

토양 부식질의 추출 및 특성 Isolation and Characterization of Soil Humic Substances

신현상, 이창훈, 유지호, 정근호*, 이창우*

서울산업대학교 환경공학과, *한국원자력연구소 환경연구팀
hyuns@snut.ac.kr

요 약 문.

Humic acid, fulvic acid and humin present in volcanic ash soil were isolated by IHSS standard procedure and their characteristics were analyzed as a basic study to evaluate the effect of humic substances on the behaviour of pollutants in contaminated surface soil. The volcanic ash soil contained 42.1 % of total organic matter based on the oven-dried soil, and humin, humic and fulvic acids corresponded to 67.5 %, 15.2 %, 7.6 % of TOM respectively. Structural informations of the humic fractions were obtained from their elemental analysis and IR, CPMAS C-13 NMR spectral analysis and the differences among them are discussed with their C/H, O/C ratios and distributions of carbon types in the molecules.

key word : soil humic substances, organic matter distribution, elemental composition, IR and C-13 NMR spectra

1.서론

토양 환경 중으로 노출된 중금속 및 유기성 오염물질은 토양에 존재하는 구성성분(soil fractions)과의 상호작용을 통하여 흡착·분배되며, pH, pE, 온도 등의 조건에 따라 다양한 거동 (behaviour) 특성을 나타내게 된다. 따라서 토양 구성성분의 특성에 대한 정확한 이해는 토양 환경에서의 오염물질의 영향을 평가하는데 중요하다.

본 연구에서는 토양 오염물질의 거동 평가 및 적절한 정화 방안 수립을 위한 기초연구로서 토양 유기물질(soil organic matter)의 대표적인 부식질(humic substances)의 물질특성을 조사하였다. 부식질은 높은 함량의 산성 작용기를 가진 다전해질성(polyelectrolyte)으로 중금속 이온에 대해 높은 친화력을 보이며, 분자내 방향족 또는 지방족 성분과 비이온성 유기오염물질과의 강한 소수성 결합 특성을 가지고 있어, 토양 오염물질의 고정화 또는 이동성 증가에 중요한 역할을 한다[2]. 최근, Nanny *et al*(2001)은 유류로 오염된 토양의 생물학적 정화 (bio-remediation)시 부식질의 첨가가 오염물질의 분해속도를 2-3배 향상시킬 수 있음을 확인한 바 있다.

부식질은 동·식물의 분해과정에서 생성되는 자연산 고분자물질로서 지역에 따른 산지 특성(regiospecific)을 지니고 있어, 토양 유기물질에 의한 영향을 보다 정확히 평가하기 위해서는 연구 대상 지역의 시료에 대한 직접 분석이 필수적이다. 또한, 부식질은 자연산 화합물들의 불균진 혼합물로서 pH 조건에 따른 용해도에 따라 휴믹산(humic acid: HA), 풀빅산(fulvic acid: FA) 및 휴민(humin)으로 분리되며, 서로 다른 물질 특성을 나타낸다. 따라서 토양 내 각 부식질의 종류별 함량 분포 및 주요 물질 특성의 차에 대한 이해는 오염물질에의 영향을 정확히 평가

하는데 매우 중요하다.

본 연구에서는 제주, 한라산 지역의 토양을 선정하여 토양 휴믹산(HA), 풀빅산(FA), 및 휴민(Humin)을 분리·추출하였고, 원소분석 및 분광학적 방법(IR, C-13 NMR) 방법을 이용한 물질 특성을 분석하였다. 제주도 지역의 토양은 화산재 토양(volcanic ash soil)특성을 가지며, 국내 다른 지역의 토양(non-volcanic soil)에 비하여 토양 유기물의 함량이 3~4배 높은 것으로 알려져 있다. 본 연구의 주요 목적은 토양 내 부식질의 분포 및 물질 특성을 보다 정확히 이해함으로써, 토양 내 오염물질의 분포 평가 및 적절한 정화방안의 수립에 유용한 기초 자료를 제공함에 있다.

2. 실험

토양 분석은 공기건조 후 2.00 mm체의 통과시료(KSF 2301)를 가지고 수행하였다. 시료의 토성은 모래 25%, 실트와 점토 75%의 구성비를 나타냈으며, 작열감량법(450°C, 5h)으로 측정된 유기물 함량은 42.1 %으로 일반 토양의 평균(2~5%)에 비하여 매우 높았다. 토양시료의 pH는 5.53이었으며, Amonium acetate법으로 측정된 양이온 치환능(cation exchange capacity, CEC)는 33.86 meq/100g-soil로 나타났다.

부식질 성분인 HA, FA 및 Humin의 분리 및 추출은 토양 내 Lipid 성분을 추출(Soxhlet, CHCl₃/MeOH(1:3, v/v)분리해 낸 후, 잔여물로부터 국제휴믹학회(IHSS)의 표준절차서에 따라 산·염기 침전법을 사용하여 수행하였다. 부식질 시료의 원소 구성성분(C, H, N, O, S)은 CHNS-932, VTF-900 LECO 원소분석기를 사용하여 분석하였다. 부식질의 적외선 분광분석은 충분히 건조된 HA, FA 및 Humin 시료 분말을 KBr pellet으로 만든 후, FT-IR-620분광기를 사용하여 측정하였다. 부식질의 분자구조를 조사하기 위한 탄소-13 핵자기공명 분광분석은 CPMAS(cross polarization-magic angle spinning)법을 이용한 고체 NMR분광기(Varian UnityInova 200MHz)를 사용하였으며, 분석 조건은 90°펄스(4.5 μ s)에서, 수집시간(aquisition time)은 3s, 로터 회전속도(spining rate) 6 kHz이었다. 정량분석을 위한 탄소형태별 영역의 설정은 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 165~185ppm(carboxyl) 및 δ 185~210 ppm(ketone) 등 7개의 영역으로 나누어 실시하였다.

3. 결과

3.1 토양 유기물(HA, FA, Humin, Lipid) 분포 및 원소분석 결과

토양으로부터 분리·추출된 유기물은 각각 HA, FA, Humin, Lipids 성분으로서 각각의 함량 및 분포는 Table 1에 제시하였다. 전체 토양 유기물(total organic matter, TOM) 성분 중 각각 Lipids 성분은 9.7 %, HA는 15.1 %, FA는 7.6 %로 존재하였으며, Humin은 67.5 %로서 토양내 주요 유기물 성분임을 알 수 있었다. Humin의 함량은 토양 시료로부터 lipids 및 용해성 부식질인 HA, FA를 제거한 뒤에 남아있는 잔류물(Humin residue)에 존재하는 유기물 성분에 해당한다. Table 2에 추출된 각 부식질 성분에 대한 원소분석 결과를 비교물질로서 Aldrich사 (Lot No. 11909LR)로부터 구입한 HA의 결과와 함께 제시하였다. 전체적으로 HA가 FA에 비하여 C, H, N, S의 함량이 높고, O의 함량은 낮았으며, Humin은 낮은 탄소함량을 보였다. 산소원자에 대한 탄소원자의 비(O/C)는 FA(0.67) > HA(0.47) > Humin(0.34)로서, FA가 가장 높은 산소 함량비를 보였으며, Humin분자는 상대적으로 낮은 산소 함량비를 보였다. 특히, H/C비는 Humin에서 1.83으로 상대적으로 매우 높게 나타났다. 이는 humin분자가 높은 지방족성(aliphatic nature)을 띠는 의미를 가진다.

Table 1. Total organic matter distribution in soil

	Humic Acid	Fulvic Acid	Humin*	Lipids
g · kg ⁻¹ soil	64	32	284	41
% of the TOM	15.2	7.6	67.5	9.7

* as pure humin

Table 2. Elemental composition^a and atomic ratios of soil humic substances

Samples	C	H	O	N	S	H/C	O/C	N/C	(Residue)
Aldrich HA ^b	58.70	4.75	34.56	1.07	0.92	0.97	0.51	0.02	7.24
Humic Acid	55.42	4.72	34.97	4.36	0.53	1.02	0.47	0.07	1.48
Fulvic Acid	49.28	4.20	43.74	2.37	0.41	1.02	0.67	0.04	3.97
Humin residue	40.09	6.11	49.94	3.51	0.35	1.83	0.34	0.08	64.2

^a results are presented on a moisture and ash-free basis

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

3.2 부식질의 구조적 특성 분석

Fig. 1에 제시된 IR스펙트럼의 분석으로부터 토양 부식질 분자의 작용기 특성에 대한 정보를 얻을 수 있었다. 토양 HA, FA 및 Humin residue의 스펙트럼에서 부식질의 전형적인 특성 흡수 띠에 해당하는 hydroxyl(-OH) band (3,450 cm⁻¹), polymethylenic(-CH₂) band (2890 cm⁻¹), carboxyl(-COOH) band (1710cm⁻¹), aromatic C=C band 및 carboxylate (-COO⁻) band (1640 cm⁻¹), C-O band (1250 cm⁻¹) 등이 관찰되었다.

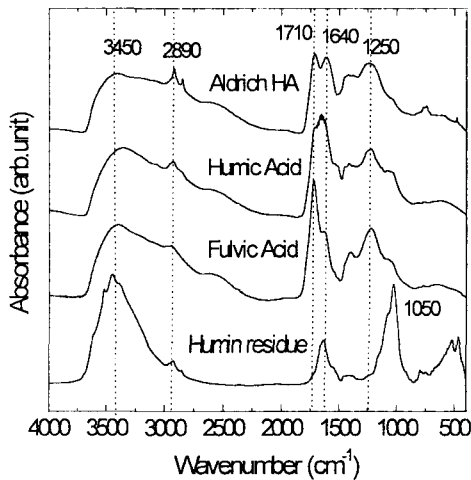


Fig. 1. FT-IR spectra of soil humic substances

따라서 각 부식질 분자의 작용기 기본 특성이 서로 유사함을 알 수 있었다. 한편, Humin residue의 경우에는 잔류하는 규산염 계열의 토양 무기물에 의한 1050 cm⁻¹(Si-O band)에서의 강한 흡수 띠가 관찰되었다. Stevenson & Goh의 제안에 따른 IR 스펙트럼 특성 분류상, FA은 산성 작용기를 나타내는 피크인 1710 cm⁻¹가 벤젠 고리의 탄소이중 결합에 의한 1640 cm⁻¹의 흡수 띠 세기 보다 높은 전형적인 Type II에 해당하였다. Aldrich HA의 경우, 1710 cm⁻¹ 과 1640 cm⁻¹의 피크세기가 유사한 Type I의 특성을 보였고, 토양 HA의 경우 Type I과 Type II의 중간에 해당하는 특성을 보였다. 이러한 결과는 토양 FA(Type II)이 HA(Type I 또는 Type I과 II의 중간)에 비하여 전체적으로 산성작용기의 함

량이 더 높음을 나타낸다. 각 부식질 성분의 분자구조에 대한 직접적인 정보를 얻을 수 있는 C-13 NMR 분석을 실시하였고, 그 결과를 Fig. 2에 제시하였다. HA 및 FA의 스펙트럼은 0-100 ppm(지방족 탄소), 110-165 ppm(방향족 탄소) 및 165-185 ppm(카르복실 탄소)에서 전체적으로 유사한 피크 모양을 보였고, 토양 HA 및 FA 분자의 기본구조는 상호간에 유사함을 알 수 있었다. Humin 스펙트럼의

경우, 잔여물에 포함되어 있는 무기물 성분(paramagnetic components)에 의한 피크의 변형으로 정확한 스펙트럼 모양을 관찰할 수 없었다. 한편, 국제휴믹학회의 제안에 따른 탄소형태별 정량 분석 결과, HA 및 FA의 분자구조의 차이점을 확인할 수 있었다. 토양내에서의 휴믹물질의 용해성 및 반응성을 제시해주는 방향족성 $[Ar\%]/(C-OR+C-C(\%))$ 은 Aldrich HA (0.79) > HA(0.74) > FA (0.71)으로, HA가 FA에 비하여 다소 높은 방향족성을 보였다. 이러한 결과는 HA이 상대적으로 휴믹화(humification)의 진행도가 높음을 제시한다. 한편, 산성작용기의 함량을 나타내는 카르복실 탄소(-COOH)의 함량은 FA가 17.6 %로 HA(13.2 %)에 비하여 높았으며, Aldrich HA가 9.1 %로 상대적으로 더 낮았다.

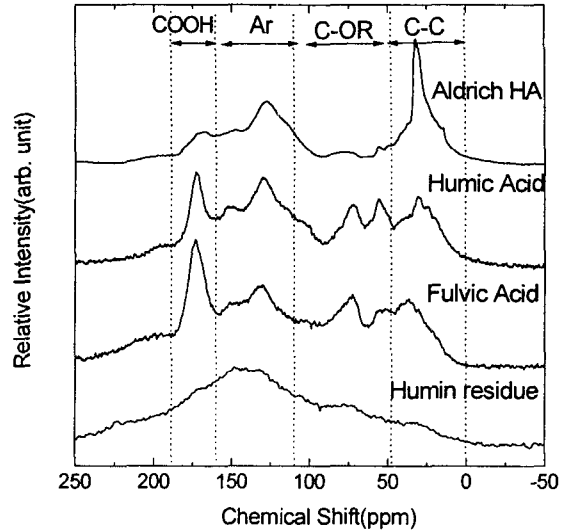


Fig. 2. CPMAS C-13 NMR spectra of soil HUS

3. 결론

중요 토양 구성성분인 토양 유기물 중 부식질(HA, FA, Humin)의 함량 분포 및 각 부식질 성분의 특성 규명을 수행하였다. 그 결과, FA가 HA에 비하여 산성작용기의 함량이 높고, 방향족성이 낮아 중금속이온과의 반응성이 더 높을 것으로 예측된다. 특히, Humin 성분은 전체 유기물 중 67.5 %로 높은 함량을 보였으며, 원소분석 결과(H/C = 1.83) 높은 지방족 특성을 가짐을 알 수 있었다. 이는 Humin이 지방족탄화수소 계열의 오염물질과 친화력이 높을 수 있음을 의미한다. 향후에는 Humin residue의 전처리를 통한 보다 순수한 형태로의 분리·추출 및 각 부식질 성분과 오염물질과의 반응성 규명에 대한 연구가 진행될 것이다.

감사의 글: 본 연구는 과학기술부 원자력 중장기계획사업의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다. CPMAS C-13 NMR 분석에 도움을 주신 한국기초과학지원연구원 서울분소의 한덕영님에게 감사드립니다.

4. 참고문헌

1. H. S. Shin and H. C. Moon, *Soil Sci.*, **161**, 250-256 (1996).
2. J. A. Leenherr, D. M. McKnight, E. M. Thurman and P. MacCarthy, US Geological Survey, Open-File Report 87-557, Denver, Colorado, 1989.