 실험에 사용하였다.

휴민시료의 C, H, N 원소분석은 CHNS-932, VTF-900(LECO co.)를 사용하였으며, 탄소구조 분석을 위한 C-13 NMR은 CPMAS법을 이용한 고체 NMR(Varian UnityInova 200 MHz)를 이용하여 분석하였다. Fe의 함량은 AAS를 사용하여 분석하였다.

1-NP(순도 99%)은 Sigma-Aldrich사에서 구입하여 별도의 정제과정 없이 사용하였다. 등온흡착 실험은 1-NP 표준용액(30 ppm)을 제조하여 1, 1/2, 1/3, 1/4, 1/5배로 희석한 후, 0.2 g의 토양-휴민과 함께 serum bottle(in 20 mL)에 넣은 후, 회전교반기(30 rpm)에서 24h 동안 반응시켰다. 반응 후 각 시료는 0.45 ㎛ syringe filter(PTFE)로 여과하여 상등액에 잔류하는 1-NP 농도를 HPLC(영린, M-930)를 사용하여 측정하였다. HPLC 분석은 Supelcosil LC-18DB column(15 cm×4.6 mm, 5-㎛ particle size)을 사용하였으며, 245 nm 파장에서 UV 검출기를 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 토의

Table 1과 Fig 1은 각각 HF 정제단계에 따라 얻은 토양 휴민시료의 원소분석 결과와 액상에 용존된 Fe 함량을 나타낸 것이다. Fe은 토양에 가장 높은 농도로 존재하는 무기물 성분이며, 특히 Fe^{3+}는 상자기성으로 C-13 NMR 분석 결과에 변형을 주는 주요 방해 물질이다. 토양-휴민 시료의 C, N, H 성분 함량은 정제시간의 경과에 따라 일정하게 증가하였다. 특히, 전체 유기탄소 함량은 정제과정을 거치지 않은 잔류 토양(*i.e.*, crude humin)의 ~9.2%에서 12시간 정제 후 시료에서는~22%로 크게 증가하였다. 반면, 액상 중에 존재하는 Fe의 함량이 급격히 감소하여 10시간 이후에는 초기 농도의 1/30 이하로 낮아졌다. 이러한 결과는 정제과정에서 토양 입자의 무기물 성분이 제거되면서 토양유기물 함량이 증가하였음을 입증한다. 따라서 정제된 휴민 중 Fe이 제거됨으로서 상대적으로 휴민 내 흡착 자리가 증대되어 결과적으로 단위 중량당 휴민의 흡착능이 증가할 것으로 판단되며, 휴민만의 흡착능을 정량할 수 있을 것으로 판단된다. 이상의 분석결과를 참고할 때 휴민 만의 흡착능을 정량할 수 있는 정적 정제 시간은 6~10h이 적정 정제 시간임을 알 수 있다. Fig. 2는 잔류 토양 및 6시간 처리 후의 토양 휴민의 C-13 NMR 스펙트럼을 나타낸 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이 HF 처리 후, 스펙트럼의 S/N 비와 피크 세기가 크게 상승한 것을 볼 수 있다. 스펙트럼의 형태를 볼 때, 토양 휴민의 탄소골격은 방향족 탄소(150, 130 ppm) 보다는 주로 탄수화물 계열(73, 105 ppm) 및 파라핀 계열(30 ppm)의 지방족 탄소 함량이 높은 특성을 가짐을

알 수 있다.

Table 1. Elemental composition of humin

Properties	Treatment time (hr) with 2% HF						
	0	2	4	6	8	10	12
C	9.18	12.15	15.70	16.59	17.97	18.70	21.56
H	1.70	1.82	2.14	2.23	2.39	2.39	2.91
N	n.d.	0.18	0.68	0.68	0.81	0.88	1.11

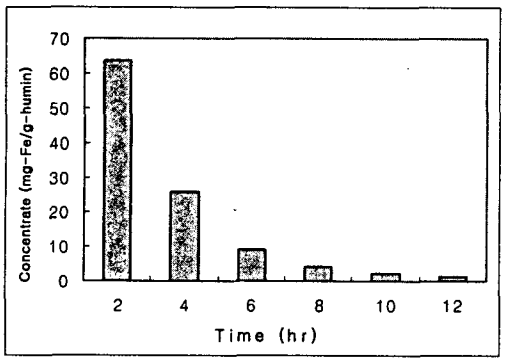

Fig 1. Fe content of soil humin with respect to purification-time

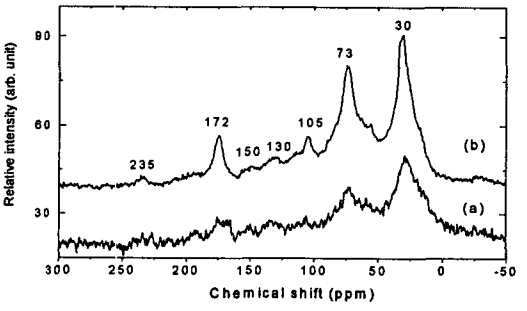

Fig 2. CPMAS C-13 NMR spectra of de-ashed soil humin: (a) 0 hr, (b) 6 hr

정제 휴민과 1-NP의 흡착 실험 결과는 Freundlich의 등온 흡착식을 이용하여 해석하였고, 얻어진 흡착상수 (1/n, K_F)는 Table 2에 제시하였다. 정제시간이 경과할수록 1-NP에 대한 Freundlich 흡착세기(K_F)와 흡착상수 1/n이 일정하게 증가하였다. 이는 HF에 의한 토양잔류물의 정제과정에서 무기물 성분(Fe, Si 등)이 제거되면서 상대적으로 1-NP와 반응할 수 있는 순수 휴민 성분의 함량이 증가하였기 때문이다. 이러한 결과는 토양 휴민 시료의 유기탄소 함량(OC, %)과 1-NP의 흡착세기(K_F)와의 상관성을 도시화하여 나타낸 Fig 3을 통해서도 확인할 수 있다.

Table 2. Result of linear analysis by Freundlich isotherm for 1-NP sorption to soil-humin

Time (hr)	1/n	log K_F	K_F
0	0.538	2.06	115.8
2	0.561	2.19	153.3
4	0.677	2.30	199.5
6	0.678	2.31	202.5
8	0.683	2.33	213.8
10	0.697	2.41	259.0

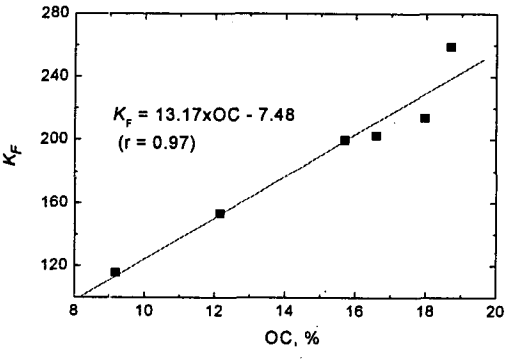

Fig. 3 Correlation between the *Freundlich* constants (K_F) and OC,%

이상의 결과를 토대로 얻은 토양 휴민시료의 유기탄소표준화 분배계수(log K_{OC} = K_F/f_{OC})는 3.10 ~ 3.14의 범위에서 일정한 값을 보였다. 이러한 결과는 1-NP의 토양 흡착에 있어서 토양 유기물 성분이 주요 흡착인자임 입증한다.

이상의 연구를 통하여 토양 휴민입자의 분리를 위한 적정 정제시간은 6 - 10 hr(2% HF)이며, 토양 휴민 분자는 탄수화물과 파라핀 계열의 지방족 사슬 탄소 함량이 높은 구조적 특징을 가짐을 확인하였다. 토양 휴민시료의 1-NP에 대한 흡착세기는 유기탄소 함량과선형적인 비례관계(K_F = 13.17×OC - 7.48) 가지며, 유기탄소표준화 분배계수(log K_{OC})는 ~ 3.12 이었다.

4. 사 사

본 연구는 한국학술진흥재단의 지원을 받아 수행된 연구임(KRF-2004-041-D00373)

5. 참고문헌

1) Laor, Y., and Rebhun, M., " Evidence for nonlinera binding of PAHs to dissolved humic acids," *Environ. Sci. Technol,* **36**, 955-961(2002)
2) Rice, J. A., "Humin", *Soil Sci.*, **166**(11), 848-857(2001)
3) Hatcher, P. G., E. C. Spiker, N. M. Szeverenyi, and G. E. Maciel. "Selective preservation and origin of petroleum-forming kerogen," *Nature,* **305**, 498-501(1983)