

PAHs의 토양휴민과의 흡착특성 및 토양 무기물의 영향 해석

임동민 · 이승식 · 신현상[†]

서울산업대학교 환경공학과

(2006년 8월 23일 접수, 2006년 12월 26일 채택)

Sorption of PAHs by Soil Humins and Effect of Soil Inorganic Matrixs

Dong-Min Lim · Seung-Sik Lee · Hyun-Sang Shin[†]

Department of Environmental Engineering, Seoul National University of Technology

ABSTRACT : Soil 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 soil humins(Hu₁-Hu₆) were isolated from a soil residues(Crude Hu) after removing alkali-soluble organic fractions followed by consecutive dissolution of the mineral matrix with 2%-HF for 2 hr. The humin samples were characterized by elemental analysis and ¹³C NMR spectroscopic method and their sorption-desorption behavior for 1-naphthol were investigated from aqueous solution. The results were compared one another and that with peat humin. ¹³C NMR spectra features indicate that the soil humin molecules are mainly made up of aliphatic carbons(> 80% in total carbon) including carbohydrate, methylene chain. *Freundlich* sorption parameter, n was increased from 0.538 to 0.697 and organic carbon-normalized sorption coefficient(log *K_{OC}*) values also increased from 2.43 to 2.74 as inorganic matrix of the soil humin removed by HF de-ashing. The results suggest that inorganic phase in humin plays an important, indirect role in 1-naphthol sorption and the effects on the sorption non-linearity and intensity are analyzed by comparison between the results of soil humin and peat humin. Sorption-desorption hysteresis were also observed in all the humin samples and hysteresis index(HI) at low solute concentration(*C_e* = 0.1 mg/L) are in order of Peat humin(2.67) > De-ashed humin(0.74) > Crude Hu(0.59).

Key Words : Sorption-Desorption, Soil Humin, 1-Naphthol, Hysteresis, ¹³C NMR, *K_{OC}*

요약 : 토양휴민(Hu)은 불용성 휴믹물질 성분으로서 소수성 유기화합물의 비가역적 토양흡착에 중요한 역할을 담당하는 것으로 알려져 있다. 그러나 휴민분자는 대부분 토양 무기물(점토 및 금속산화물) 성분과의 혼합 상태로 존재하기 때문에 순수분리가 어려워 물질특성과 반응성에 대한 정보는 제한적이다. 본 연구에서는 알칼리 용해성 토양 유기물을 제거한 잔류토양(Crude 휴민)을 대상으로 HF(2%) 처리를 통한 일련의 정제휴민 시료(Hu₁-Hu₆)를 확보하였고, 원소분석과 ¹³C NMR 분석을 통한 물질특성 및 1-naphthol과의 흡착-탈착 특성을 조사하였다. 비교시료로서 피트에서 추출한 휴민에 대하여도 동일한 실험을 수행하였고, 그 결과는 토양휴민과 비교 분석하였다. ¹³C NMR 분석결과 토양휴민 분자는 탄수화물과 파라핀 계열의 지방족사슬 탄소성분 함량이 전체 유기탄소의 80% 이상을 차지하는 높은 지방족성을 보였다. 1-naphthol과의 흡착실험 결과, HF 정제에 따라 무기물 성분이 제거될수록 *Freundlich* 흡착상수 *n* 값이 0.538에서 0.697로 일정하게 증가하였으며, 유기탄소-표준화분배계수(log *K_{OC}*) 값도 2.43에서 2.74로 증가하였다. 이는 휴민시료에 존재하는 무기물 성분이 1-naphthol의 흡착에 관여하고 있음을 나타내며, 피트휴민의 결과와 함께 흡착의 비선형성과 흡착세기에 대한 무기물 성분의 영향을 설명하였다. 탈착실험 결과, 모든 휴민시료에서 흡착-탈착 hysteresis가 관찰되었으며, 낮은 용질농도(*C_e* = 0.1 mg/L)에서의 hysteresis index(HI)는 피트휴민(2.677) > 정제휴민(0.738) > Crude 휴민(0.593)의 순으로 나타났다.

주제어 : 흡착-탈착, 토양휴민, 1-Naphthol, Hysteresis, ¹³C NMR, *K_{OC}*

1. 서론

PAHs(polycyclic aromatic hydrocarbons)은 화석연료의 불완전 연소, 오일정제 및 석탄의 타르와 증류 전환 과정 등 다양한 오염원에 의해 토양환경으로 방출되어 광범위하게 분포한다.¹⁾ PAHs는 낮은 농도에서도 강한 독성을 지니고 있으며, 대부분이 발암물질로 알려져 있어 미국 EPA에 의해 주

요 토양오염물질로 분류되고 있다.²⁾ 토양환경에 노출된 PAHs의 분포와 거동은 토양입자에의 흡착과 탈착과정에 의존하며, 토양유기물(SOM)은 PAHs의 토양 흡착을 유발하는 주요 성분으로 알려진다. PAHs는 SOM과의 상호작용을 통해 토양 환경 중에서 다양한 화학종 상태로 존재하게 되며, 그 결과로 PAHs의 생물학적 이용가능성과 거동 특성의 차이를 보이게 된다.^{3,4)} 본 연구에서의 대상물질인 1-naphthol(1-NP)는 naphthalene의 분해부산물로서 염료, 합성섬유, 농약제조 과정에서 흔히 배출되며, naphthalene에 상당하는 독성을 가지는 것으로 알려진다.⁵⁾ 특히, 1-NP은 치환된 -OH기에 의해서

[†] Corresponding author
E-mail: hyuns@snut.ac.kr
Tel: 02-970-6625

Fax: 02-971-5776

용해도(866 mg/L at 20°C)가 naphthalene에 비해 매우 높아 토양 및 지하수 환경 내에서 오염의 용이성뿐만 아니라 이동성이 높아 오염에 의한 영향이 상대적으로 더 클 수 있어 관심의 대상이 된다.

휴믹물질(humic substances: HS)은 다양한 자연산 유기화합물들의 불균일 혼합체로서 PAHs와 같은 소수성 오염물질의 토양흡착에 관여하는 대표적인 SOM이다.⁶⁾ 특히, 휴민(humin: Hu)은 산과 알칼리의 모든 pH 조건에서 불용성을 띠는 HS성분으로서 일반 숲지 토양의 경우 전체 토양 유기탄소의 약 30~60%를 차지하며, 분자량이 크고 안정화된 물질이어서 오랜 기간 토양에 잔류하면서 토양에 유입된 오염물질의 고정화 반응에 주요 역할을 하는 것으로 알려진다.⁷⁾ 그러나 토양휴민은 대부분 점토, 금속산화물 등의 토양 무기물 성분과 강하게 결합된 상태로 존재하기 때문에 순수한 분리가 어려우며 기존 연구가 주로 용해성 HS성분(휴믹산, 풀빅산) 중심으로 이루어져 온 점 때문에, 그 중요성에도 불구하고 물질특성과 반응성 등에 대한 연구결과는 매우 미미한 실정이다.

탄소-13 핵자기공명(¹³C NMR)분광법은 SOM의 물질특성을 연구하는데 매우 유용한 방법으로 이용 가능하다.⁸⁾ 특히, 고체 NMR은 불균질 유기물 혼합체 뿐만 아니라 벌크토양(whole soils)자체의 SOM의 분자구조 특성을 *in situ* 상태로 분석가능하기 때문에 휴민과 같은 불용성의 SOM에 적용가능하다.^{8,9)} 그러나 토양시료에 존재하는 낮은 유기탄소 함량과 NMR 신호를 교란하는 상자성 원소(paramagnetic elements)는 고체 NMR의 적용에 제한요소로 작용한다. Preston 등^{10,11)}은 NMR로 측정되는 실제 유기탄소는 전체 토양 유기탄소의 약 30% 정도에 불과하며 이 유기탄소가 전체 토양 유기탄소의 화학조성을 대표하는지에 대하여는 충분한 증거가 제시되지 않고 있음을 제기한 바 있으며, Fe³⁺ 성분이 이러한 NMR 신호의 손실을 유발하는 주요 원소임을 밝힌 바 있다. 따라서 다량의 무기물을 포함하는 휴민시료는 NMR 분석에 앞서 적절한 전처리가 요구된다.

PAHs와 같은 소수성 유기화합물과 SOM의 흡착반응 연구는 대부분 순수 SOM을 대상으로 한 반응성 해석에 초점을 두고 있다.¹²⁾ 그러나 무기물 성분이 대부분을 차지하는 실제 토양조건에서는 SOM 자체가 무기물과의 결합으로 다양한 물리적 형태(physical configuration)로 존재할 수 있기 때문에, SOM만에 의한 흡착특성이 PAHs의 토양흡착을 충분히 반영하지 못할 수 있다.^{12,13)} 특히, 무기 콜로이드인 점토(clay)성분은 SOM과의 유기물-광물질 착물(organic-mineral complexes) 형성을 통해 PAHs의 토양 흡착 반응에 관여하는 주요 인자로 알려진다.^{14,15)} Salloum 등¹³⁾ 및 Johe과 Tiller는¹⁶⁾ 유기오염물질의 토양흡착에 있어서 SOM 자체의 물질특성이 외에도 물리적 형태와 접근성(accessibility)등이 중요한 역할을 담당하며, 이러한 특성은 토양무기물 표면에서의 SOM의 결합상태와 용액화학 조건(pH, 이온강도, 농도 등)에 따라 가변적임을 제시한 바 있다. 또한, 휴믹산과 휴믹산-광물질 착물을 대상으로 한 PAHs와의 흡착특성 비교를 다룬 문헌에서는 광물질과 결합한 상태의 휴믹산은 휴믹산 단독시스

템에 비하여 상대적으로 낮은 흡착세기를 가지는 것으로 보고한 바 있다.¹⁴⁻¹⁶⁾ 따라서 토양 무기물이 PAHs의 토양흡착에 미치는 영향에 대한 규명은 실제 토양환경에서의 PAHs의 흡착과 탈착에 따른 거동특성을 보다 정확하게 평가하는데 유용한 정보가 된다. 그러나 기존 연구는 대부분 용존성 휴믹산과 시판 광물질을 대상으로 한 것이며, 토양휴민을 대상으로 한 무기물의 영향을 규명한 연구결과는 극히 미미하다.

본 연구에서는 국내산 토양시료로부터 분리·정제한 토양휴민을 대상으로 HF(2%)를 사용한 정제과정을 통해 무기물 성분 함량을 감소시킨 일련의 휴민시료를 확보한 후, ¹³C NMR 분석을 통한 물질특성 규명 및 1-NP과의 흡착 및 탈착 특성을 조사하였다. 또한, 비교시료로서 높은 유기물함량(~95%)을 가진 생성기원이 다른 피트휴민시료를 대상으로 동일한 실험을 수행하였고, 토양휴민에서의 결과와 함께 비교 분석하였다. 본 연구의 주요 목적은 PAHs의 토양흡착에 미치는 토양무기물의 영향과 휴민분자 구조적 특성의 영향을 체계적으로 규명함에 있다.

2. 실험 및 방법

2.1. 토양휴민의 분리 및 정제

본 연구에서 사용한 휴민시료는 제주 한라산 주변의 토양(top soil : 0~5 cm)으로부터 추출·분리하였다. 한라산 토양은 화산재토양(volcanic ash soil)으로서 점토(< 2 μm)와 실트(2~63 μm) 함량이 각각 29%와 69%를 차지하는 미사질 토양이며, 작열감량법(LOI)으로 측정된 유기물 함량은 42.1%로서 국내 일반토양(2~9%)에 비하여 매우 높았다.¹⁷⁾ 토양휴민의 분리는 Soxhlet 추출(CHCl₃/MeOH(1 : 3, v/v))로 Lipid 성분을 제거한 후, 잔류 토양을 대상으로 국제휴믹학회(IHSS)의 제안에 따라 알칼리(0.1 M NaOH) 추출법을 사용하여 수행하였다.¹⁸⁾ Lipid 성분은 산·염기 추출과정에서 제거되지 않으며 PAHs의 비가역적 토양 흡착에 크게 기여하는 물질이어서 순수한 토양휴민의 PAHs 흡착특성 규명을 위해 제거가 필요하다.¹⁹⁾ Lipid 성분이 제거된 잔류 토양에 대한 알칼리 추출은 용존성 HS를 포함한 용존 유기물질을 제거하기 위한 과정으로서 N₂ 분위기하에 이루어졌으며, 이 과정은 알칼리 추출액이 색도를 띠지 않을 때까지 5회 이상 반복하였다. 잔류 토양시료는 원심 분리 후 증류수로 충분히 세척한 후(세척액의 pH 5~6), 동결 건조함으로서 용존성 SOM 성분이 제거된 휴민잔류물(Crude 휴민)시료를 확보하였다. 휴민시료의 자세한 추출 분리과정은 앞서 발표한 문헌에 상세히 기록되어 있다.²⁰⁾

Crude 휴민 시료의 정제는 Preston과 Newman²¹⁾의 제안에 따른 2% HF를 이용하였으며, 고액비 1 : 10(g/mL)의 조건에서 자석막대(magnetic bar)로 교반하면서 수행하였다. 본 연구에서의 HF 정제는 휴민시료의 ¹³C NMR 분석조건 확립 및 무기물의 제거에 따른 PAHs 흡착에의 영향 등을 조사하기 위한 것으로 2% HF-2 시간을 기준으로 1~6회까지 반복하여 이루어졌다. HF 처리과정에서 자석막대에 부착된 자성입

자는 주기적으로 제거하였으며, 정제과정을 거친 휴민시료는 증류수로 세척한 후 최종적으로 동결 건조하여 분말상태의 최종시료(정제휴민)를 얻었다. 토양휴민에 대한 비교시료로서는 *Sphagnum peat moss*(ACADIAN PEAT MOSS Ltd.)에서 추출한 피트 휴민시료를 사용하였다. 본 연구에서의 피트시료는 95% 이상의 높은 유기물 함량을 지닌 고위이탄으로서,²⁰⁾ 무기물의 영향을 배제할 수 있어 토양휴민의 비교 연구에 유용하다.

2.2. 화학분석

휴민시료의 원소분석은 CHNS-932(LECO Co.)를 사용하여 수행하였다. C, H 및 N의 분석은 1.96~2.05 mg의 분말 시료를 주석(Sn) 캡슐에 담아 1,000°C로 가열함으로써 연소 시에 발생하는 CO₂, H₂O 및 N₂ 가스의 양을 IR과 TCD 검출기로 측정하였다. HF 정제과정에서 *Crude* 휴민 시료로부터 용출되는 Fe의 함량은 각 처리시간별로 얻어진 상등액을 0.45 µm syringe filter(cellulose acetate, ADVANYEC MFS, Inc)를 이용하여 여과한 후, 여액(filtrate)에 존재하는 Fe의 농도(mg/L)를 흡수분광기(220/FS, Varian, USA)를 사용하여 결정하였다.

2.3. ¹³C NMR 분석

휴민시료의 탄소구조 분석을 위한 ¹³C NMR 스펙트럼은 CPMAS(cross polarization-magic angle spinning)법을 이용한 고체 NMR(Varian UnityInova 200 MHz)를 이용하여 측정하였다. 분석조건은 90° 펄스(4.5 µs), 1.5 ms의 접촉시간, 3 s의 수집시간, 6 KHz의 로터 회전속도이었으며, 정성적으로 양호한 신호 대 잡음비(S/N)를 가진 스펙트럼을 얻기 위해 3×10⁴번의 주사신호(FIDs)와 40 Hz의 선폭증가함수(line broadening function)가 곱하여 졌다. 정량분석을 위한 탄소형태별 영역의 설정은 국제휴믹학회(IHSS)의 제안에 따랐으며, δ 0~50(alkyl), δ 50~90(methoxy), δ 90~110(acetal), δ 110~145(aromatic), δ 145~165(phenolic), δ 165~185(carboxyl) 및 δ 185~210(ketone) 등 7개의 영역으로 나누어 실시하였다.²²⁾

2.4. 토양휴민과 1-NP의 흡착 및 탈착실험

흡착(sorption)실험 : 휴민시료와 1-NP의 흡착반응 실험은 20 mL 용량의 serum bottle을 사용하여 회분식(batch test)으로 수행하였다. 1-NP 첨가량에 따른 등온흡착 특성을 조사하기 위한 반응용액은 1-NP 표준용액(30 mg/L, pH 4.5±0.1)을 1~1/10배로 희석하여 serum bottle(in 20 mL)에 넣은 후, 0.2 g의 휴민시료를 첨가하여 조제하였으며, 이를 테프론 재질의 격막 및 알루미늄 캡으로 완전히 밀봉하였다. 각 serum bottle은 알루미늄박을 사용하여 빛의 유입을 차단한 뒤 회전식 교반기(FINEPCR®, AG)에서 30 rpm으로 회전교반하면서 24시간 동안 반응시켰다. 예비실험 결과, 토양휴민과 1-NP의 반응은 12~24시간 범위 내에서 흡착평형에 도달됨을 확인하였다. 평형시간 반응 후 각 serum bottle로부터 500 µL의 분석시료를 채취하고, 0.45 µm syringe filter(PTFE, PALL. Co. Ltd)를 이용하여 여과한 후 여액에 존재하는 1-NP의 농도를

HPLC(영인과학, M930)를 사용하여 측정하였다. 1-NP 표준용액 및 반응용액을 대상으로 한 예비실험 결과, PTFE 재질의 멤브레인 필터를 사용한 경우 흡착에 의한 손실이 미미한 수준(< 0.02%)임을 확인하였다.

HPLC 분석시 이동상은 50 : 50의 비율의 acetonitrile(ACN)과 물로 제조하여 사용하였으며, Supelcosil LC-18DB 컬럼(15 cm × 4.5 cm, 5-µm particle size)을 이용하여 254 nm 파장에서 UV 검출기를 이용하여 분석하였다. 실험에 사용한 1-NP은 Sigma-Aldrich사로부터 고순도(99% 이상)의 표준물질을 구입하여 추가적인 정제과정 없이 실험에 사용하였다.

탈착(desorption)실험 : 휴민시료로부터의 1-NP의 탈착실험은 흡착-탈착 Hysteresis 특성연구에 흔히 사용되는 multiple cycle decant-refill 방법을 적용하였다.²³⁾ 요약하면, 1-NP(30 ppm, 20 mL)과 휴민(0.2 g)을 평형 흡착반응 시간(24시간) 동안 반응시킨 후, 원심 분리하여 상등액과 침전층을 분리한다. 상등액은 앞선 흡착실험에서와 동일한 과정으로 1-NP 흡착평형농도 분석에 사용하며, 침전층은 잔류 상등액을 micro pipet을 이용하여 충분히 제거하여 탈착실험에 사용한다. 탈착실험은 침전된 휴민시료에 동량(20 mL)의 증류수(pH 4.5 ± 0.1)를 첨가하고, 24시간 동안 교반함으로써 탈착반응을 유도하였다. 평형시간 탈착반응 후 시료는 원심 분리하여 상등액(증류수)과 침전물(휴민)을 분리하고, 증류수에 탈착된 1-NP의 농도를 앞선 실험과 동일한 조건으로 HPLC를 이용하여 측정한다. 이상의 탈착과정을 6회 반복하여 일련의 탈착농도를 측정하였다.

2.5. 흡착 및 탈착실험 자료 해석

휴민시료와 1-NP의 흡착 및 탈착실험 결과는 다음의 선형 등온식(linear isotherm)과 *Freundlich* 등온식에 적용하여 해석하였고, 흡착과 탈착 특성 인자(K_f , n , K_d , K_{oc} , HI)를 도출하였다. 식 (1)은 소수성오염물질의 토양흡착에 흔히 적용하는 *Freundlich* 등온식이며, 실험결과는 식 (2)의 $\log C_e$ (x-축)에 대한 $\log q_e$ (y-축)의 plot을 통하여 해석하였고, 기울기(slope)와 절편으로부터 각각 *Freundlich* 흡착상수 n 과 K_f 값을 구하였다.

$$q_e = K_f \times C_e^n \quad (1)$$

$$\log q_e = \log K_f + n C_e \quad (2)$$

여기서, q_e 는 평형상태에서 흡착제(sorbent) 단위 질량당 흡착된 흡착질(sorbate)의 양(mg/g)이며, C_e 는 평형상태에서의 수용액 중 흡착질 농도(mg/L), K_f 는 흡착세기(sorption capacity), n 은 흡착자리의 덮힘(surface coverage)에 따른 결합세기의 감소율(*i.e.*, 흡착에너지 분포)를 나타내는 흡착상수이다.

선형 등온식은 휴민시료 특성에 따른 1-NP 흡착세기의 비교를 위한 선형분배계수(K_d)의 도출에 사용하였으며, K_d 값은 식 (3)에서 유도한 식 (4)의 C_0 (x-축)에 대한 C_s (y-축)의 plot을 통해 기울기 값으로부터 구하였다.¹²⁾

$$K_d = \frac{C_s}{C_e} = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{C_e \times m} \quad (3)$$

$$C_e = \frac{C_0}{K_d(m/V) + 1} \quad (4)$$

여기서 $K_d(L/g)$ 는 평형상태에서의 수증 흡착질 농도(C_e , mg/L)에 대한 고상 흡착질농도(C_s , mg/g)의 비이며, C_0 는 흡착질의 초기농도, V 는 수용액의 부피(mL)이며, m 은 첨가한 고상 흡착제의 농도(g)에 해당한다.

흡착에 대한 탈착의 비가역성을 평가하는데 사용된 Hysteresis Index(HI)는 다음의 식 (5)를 적용하여 결정하였다.²²⁾

$$\text{Hysteresis Index} = \left(\frac{q_{e(d)} - q_{e(s)}}{q_{e(s)}} \right)_T C_e \quad (5)$$

여기서, $q_{e(s)}$ 와 $q_{e(d)}$ 는 각각 흡착과 탈착과정에서의 평형상태에서 흡착제(sorbent) 단위 질량당 흡착된 흡착질의 양(mg/g)이며, 흡착실험에서 도출한 Freundlich 상수(K_f, n)를 적용하여 구한다. T 는 온도, C_e 는 평형상태에서의 수용액 중 흡착질 농도(mg/L)이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 휴민시료의 화학분석 결과

Table 1은 Crude 휴민(Hu0)과 정제휴민 시료(Hu1~Hu6)의 원소분석 결과 및 HF 정제단계에 따라 액상으로 용출된 Fe의 함량을 나타낸 것이다. 비교를 위하여 피트휴민의 원소분석결과도 Table 1에 함께 제시하였다. 본 연구에서의 Fe 용출량 분석 결과는 Preston 등^{9,10)}의 제안을 토대로 토양 휴민 시료의 HF 정제로 인한 무기 불순물 제거효과를 비교하기 위한 지표로 사용되었다. 토양휴민 시료의 C, N, H 성분 함량은 정제 횟수의 증가에 따라 일정하게 증가하였으며, 특히 소수성 유기오염물질의 토양 흡착에 주요 역할을 담당하는 것으로 알려지는 유기탄소(OC, %) 함량은 정제과정을 거치지 않은 Hu0의 ~9.2%에서 정제시료(Hu6)에서는 ~21.6%로 2배 이상 증가하였다. 반면, 액상으로 용출되는 Fe의 함량이 급격히 감소하여 5회 정제 이후에는 초기 농도의 1/30 이하로 낮아졌다. Fig. 1은 정제단계별 휴민시료의 유기탄소 함량과 철 용출농도를 도식화하여 나타낸 것으로서, 유기탄소 함량은 일정하게 증가하는 반면, 철 농도는 지속적으로 감소하고 있음을 확인할 수 있다. 철 성분 중 Fe^{3+} 는 상자기성(paramagnetic) 원소로서 SOM의 ^{13}C NMR 분석 결과에 변형을 유발하는 주요 방해 물질이어서 관심의 대상이 된다.²¹⁾ 이러한 결과는 HF 정제과정에서 토양입자의 무기물 성분(Si, Fe 등)이 제거되면서 토양휴민분자 고유의 물질특성 및 반응성 규명효과를 높일 수 있음을 나타낸다. 이러한 HF 정제효과와는 탄소에 대한 수소의 비를 나타내는 H/C의 감소 및 질소에 대한 탄소의 비를 나타내는 N/C의 증가를 통해서도 확

Table 1. Analytical data for the humin preparation

Samples	Elemental composition(%)			Atomic ratio		Released Fe contents(g/kg)	
	C	H	N	H/C	N/C		
Crude Hu	Hu0	9.18	1.70	n.d. ^b	2.22	-	-
De-ashed Hu ^a	Hu1	12.15	1.82	0.18	1.80	0.012	63.79
	Hu2	15.70	2.14	0.68	1.64	0.037	25.85
	Hu3	16.59	2.23	0.68	1.61	0.035	9.26
	Hu4	17.97	2.39	0.81	1.59	0.039	4.21
	Hu5	18.70	2.39	0.88	1.53	0.040	2.28
	Hu6	21.56	2.81	1.11	1.56	0.044	1.51
Peat Hu		45.80	5.80	0.53	1.52	0.005	-

^a Number of de-ashing(with a 2% HF treatment for 2-hr at 1 : 10, g/mL)
^b n.d.; not detectable

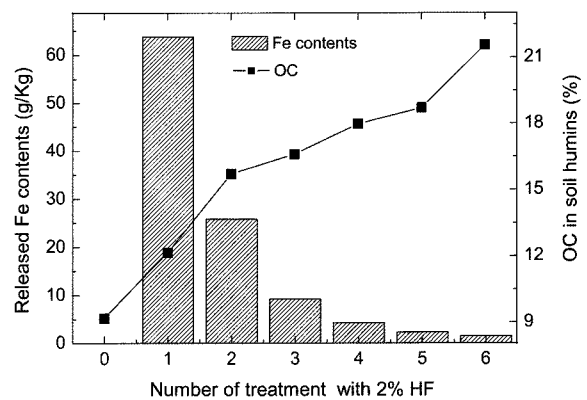


Fig. 1. Organic carbon contents(%) in soil humin samples and released Fe contents(mg/Kg) after treatment of the samples with 2% HF for 2-hr.

인할 수 있다. 토양시료의 H/C 비의 감소는 흔히 토양 금속 수산화물(meta hydroxide)의 수소성분의 제거에 기인하며,²⁴⁾ N/C 성분의 증가는 유기물 성분 중 잔류성이 강한 유기질소의 축적에 기인한다.²⁵⁾ 한편, 4회 이후의 정제휴민시료(Hu4~Hu6)에서의 H/C값은 약 1.56으로서 비교시료인 피트휴민(1.52)과도 유사하였다. 토양 휴믹산(HA)의 H/C값이 0.9~1.1의 범위임을 감안할 때,⁹⁾ 휴민시료에서의 높은 H/C 값은 휴민분자가 $-CH_2$, $-CH_3$ 등의 지방족 탄화수소 성분을 상대적으로 높게 함유하고 있음을 제시한다.²²⁾

3.2. 휴민시료의 ^{13}C NMR분석 결과

HF 처리에 따른 휴민분자의 변형유무 및 휴민분자의 탄소 골격 특성에 대한 정보를 얻기 위하여 Crude 휴민과 정제휴민 시료를 대상으로 동일한 측정 조건에서 ^{13}C NMR 스펙트럼을 얻었고, 그 결과는 Fig. 2에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 HF 처리과정을 거치면서, 스펙트럼의 신호 대 잡음비(S/N ratio)가 높아지면서 피크의 분해능과 피크세기가 일정하게 증가하는 것을 볼 수 있다. Crude 휴민에 비하여 정제휴민(특히, Hu6)의 스펙트럼에서는 105 ppm과 172 ppm에서의 피크가 보다 선명하게 관찰되는 것을 확인할 수 있으며,

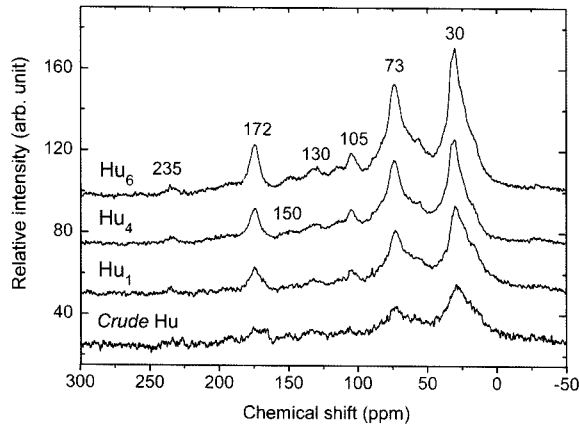


Fig. 2. CPMAS ^{13}C NMR spectra of soil humin samples.

전 스펙트럼영역(δ 0~250)에 대한 적분 값에서도 Crude 휴민을 1로 하여 비교하였을 때 Hu₁, Hu₄ 및 Hu₆에서 각각 1.19, 1.33, 1.61로 증가함을 확인하였다. 이러한 결과는 앞선 유기탄소 함량의 증가결과와도 일치하는 것으로서 정제과정에서 휴민과 결합되어 있던 상자기성 원소(e.g., Fe^{3+})가 광물질 성분과 함께 제거되면서 NMR 신호의 교란이 감소되었음을 의미하는 것으로서, 토양휴민 분자의 탄소골격에 대한 보다 정확한 정보를 제공한다. Wershaw와 Mikita⁸⁾는 토양 중 1% 정도의 낮은 Fe 함량 조건에서도 NMR 스펙트럼 피크의 띠 넓어짐과 탄소원자(^{13}C)의 이완시간(relaxation times) 단축으로 인한 피크의 손실이 유발됨을 보고한 바 있다.

분헌자료 및 HS의 분자구조 모델^{8,26)}을 토대로 NMR 스펙트럼상의 피크위치를 동정함으로써 토양휴민 분자의 구조단위 특성을 분석한 결과, δ 0~50(alkyl-C) 영역에서의 특성 피크인 30 ppm은 파라핀 계열의 methylene(-CH₂-) 탄소피크에 해당하며, δ 50~110(substituted-C)영역에서의 73 ppm은 cellulose와 hemicellulose 구조단위의 O-alkyl 탄소피크, 105 ppm은 탄수화물(carbohydrate)에서 유래되는 ketals, acetals 등의 구조단위 피크에 해당함을 알 수 있다. δ 110~165(aromatic-C) 영역에서의 주요 특성 피크인 130 ppm은 alkyl-substituted 방향족 탄소 구조에 해당하며, 150 ppm은 phenol계, aniline계 등 주로 O-, N-이 치환된 형태의 방향족 탄소 피크위치에 해당한다. 172 ppm 피크를 중심으로 한 δ 165~185영역은 ester, carboxylic acid 등의 카르복실기 탄소피크 영역, 235 ppm 피크는 카르보닐(-C=O) 탄소에 해당한다.

Table 2는 휴민 분자구조의 탄소형태별 분포특성을 평가하기 위해 각 탄소형태별 스펙트럼 영역을 정량 분석한 결과이다. Crude 휴민 및 정제휴민의 각 탄소형태별(영역 I~영역 V) 함량 분포는 전체적으로 유사하게 나타났다. 이는 본 실험에서 적용한 정제조건이 유기고분자의 탄소구조에 변형을 주지 않고 있음을 나타내며, 정제휴민 시료가 원 토양시료에서의 휴민분자의 탄소구조 특성을 대표할 수 있음을 제시한다. 각 탄소형태별 정량분석 결과, 정제 토양휴민 분자(Hu₆)는 알킬 탄소(δ 0~50) 39.4%, 탄수화물 탄소(δ 50~110) 42.1%, 방향족 탄소(δ 110~165) 11.4% 등으로서, 피트휴민과 비교하여 알킬 탄소 함량은 3.9배 정도 높은 반면, cellulose와

Table 2. Interpretation of CPMAS ^{13}C NMR of the soil humins

Chemical Shift(δ , ppm)	Carbon types	Relative contributions(%) ^a				
		Crude Hu	Hu ₁	Hu ₄	Hu ₆	Peat Hu ^c
I(δ 0~50)	alkyl carbons	37.9	39.7	36.4	39.4	10.0
II(δ 50~110)	alcohol, amines carbohydrates, acetals	39.5	43.6	43.7	42.1	57.0
III(δ 110~145)	aromatic carbons	8.8	7.5	9.3	8.5	14.4
IV(δ 145~165)	phenolic carbons	4.6	2.7	3.3	2.9	10.8
V(δ 165~185)	carboxyl carbons	9.2	6.6	7.3	7.1	7.8
Aromaticity ^b		0.17	0.12	0.16	0.14	0.25

^a Dividing of the peak areas was based on the suggestion of Leenheer *et. al.*(ref.[22]) and Normalized at 100%

^b The ratio of aromatic carbon content(δ 110~165) over aliphatic carbon content(δ 0~110)

^c cited from ref[20]

hemicellulose 등의 탄수화물 탄소 함량이 낮은 특성을 보였다. 특히, PAHs와 같은 소수성유기오염물질과 SOM의 친화력에 중요한 인자로 평가되는 방향족성(aromaticity)은 정제 토양휴민(Hu₆)이 0.14로 피트휴민(0.25)에 비하여 낮았다. 이러한 특성의 차이는 피트 HS이 일반 토양 HS에 비하여 상대적으로 낮은 휴믹화 단계의 물질임을 제시하는 것으로서 문헌의 결과와도 일치한다.^{6,20)} 이상에서 얻은 휴민의 분자구조 특성결과는 토양휴민의 분자구조 특성에 대한 비교자료 확보 및 소수성 유기오염물질과의 흡착 반응성 차이를 해석하는데 유용한 자료가 된다.

3.3. 토양휴민시료의 1-NP 흡착 특성

앞선 연구를 통해 HF 정제과정에서의 토양 무기물 성분의 제거로 인해 휴민시료의 유기탄소 함량은 일정하게 증가하며, ^{13}C NMR 분석을 통해 정제과정에서의 토양휴민의 분자구조에는 큰 변화가 없음을 확인하였다. 이러한 사실을 토대로 토양 무기물 성분 및 유기탄소 함량이 PAHs의 흡착에 미치는 영향을 1-NP를 대상으로 조사하였다.

Fig. 3은 Crude 휴민과 정제휴민 시료의 1-NP의 흡착실험 결과를 식 (2)의 Freundlich 등온식에 적용하여 해석한 결과이다. 그림에서 볼 수 있듯이 휴민과 1-NP의 흡착에 대하여 0.953~0.992의 결정계수(r^2)를 가진 직선형의 Freundlich plot을 얻을 수 있었으며, 기울기와 절편 값으로부터 각각 Freundlich 흡착상수 n 과 K_F 를 구하여 Table 3에 제시하였다. 비교를 위하여 피트 휴민에 대하여 얻어진 결과도 Table 3에 함께 나타내었다. 토양휴민에 대한 1-NP의 흡착세기(K_F)는 115.8~250.0의 범위에서, 정제 횟수가 경과할수록 일정하게 증가하였다. 특히, 높은 유기탄소 함량을 지닌 피트휴민의 경우 K_F 는 391.1로 토양휴민에 비하여 매우 높았다. 각 시료의 유기탄소 함량(OC, %)과 K_F 사이의 상관관계를 분석한 결과 $K_F = 7.0 \times \text{OC} + 81.2$ ($r^2 = 0.97$)의 높은 선형 상관성을 보였으며, 이는 SOM이 소수성 유기화합물의 토양흡착에 주요 역할을 담당하고 있음을 제시하며, 문헌에서의 결과와 일치한다.¹²⁾

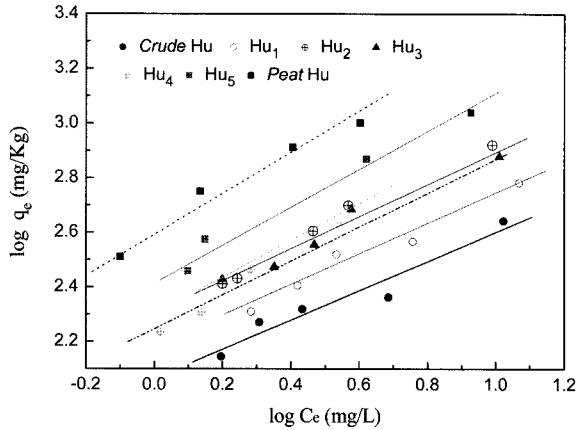


Fig. 3. Freundlich isotherms for the sorption of 1-naphthol to soil humins and peat humin.

Table 3. 1-Naphthol sorption coefficients and Freundlich model parameters for soil humins

Samples	Freundlich model parameters			Linear model parameters					
	$K_f(\text{mg/g})/(\text{mg/L})^n$	n	$r^{2,a}$	K_d (mL/g)	$r^{2,a}$	foc	K_{oc}^b (mL/g)	log K_{oc}	
Crude Hu	Hu ₀	115.8	0.538	0.968	24.6	0.994	0.918	268	2.43
De-ashed Hu	Hu ₁	153.3	0.561	0.953	48.9	0.990	1.215	403	2.60
	Hu ₂	199.5	0.677	0.956	68.2	0.997	1.570	411	2.61
	Hu ₃	202.5	0.678	0.968	68.5	0.991	1.659	436	2.64
	Hu ₄	213.8	0.683	0.987	90.3	0.996	1.797	503	2.70
	Hu ₅	250.0	0.697	0.982	102.0	0.998	1.870	545	2.74
Peat Hu		391.1	0.754	0.992	170.6	0.999	4.580	373	2.57

^a determination coefficient

^b calculated by dividing K_d with foc, total organic carbon contents (%) listed in Table 1.

한편, 흡착에너지의 불균일성을 나타내는 인자인 n 값은 모든 휴민시료에서 0.538~0.754의 범위에서 나타났다. 이는 1-NP의 휴민 흡착은 단순 선형 분배($n=1$)가 아니라 흡착위치에 따라 흡착에너지가 다를 수 있음을 의미한다. 정제시간에 따른 토양휴민의 비교 시 n 값은 Hu₀에서 0.538로 가장 낮았으며, 정제시간이 경과함에 따라 0.561(Hu₁)에서 0.697(Hu₅)로 일정하게 증가하였다. 일반적으로 n 값이 낮을수록 흡착의 비선형성(non-linear sorption)과 흡착자리의 불균일성은 증가하는 것으로 알려진다.²⁷⁾ 따라서 정제휴민에서의 1-NP에 대한 흡착의 비선형성 감소(즉, 높은 n 값)는 HF 처리에 따른 무기물성분(Fe, Si 등)의 제거로 무기물 자체 또는 휴민-광물질 착물의 형태로 제공되는 다양한 표면흡착자리의 감소에 기인한 것으로 판단된다. Xu 등²⁸⁾은 점토(clay) 성분 함량이 서로 다른 두 토양시료를 대상으로 한 1-NP의 흡착 비교실험을 통하여 점토함량이 높은 토양일수록 더 높은 비선형 흡착 특성을 보임을 보고한 바 있으며, Sheng 등²⁹⁾은 1-NP과 같은 극성의 PAHs 화합물의 경우 방향족 고리의 π 전자가 점토 표면과 전자 주개-받개 착물(electron donor-acceptor complex) 형성을 통해 흡착에 관여할 수도 있음을 제시한 바 있

다. 이러한 사실은 유기물 함량이 92% 이상을 차지하고 있어 무기물의 영향이 미미한 피트 휴민에서의 n 값이 0.754로 토양휴민(0.538~0.697)에 비하여 높게 나타난 것을 통해서도 확인할 수 있다.

휴민시료별 1-NP 흡착세기의 정확한 비교를 위하여 흡착 실험을 통해 도출한 분배계수 값(K_d , L/g)을 유기탄소 함량(foc, %)으로 보정한 유기탄소 표준화 분배계수($K_{oc} = K_d/foc$)를 구하였고, 그 결과는 Table 3에 제시하였다. 분배계수 K_d 는 Fig. 3의 C_e 에 대한 q_e 의 영역 중 선형($r^2 > 0.99$)의 실험 자료를 대상으로 식 (2)에 적용하여 구하였다. K_{oc} 는 기 도출한 Freundlich 흡착세기(K_f)를 이용하는 방법이 사용될 수 있으나, 이 경우 흡착상수의 단위(e.g., (mg/g)/(mg/L)ⁿ)가 n 값에 의존하기 때문에 정확한 상대비교가 어려우며,³⁰⁾ 흡착상수 K_f 와 n 을 사용하여 얻은 결과자료 역시 농도(C_e)에 따라 다른 single points K_{oc} 값이라는 점 때문에 실험농도 영역이 다를 경우 문헌자료와의 비교가 용이하지 않은 단점이 있다.

Table 3에서 볼 수 있듯이 각 시료의 유기탄소 함량을 보정하여 얻은 K_{oc} 값 역시 HF 정제에 따라 일정하게 증가하는 경향성을 보였다. Fig. 4는 휴민시료의 K_{oc} 값과 유기탄소 함량(OC, %)과의 관계를 도시한 것으로서, 선형회귀 분석결과 $K_{oc} = 24.6 \times OC + 57.9$ ($r^2 = 0.95$)의 관계식을 얻을 수 있었다. 기존 문헌에서는 이러한 흡착제사이의 K_{oc} 값의 차이가 생기기원이나 분자구조특성(즉, 방향족성, 분자의 극성도 등) 등에 의한 것으로 해석한다.^{9,12,31)} 한편, 본 연구에서의 휴민시료는 동일 기원의 유기물로서 앞서 ¹³C NMR 스펙트럼 분석을 통하여 분자구조 특성 역시 상호간에 유사함을 확인한 바 있다(Fig. 2). 따라서 본 연구의 결과는 HF 처리로 인한 토양휴민시료의 단순 유기탄소함량의 증가에 따라 1-NP와 반응할 수 있는 새로운 휴민분자의 반응자리(reactive surface)가 지속적으로 노출 증가되었기 때문으로 판단된다. 즉, 토양휴민시료는 알칼리 용해성 SOM 성분을 제거한 잔류토양이어서 많은 함량의 무기물을 포함하며, 대부분의 휴민분자는 토양 광물질과 결합된 상태로 존재한다.^{6,7)} 따라서 1-NP와 반응할 수 있는 휴민유기물 분자의 결합자리는 그만큼 감소하게 된다. 그러나 원소분석을 통해 분석한 유기탄소 함량 자체는 이러한 무기물과의 결합에 의한 감소를 고려하지 않은 시료 내 총유기탄소 함량을 측정된 것이므로 실제 1-NP와 반응하는 휴민 유기물의 함량과는 일치하지 않는다.^{12,13)} 이러한 해석을 뒷받침하는 문헌 자료로서, Rebhun 등,¹⁴⁾ Loar 등¹⁵⁾은 동일 유기탄소 함량의 용존성 HS과 무기물-결합 HS를 대상으로 PAHs와의 K_{oc} 값 비교실험을 통하여, 무기물-결합 HS이 상대적으로 낮은 K_{oc} 값을 보임을 발표한 바 있으며, Salloum 등¹³⁾은 1-NP에 대한 토양 유기물 성분별 합 K_{oc} (fractions)와 토양시료 자체에 대한 K_{oc} (source) 값의 차이(즉, $\Delta K_{oc} = K_{oc}(\text{fractions}) - K_{oc}(\text{source})$)를 비교한 결과, 토양유기물 함량이 높은 토양시료일수록 ΔK_{oc} 의 (+) 값이 증가함을 확인한 바 있다. 이상의 결과로부터 Fig. 4에서 도출한 관계식을 적용 외삽하여 결정된 고유 토양휴민분자(즉, 100% OC)의 1-NP 흡착상수, K_{oc-100} 는 ca. ~2518 mL/g 정도로 평가된다.

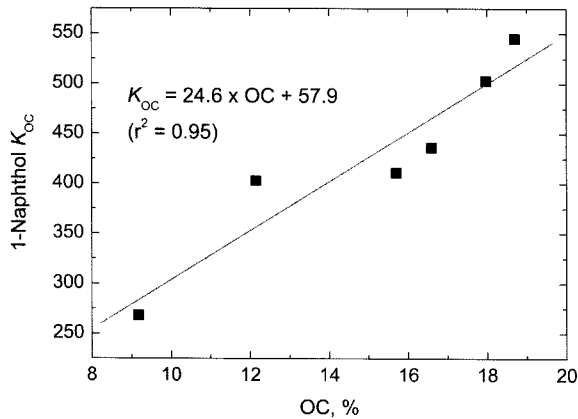


Fig. 4. Correlation between K_{OC} and organic carbon contents in soil humins.

한편, 흡착제의 분자구조 특성이 K_{OC} 값에 미치는 영향은 Fig. 5에 제시한 정제휴민과 피트휴민의 ^{13}C NMR 스펙트럼 비교를 통하여 규명할 수 있었다. 피트휴민의 경우 높은 유기물 함량과 낮은 무기물 함량(< 5%)에도 불구하고, K_{OC} 값은 373 mL/g으로서 토양휴민(403~545)에 비하여 낮았다. 한편, 토양휴민과 피트휴민의 분자구조는 Fig. 5 및 Table 2의 각 탄소형태별 분포함량의 비교에서 볼 수 있듯이 지방족 탄소 영역(δ 0~110)에서 뚜렷한 차이를 보였다. 즉, 토양휴민분자는 알킬탄소(δ 0~50) 성분이 전체 지방족 탄소의 약 45%를 차지하는 반면, 피트휴민의 경우 cellulose 계열의 탄수화물 탄소(δ 50~110)성분이 지방족 탄소의 85%를 차지하고 있다. 흔히, PAHs에 대한 K_{OC} 값은 지방족 탄소함량이 높은 토양휴민이 방향족성이 높은 휴믹산에 비하여 높으며, 휴믹화도가 높을수록(“older organics”) 더 높은 것으로 알려진다.^{14,31)} 특히, Salloum 등³²⁾은 다양한 지방족성(aliphatic-rich) 자연유기물을 대상으로 한 PAHs와의 흡착실험을 통하여 K_{OC} 값은 유기물의 알킬탄소성분(paraffine carbon)함량이 높을수록 높으며, cellulose와 같은 결정성(crystalline) 유기물은 매우 낮은 K_{OC} 값을 나타냄을 밝힌 바 있다. 본 연구에서의 결과는 이상의 문헌 결과와도 일치하는 것으로서 휴민분자의 경우 알킬탄소 성분함량이 높을수록 1-NP에 대한 흡착친화력이 높음을 알 수 있다.

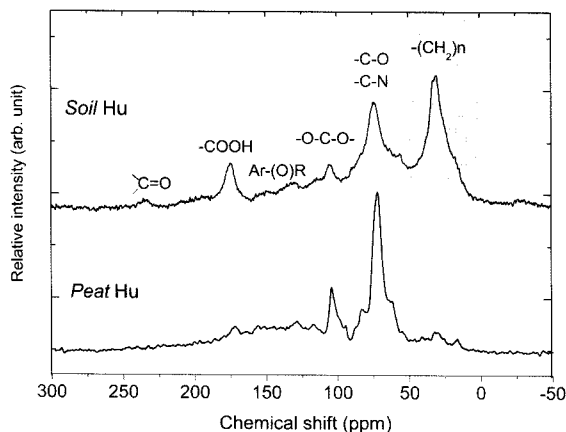


Fig. 5. CPMAS ^{13}C NMR spectra of soil humin and peat humins.

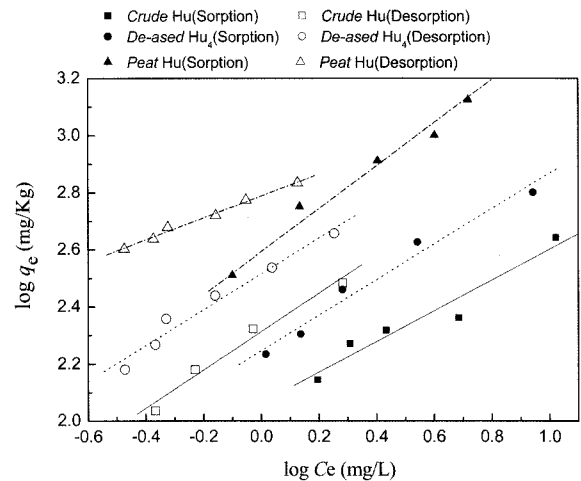


Fig. 6. 1-Naphthol sorption and desorption isotherms of humin samples.

Table 4. *Freundlich* parameters and hysteresis index for the sorption/desorption experiments

Samples	Sorption			Desorption			Hysteresis index(HI) ^c (at $C_e = x$ mg/L)		
	$\log K_F^a$	n	$r^{2,b}$	$\log K_F$	n	$r^{2,b}$	0.1	1.0	10
Crude Hu	2.06	0.537	0.956	2.31	0.584	0.976	0.593	0.775	0.978
De-ashed Hu _a	2.32	0.680	0.967	2.52	0.625	0.967	0.738	0.531	0.349
Peat Hu	2.59	0.754	0.998	2.79	0.384	0.990	2.679	0.569	(-)-0.331

^a units in (mg/g)/(mg/L)ⁿ, ^b determination coefficient, ^c calculated from the *Freundlich* sorption/desorption parameters listed in this table

3.4. 휴민시료의 1-NP 탈착 특성

Fig. 6과 Table 4는 휴민시료에 대한 1-NP의 탈착 특성을 조사하기 위하여 Crude 휴민과 정제휴민(Hu_a) 및 피트휴민을 대상으로 다단계탈착 실험을 수행한 결과를 나타낸 것이다. 모든 휴민시료에서 탈착등온선의 *Freundlich* 흡착세기(K_F)가 흡착등온선에 비하여 높으며 흡착과 탈착 등온선의 n 값이 일치하지 않는 ‘Hysteresis 현상’을 볼 수 있었다. 이는 휴민시료에 대한 1-NP의 흡착과 탈착은 비가역적으로 일어남을 의미하는 것으로서 PAHs의 비가역적 토양흡착에 토양휴민 성분이 중요한 역할을 담당하고 있음을 입증한다.^{7,12,33)}

흡착-탈착의 비가역성에 대한 보다 자세한 정보를 얻기 위해 흡착과 탈착 등온선의 *Freundlich* 흡착상수(n , K_F)와 식 (5)를 적용하여 hysteresis index(HI)를 구하였고, 그 결과는 Table 4에 제시하였다. Table 4의 HI 값은 본 실험에서의 1-NP 평형농도 영역($C_e = 0.3 \sim 8.8$ mg/L)을 고려하여 산출한 것이다. 일반적으로 HI 값이 높을수록 흡착-탈착의 비가역성이 높고 주어진 실험조건에서 흡착된 용질의 탈착이 더 어려움을 의미하며, 주요 원인으로서는 흡착제와 흡착질 사이의 강한 결합 및 상대적으로 느린 탈착반응 속도에 기인하는 것으로 알려진다.³³⁻³⁵⁾ 전체적으로 HI 값은 (+)를 나타내었으며, 흡착제별 비교 시 1-NP의 평형농도(C_e) 영역에 따라 서로 다른 변화양상을 보였다. 즉, 낮은 용질농도($C_e = 0.1$ mg/L) 영

역에서의 HI 값은 피트휴민(2.697) \gg Hu₄(0.738) > Crude 휴민(0.593)의 순으로 높은 유기물 함량을 지닌 피트휴민에서 높은 반면, 높은 용질농도($C_e = 10$ mg/L)에서는 Crude 휴민(0.978) > Hu₄(0.349) > 피트휴민(-0.331)의 순으로 무기물 함량이 높은 Crude 휴민에서 높은 HI 값을 나타냈다. 이는 Crude 휴민과 피트휴민에서의 흡착과정이 피흡착질의 농도영역에 따라 서로 다른 특성(즉, sorption pattern)을 가질 수 있음을 제시한다. 문헌자료를 토대로 본 연구결과를 해석할 때, 높은 용질농도에서의 Crude 휴민에서의 높은 hysteresis는 농도구배(concentration gradient)에 의한 흡착분자의 휴민-무기질 입자내로의 침투에 의한 것으로 해석할 수 있다.^{12,35,36} Weber 등³⁵ 및 Haung 등³⁶은 PAHs의 토양흡착에서 흔히 관찰되는 hysteresis 현상은 SOM 및 무기물 성분의 중간(meso-) 및 미세기공(micro-) 구조로의 흡착분자의 침투로 인한 탈착속도의 저하가 원인이며, 이러한 현상은 낮은 유기탄소와 높은 광물질(minerals)함량을 가진 토양일수록 더 크게 나타남을 보고한 바 있다. 또한, Oren과 Chetz³⁷ 및 Chefetz 등³⁸ 역시 각각 phenanthrene과 triazine을 대상으로 한 흡착질 평형농도 영역별 토양입자에의 hysteresis 실험결과와 해석을 통해 본 연구에서와 유사한 결론을 도출한 바 있다.

한편, 탈착 실험과정을 통해 회수된 1-NP 농도로부터 계산한 총회수율(각 탈착단계별 수용액 중 1-NP 측정 농도의 합)을 비교한 결과, 총 회수율(recovery yield, %)은 피트 휴민($\sim 81 \pm 2$) < 정제휴민(Hu₄)($\sim 93 \pm 3$) < Crude 휴민($\sim 102 \pm 3$)의 순으로서, 흡착에 탈착 함량을 기준으로 평가한 비가역성은 피트 휴민에서 가장 높았다. 즉, Crude 휴민의 경우 흡착된 1-NP의 대부분이 수용액(pH 4.5 \pm 0.1)으로 탈착되어 회수된 반면, 피트휴민의 경우 흡착 농도의 약 19%는 탈착되지 않고 휴민에 결합된 상태로 잔류함을 의미한다. 이는 앞서 저 농도영역($C_e = 0.1$ mg/L)에서 비교한 흡착제별 hysteresis 분석결과와도 일치하는 것으로서 피트휴민의 경우 낮은 용질농도에서 강하게 흡착된 부분이 연속추출과정에서 탈착되지 않았기 때문이다.

4. 결론

본 연구에서는 HF 처리에 따른 토양휴민을 대상으로 한 ¹³C NMR 분석과 1-NP의 흡착-탈착 특성 비교 분석을 통하여 휴민시료의 구조적 특성과 무기물 성분이 1-NP의 흡착에 미치는 영향을 규명할 수 있었다. 특히, 2% HF를 사용한 정제과정을 통하여 토양휴민 분자의 구조분석(by ¹³C NMR) 효과를 높일 수 있었으며, 휴민시료 내 무기물 성분이 1-NP의 비선형 흡착과 유기탄소 표준화분배계수(K_{oc}) 값에 미치는 영향을 규명할 수 있었다. 본 연구를 통해 얻은 결과를 요약하면 다음과 같다.

1) 토양휴민시료의 HF(2%-2시간) 정제결과, 유기탄소(OC, %) 함량은 Crude 휴민의 $\sim 9.2\%$ 에서 정제 휴민시료(Hu₄-Hu₆)에서는 18% 이상으로 증가하였고, 액상으로 용출되는 Fe

의 함량이 초기농도의 1/15 이하로 급격히 낮아지면서, ¹³C NMR 분석의 정확성높일 수 있었다.

2) ¹³C NMR 분석결과, HF처리에 관계없이 모든 토양휴민 시료의 각 탄소형태별 분포는 전체적으로 유사하게 나타났으며, 이로부터 정제휴민의 NMR 분석결과가 원 토양시료에서의 휴민분자의 탄소구조 특성을 대표할 수 있음을 확인하였다. 토양휴민분자는 알킬 탄소 $\sim 39\%$, 탄수화물 탄소 $\sim 42\%$, 방향족 탄소 $\sim 11\%$ 등으로 구성되며, 상대적으로 낮은 휴믹화도 단계의 HS인 피트휴민과 비교해 파라핀계열의 지방족 탄소($\delta \sim 30$) 함량이 높은 구조적 특징을 보였다.

3) 1-NP과의 흡착실험 결과, HF 정제에 따른 유기탄소 함량이 높아질수록 Freundlich 흡착세기(K_F)와 n 값이 일정하게 증가하였다. 이는 휴민분자와 결합된 무기물 성분이 HF 처리로 인해 제거되면서 흡착의 비선형성이 감소하면서 1-NP에 대한 흡착세기가 증가하고 있음을 나타낸다. 특히, HF 정제에 따른 유기탄소 표준화 분배계수($K_{oc} = K_d/f_{oc}$)의 증가는 ¹³C NMR 분석결과에서 모든 토양휴민시료의 구조적 특성이 유사함을 고려할 때, 휴민분자의 결합자리를 차단하고 있던 토양무기물 성분이 제거되면서 단순 유기탄소 함량의 증가 이외에 1-NP와 반응할 수 있는 휴민분자의 결합자리가 지속적으로 노출되었기 때문으로 해석된다.

4) 한편, 토양휴민과 피트휴민의 K_{oc} 값을 비교한 결과 피트휴민의 K_{oc} 값은 373 mL/g으로서 정제 토양휴민(403~545)에 비하여 낮았다. 이는 두 흡착체의 분자구조 차이에 기인한 것으로서 토양휴민분자에서 상대적으로 높은 알킬탄소($\delta 0 \sim 50$) 함량에 기인한다($36 \sim 39\%$ vs 10%).

5) 탈착실험 결과, 모든 휴민시료에서 흡착과 탈착등온선이 일치하지 않는 'Hysteresis 현상'을 보였으며, Freundlich 흡착상수를 이용하여 도출한 hysteresis index와 탈착을 통해 회수된 1-NP의 총회수율(%) 값을 토대로 판단할 때, 휴민시료의 유기물함량이 높을수록 흡착에 탈착 hysteresis가 높아지는 경향을 보였다.

이상의 결과로부터 토양휴민은 1-NP과 비가역적 흡착반응을 유발하며, 휴민시료에 존재하는 무기물 성분이 흡착의 비선형성과 K_{oc} 값의 차이에 영향을 미치고 있음을 확인하였다. 따라서 소수성 유기화합물의 토양흡착에 미치는 SOM의 영향을 평가함에 있어서 유기물 함량과 분자특성 이외에 토양무기물과의 결합에 의한 물리적 상태(physical configuration) 등이 종합적으로 평가되어야 하며, 향후 이에 대한 보다 정량화된 연구가 필요할 것으로 판단된다. 본 연구에서의 결과는 토양 자체(bulk soil)를 대상으로 한 PAHs의 흡착에 대한 토양 유기물의 영향을 해석하는데 유용한 기초 자료로 활용될 수 있다.

사 사

본 연구는 2004년도 한국학술진흥재단의 연구지원으로 이루어졌음(과제번호 KRF-2004-D00379).

참고문헌

1. IPCS environmental health criteria 202, "Selected non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons," *World Health Organization*, Geneva(1998).
2. US Environmental Protection Agency, electronic source, [http://www.epa.gov/ttn/atw/hlthef\(2003\)](http://www.epa.gov/ttn/atw/hlthef(2003)).
3. Chiou, C. T., McGroddy, S. E., Kile, D. E., "Partition characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons on soils and sediments," *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 264~269 (1998).
4. Luthy, R. G., Aiken, G. R., Brusseau, M. L., Cunningham, S. D., Gschwend, P. M., Pignatello, J. J., Reinhard, M., Traina, S. J., Weber Jr., W. J., and Westall, J. C., "Sequestration of hydrophobic organic contaminants by geosorbents," *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 3341~3347(1997).
5. Stohs, S. J., Ohia, S., and Bagchi, D., "Naphthalene toxicity and antioxidant nutrients," *Toxicology*, **180**, 97~195(2002).
6. Aiken, G. R., MaKnight, D. M., and Wershaw, R. L. (eds.), *Humic Substances in Soil, Sediment and Water: Geochemistry, Isolation, and Characterization*, John Wiley and Sons, USA, pp. 1~12(1985).
7. Rice, J. A., "Humin," *Soil Sci.*, **166**(11), 848~857(2001).
8. Wershaw, R. L. and Mikita, M. A., "NMR of humic substances and coal," Lewis Publisher, Michigan(1987).
9. Song, J., Peng, P., and Huang, W., "Black carbon and kerogen in soils and sediments. 1. Quantification and characterization," *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 3960~3967 (2002).
10. Preston, C. M., "Application of NMR to soil organic matter analysis: history and prospects," *Soil Sci.*, **161**, 144~166(1996).
11. Preston, C. M., Schnitzer, M., and Ripmeester, J. A., "A Spectroscopic and chemical investigation on the de-ashing of a humin," *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **53**, 1442~1447(1989).
12. Huang, W., Peng, P., Yu, Z., and Fe, J., "Review: Effects of organic matter heterogeneity on sorption and desorption of organic contaminants by soils and sediments," *Appl. Geochem.*, **18**, 955~972(2003).
13. Salloum, M. J., Dudas, M. J., and McGill, W. B., "Variation of 1-naphthol sorption with organic matter fractionation: The role of physical configuration," *Org. Geochem.*, **32**, 709~719(2001).
14. Renhun, M., Kalabo, R., Grossman, L., Manka, J., and RavAcha, C., "Sorption of organics on clay and synthetic humic-clay complexes simulating aquifer processes," *Water Res.*, **26**, 79~84(1992).
15. Laor, Y., Farmer, W. J., Aochi, Y., and Strom, P. F., "Phenanthrene binding and sorption to dissolved and to mineral-associated humic acid," *Water Res.*, **32**, 1923~1931(1998).
16. Jones, K. D. and Tiller, C. L., "Effect of solution chemistry on the extent of binding of phenanthrene by a soil humic acid: a comparison of dissolved and clay bound humic," *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 580~587(1999).
17. 이창훈, 유지호, 신현상, 정근호, 이창우, "국내토양휴믹 물질의 특성규명 및 DB 구축에 대한 연구," 한국지하수 토양환경학회 춘계학술대회, pp. 397~400(2003).
18. MacCarthy, P., "A proposal to establish a reference collection of humic materials from inter-laboratory comparisons," *Geoderma*, **16**, pp. 179-181(1995).
19. Tremblay, L., Kohl, S. D., Rice, J. A., and Gagne, J-P., "Effect of lipid on the sorption of hydrophobic compounds on geosorbents: a case study using phenanthrene," *Chemosphere*, **58**, 1609~1620(2005).
20. 이창훈, 신현상, 강기훈, "피트모스에서 추출한 휴믹물질 (휴믹산, 풀빅산, 휴민)의 화학적 및 분광학적 물질특성 규명," 한국지하수토양환경학회지, **9**(4), 42~51(2004).
21. Preston, C. M. and Newman, R. H., "Demonstration of spatial heterogeneity in the organic matter of de-ashed humin samples by solid-state ¹³C CPMAS NMR," *Can. J. Soil Sci.*, **72**, 13~19(1992).
22. Leenheer, J. A., McKnight, D. M., Thurman, E. M., and MacCarthy, P., *Humic Substances in the Suwannee River, Georgia: Interactions, Properties, and Proposed Structure*, US Geology Survey, Open-File Report 85-557, Denver, Colorado(1989).
23. Kan, A. T., Fu, G., and Tomson, M. B., "Adsorption/desorption hysteresis in organic pollutants and soil/sediment interaction," *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 859~867(1994).
24. Almendros, G., Guadalix, M. E., Gonzalez-Vila, F. J., and martin, F., "Preservation of aliphatic macromolecules in soil humin," *Org. Geochem.*, **24**, 651~659(1996).
25. Lichtfouse, E., Chenu, C., and baudin, F., "Resistant ultramineral in soils," *Org. Geochem.*, **25**, 263~265(1996).
26. Shin, H. S. and Moon, H., "An "Average" Structure Proposed for Soil Fulvic Acid Aided by DEPT/QUAT ¹³C NMR Pulse Techniques," *Soil Sci.*, **161**, 250~256 (1996).
27. Benjamin, M. M., *Water Chemistry*, McGraw-Hill Higher Edu., Singapor, pp. 558~567(2002).
28. Xu, F., Bhandari, A., and Asce, M., "Retention and distribution of 1-naphthol and naphthol polymerization products on surface soils," *J. Environ. Eng.*, **129**, 1041~1050(2003).
29. Sheng, G., Johnston, C. T., Teppen, B. J., and Boyd, S. A., "Potential contributions of smectite clays and or-

- ganic matter to pesticide retention in soils," *J. Agric. Food Chem.*, **49**(6), 2899~2907(2001).
30. Carmo, A. M., Hundal, L. S., and Thompson, M. K., "Sorption of hydrophobic organic compounds by soil materials: Application of unit equivalent Freundlich coefficient," *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 4363~4369(2000).
 31. Peuravuori, J., "Binding of pyrene on lake aquatic humic matter; the role of structural descriptors," *Anal. Chim. Acta*, **429**, 75~89(2001).
 32. Salloum, M. J., Cheffitz, B., and Hatcher, P. G., "Phenanthrene sorption by aliphatic-rich natural organic matter," *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 1953~1958(2002).
 33. Parikh, S. J., Chorover, J., and Burgos, W. D., "Interaction of phenanthrene and its primary metabolite(1-hydroxy-2-naphthoic acid) with estuarine sediments and humic fractions," *J. Contam. Hydrol.*, **72**, 1~22(2004).
 34. Huang, W. and Weber Jr., W. J., "A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments: 10. Relationship between desorption, hysteresis, and chemical characteristics of organic domains," *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 2562~2569(1997).
 35. Weber Jr., W. J., Huang, W., and Yu, H., "Hysteresis in the sorption and desorption of organic contaminants by soils and sediments: 2. Effects of soil organic matter heterogeneity," *J. Contam. Hydrol.*, **31**, 149~165(1998).
 36. Huang, W. and Weber Jr., W. J., "A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments: 11. Slow concentration-dependent sorption rate," *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 3549~3555(1998).
 37. Oren, A. and Chefetz, B., "Sorption-desorption behavior of polycyclic aromatic hydrocarbons in upstream and downstream river sediments," *Chemosphere*, **61**, 19~29(2005).
 38. Chefetz, B., Polubesova, T., and Bilkis, Y. I., "Sorption-desorption behavior of triazine herbicides in Kishon river sediments," *Water Res.*, **38**, 4383~4394(2004).