

토양 휴믹물질의 화학적 · 분광학적 특성에 따른 페난트린 흡착상수와와의 상관성 규명에 대한 연구

이두희 · 이승식 · 신현상[†]

서울산업대학교 환경공학과

(2008년 8월 28일 접수, 2008년 10월 20일 채택)

Chemical and Spectroscopic Characterization of Soil Humic and Fulvic Acids and Sorption Coefficient of Phenanthrene: A Correlation Study

Doo-Hee Lee · Seung-Sik Lee · Hyun-Sang Shin[†]

Department of Environmental Engineering, Seoul National University of Technology

ABSTRACT : In this study, the organic carbon normalized-sorption coefficients (*Koc*) for the binding affinity of phenanthrene (PHE) to 16 different soil humic and fulvic acids of various origins were determined by fluorescence quenching. The humic and fulvic acids used in this study were isolated from 6 different domestic soils including Mt. Hanla soil, *IHSS* standard soil and peat as well as Aldrich humic acid and characterized by elemental composition, ultraviolet absorption at 254 nm, composition of main structural fragments determined by CPMAS ¹³C NMR. The *Koc* values(×10⁴, L/kg C) for each of HA and FA samples were in the range of 1.48~8.65 and higher in HA compared to that of FA(3.13~8.65 vs 1.48~2.48) in the experimental condition([PHE]/[HS] = 0.02~0.2(mg/L)/(mg-OC/L), pH 6). The correlation study between the structural descriptors of humic and fulvic acids and log *Koc* values of phenanthrene, show that the magnitude of *Koc* values positively correlated with the UV₂₅₄ absorptivity([ABS]₂₅₄) and two ¹³C NMR descriptors (*C*_{Ar-H,C}, $\frac{\sum C_{Ar}}{\sum C_{Alk}}$), while negatively correlated with the independent descriptors of the(N+O)/C atomic ratios and ¹³C NMR descriptors (*I*_{C-O}/*I*_{C-H,C}). These results confirmed that the binding affinity for the hydrophobic organic compound, phenanthrene are significantly influenced by the polarity and aromaticity of soil humic and fulvic acids.

Key Words : Humic and Fulvic Acid, Polarity, UV Absorptivity, ¹³C NMR, *Koc*, Correlation Coefficient

요약 : 본 연구에서는 다양한 토양 휴믹산(HA) 및 풀빅산(FA)을 대상으로 형광소광법을 이용한 페난트린(PHE)과의 유기탄소 표준화 분배계수(*Koc*)를 도출하고, 각 휴믹물질의 화학적 및 분광학적 물질특성과 PHE에 대한 *Koc*와의 상관성을 조사하였다. 휴믹 물질은 한라산 토양을 포함한 국내 5개 지역의 토양과 국제휴믹학회(IHSS) 표준토양 및 이탄에서 추출한 HA와 FA 그리고 Aldrich사에서 구입한 HA 등 총 16종을 사용하였다. HA와 FA의 물질특성은 원소성분비와 254 nm에서의 UV 흡광도 및 ¹³C NMR을 이용한 탄소형태별 분포 등을 조사하였다. 본 실험조건([PHE]/[HS] = 0.02~0.2(mg/L)/(mg-OC/L), pH 6)에서의 토양 휴믹물질의 *Koc* 값(×10⁴, L/kg C)은 1.48~8.65의 범위이었으며, HA가 FA에 대하여 높게 나타났다(3.13~8.65 vs 1.48~2.48). log *Koc* 값과 물질특성과의 상관성 분석 결과, *Koc*값은 분자극성도((O+N)/C) 및 산소-포함 탄소 함량비(*I*_{C-O}/*I*_{C-H,C}) 등과는 강한 음(-)의 상관성을 보였으며, 254 nm에서의 UV 흡광도([ABS]₂₅₄)와 방향족탄소함량(*C*_{Ar-H,C}, $\frac{\sum C_{Ar}}{\sum C_{Alk}}$) 등과는 강한 양(+의) 상관성을 보였다. 이로부터 페난트린과 같은 소수성유기화합물과의 결합능력은 휴믹물질의 분자극성도가 낮을수록 그리고 분자의 불포화도와 방향족성이 높을수록 증가함을 확인하였다.

주제어 : 휴믹산, 풀빅산, 분자극성도, 자외선 흡광도, 탄소-13 NMR, 유기탄소 표준화 분배계수, 상관계수

1. 서론

토양 및 지하수내에 존재하는 소수성(hydrophobic) 유기 오염물질은 낮은 용해도로 인해 토양 입자에 흡착되거나 비수용성으로 잔류하면서 오랜 기간을 통해 주변 지하수의 오염원으로 작용한다.¹⁾ PAHs(polycyclic aromatic hydrocarbons)는 방향족 고리가 두 개 이상 연결된 구조로서 오일정제, 화학물질 제조 공정, 석탄의 타르와 중유 전환과

정 등의 산업현장 및 원유저장 시설과 철도용지 등에서 흔히 검출되는 대표적인 소수성 유기오염물질이다.²⁾ PAHs는 낮은 농도에서도 독성이 강하며 그 중 많은 물질이 발암 물질로 알려져 있어 미국 EPA에 의해 주요 토양 오염물질로 분류되어 있다.³⁾

토양에 유입된 PAHs의 거동은 토양 구성성분과의 흡·탈착에 영향을 받는다.^{1,4)} 특히, 토양유기물(soil organic matter)과의 흡착(sorption) 반응은 PAHs와 같은 소수성 유기 오염물질의 토양 내 분포와 생물학적 이용가능성 및 화학적 복원처리효율 등에 영향을 미치는 주요 요인으로 알

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

Fax: 02-971-5776

려져 있다.^{5,6)} 특히, 근래에는 토양유기물의 단순 함량 뿐만 아니라 물질특성이 PAHs의 토양 흡착에 중요한 인자로 작용함이 알려지면서 토양유기물의 화학적 및 구조적 특성에 따른 PAHs와의 흡착특성 해석에 대한 관심이 높아지고 있다. Burkhard⁷⁾은 70여 편의 문헌을 토대로 소수성 유기오염물질에 대하여 얻은 유기탄소 표준화 분배계수(Koc)와 옥탄올-물 분배계수(Kocw)와의 관련성을 조사한 연구에서 토양유기물의 기원에 따라 동일 함량조건에서 Koc 값이 최대 100배의 차이를 보임을 밝힌 바 있다. 또한, Xing⁸⁾은 토양유기물의 방향족성(aromaticity)이 높을수록 소수성 유기오염물질의 흡착 친화력이 증가하는 경향이 있음을 제시한 바 있다. 이러한 연구결과는 오염물질과의 흡착반응이 토양유기물의 함량 뿐만 아니라 고유의 물질특성이 중요 변수임을 입증한다. 그러나 다양한 유기물의 혼합체인 토양유기물 자체의 불균질성(heterogeneity)과 생성환경에 따른 지역적 특이성 차이 등으로 인해 그동안의 많은 연구에도 불구하고, 물질특성 및 오염물질과의 흡착반응 특성에 대하여 아직까지 통일화된 이론이 정립되어 있지 않은 상태이다.⁹⁾ 예로서 Chin 등¹⁰⁾과 Perminova 등¹¹⁾은 PAHs와의 흡착에 있어서 토양유기물의 방향족 성분 함량이 높을수록 흡착강도가 높은 것으로 보고한 반면, Chefetz 등¹²⁾과 Salloum 등¹³⁾은 오히려 지방족(aliphatic) 성분함량이 높을수록 흡착강도와 흡착의 비선형성이 증가하는 것으로 보고하고 있다. 이러한 상반되는 결과는 좀 더 다양한 기원의 토양유기물에 대한 폭넓은 연구결과의 축적이 필요한 이유이며, 토양유기물 성분의 분리 추출을 통한 보다 체계적인 연구가 도움이 될 수 있다.

휴믹물질(humic substances, HS)은 토양 및 지하수 중에서 가장 흔히 발견되는 대표적인 토양유기물이다. 휴믹물질의 함량은 일반적으로 전체 토양유기물의 50~80%를 차지하는 것으로 알려진다.¹⁴⁾ 휴믹 분자는 구조적으로 긴 사슬의 지방족 탄소 영역과 다 고리 방향족을 포함하는 방향족 탄소 영역이 존재하며, 이들의 분포와 특성이 소수성 유기오염물질과의 흡착반응에 중요한 역할을 하게 된다.^{15,16)} Kramer 등은 질량분석기와 탄소-13 핵자기공명분석(¹³C NMR) 등의 분석방법을 통해 휴믹 분자 단위 중 다 고리 방향족 구조(polycyclic aromatic structure) 단위가 존재함을 밝혀낸 바 있다.¹⁷⁾ 휴믹물질은 다양한 기원의 자연 유기화합물이 휴믹화(humification)라 불리는 생물적·무생물적 과정을 통하여 생성되는 고분자성의 불균질(heterogeneous) 유기물 혼합체이다. 따라서 휴믹물질은 일정한 화합물 군으로 분류될 수 없으며 단지 pH에 따른 용해도에 따라 휴믹산(humic acid: HA), 풀빅산(fluvic acid: FA), 휴민(humin) 등으로 분류된다.^{14,15)} 이들 휴믹 성분의 함량과 분자구조 특성은 토양기원이나 생성환경 등에 따라 다르며, 이로 인해 특정 기원의 휴믹물질에 대하여 얻은 연구 결과를 일반화하여 적용할 수는 없다. 따라서 보다 다양한 추출원에 따른 휴믹물질을 대상으로 한 물질특성과 오염물질과의 반응성 규명에 대한 연구 자료의 축적이 요구된다.

본 연구에서는 PAHs 모델 화합물로서 페난트린(PHE)을 선정하여 국제휴믹학회(IHSS) 표준 토양과 이탄을 포함한 국내 6개 지역의 토양시료로부터 분리·추출한 HA 및 FA와의 유기탄소 표준화 분배계수(Koc)를 도출하였다. 얻어진 PHE에 대한 Koc 값은 각 휴믹물질에 대하여 얻은 물질특성 자료(원소성분비, UV 흡광특성, ¹³C NMR)와의 상관성을 해석함으로써, PAHs의 흡착에 기여하는 휴믹물질의 주요 물질특성 인자를 규명하였다.

2. 실험 재료 및 방법

2.1. 토양시료 및 HA와 FA의 분리

본 연구에서의 HA와 FA는 국내 원자력발전소 주변 5개 지점(영광(YK), 울진(UJ), 고리(KR), 고성(KS), 월성(WS))과 제주 한라산 지역의 화산재 토양(한라(HL)) 및 비교를 위하여 국제휴믹학회(international humic substance society: IHSS)에서 구입한 토양 시료(Elliott Silt Loam Soil, Cat No. 1BS102M)와 ACADIAN PEAT MOSS Ltd.에서 구입한 캐나다 산 이탄토(Sphagnum peat moss)로부터 추출하여 사용하였다. 또한 Aldrich 사에서 구입한 HA(Na⁺)(Lot No. 675-2)도 비교물질로서 사용하였다. 여기서, 한라산(HL) 토양은 화산재 토양(volcanic ash soil)으로서 원자력발전소 주변의 화강암 기원 토양(granite soil)과 다른 특이성을 가진며,¹⁸⁾ IHSS 토양시료는 국제 표준시료로서 널리 사용되며¹⁹⁾ 이탄토의 경우 유기물 함량(OM)이 약 95% 이상(w/w)으로 생성기원이 일반토양과 다른 특이성을 가진다.^{20,21)} Aldrich HA의 경우 추출원에 대한 정확한 정보가 제공되지 않으나 많은 연구자에 의해 비교물질로 널리 활용된다. 토양 HA와 FA의 추출과 정제는 Soxhlet 용매 추출을 통해 Lipid 성분을 제거한 후, IHSS의 표준절차서¹⁹⁾에 따라 산·염기 침전법 및 XAD 흡착법을 이용하였고, 동결건조를 통하여 고운 분말상태의 최종시료를 얻었다. FA의 정제는 XAD 농축에 이은 Dowex-50X8(H⁺) 칼럼 통과를 통해 이루어졌다. 토양 HA와 FA의 자세한 추출 및 정제 과정은 이전 문헌에 보고한 바와 같다.²⁰⁾

2.2. HA 및 FA의 원소분석과 분광학적 분광분석

토양 휴믹물질의 C, H, O, N 원소분석은 CHNS-932, VTF-900(LECO Co.)을 사용하여 수행하였다. 토양 HA와 FA의 원소성분비(O/H, O/C, (N+O)/C 등) 값은 이들 원소분석 자료로부터 계산을 통해 얻었다.²⁰⁾ HA 및 FA의 흡광분석은 자외선-가시광선 분광분석기(Shimadzu, UV-1601PC)를 사용하여 측정하였다. HA와 FA 시료는 PHE 흡착실험에서 HA와 FA의 바탕용액으로 제조한 1~7 mg-OC · L⁻¹의 용액(pH 6.0)을 사용하였다. [ABS]₂₅₄은 각 농도별 시료 용액을 10 mm 석영 셀에 담아 200~300 nm영역에서의 흡광스펙트럼을 얻은 후 농도변화에 따른 254 nm에서의 흡광도 값을 plot한 후 기울기 값으로부터 결정하였다. 휴믹 분자의 탄소구조 분석은 CPMAS (cross polarization-magic angle

spinning)법을 이용한 ¹³C NMR 분광기(Bruker Avance II, 500 MHz Solid NMR)를 사용하여 수행하였다. 분석조건은 90° 펄스(4.5 μs), 1.5 ms의 접촉시간, 3s의 수집시간, 6 KHz의 로터 회전속도이었으며, 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. 정량분석을 위한 탄소형태별 영역의 설정은 HA 및 FA의 ¹³C NMR 분석관련 문헌 자료를 근거로 하여, δ 0~47(aliphatic H and C substituted carbons, C_{Alk-H,C}), δ 47~110(aliphatic O-substituted carbons, C_{Alk-O}), δ 110~145(aromatic H and C-substituted carbons, C_{Ar-H,C}), δ 145~165(aromatic O-substituted phenolic carbons, C_{Ar-O}), δ 165~190(carboxyl carbons, C_{COO}) 등 5개의 영역으로 나누어 분석하였다.²²⁾

2.3. 형광소광법에 의한 유기탄소표준화 분배계수 결정

휴믹 성분과 페난트린(PHE)과의 흡착실험은 형광소광(fluorescence quenching)법을 이용하였다.²³⁾ PHE(C₁₄H₁₀)는 Aldrich 사에서 구입하여 별도의 정제과정 없이 사용하였으며, 모 용액(~1.0 mg/L)은 과량을 녹여 포화용액을 만든 후, 0.45 μm membrane filter(MFS, JPO50)로 여과하여 조제하였다. 휴믹 성분과 PHE와의 흡착 실험은 회분식으로 수행하였으며 20 mL 용량의 serum bottle을 사용하였다. 반응용액은 일정 PHE 농도(0.2 mg/L)에 HA 및 FA 모용액(50 mg-OC/L)를 첨가하여 최종 농도가 1~9 mg-OC/L 이 되도록 변화시켰다. 여기서 휴믹물질의 농도는 TOC 분석(Shimazu, TOC-5000A)을 통해 결정하였다. 반응용액은 0.01M NaOH 또는 HCl을 사용하여 pH 6으로 조절하였으며, 20 min. 동안의 평형시간 경과 후 형광 분석을 실시하였다. 혼합 후 형광소광 피크의 변화를 관찰한 예비실험 결과, 약 15분 이후 3시간 까지는 일정한 형광피크 값을 주었으며 이후로는 휘발에 의한 피크의 감소가 관찰되었다. 이는 PHE와 휴믹성분 사이의 수차평형이 20분 이내에 도달됨을 의미하는 것으로서 PAHs의 형광소광을 측정할 때 문헌에서의 결과와도 일치한다.^{23,24)}

휴믹물질에 의한 PHE의 형광소광 측정값은 휴믹물질 자체의 형광바탕신호와 내부-필터효과(ner-filter effect)에 기인한 보정과정을 거친 후, 다음의 Stern-Volmer식에 적용하여 해석함으로써 유기탄소표준화 분배계수(Koc) 값을 도출하였다.²³⁾ 보정을 위한 HA 및 FA 시료는 1~9 mg-OC/L 조건에서 별도로 조제하여 사용하였고, 내부-필터 효과(IFE)는 형광 들뜸파장(λ_{ex}, 250 nm)과 방출파장(λ_{em}, 347 nm)에서의 HA와 FA 시료의 UV 흡광도를 측정하여 결정하였다.

$$\frac{F_0}{F} = 1 + K_{oc} [OC_{HS}] \quad (1)$$

여기서, F₀는 초기 PHE의 형광강도이고, F는 휴믹물질을 포함하고 있는 시료에서의 휴믹물질 영향을 보정한 형광강

도이다. [OC_{HS}]는 사용된 휴믹물질의 농도(mg-OC/L)이다.

형광분석은 JASCO사의 FP-750 형광분광기를 사용하였고, 형광스펙트럼은 동시형광(synchronous fluorescence, SyF) 모드에서 측정하였다. SyF스펙트럼은 5.0 nm 들뜸 슬릿너비와 5.0 nm의 방출슬릿너비, 500 nm min⁻¹의 주사속도 조건에서 350~600 nm의 파장범위에서 얻었다. 들뜸과 방출의 파장 차이(Δλ)는 30 nm로 일정하게 유지하였고, 모든 실험은 상온(25°C)에서 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 토양 HA 및 FA와 PHE과의 유기탄소 표준화 분배계수(Koc)

Fig. 1은 HA 및 FA와 PHE의 흡착반응에 대한 형광소광 결과를 보정과정을 거친 후 식 (1)에 적용하여 얻은 전형적인 Stern-Volmer plots을 나타낸 것이다. 문헌에 따르면 휴믹물질의 자체흡수에 의한 내부필터효과(IFE) 보정인자가 3 이상일 경우 PAHs의 형광소광 보정 값의 신뢰성이 낮아지는 것으로 알려진다.^{23~25)} 이에 본 실험에서는 내부필터효과에 의한 오차를 최소화하기 위하여 HA와 FA의 농도를 최대 7~9 mg/L 이하로 유지함으로써 IFE 보정인자를 1.0~1.5의 범위내로 유지하였다. 모든 HA 및 FA 시료에 대하여 Fig. 1에서와 유사한 형태의 Stern-Volmer plot을 얻었으며, 기울기 값으로부터 얻은 각 휴믹 성분의 PHE에 대한 Koc는 Table 1에 제시하였다.

본 실험조건([PHE]/[HS] = 0.02~0.2(mg/L)/(mg-OC/L), pH 6)에서 얻은 Koc 값은 비교물질로 사용한 Aldrich HA의 경우 4.58 × 10⁴(±0.25)L/kg C이었으며, 문헌에 보고된 Koc 값((4.1~4.6) × 10⁴ L/kg C)과 유사하게 나타났다.²⁵⁾ 국내산 토양 HA에 대한 Koc 값은(3.13~8.34) × 10⁴ L/kg C의 범위에서 나타났으며, FA에 대한 Koc 값은(1.48~2.48) × 10⁴ L/kg C로서 HA에 비하여 상대적으로 낮게 나타났다. 이는 문헌의 결과와도 일치하는 것으로서 일반적으로 토양 HA의 PAHs에 대한 Koc가 토양 FA에 비하여 2~3배 높은 것으로 알려진다.^{11,26)} 추출원에 따른 비교의 경우 IHSS HA의 Koc 값이 8.65 × 10⁴ L/kg C로서 낮은 부식화도 단계의 물질로 알려진 Peat HA(4.03 × 10⁴ L/kg C)로에 비하여 2배 이상 높았으며, 국내산 토양 HA에 비하여도 높은 Koc 값을 나타냈다. 본 실험조건에서의 국내산 토양 HA의 Koc 값(× 10⁴ L/kg C)은 WS HA(8.34) > UJ HA(6.05) > KS HA(5.62), YK HA(5.41) > HL HA(3.44), KR HA(3.13)의 순으로 나타났으며, FA의 경우에는 KS FA(2.00), KR FA(2.01) > HL FA(1.91), YK FA(1.90) > UJ FA(1.82) > WS FA(1.48) 순으로 나타났다. 추출원에 따른 휴믹 성분과 PHE와의 유기탄소 표준화 분배계수 값의 차이는 기존 문헌에 보고된 바와 같이 휴믹 자체의 물질특성에 기인한 것으로서,^{7,23~25)} 이러한 Koc 값의 차이에 영향을 미치는 주요 휴믹물질의 특성 인자에 대한 규명이 본 연구의 주요 목적이다.

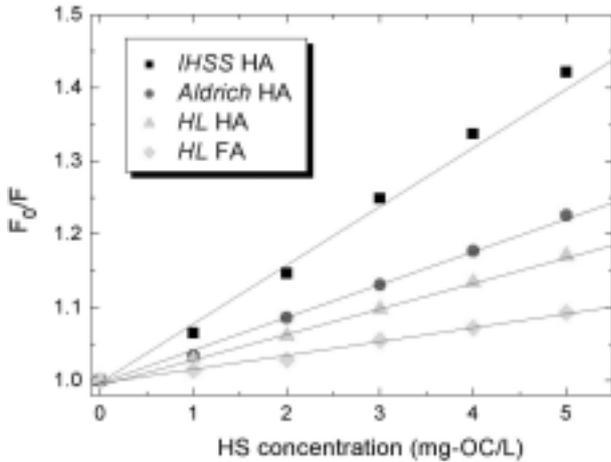


Fig. 1. Typical Stern-Volmer plots for phenanthrene fluorescence with the soil humic and fulvic acids used in this study.

Table 1. Organic carbon normalized sorption coefficients(K_{oc} , $L \cdot kg C^{-1}$) of phenanthrene for soil humic and fulvic acids obtained in this study

Sample	Humic Acid			Fulvic Acid		
	$K_{oc}, \times 10^4$	$\log K_{oc}$	r^2	$K_{oc}, \times 10^4$	$\log K_{oc}$	r^2
IHSS	8.65 ± 0.25^a	4.94	0.991	-	-	-
Aldrich	4.58 ± 0.08	4.66	0.997	-	-	-
Peat	4.04 ± 0.14	4.61	0.989	2.48 ± 0.09	4.39	0.998
HL	3.44 ± 0.07	4.54	0.998	1.91 ± 0.09	4.28	0.989
YK	5.41 ± 0.23	4.73	0.989	1.90 ± 0.10	4.28	0.998
UJ	6.05 ± 0.12	4.78	0.990	1.82 ± 0.12	4.26	0.995
KR	3.13 ± 0.05	4.50	0.998	2.01 ± 0.13	4.30	0.999
KS	5.62 ± 0.08	4.75	0.995	2.01 ± 0.05	4.30	0.994
WS	8.34 ± 0.28	4.92	0.991	1.48 ± 0.11	4.17	0.989

^a experimental condition, $[PHE]/[HS] = 0.02 \sim 0.2(mg/L)/(mg-OC/L)$, at pH 6, ^b \pm value corresponds to a confidence interval of the slope of the Stern-Volmer plot for the corresponding HA and FA amples at data points, $n = 5 \sim 6$ and $P = 95\%$

3.2. 토양 HA와 FA의 분자구조 특성(^{13}C NMR)과 K_{oc} 와의 상관성 해석

^{13}C NMR 분광법은 휴믹물질의 분자구조 특성에 대한 직접적인 정보를 얻을 수 있는 유용한 방법이다. Table 2는 토양 HA와 FA의 ^{13}C NMR 스펙트럼 분석을 통해 얻은 휴믹 분자의 탄소형태별 분포(%)를 제시한 것이며, Fig. 2는 본 연구에서의 전형적인 ^{13}C NMR 스펙트럼을 나타낸 것이다. 모든 HA와 FA의 스펙트럼은 파라핀 계열의 methylene(-CH₂-) 탄소 피크를 중심으로 한 알킬(alkyl) 탄소 영역(δ 0~47, $C_{Alk-H,C}$), 탄수화물 계열의 cellulose와 hemicellulose 구조단위의 O-alkyl 탄소 영역(δ 47~110, C_{Alk-O}) 및 alkyl-substituted 방향족 탄소 영역(δ 110~145, $C_{Ar-H,C}$)과 페놀계의 O-substituted 방향족 탄소 영역(δ 145~165, C_{Ar-O}), 그리고 ester, carboxylic acid 등의 카르복실기 탄소 영역(δ 165~190, C_{COO}) 등에서 서로 유사한 형태를 보였

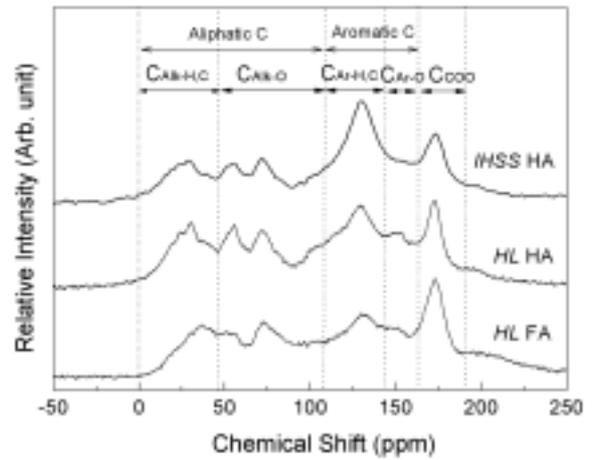


Fig. 2. Typical CPMAS ^{13}C NMR spectra of the soil humic and fulvic acids used in this study.

다.^{22,27,28} 그러나 휴믹 분자의 각 피크형태별 분포(%)는 Table 2에서 볼 수 있듯이 추출원에 따라 차이를 보였다. 전반적으로 HA는 방향족 탄소영역(δ 110~165)에서 높은 탄소 성분 함량을 보인 반면, FA는 지방족 탄소영역(δ 0~110) 및 카르보닐 탄소영역(δ 165~210)에서 상대적으로 높은 탄소성분 함량을 보였다.

이상의 ^{13}C NMR 분석결과를 토대로 HA와 FA 분자의 탄소형태별 분포함량(%)과 PHE에 대한 유기탄소 표준화 분배계수(K_{oc} , in Table 1)와의 상관성 분석을 실시하였다. Fig. 3은 각 탄소형태의 개별 ^{13}C NMR 인자 중 가장 높은 상관성을 보인 K_{oc} 와 휴믹 분자의 H, C-치환 방향족 탄소 함량($C_{Ar-H,C}$) 함량과의 상관관계를 도식화한 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이 $C_{Ar-H,C}$ 의 함량이 증가할수록 K_{oc} 값이 증가하는 경향성을 보였다. 상관성 분석결과, 상관계수 값(correlation coefficient, r^2)은 0.650으로 99% 신뢰수준($r^2 > 0.388$ at 자유도 $n-2 = 14$)에서 강한(significant) 상관성을 보였다.²⁹ Table 3은 본 연구에서의 HA와 FA 분자의 탄소형태별 분포함량(%)에 대하여 얻은 상관계수 값을 정리한 것이다. 분석결과, HA와 FA의 방향족탄소 함량($C_{Ar-H,C}$, C_{Ar-O})과는 달리 O-alkyl 탄소 함량(C_{Alk-O}) 및 카르복실 탄소함량(C_{COO})과는 95% 신뢰수준($r^2 > 0.247$ at $n-2 = 14$)에서 PHE의 K_{oc} 와 음(negative)의 상관성($r^2 = 0.369, 0.317$)을 나타냈다. 이러한 결과는 휴믹물질에 대한 PHE와의 흡착친화력은 방향족 탄소 함량이 높을수록, 그리고 탄수화물(carbohydrate) 계열의 지방족 탄소 및 카르복실 탄소와 같이 O-포함 탄소의 함량이 낮을수록 높은 경향이 있음을 제시한다. 한편, Salloum, 등¹³)은 지방족 탄소 함량이 높은(aliphatic-rich) 자연유기물을 대상으로 한 PAHs 흡착반응 연구에서 cellulose와 같은 결정성(crystalline)의 자연유기물은 매우 낮은 흡착친화력을 보임을 밝힌 바 있으며, 이는 본 연구에서의 O-alkyl 탄소 함량(C_{Alk-O}) 비교결과와도 일치한다.

토양 HA와 FA의 PHE 흡착에 있어서 지방족 탄소에 대한 방향족 탄소의 영향을 보다 정확히 비교하기 위하여

Table 2. Atomic ratios, UV absorbance and integrated results of ¹³C NMR spectra of soil humic and fulvic acids

Sample	Atomic ratios ^a			[ABS] ₂₅₄ ^c	Percentage of carbon(%) ^d				
	O/H	O/C	(N+O)/C		C _{Alk-H,C}	C _{Alk-O}	C _{Ar-H,C}	C _{Ar-O}	C _{COO}
<i>Humic Acid</i>									
IHSS HA	0.49	0.48	0.50	80.9	15.7	21.4	34.8	11.3	16.9
Aldrich HA	0.45	0.44	0.46	70.8	35.9	13.1	28.6	10.8	11.6
Peat HA	0.47	0.51	0.54	60.0	29.3	24.6	23.1	10.3	12.7
HL HA	0.46	0.47	0.54	68.0	21.2	25.8	26.2	11.4	15.5
YK HA	0.41	0.51	0.57	63.8	18.8	26.4	24.4	12.9	17.4
UJ HA	0.43	0.51	0.57	64.0	24.5	28.7	22.4	10.5	14.0
KR HA	0.39	0.46	0.52	65.3	31.4	24.4	21.5	9.7	13.0
KS HA	0.32	0.43	0.48	78.7	31.7	22.0	21.7	10.5	14.1
WS HA	0.33	0.48	0.45	67.2	25.4	24.0	27.4	9.8	13.4
<i>Fulvic Acid</i>									
Peat FA	0.61	0.65	0.66	57.4	22.1	28.7	21.8	10.3	17.1
HL FA	0.65	0.67	0.71	51.1	17.2	27.8	21.0	11.0	23.0
YK FA	0.53	0.54	0.57	48.3	21.3	30.1	19.9	10.2	18.6
UJ FA	0.51	0.53	0.56	48.4	25.3	32.1	17.6	8.3	16.8
KR FA	0.49	0.52	0.54	48.6	27.6	30.0	16.7	8.1	17.7
KS FA	0.50	0.53	0.55	50.1	29.3	27.8	17.1	8.1	17.5
WS FA	0.51	0.55	0.58	44.6	26.0	29.1	18.1	9.0	17.8

^a Atomic ratios are calculated on ash- and water-free basis. ^b absorbptivity at UV₂₅₄(unit: L · mg-C⁻¹ · cm⁻¹). ^cDividing of the peak areas was based on the suggestion of Leenheer et al.(1995)²²⁾ and Normalized at 100%: ¶ 0~47(C_{Alk-H,C}), ¶ 50~110(C_{Alk-O}), ¶ 110~145(C_{Ar-H,C}), ¶ 145~165(C_{Ar-O}), ¶ 165~190(C_{COO})

지방족 탄소함량(¶C_{Alk}) 대한 방향족 탄소함량(¶C_{Alk})의 비인 방향족성(aromaticity, ¶C_{Ar}/¶C_{Alk})과 PHE에 대한 Koc와의 상관성을 분석하였다. 그 결과 Table 3에서 볼 수 있듯이 95% 신뢰수준에서 높은 양(+)의 상관성(r² = 0.485)을 보였으며, 다음의 상관식을 도출하였다.

$$\log Koc = (0.86 \pm 0.24) \times \frac{¶C_{Ar}}{¶C_{Alk}} - (3.96 \pm 0.16) \quad (1)$$

이러한 결과는 토양 HA와 FA 분자의 방향족성 탄소영역(“aromatic core”)이 PAH의 흡착친화력에 영향을 미치는 주요 물질특성인자임을 입증하며, 상대적으로 지방족 탄소함량(¶C_{Alk})이 적을수록 방향족 고리에 대한 PHE와 같은 소수성물질의 흡착친화력이 상승되는 효과가 있음을 알 수 있다. 이상의 결과는 기존 문헌과도 일치한다. Xing³⁰⁾은 휴믹 분자가 구조적으로 사슬형의 지방족 탄소 영역(“flexible domain”)과 다고리 방향족을 포함하는 방향족 탄소 영역(“rigid domain”)으로 구분가능하며, 방향족 탄소 영역이 ¶-¶ 상호작용을 통한 PAHs와의 소수성 흡착에 핵심적인 역할을 하는 것으로 보고한 바 있으며, Perminova 등¹¹⁾은 휴믹화도(degree of humification)가 진행될수록 휴믹 분자의 방향족성이 증가하며, 높은 휴믹화도 단계의 물질일수록(즉, “older organics”) 소수성유기화합물과의 흡착친화력이 증가하는 경향이 있음을 제시한 바 있다.

한편, 휴믹 분자의 대표적인 친수성 부분인 카르복실 탄소 함량(C_{COO}) 및 방향족과 지방족 탄소 중 O-포함 탄소

의 함량비를 나타내는 I_{C-O}/I_{C-H,C} 값의 경우, Table 3에서 볼 수 있듯이 PHE에 대한 유기탄소 표준화 분배계수와 상관성 계수(r²)가 각각 0.317과 0.410으로 음(negative)의 상관도를 나타냈다. 여기서 C_{COO}는 산성작용기 함량을 나타내는 값으로 분자의 수용해도(water solubility)와 관련되며, I_{C-O}/I_{C-H,C}는 휴믹 분자의 극성도(polarity)에 직접적인 영향을 미치는 물질특성 인자이다. 이러한 결과는 휴믹 분자내 산성작용기 함량이 높을수록 그리고 분자 극성도가 높을수록 PAHs와의 흡착친화력은 감소하는 경향이 있음을 제시한다.

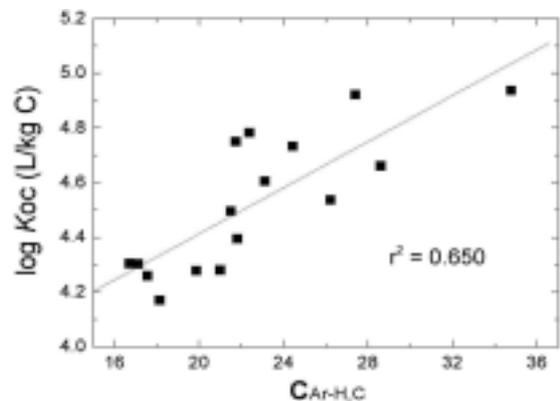


Fig. 3. Positive correlation between phenanthrene log Koc values and H,C-substituted aromatic carbon content(¶ 110~145) of the soil humic and fulvic acids.

Table 3. Squares of correlation coefficients(r^2) between log Koc values of phenanthrene and the structural parameters of soil humic and fulvic acids used in this study

Squares of correlation coefficients(r^2) ^a			
Individual ¹³ C NMR parameters		Other parameters	
C _{Alk-H,C}	0.001	O/H	0.430 ^b
C _{Alk-O}	0.369 ^b	O/C	0.336 ^b
C _{Ar-H,C}	0.650	(O+N)/C	0.355 ^b
C _{Ar-O}	0.321		
C _{COO}	0.317 ^b	[ABS] ₂₅₄ ^d	0.786
Combined ¹³ C NMR parameters			
$\sum C_{Alk} = C_{Alk-H,C} + C_{Alk-O}$	0.172 ^b		
$\sum C_{Ar} = C_{Ar-H,C} + C_{Ar-O}$	0.643		
$\sum C_{Ar} / \sum C_{Alk}$	0.485		
$I_{C=O} / I_{C-H,C}$ ^c	0.410 ^b		

^aCorrelation for 16 humic and fulvic acids. ^b(-) correlation. ^c(C_{Alk-O} + C_{Ar-O})/(C_{Alk-H,C} + C_{Ar-H,C}). ^dunit: L · cm⁻¹ · mg⁻¹

3.3. HA와 FA의 원소성분비 및 UV 흡광특성과 Koc와의 상관성 해석

원소성분비와 UV 흡광분석은 휴믹물질의 구조적 특성에 대하여 간접적인 정보를 제공하나, ¹³C NMR에 비하여 적은 양의 시료로 신속한 분석이 가능하여 상관성 해석에 유용하게 사용될 수 있는 물질특성 인자이다. Table 2는 휴믹 분자의 물질특성 인자로 널리 활용되는 산소에 대한 수소원자의 비(O/H)와 산소에 대한 탄소원자의 비(O/C) 및 분자극성도(polarity index, PI = (N+O)/C) 등의 원소성분비와 254 nm에서의 UV 흡광도 값([ABS]₂₅₄, L · cm⁻¹ · mg⁻¹)을 나타낸 것이다. 원소성분비의 경우 모든 항목에서 FA가 HA에 비하여 높게 나타났다. 이는 FA성분이 HA 분자에 비하여 산소-포함 작용기의 함량이 더 높음을 입증하며, FA 분자가 HA에 비하여 수용액에서의 용해도(solubility)가 높은 이유가 된다.¹⁴⁾ [ABS]₂₅₄는 휴믹물질의 정량 및 화학적·생물학적 변화 상태를 간접적으로 측정하는데 널리 이용된다.^{15,22)} 일반적으로 [ABS]₂₅₄ 값이 높을수록 유기탄소 당 불포화탄소결합이 많으며, 높은 방향족성을 가짐을 의미한다.¹⁵⁾ 본 연구에서의 토양 HA에 대한 [ABS]₂₅₄는 64~81범위였으며, FA(44~57)에 비해 높은 값을 보였다. 이는 HA가 FA 분자에 비하여 방향족성과 불포화도가 높음을 의미하며 생분해성이 낮을 수 있음을 제시한다.

Table 3은 이상의 원소성분비 및 UV 흡광도 인자와 PHE에 대한 유기탄소 표준화 분배계수와의 상관관계를 해석 결과를 제시한 것이다. 본 연구에서의 원소성분비 중 상관성 계수(r^2)는 O/H에서 높았으나, PI 값이 분자의 극성도를 표현하는데 보다 널리 활용되는 인자이다. Fig. 4는 토양 HA와 FA의 PI 값에 따른 PHE의 Koc와의 상관관계를 도식화한 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이 HA와 FA 분자의 PI가 증가할수록 Koc 값이 감소하는 경향성을 보였

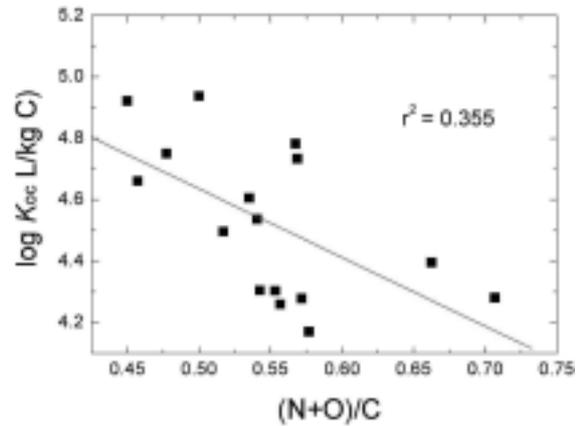


Fig. 4. Correlation between phenanthrene log Koc values and polarity index((N+O)/C) of the soil humic and fulvic acids.

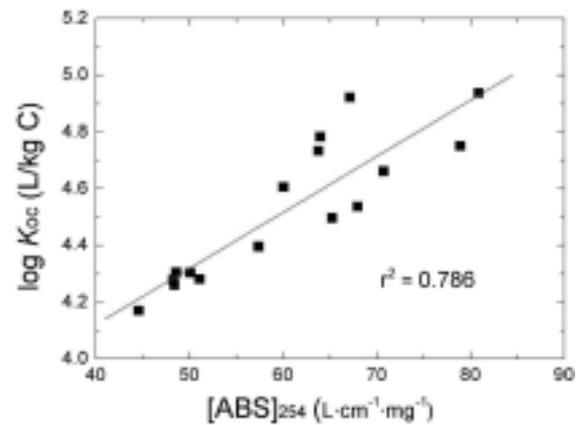


Fig. 5. Correlation between phenanthrene log Koc values and UV absorptivity at 254 nm([ABS]₂₅₄) of the soil humic and fulvic acids.

으며, 95% 신뢰수준에서 유의한 상관성($r^2 = 0.355$)을 보였다. O/H 및 O/C에 대하여도 강한 음의 상관성($r^2 = 0.430$)을 보였다. 이러한 결과는 추출원에 따른 특이성의 차이에도 불구하고 토양 HA와 FA 분자 내 산소-포함 작용기 함량 또는 분자극성도가 낮을수록 PHE에 대한 흡착 친화력이 높아짐을 확인한다. Kang 등³¹⁾도 동일 토양시료에서의 알칼리 연속추출을 통해 얻은 5종의 휴믹산(HA)를 대상으로 PAHs에 대한 유기탄소 표준화 분배계수와의 상관성 연구를 통해(N+O)/C 값이 높을수록 흡착 친화력이 감소하는 경향성이 있음을 보고한 바 있으며, Tanaks 등³²⁾도 chlorinated dioxin을 대상으로 23종의 휴믹산 및 풀빅산과의 흡착 상관성 연구에서 O/C 및(N+O)/C 값이 높을수록 다이옥신의 흡착 친화력이 감소함을 보고한 바 있다. 이상의 결과를 토대로 토양 HA와 FA의 분자극성도(PI)와 PHE의 Koc와는 다음과 같은 상관식을 도출하였다.

$$\log Koc = (-)(2.24 \pm 0.81) \times ((N+O)/C) + (5.75 \pm 0.45) \quad (2)$$

Fig. 5는 토양 HA와 FA에 대하여 얻은 [ABS]₂₅₄와 PHE

의 유기탄소 표준화 분배계수와와의 상관성을 도시화한 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이 [ABS]₂₅₄ 값이 클수록 Koc 값이 일정하게 증가하였으며, 상관계수(r^2) 0.786의 높은 상관성을 보였다. 이러한 결과는 토양 HA와 FA분자의 방향족성 및 불포화도가 높을수록 PHE에 대한 흡착친화력이 높음을 입증하는 것으로서 앞서 제시한 ¹³C NMR 분석 결과와도 일치하며, 다음과 같은 상관식을 도출하였다.

$$\log Koc = (0.020 \pm 0.002) \times ([ABS]_{254}) - (3.33 \pm 0.17) \quad (3)$$

4. 결론

본 연구에서는 다양한 추출원에 따른 토양 휴믹물질(HA, FA)의 화학적·분광학적 물질 특성과 페난트린 유기탄소 표준화 분배계수(Koc)와의 상관성을 조사하였고, 그 결과를 해석함으로써 소수성유기화합물과의 흡착반응에 영향을 미치는 휴믹 분자의 주요 물질특성 인자를 도출하였다. 토양 HA와 FA의 ¹³C NMR 스펙트럼과 원소성분비 및 UV 흡광특성 인자 등과 Koc 값과의 상관성 해석결과로부터, 방향족 탄소함량($\%C_{Alk}/\%C_{Ar}$, $C_{Ar-H,C}$), 분자극성도((N+O)/C), [ABS]₂₅₄ 등이 Koc 값 예측에 활용될 수 있는 주요 특성 인자임을 확인하였다.

본 연구를 통해 확보한 국내산 토양 HA와 FA의 주요 물질특성과 페난트린에 대한 유기탄소 표준화 분배계수(Koc) 자료는 토양유기물 관련 국내외 연구자에게 비교자료로 활용가능하다. 또한 물질특성-흡착특성 상관성 해석 자료와 주요 분자구조 특성인자는 기존 문헌에서 도출된 결과를 보완하는 자료로서 소수성유기오염물질의 토양흡착과 분포에 토양유기물이 미치는 영향과 거동 특성 평가에 유용한 기초자료로 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

사 사

이 논문은 2005년도 정부재원(교육인적자원부 학술연구 조성사업비)으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 연구되었음(과제번호 KRF-2005-D00423).

참 고 문 헌

1. Chiou, C. T., Partition and adsorption of organic contaminants in environmental systems, John Wiley & Sons, Hoboken, NJ(2002).
2. Edwards, N., "Polynuclear aromatic hydrocarbons(PAHs) in the terrestrial - A review," *J. Environ. Qual.*, **12**, 427 ~ 441(1983).
3. US EPA(Environmental Protection Agency) Home Page, <http://www.epa.gov/ttn/atw/hlthef>(2003).
4. Means, J. C., Wood, S. G., Hassett, J. J., and Banwart, W. L., "Sorption of polynuclear aromatic hydrocarbons by sediments and soils," *Environ. Sci. Technol.*, **14**,

- 1524 ~ 1528(1980).
5. Holman, H. Y. N., Nieman, K., Sorensen, D. L., Miller, C. D., Martin, M. C., Borch, T., McKinney, W. R., and Sims, R. C., "Catalysis of PAH biodegradation by humic acid shown in synchrotron indfrared studies," *Environ. Sci. Technol.*, **35**(6), 1270 ~ 1280(2002).
6. Guerin, W. F. and Boyd, S. A., "Bioavailability of naphthanthene associated with natural and synthetic sorbents," *Water Res.*, **31**, 1504 ~ 1512(1997).
7. Burkhard, L. P., "Estimating dissolved organic carbon partition coefficients for nonionic organic chemicals," *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 4663 ~ 4668(2000).
8. Xing, B., "Sorption of naphthalene and phenanthrene by soil humic acids," *Environ. Pollut.*, **111**, 303 ~ 309(2001).
9. Huang, W., Peng, P., Yu, Z., and Fu, J., "Effects of organic matter heterogeneity on sorption and desorption of organic contaminants by soils and sediments," *Appl. Geochem.*, **18**, 955 ~ 972(2003).
10. Chin, Y. P., Aiken, G. R., and Danielsen, K. M. "Binding of pyrene to aquatic and commercial humic substances: The role of molecular weight and aromaticity," *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 1630 ~ 1635(1997).
11. Perminova, I. V., Grechishchev, N. Y., and Petrosyan, V. S., "Relationships between structure and binding affinity of humic substances for polycyclic aromatic hydrocarbons: Relevance of molecular descriptor," *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 3781 ~ 3787(1999).
12. Chefetz, B., Deshmukh, A. P., and Hatcher, P. G., "Pyrene Sorption by Natural Organic Matter," *J. Environ. Sci. Technol.*, **34**, 2925 ~ 2930(2000).
13. Salloum, M. J., Chefetz, B., and Hatcher, P. G., "Phenanthrene sorption by aliphatic-rich organic matter," *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 1953 ~ 1958(2002).
14. Aiken, G. R., Mcknight, D. M., Wershaw, R. L. and MacCarthy, P. "An Introduction to Humic Substances in Soil, Sediment, and Water", In Humic Substances in Soil, Sediment and Water: Geochemistry, Isolation, and Characterization(G. R. Aiken, D. M., MaKnight and R. L. Wershaw, eds.), John Wiley and Sons, USA(1985).
15. Stevenson, F. J., Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions, John Wiley & Sons, New York(1982).
16. Hu, W. G., Mao, J., Xing, B., and Rohr, K. S., "Poly(methylene) crystallites in humic substances detected by nuclear magnetic resonance," *Environ. Sci. Technol.*, **34**(3), 530 ~ 534(1999).
17. Kramer, R. W., Kujawinski, E. B. and Hatcher, P. G., "Identification of black carbon derived structures in a volcanic ash soil humic acid by fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometer," *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 3387 ~ 3395(2004).
18. 신현상, 이동석, 강기훈, "분자량별 분류에 따른 휴믹산

- 의 구조적 특성 및 Eu(III)과의 착물반응 특성 비교에 대한 연구,” *분석과학*, **14**(2), 160~166(2001).
19. IHSS, International Humic Substance Society Home Page, <http://www.ihss.gatech.edu/>(1981).
 20. 이창훈, 신현상, 강기훈, “피트모스에서 추출한 휴믹물질(휴믹산, 풀빅산, 휴민)의 화학적 및 분광학적 물질특성 규명,” *지하수토양환경*, **9**(4), 42~51(2004).
 21. The Canadian Sphagnum Peat Moss Association Home Page, <http://www.peatmoss.com/>(1996-2002).
 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. Peuravuori, J., “Partition coefficients of pyrene to lake aquatic humic matter determined by fluorescence quenching and solubility enhancement,” *Anal Chim. Acta.*, **429**, 65~73(2001).
 24. MacCarthy, J. F., Morgan, J. J., “Interactions between polycyclic aromatic hydrocarbons and dissolved humic material: Binding and dissociation,” *Environ. Sci. Technol.*, **19**, 1072~1076(1985).
 25. Laor, T. and Rebhun, M., “Evidence for nonlinear binding of PAHs to dissolved humic acids,” *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 955~961(2002).
 26. Gauthier, T. D., Seitz, W. R., and Grant, C. L., “Effects of structural and compositional variations of dissolved humic materials on pyrene Koc values,” *Environ. Sci. Technol.*, **21**, 243~248(1987).
 27. Wershaw, R. L. and Mikita, M. A., NMR of humic substances and coal, Lewis Publisher, Michigan(1987).
 28. 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).
 29. Massart, D. L., Vandeginste, B. G. M., Buydens, L. M. C., De Jong, S., Lewi, P. J., and Smeyers-Verbeke, J., Handbook of chemometrics and qualimetrics: part A, Elsevier(1997).
 30. Chin, Y., Aiken, G., and O'Loughlin, E., “Molecular weight, poly-dispersity, and spectroscopic properties of aquatic humic substances,” *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 1853~1858(1994).
 31. Kang, S., Amarasirwardena, D., Vebeman, P., and Xing, B., “Characterization of ten sequentially extracted humic acids and a humin from a soil in western Massachusetts,” *Soil Sci.*, **168**, 880~887(2003).
 32. Tanake, F., Fukushima, M., Kikuchi, A., Yabuta, H., Ichikawa, H., and Tatsumi, K., “Influence of chemical characteristics of humic substances on the partition coefficient of a chlorinated dioxin,” *Chemosphere*, **58**, 1319~1326(2005).