

토양 휴민(Humin)의 분자구조 특성과 Phenanthrene 흡착상수와의 상관관계에 대한 연구

A Study on the Correlations between Molecular Structures of Soil Humins and Sorption Properties of Phenanthrene

이두희* · 엄원숙 · 신현상[†]

Doo-Hee Lee* · Won-Suk Eom · Hyun-Sang Shin[†]

서울과학기술대학교 환경공학과 · *서울과학기술대학교 에너지환경대학원 에너지환경공학과
Department of Environmental Engineering, Seoul National University of Science and Technology

*Department of Energy and Environment, The Graduate School of Energy and Environment,
Seoul National University of Science and Technology

(2013년 9월 12일 접수, 2013년 11월 24일 채택)

Abstract : In this study, sorption coefficients ($\log K_{OC}$, n) for the binding of phenanthrene (PHE) to soil humins, insoluble fraction of soil humic substances (HS), were determined and relationship between the sorption coefficients and structural characteristics of the soil humins were investigated. The soil humins used in the present study were isolated from 7 different soils including 5 domestic soils, an IHSS standard and a peat soil, and characterized by elemental analysis and CPMAS ^{13}C NMR method. ^{13}C NMR spectral features indicate that the soil humins are mainly made up of aliphatic carbons (57.1~72.3% in total carbon) with high alkyl-C moiety, and the alkyl-C contents ($C_{Al-H,C}$, %) was in order of granite soil Hu (26~42%) > volcanic ash soil, HL Hu (23.9%) > Peat Hu (14.0%). The results of correlation study show that a positive relationship ($r^2 = 0.77$, $p < 0.05$) between organic carbon normalized-sorption coefficients (K_{OC} , mL/g) and alkyl-C contents ($C_{Al-H,C}$, %), while negative relationship ($r^2 = (-)0.74$, $p < 0.05$) between Freundlich sorption parameter (n) and H,C-substituted aromatic carbon contents ($C_{Ar-H,C}$, %). The magnitude of K_{OC} values are also negatively well correlated with polarity index (e.g., PI, N + O)/C ($r^2 = (-)0.74$, $p < 0.1$). These results suggest that the binding capacity (e.g., K_{OC}) for PHE is increased in soil humin molecules having high contents of alkyl-C or lower polarity, and nonlinear sorption for PHE increased as the H,C-substituted aromatic carbon contents ($C_{Ar-H,C}$, %) in the soil humins increased. The PHE sorption characteristics on soil humins are discussed based on the dual reactive mode of sorption model.

Key Words : Soil Humins, Phenanthrene, Sorption Coefficients, ^{13}C NMR, Polarity Index

요약 : 본 연구에서는 불용성 토양 휴믹물질(HS)인 토양 휴민(Hu)을 대상으로 페난트린(PHE)과의 흡착상수(K_{OC} , n)를 조사하였고, 각 휴민 분자의 물질특성과 흡착상수와의 상관관계를 조사하였다. 토양 휴민은 한라산 토양을 포함한 국내 5개 지역의 토양과 국제휴믹학회(IHSS) 표준토양 및 이탄토(Peat)에서 분리한 7종을 사용하였으며, 원소성분비 및 고체 ^{13}C NMR을 이용한 탄소형태별 분포(%) 등을 조사하였다. 토양 휴민은 알킬탄소를 주요 성분으로 하는 높은 지방족 탄소함량(57.1~72.3%)을 가진 분자구조 특성을 보였으며, 추출원별 알킬탄소의 함량($C_{Al-H,C}$, %)은 화강암 기원의 토양 Hu (26~42) > 화산재토양 기원의 HL Hu (23.9) > Peat Hu (14.0)의 순으로 나타났다. 토양 휴민의 물질특성과 PHE 흡착상수의 상관성 해석결과, 유기탄소 표준화분배계수(K_{OC} , mL/g) 값은 알킬탄소 함량(%)과 높은 상관성($r^2 = 0.77$, $p < 0.05$)을 보인 반면, Freundlich plot을 통해 얻은 비선형 흡착상수(n)는 H,C-치환 방향족탄소 함량($C_{Ar-H,C}$, %)과 높은 상관성($r^2 = (-)0.74$, $p < 0.05$)을 보였다. K_{OC} 값은 분자극성도(PI, N+O)/C와도 높은 상관성($r^2 = (-)0.74$, $p < 0.1$)을 보여, 분자극성도 값도 소수성유기물의 흡착능 예측에 유용한 물질특성 인자임을 확인하였다. 이상의 결과로 부터 토양휴민 분자 내 알킬탄소의 함량이 높거나, 분자극성도가 낮을수록 PHE의 흡착능이 증가하며, 방향족탄소 함량이 높을수록 흡착의 비선형성(nonlinear sorption)이 증가하는 경향이 있음을 알 수 있었으며, 이러한 토양 휴민의 PHE 흡착특성은 dual reactive mode 흡착모델에 적용하여 해석하였다.

주제어 : 토양 휴민, 페난트린, 흡착상수, ^{13}C NMR, 분자극성도

1. 서론

토양 및 지하수내에 존재하는 소수성(hydrophobic) 유기 오염물질은 낮은 용해도로 인해 토양 입자에 흡착되거나 비수용성으로 잔류하면서 오랜 기간을 통해 주변 지하수를 오염시키는 오염원으로 작용한다.¹⁾ PAHs (polycyclic aromatic hydrocarbons)는 대부분이 강한 독성과 잔류성을 지닌 대표적인 소수성유기오염물질로서^{2,3)} 토양에 노출된 PAHs의 분

포와 거동은 토양 입자와의 흡·탈착과정에 크게 영향을 받는다. 특히, 토양유기물(soil organic mater, SOM)과의 상호작용을 통한 흡착(sorption)과 분배는 PAHs와 같은 소수성 유기오염물질의 토양 내 분포와 거동 특성에 영향을 미치는 주요 요인으로 알려진다. Guerin과 Boyd⁴⁾ 및 Holman 등⁵⁾은 PAHs가 SOM 입자에 강하게 흡착된 경우 토양입자로부터의 분리가 어려워 생물학적 제거가 용이하지 않은 반면, 용존성의 SOM에 흡착된 경우 생물이용 가능성은 오히려 증가

[†] Corresponding author E-mail: hyuns@snu.ac.kr Tel: 02-970-6625 Fax: 02-971-5776

할 수 있음을 밝힌 바 있다. 따라서 SOM과 PAHs 간의 상호작용에 대한 정확한 이해는 토양과 지하수 환경 중 오염물질의 존재형태(species)와 거동 평가 및 보다 효율적인 복원 기법의 선정에 중요한 기초자료가 된다.

한편, PAHs의 토양 흡착은 SOM의 함량(%) 뿐만 아니라 SOM의 물질특성이 중요한 인자로 작용함이 알려지면서 근래 들어 SOM의 물질특성을 기반으로 한 흡착특성 해석에 대한 관심이 높아지고 있다. 즉, 기존 연구에서의 SOM과 소수성 유기오염물질의 흡착특성 해석으로는 *n*-옥탄올-물 분배계수(K_{ow})나 용해도 자료 등을 적용한 단순 분배과정(즉, “solvent dissolution-like interaction”)에 의한 해석이 주를 이루어왔으나,⁶⁾ 비선형 등온흡착(nonlinear isotherm), 불균질 흡착자리 분포, 경쟁흡착, 흡착-탈착 hysteresis 등의 흡착이 실험을 통해 밝혀지면서, 최근에는 단순 분배이외에도 선택적 흡착(site-specific adsorption)을 포함하는 dual reactive domain 모델^{7,8)}의 개념이 널리 제시된다. 더욱이 이러한 흡착 특성은 SOM의 생성기원이나 구조적 특성(방향족성 또는 지방족성) 등에 따라 큰 차이를 보이는 것으로 알려진다.⁹⁾ Burkhard¹⁰⁾는 70여 편의 문헌을 토대로 소수성 유기오염물질에 대하여 얻은 유기탄소 표준화 분배계수(K_{oc})와 K_{ow} (옥탄올-물 분배계수)의 관련성을 규명한 연구에서 동일한 유기탄소함량(OC, %)에서도 SOM의 물질특성에 따라 K_{oc} 값이 최대 100배의 차이를 보임을 보고하였으며, 많은 연구결과에서 SOM 분자의 방향족성(aromaticity)이 높을수록 선택적 흡착(즉, hole-filling mechanism)에 의한 PAHs의 흡착세기가 증가함을 제시하였다.^{11,12)} 그러나 지방족 탄소함량이 높은 SOM을 대상으로 얻은 최근의 연구결과에서는 오히려 지방족(aliphatic) 성분함량이 높을수록 PAHs의 흡착 세기가 증가하는 것으로 보고하였다.^{13,14)} 이러한 상반되는 연구 결과는 기원에 따른 SOM 고유의 물질특성이 소수성유기물과의 흡착에 중요 변수임을 제시한다. 그러나 다양한 유기물의 혼합체인 SOM이 가지는 불균질성(heterogeneity)으로 인해 많은 연구에도 불구하고 아직까지 소수성 유기오염물질의 흡착에 대한 통일화된 이론이 정립되지 않은 상태이다.

휴믹물질(humic substances, HS)은 토양 및 지하수 중에서 가장 흔히 발견되는 대표적인 SOM이다. HS의 함량은 일반적으로 전체 SOM의 50~80%를 차지하는 것으로 알려진다.¹⁵⁾ HS는 다양한 기원의 유기화합물이 휴믹화(“humification”)라 불리는 생물적·무생물적 과정을 통하여 생성되는 불균질 유기물 복합체로서, pH에 따른 용해도에 따라 휴믹산(humic acid)과 풀빅산(fulvic acid) 및 휴민(humin, Hu) 등으로 분류된다. 특히, 토양 휴민(Hu)은 산과 알칼리의 모든 pH 조건에서 불용성을 띠는 HS 성분으로서 분자량이 크고 안정화된 물질이어서 토양에 유입된 소수성유기오염물질의 흡착과 고정화 반응에 주요 역할을 한다.¹⁶⁾ 그러나 토양 Hu는 대부분이 토양 무기질(점토, 금속산화물 등)에 강하게 결합된 상태로 존재하기 때문에 분리가 어렵고, 기존 연구가 주로 용존성 HS 성분인 휴믹산과 풀빅산에 치중되어 온

점 때문에, 그 중요성에도 불구하고 고유 물질특성과 반응성 규명에 대한 연구는 매우 미미한 실정이다.⁹⁾ 특히, Song 등¹⁷⁾과 Xiao 등¹⁸⁾은 토양 Hu 중 약 50~80%의 유기탄소(OC)가 케로젠(kerogen)이나 블랙카본(black carbon) 성분에 해당함을 제안한 바 있다. 블랙카본은 소수성 오염물질과 높은 친화력을 가지며 비가역 흡착 반응을 유발하는 주요 물질로 알려져 있어 토양 Hu 성분에 대한 보다 깊은 연구가 요구된다. 또한, 토양 Hu은 생성 환경에 따라 혼합유기물 성분의 응결(aggregation) 및 구조적 형태(conformation)가 다를 수 있기 때문에 다양한 생성 기원의 휴민을 대상으로 한 체계화된 연구가 필요하다.

이에 본 연구에서는 국제휴믹학회(IHSS) 표준토양과 이탄토(peat)를 포함한 국내 5개 지역의 토양시료부터 분리·추출한 토양 Hu을 대상으로 물질특성을 규명하고, PAHs의 모델 화합물로서 페난트린(Phenanthrene, PHE)을 선정하여 흡착상수(즉, Freundlich 흡착상수, 유기탄소 표준화 분배계수(K_{oc}))를 도출하였다. 얻어진 PHE에 대한 흡착상수는 각 토양 Hu에 대하여 얻은 물질특성 자료(원소성분비, ¹³C NMR)와의 상관관계를 해석함으로써, PAHs의 흡착에 기여하는 Hu의 주요 물질특성 인자를 규명하였다.

2. 실험 재료 및 방법

2.1 토양 Hu의 분리 및 정제

본 연구에서의 휴민(Hu) 시료는 국내에서 흔히 발견되는 화강암 기원 토양(granite soil)의 특성을 가진 4개 지점(영광(YK), 고리(KR), 고성(KS), 월성(WS))과 제주 한라산 지역의 화산재 토양(HL) 및 비교를 위하여 국제휴믹학회(International Humic Substance society; IHSS)에서 구입한 토양(Elliott silt Loam Soil, Cat No. 1BS102M)과 ACADIAN PEAT MOSS Ltd.에서 구입한 캐나다산 이탄토(Sphagnum peat moss)로부터 추출하여 사용하였다. 여기서, 한라산 지역의 화산재 토양(volcanic ash soil)은 강열감량법(LOI)으로 측정된 유기물 함량(OM)이 42.1%로 일반 화강암 토양(2~9%)에 비교해 높은 특성을 가진다.¹⁹⁾ IHSS 토양 시료는 국제 표준시료로서 널리 사용되며,²⁰⁾ 이탄토의 경우 유기물 함량(OM)이 약 95% 이상(w/w)으로 생성기원이 일반토양과는 다른 특이성을 가진다.²¹⁾

토양 Hu의 분리는 2 mm 체로 거른 토양시료를 대상으로 Soxhlet 추출($CHCl_3$:MeOH (1:3, v/v))을 통하여 Lipid 성분을 제거한 후, 국제휴믹학회(IHSS)의 표준절차서에 따라 알칼리(0.1 M NaOH) 추출법을 사용하여 수행하였다.^{15,19)} 알칼리 추출은 용존성 HS(휴믹산, 풀빅산 등)을 포함한 용존성 SOM을 제거하기 위한 과정으로서, 질소(N_2) 분위기 하에서 이루어졌으며, 알칼리 추출액이 색도를 띠지 않을 때까지 5회 이상 반복하였다. Hu시료의 정제는 Lipid와 용존성 SOM 성분이 제거된 잔류 토양시료를 대상으로 Preston과 Newman²²⁾이 제시한 불산(2% HF) 정제방법을 적용하였다. 즉, 잔류 토

양 시료는 증류수로 충분히 세척한 후(세척액의 pH 5~6), 2% HF용액과 고액비 1 : 10 (g/mL)의 조건에서 혼합하여 2 hr 동안 자석막대(magnetic bar)로 교반하면서 수행하였다. 이러한 정제과정은 3회 반복하였으며, 각 HF 처리과정에서 자석막대에 부착된 자성입자는 주기적으로 제거하였다. 정제과정을 거친 휴민시료는 증류수로 세척한 후 최종적으로 동결 건조하여 분말상태의 최종 시료(즉, De-ashed humin)를 확보하였다. 토양 Hu의 자세한 분리 및 정제과정은 앞서 발표한 문헌에 상세히 기록되어 있다.²³⁾

2.2. 원소분석 및 ¹³C NMR 분석

토양 Hu 시료의 원소분석은 CHNS-932, VTF-900 (LECO Co.)를 사용하여 수행하였다. C, H 및 N의 분석은 약 2 mg의 분말 시료를 주석(Sn) 캡슐에 담아 1,000°C로 가열함으로써 연소 시에 발생하는 CO₂, H₂O 및 N₂ 가스의 양을 IR (infrared)과 TCD (thermo conductivity detector) 검출기로 측정하였다. O의 분석은 휴민시료 10 g을 오븐에서 450°C로 4 시간 동안 가열하여 얻은 유기물 함량(Loss of ignition, LOI)을 이용하여 산정하였다.

Hu 시료의 탄소구조 분석을 위한 ¹³C NMR 스펙트럼은 CP/MAS (Cross polarization-magic angle spinning)법을 이용한 고체 NMR (Bruker Advance II, 500 MHz)를 이용하여 측정하였다. 분석조건은 90° 펄스(4.5 μs), 1.5 ms의 접촉시간, 5 s의 수집시간(acquisition time), 12 kHz의 로터 회전속도이었고, 정성적으로 양호한 신호 대 잡음비(S/N)를 가진 스펙트럼을 얻기 위해 1.5 × 10⁴번의 주사신호(FIDs)와 100 Hz의 선폭 증가함수(line broadening function)가 곱하여졌다. ¹³C NMR 스펙트럼은 0~210 ppm의 범위에서 얻었으며, 정량분석을 위한 탄소형태별 영역의 설정은 국제휴믹 학회의 제안에 따라 δ 0~50 (aliphatic H- and C-substituted carbons, C_{Al-H,C}), δ 50~110 (aliphatic O-substituted carbons, C_{Al-O}), δ 110~145 (aromatic H- and C-substituted carbons, C_{Ar-H,C}), δ 145~165 (aromatic O-substituted carbons, C_{Ar-O}), δ 165~210(carbonyl carbons, C_{CO}) 등 5개의 영역으로 나누어 실시하였다.²⁰⁻²¹⁾

2.3. 토양 Hu과 페난트렌과의 흡착실험

토양 Hu과 페난트린(C₁₄H₁₀, PHE)과의 흡착반응 실험은 20 mL 용량의 serum bottle을 사용하여 회분식(batch test)으로 수행하였다. PHE는 Aldrich 사(purity > 97%)에서 구입하여 별도의 정제과정 없이 사용하였으며, 모용액(1.0 mg/L, pH 6.0)은 과량을 녹여 포화용액을 만든 후, 0.45 μm 필터(MFS, JPO50)로 여과하여 조제하였다. 모용액에는 미생물의 영향을 방지를 위해 5 mM CaCl₂ 및 0.01 mM HgCl₂를 첨가하였다.

토양 Hu과 PHE 흡착을 위한 반응용액은 PHE 모용액을 3~10배로 희석하여 serum bottle (in 20 mL)에 넣은 후, 10 mg의 Hu 시료를 첨가하여 조제하였다. 용액의 pH는 0.1 M NaOH 또는 0.1 M HCl을 사용하여 pH 6으로 조절하였다.

반응용기는 PHE의 휘발을 최소화하기 위해 반응용기 상층 공간(head space)을 최소로 하였으며, 테프론 재질의 격막을 가진 알루미늄 캡으로 완전히 밀봉하였다. 각 serum bottle은 알루미늄박을 사용하여 빛의 유입을 차단한 뒤 회전식 교반기(FINEPCR[®], AG)에서 30 rpm으로 회전교반하면서, 5일 동안 반응시켰다.³⁰⁾ 반응 후, 각 시료는 원심분리를 통해 상등액과 침전물을 분리하였으며, 상등액으로부터 500 μL의 분석시료를 채취하여 잔류하는 PHE의 농도를 HPLC(영인과학, UV730D)을 사용하여 측정하였다. HPLC 분석 시 이동상은 80:20의 비율의 acetonitrile (ACN)과 초순수로 제조하여 사용하였으며, 이동상의 흐름속도(flow rate)는 1.8 mL/min을 유지하였다. 분리 분석은 Water사의 Supelcosil LC-18DB 컬럼(C18 4.6 × 150 mm, 5 μm particle size)을 이용하였으며, 254 nm 파장에서 UV 검출기를 이용하여 분석하였다.

2.4. 흡착자료 해석

토양 Hu시료와 PHE의 흡착실험 결과는 다음의 선형 등온식(linear isotherm) 및 Freundlich 등온식에 적용하여 해석하였고, 흡착특성 인자(K_f, n, K_d, K_{OC})를 도출하였다.^{14,24)} 식 (1)은 소수성오염물질의 토양흡착에 흔히 적용하는 Freundlich 등온식이며, 실험결과를 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 n과 K_f 값을 구하였다.

$$q_e = K_f \times C_e^n \tag{1}$$

$$\log q_e = \log K_f + n C_e \tag{2}$$

여기서, q_s는 평형상태에서 고체 흡착제(sorbent) 단위 질량당 흡착된 흡착질(sorbate)의 양(mg/g)이며, C_e는 평형상태에서의 수용액 중 흡착질 농도(mg/L)이다. K_f는 흡착능 계수(sorption capacity coefficient, (mg/g)/(mg/L)ⁿ)이며, n은 흡착의 비선형성(non-linearity)을 나타내는 인자로서 흡착자리의 덮힘(surface coverage)에 따른 결합세기의 감소율(i.e., 흡착에너지 분포)을 나타내는 흡착상수이다.

선형분배계수(K_d)값은 Hu과 PHE의 전체 데이터 중 낮은 농도영역에서의 선형부분(r² > 0.9에 해당하는 결과(전체 data의 70~80%)를 사용하였으며, 다음의 식 (3)에서 유도한 식 (4)의 C₀(x-축)에 대한 C_s(y-축)의 plot을 통해 기울기 값으로부터 구하였다.⁷⁾

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

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

여기서 K_d (L/mg)는 평형상태에서의 수중 흡착질 농도(C_e, mg/L)에 대한 고상 흡착질농도(C_s, mg/g)의 비이며, C₀는 흡

작질의 초기농도, V는 수용액의 부피(mL)이며, m은 첨가한 고상 흡착제의 농도(g)에 해당한다. 유기탄소표준화 분배계수(K_{oc})는 식 (4)에서 도출된 K_d 값을 유기탄소 함량(f_{oc} , %)로 보정(즉, $K_{oc} = K_d / f_{oc}$)하여 도출하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 토양 Hu의 원소성분비

Table 1은 토양 Hu에 대한 원소분석 결과를 나타낸 것이다. 소수성유기물의 토양흡착에 주요 역할을 담당하는 토양 Hu의 유기탄소(OC, %) 함량은 3.5~37.3%의 범위에서 추출원에 따라 큰 차이를 보였다. 화산재 토양인 HL Hu에서는 37.3%의 높은 유기탄소 함량을 보였으며, 화강암 기원의 토양에서는 KS Hu이 11.9%이었으며, 타 지역 Hu의 경우 3.5~7.4%의 유기탄소함량을 나타냈다. 특히, 비교물질로 사용한 Peat Hu에서는 48%의 높은 유기탄소 함량을 나타냈다.

원소성분비에 대한 보다 정확한 정보를 얻기 위해 탄소원자에 대한 수소원자의 비(H/C), 탄소원자에 대한 산소원자의 비(O/C)를 조사하였다. 그 결과, 토양 Hu에서의 H/C와 O/C 값은 각각 1.3~3.2와 0.5~1.5의 범위로서, 문헌에 보고된 용존성 토양 HS(HA, FA)의 원소성분비 분포(H/C = 0.5~1.6, O/C = 0.3~0.9) 보다 높게 나타났다(Table 1). 일반적으로 H/C 값이 높을수록 유기물질의 지방족성(aliphaticity)이 높음을 고려할 때,¹⁵⁾ 이러한 결과는 토양 Hu이 용존성 HS 성분에 비하여 상대적으로 $-CH_2$, $-CH_3$ 등의 지방족성 탄화수소 성분을 높게 포함하고 있음을 제시한다. 또한 토양 Hu에서의 상대적으로 높은 O/C 값은 용존성 HS 성분에 비하여 Hu 분자에 탄수화물(carbohydrate)과 카르복실산 등의 산소-포함 작용기의 함량이 높음을 제시한다. 한편, SOM의 물리적 형태(conformation)와 오염물질의 표면 흡착 용이성(ac-

Table 1. Elemental composition and atomic ratios of the soil humins

| Samples | Elemental composition (%) | | | | Atomic ratios | | | LOI ^{a)} (%) |
|-------------------------------|---------------------------|--------------|---------------|---------------|---------------|------|---------|-----------------------|
| | C | H | N | O | H/C | O/C | (N+O)/C | |
| IHSSHu | 10.86 | 1.88 | 1.02 | 19.04 | 2.08 | 1.32 | 1.40 | 32.8 |
| PeatHu | 48.05 | 5.82 | 1.38 | 40.17 | 1.32 | 0.63 | 0.65 | 94.9 |
| HLHu | 37.26 | 4.61 | 1.84 | 30.48 | 1.48 | 0.31 | 0.66 | 74.2 |
| YKHu | 3.56 | 0.46 | 0.46 | 12.09 | 2.41 | 0.63 | 0.78 | 10.1 |
| KRHu | 7.42 | 1.05 | 0.30 | 14.57 | 1.69 | 1.47 | 1.52 | 23.3 |
| KSHu | 11.89 | 1.33 | 0.29 | 8.61 | 1.34 | 0.54 | 0.56 | 22.1 |
| WSHu | 5.85 | 1.57 | 0.35 | 12.09 | 3.21 | 1.55 | 1.60 | 19.4 |
| Literature data ^{b)} | | | | | | | | |
| soil/Humic acids | 54~62 (C) | 29~37 (O) | 0.56~ 1.29 | 0.36~ 0.51 | 0.40~ 0.55 | | | <~5% |
| soil/Fulvic acids | 43~53 (C) | 39~49 (O) | 0.75~ 1.65 | 0.61~ 0.90 | 0.63~ 0.92 | | | <~4% |

^{a)} Loss of ignition (at 450 °C, 4 hr)

^{b)} Obtained from ref.¹⁵⁾

cessibility)에 중요한 영향을 미치는 인자로 알려진 분자극성도(polarity index, $PI = (N + O)/C$) 값^{14,24)}은 토양 Hu시료에서 0.56~1.60의 범위로 추출원에 따라 큰 차이를 보였다. 즉, 동일한 화강암 기원 토양인 WS Hu과 KR Hu이 1.5~1.6인 반면, YK Hu과 KS Hu (0.5~0.8)로서 약 2~3배 낮게 나타났다. 이상의 원소성분비 분석결과는 토양 Hu과 PHE과의 반응성 해석에 유용한 지표 인자로 활용될 수 있다.

3.2. 토양 Hu의 탄소구조분석 결과

Fig. 1은 토양 Hu의 ¹³C NMR 스펙트럼을 도식화한 것이며, 스펙트럼 분석을 통해 얻은 Hu 분자의 각 탄소형태별 함량 분포(%) 결과는 Table 2에 제시하였다. 비교를 위하여 국제 표준시료 널리 사용되는 국제휴믹학회(IHSS)에서 구

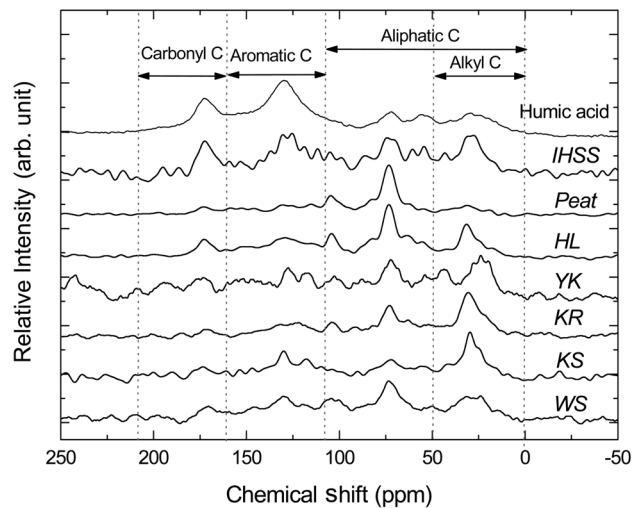


Fig. 1. CP/MAS ¹³C NMR spectra of soil humins and a IHSS humic acid.

Table 2. Integrated results of CP/MAS ¹³C NMR spectra of the soil humins

| Sample | Percent of carbon (%) ^{b)} | | | | | $\Sigma C_{Al}/\Sigma C_{Ar}$ ^{c)} | $I_{C-O}/I_{C-H,C}$ ^{d)} |
|--------------------------|-------------------------------------|------------|--------------|------------|----------|---|-----------------------------------|
| | Aliphatic C | | Aromatic C | | C_{CO} | | |
| | $C_{Al-H,C}$ | C_{Al-O} | $C_{Ar-H,C}$ | C_{Ar-O} | | | |
| Humic acid ^{a)} | 15.7 | 21.4 | 34.8 | 11.3 | 16.9 | 0.81 | 0.98 |
| IHSSHu | 23.1 | 35.1 | 29.7 | 2.9 | 9.1 | 1.96 | 1.05 |
| PeatHu | 14.0 | 51.7 | 20.5 | 7.8 | 10.1 | 3.00 | 2.14 |
| HLHu | 23.9 | 40.3 | 20.1 | 6.7 | 9.0 | 3.19 | 1.27 |
| YKHu | 26.1 | 31.0 | 17.7 | 8.7 | 12.6 | 3.46 | 1.20 |
| KRHu | 36.4 | 35.9 | 16.6 | 3.7 | 7.5 | 4.36 | 0.89 |
| KSHu | 42.3 | 26.8 | 13.2 | 6.2 | 9.0 | 5.25 | 0.76 |
| WSHu | 23.6 | 36.3 | 18.7 | 7.8 | 13.6 | 3.20 | 1.34 |

^{a)} Data of IHSS standard humic acid samples obtained from ref.²¹⁾

^{b)} Dividing of the peak areas was based on the suggestion of IHSS (1981)²⁶⁾ and Normalized at 100%; δ 0~50 ($C_{Al-H,C}$), δ 50~110 (C_{Al-O}), δ 110~145 ($C_{Ar-H,C}$), δ 145~165 (C_{Ar-O}), δ 165~210 (C_{CO})

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

^{d)} $(C_{Al-O} + C_{Ar-O}) / (C_{Al-H,C} + C_{Ar-H,C})$. ^{d)} n.d., not detectable

입한 휴믹산(HA)의 ¹³C NMR 분석결과¹⁹⁾도 함께 제시하였다. 그림에서 볼 수 있듯이 IHSS HA가 지방족 탄소(δ 0~110)에 비교해 방향족 탄소영역(δ 110~165)에서 상대적으로 높은 분포함량(37.1% vs 46.1%)을 보인 반면, 토양 Hu은 전체적으로 알킬탄소($C_{Al-H,C}$, δ 0~50)와 탄수화물 탄소(C_{Al-O} , δ 50~110)를 포함한 높은 지방족 탄소함량(57.1~72.3%)을 가진 분자구조 특성을 보였다. 추출원별 Hu 시료의 방향족 탄소에 대한 지방족 탄소함량 비(즉, $\Sigma C_{Alip}/\Sigma C_{Ar}$)를 비교했을 때, IHSS Hu이 1.96으로 동일기원인 IHSS HA (0.81)에 비교해 약 2.5배 높았으며, Peat Hu을 포함한 국내 토양 Hu에서도 $\Sigma C_{Alip}/\Sigma C_{Ar}$ 비는 3.0~5.3으로 높은 지방족성 탄소구조를 가지고 있었다. 특히, 동일한 화강암기원의 토양 시료에서도 WS Hu가 3.20, KS Hu는 5.25로 지역에 따른 큰 차이를 보였다. 이러한 결과는 기존의 용존성 HS(즉, HA)가 높은 방향족 탄소구조 특성을 가지는 것과는 달리, 토양 Hu 분자는 ~30 ppm 피크를 중심으로 한 파라핀 계열의 poly-methylene (-CH_n-) 알킬탄소($C_{Al-H,C}$)와 ~78 ppm의 피크를 중심으로 한 cellulose와 hemicellulose 구조단위로 구성된 탄수화물 탄소(C_{Al-O})가 주요한 탄소골격을 이루고 있음을 알 수 있다.^{15,22)}

한편, 파라핀 계열의 알킬탄소($C_{Al-H,C}$)는 주로 낙엽(plant litter)이나 식물의 표피(plant cuticle)에서 유래하며 소수성 유기물과의 반응성이 높은 성분인 것으로 알려진다.²⁴⁾ 토양 Hu 분자 내 알킬탄소($C_{Al-H,C}$)의 함량은 화강암 기원의 토양 Hu (26~42%) > 화산재토양 기원의 HL Hu (23.9%) > Peat Hu (14.0%)의 순으로 나타났다. 높은 유기물 함량을 가진 Peat Hu (94.9% in Table 1)의 경우, 생분해성이 높은 Cellulose 계열의 탄수화물탄소(C_{Al-O}) 함량이 51.7%로 매우 높은 특징을 보여, 일반 토양에 비하여 낮은 휴믹화도 단계의 물질 특성을 가짐을 알 수 있다.²¹⁾

토양 Hu의 방향족 탄소영역(δ 110~165)에서는 H,C-치환 방향족 탄소($C_{Ar-H,C}$) 함량이 13.2~29.7%, O-치환 방향족 탄소(C_{Ar-O}) 함량이 3.7~8.7%로서 HA에 비교해 전체 방향족 탄소 중 O-치환 방향족 탄소함량이 차지하는 비율이 상대적으로 낮은 특징을 보였다. 이는 용존성 HS(즉, HA)가 리그닌(lignin) 등에서 유래하는 페놀계의 방향족 탄소구조 성분(즉, C_{Ar-O})을 높게 포함하는 것과는 달리, 토양 Hu에서는 보다 소수성을 띠는 방향족 탄소 형태(즉, $C_{Ar-H,C}$)가 더 높게 존재함을 의미한다.¹⁷⁾ 이상의 결과로부터 토양 Hu 분자는 기존의 용존성 HA에 비교해 높은 지방족성(aliphatic-rich)의 분자구조 특성을 가짐을 알 수 있으며, 이는 앞서 원소성분비 분석결과에서의 H/C 비교 결과와도 일치한다. 이러한 추출원별 토양 Hu의 분자구조 특이성에 대한 분석결과는 기존에 연구가 부족했던 불용성 SOM 성분의 물질특성에 대한 기초자료 확보 및 소수성유기오염물질의 토양 흡착을 해석하는 데 유용한 자료가 된다.

3.3. 토양 Hu의 페란트렌(PHE)의 흡착상수 비교

Fig. 2는 토양 Hu과 PHE의 흡착실험결과를 식 (3)의 Freun-

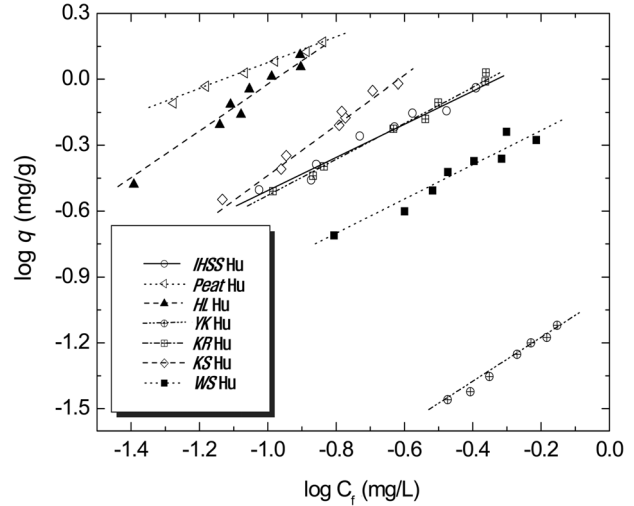


Fig. 2. Freundlich isotherms for the sorption of phenanthrene to soil humins.

Table 3. Organic carbon normalized sorption coefficients (K_{oc} , L/kg) and Freundlich model parameters of phenanthrene for soil humins

| Samples | Linear model parameters | | | | | Freundlich model parameters | | |
|---------|-------------------------|------------|-------------|-------------------------------|---------------|----------------------------------|------|------------|
| | K_d (mL/g) | $r^{2,a)}$ | $f_{oc}^b)$ | $K_{oc}^c)(\times 10^4)$ mL/g | $\log K_{oc}$ | K_f (mg/g)/(mg/L) ⁿ | n | $r^{2,a)}$ |
| IHSSHu | 2,345 | 0.99 | 0.109 | 1.85 | 4.27 | 1,549 | 0.72 | 0.93 |
| PeatHu | 8,581 | 0.92 | 0.481 | 1.41 | 4.15 | 4,315 | 0.70 | 0.96 |
| HL Hu | 9,955 | 0.95 | 0.373 | 3.24 | 4.51 | 11,670 | 0.95 | 0.92 |
| YKHu | 599 | 0.99 | 0.036 | 1.72 | 4.24 | 210 | 1.01 | 0.94 |
| KRHu | 1,682 | 0.91 | 0.074 | 2.51 | 4.40 | 1,349 | 0.87 | 0.93 |
| KS Hu | 3345 | 0.97 | 0.119 | 3.96 | 4.60 | 4,764 | 1.10 | 0.83 |
| WS Hu | 840 | 0.99 | 0.059 | 1.58 | 4.20 | 710 | 0.84 | 0.95 |

a) Square of correlation coefficients

b) Total organic carbon contents (%) listed in Table 1

c) calculated by dividing K_d with f_{oc}

dlich 등온식에 적용하여 해석한 결과이다. 모든 토양 Hu에서 0.992~0.999로 높은 결정계수(r^2)의 Freundlich plot을 얻었으며, 기울기와 절편 값으로부터 각각 등온 흡착 비선형상수(isotherm nonlinearity) n과 흡착 친화력상수(sorption affinity) K_f 는 구하여 Table 3에 제시하였다. 또한, 토양 Hu과 PHE와의 흡착세기의 정확한 비교를 위하여 Freundlich 실험결과(초기 선형부분의 자료)를 식 (5)의 선형분배식에 대입하여 분배계수(K_d , mL/g)를 얻었고, 이로부터 유기탄소 표준화 분배계수($K_{oc} = K_d/f_{oc}$)값을 도출하여 Table 3에 함께 제시하였다.

PHE에 대한 토양 Hu의 K_{oc} 값($\times 10^4$ mL/g)은 낮은 휴믹화도를 가진 Peat Hu에서 1.41로 가장 낮았으며, 일반 토양 Hu에서는 1.58~3.96의 범위에서 나타났다. Peat Hu에서의 낮은 K_{oc} 값은 앞서 ¹³C NMR 분석결과에서 나타난 바와 같이 소수성유기물과 낮은 흡착능을 가지는 Cellulose 계열의 탄수화물 탄소함량이 높은 구조적특성에 기인한다.^{14,28)}

국내 토양 Hu의 경우 K_{OC} 값($\times 10^4$ mL/g)은 추출원에 따라 차이를 보였으며, KS Hu가 3.96으로 WS Hu(1.58)에 비교해 약 2.5배 높은 값을 나타냈다. *Freundlich* plot으로부터 얻은 비선형상수 n 의 값은 IHSS Hu에서 0.72로서 국내 토양 Hu(0.84~1.10)에 비교해 낮은 n 값을 타나냈다. 일반적으로 방향족 함량이 증가할수록 분자의 밀집도(condensation) 증가에 따른 비선형 흡착(즉, hole-filling type sorption)이 증가함을 고려할 때,²⁵⁻²⁶⁾ IHSS Hu에서의 상대적으로 낮은 n 값은 앞서 ^{13}C NMR 분석결과에서 나타난 바와 같이 국내 토양 Hu에 비교해 상대적으로 높은 방향족성 탄소함량(즉, ΣC_{Ar} , 32.6% vs 19~28%)에 기인한 것으로 판단된다. 이러한 토양 Hu와 PHE의 흡착특성에 대한 보다 일반화된 결론을 도출하기 위해 본 연구에서는 기존 문헌자료를 포함하여 토양 Hu의 물질특성 자료와 PHE 흡착상수(K_{OC} , n 등)와의 상관성 분석을 수행하였다.

3.4. 토양 Hu의 분자구조 특성과 PHE 흡착상수(K_{OC} , n)과의 상관성 해석

Table 4는 앞서 얻은 결과를 토대로 물질특성-흡착상수의 상관관계를 분석하여 정리한 것이다. 원소성분비(H/C, O/C 및 (N+O)/C)와 흡착상수와의 상관성 해석 결과, H/C와는 유의미한 상관성을 보이지 않았으나, 분자극성도(PI)와는 상관계수(r^2)가 -0.74 ($p < 0.1$)로서 토양 Hu의 분자극성도가 증가할수록 $\log K_{OC}$ 값이 감소하는 경향성을 나타냈다(Fig. 3). 이는 기존 문헌에서의 결과와도 일치하는 것으로서, 추출원에 따른 특이성의 차이에도 불구하고 Hu 분자의 분자극성도가 낮을수록 PHE에 대한 흡착 친화력이 높아짐을 의미한다. 즉, Kang 등²⁷⁾은 동일 토양시료에서의 알칼리 연속추출을 통해 얻은 휴믹산과 휴민을 대상으로 PHE 흡착능(K_{OC})과의 상관성 연구를 통해 (N+O)/C 값이 높을수록 흡착 친화력이 감소함을 보고한 바 있으며, Chen 등²⁴⁾도 식물 표피

Table 4. Correlation coefficients (r^2) between some selected soil humin characteristics and $\log K_{OC}$ and isotherm linearity, n value for phenanthrene sorption

| | Squares of correlation coefficients (r^2) | |
|--|---|--------|
| | $\log K_{OC}$ (mL/g) | n |
| H/C | -0.64 | -0.29 |
| O/C | -0.73 | 0.09 |
| (N+O)/C | -0.74* | 0.07 |
| $C_{Al+H,C}$ | 0.77** | 0.73* |
| C_{Al-O} | -0.63 | -0.58 |
| $C_{Ar+H,C}$ | -0.45 | -0.74* |
| C_{Ar-O} | -0.28 | 0.29 |
| $\Sigma C_{Al}^{a)} = C_{Al+H,C} + C_{Al-O}$ | 0.69* | 0.48 |
| $\Sigma C_{Ar}^{a)} = C_{Ar+H,C} + C_{Ar-O}$ | -0.63 | -0.69* |
| $I_{C-O}/I_{C+H,C}^{a,b)}$ | -0.64 | -0.51 |

*p value < 0,1, **p value < 0,05, ***p value < 0,01

a) Combined ^{13}C NMR parameters for aromatic and aliphatic carbon

b) $(C_{Al-O} + C_{Ar-O}) / (C_{Al+H,C} + C_{Ar+H,C})$

(cuticular)에서 추출한 자연유기물을 대상으로 한 (N+O)/C 과 PHE 흡착상수(K_{OC})와의 상관성 해석을 통해 동일한 결론을 도출한 바 있다. 특히, Chen 등²⁴⁾은 소수성의 지방족 탄소함량(즉, $C_{Al-C,H}$)이 높을수록 분자의 극성도가 낮아지며, 이러한 SOM의 분자극성도가 분자 구조적 특성(즉, 방향족성, 지방족성 등)보다 소수성유기물의 흡착친화력을 결정하는 보다 우세한 인자임을 제안하였다.

Fig. 4는 탄소형태별 분포함량(%)과 PHE 흡착상수와의 상관성을 분석한 결과이다. 그림에서 볼 수 있듯이 $C_{Al-C,H}$ 함량(%)이 높을수록 $\log K_{OC}$ 값이 증가하는 경향성($r^2 = 0.76$, $p < 0.05$)을 나타냈다. 반면, 방향족 탄소함량($C_{Ar-C,H}$ 또는 C_{Ar-O})과는 각각 (-)0.45, (-)0.28로서 유의미한 상관성을 나타내지 않았다(Table 4). 이러한 결과는 지방족 탄소가 주요 성분인 토양 Hu의 경우, 기존의 용존성 HS에서와는 달리 파라핀 계열(-CH_n-)의 알킬탄소가 PHE의 흡착에 관여하는 주요 성분임을 의미한다. 유사한 예로서 Mao 등¹³⁾ 및 Salloum 등¹⁴⁾은 지방족성 탄소함량이 높은 다양한 기원의 자연유기

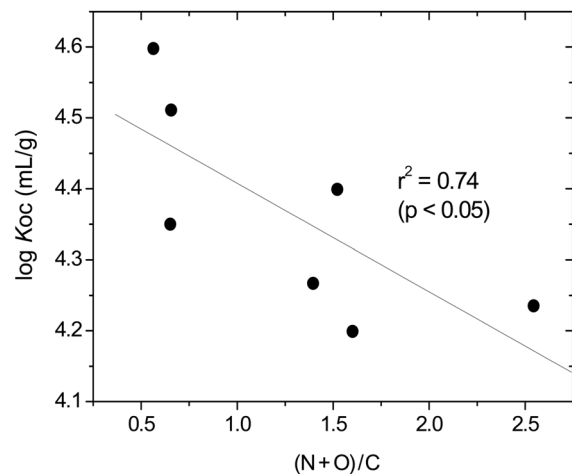


Fig. 3. A relationship between phenanthrene $\log K_{OC}$ values and polarity index (PI) of soil humins.

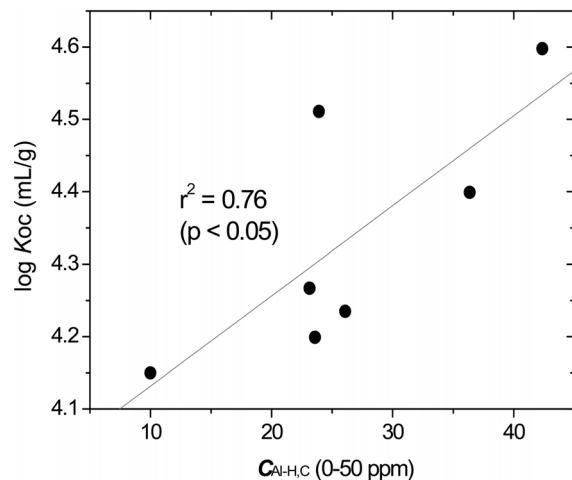


Fig. 4. A relationship between phenanthrene $\log K_{OC}$ values and percentage of H,C-substituted aliphatic carbon ($C_{Al-C,H}$, %) in soil humins.

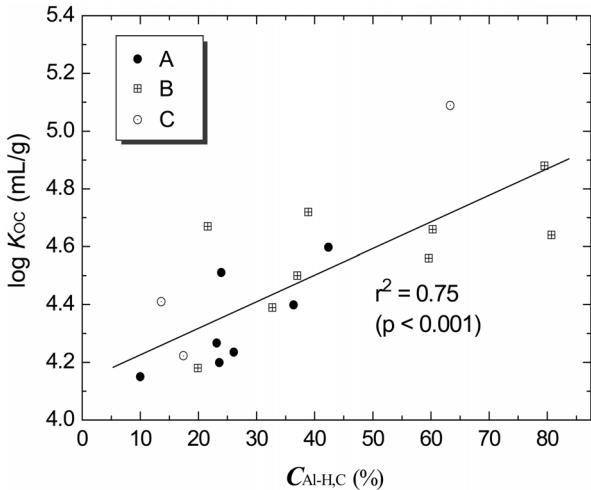


Fig. 5. A relationship between phenanthrene logK_{oc} values and percentage of H,C-substituted aliphatic carbon (C_{Al-H,C}, %) in organic sorbents in this study (A) and in the literature ((B) from Ref [14], (C) from Ref²⁴).

물과 PHE 흡착상수의 상관성 분석을 통해 K_{OC}값은 파라핀 탄소(즉, C_{Al-H,C}) 함량과 강한 양(positive)의 상관성을 가짐을 밝혔으며, 이러한 지방족 탄소 성분은 미생물에 의해 쉽게 분해되지 않는 잔류성이 높은 긴 사슬형태의 지질(lipid) 성분해당함을 pyrolysis-GC/MS 분석결과를 통해 제시하였다. Fig. 5는 이러한 해석을 뒷받침하기 위하여, 기존 문헌^{17,24}에서의 ¹³C NMR 분석자료(C_{Al-H,C}, %)와 log K_{OC} 값(for PHE, mL/g)을 본 연구결과와 함께 도식화하여 해석한 결과이다. 문헌자료에서의 자연유기물은 SOM의 전구체(algae, cuticle, cellulose, lignin 등)와 kerogen, humic acid¹⁴) 및 식물 기원의 유기물(cuticular materials)²⁴) 등으로 일반적으로 토양 및 퇴적물 HS 등의 전구체(precursors)로 알려진 물질이다. 그림에서 볼 수 있듯이 log K_{OC} 값은 유기물의 추출원에 관계없이 알킬탄소 함량(C_{Al-H,C}, %)과 강한 상관성(r² = 0.75, p < 0.0001)을 보였다. 이러한 결과는 높은 지방족성의 탄소구조를 가지는 토양 Hu의 경우, C_{Al-H,C} 함량이 소수성유기오염물질과의 반응성 예측에 주요 인자로 활용될 수 있음을 제시하며, 다음과 같은 상관식을 도출하였다.

$$\text{Log } K_{OC} \text{ (L/kg)} = [(8.9 \pm 1.9) \times 10^{-3}] \times C_{Al-H,C} \text{ (\%)} + (4.12 \pm 0.08)$$

한편, PHE에 대한 Freundlich 흡착 비선형상수 n과 탄소 형태별 분포함량(%)과의 상관관계를 해석한 결과, Fig. 6에서 볼 수 있듯이 H,C-치환 방향족 탄소(C_{Ar-H,C}) 함량과 양호한 음(-)의 상관성을 보였다(r² = -0.74, p < 0.1). 반면, 앞서 PHE의 흡착능(즉, K_{OC}) 증가에 주요 역할을 하는 성분으로 확인된 C_{Al-H,C} 함량과는 상관계수(r²) 0.73 (p < 0.1)로 양(+)의 상관성을 나타냈다. 이러한 결과는 토양 Hu 분자의 방향족 탄소 중 소수성을 띠는 H,C-치환 방향족 탄소성분(C_{Ar-H,C})의 함량이 증가할수록 흡착의 비선형성(nonlinear sorption)이 증

가하는 경향이 있는 반면, 지방족성의 알킬탄소 함량(C_{Al-H,C})의 증가는 분배(partitioning)에 기반한 선형흡착(linear sorption)에 기여함을 의미한다. 이러한 해석을 뒷받침하는 결과로서, McGlinley 등²⁸)은 ‘분배반응성 이론(distributed reactivity theory)’을 통하여 SOM의 PAHs 흡착자리는 분자형태 상 밀집된(condensed)구조를 가지는 “glassy type”의 방향족탄소자리와 유연한(mobile) 구조의 “rubbery type”의 지방족탄소자리로 구분되며, 흡착의 비선형성은 주로 방향족성의 “glassy type”의 흡착자리와 관련됨을 제시하였다. 또한, Gunasekara 등²⁹)도 아염소산(sodium chlorite)처리 전과 후의 휴믹산의 PHE 흡착능 비교 실험을 통해 분자 내 방향족 탄소 함량이 증가할수록 흡착의 비선형성이 증가(즉, n 값의 감소)함을 확인한 바 있다. 특히, Chefetz 등³⁰)은 기존에 발표된 12편의 문헌 결과(124개 data)를 종합하여 제시한 PAHs 흡착에 대한 SOM 분자의 지방족 탄소와 방향족 탄소의 역할에 대한 해석에서 흡착의 비선형성(n)은 SOM의 방향족탄소 함량과 강한 음(-)의 상관성을 보인 반면, 지방족 탄소 중 알킬탄소(즉, C_{Al-H,C}) 성분은 소수성유기물의 선형흡착에 중요한 역할을 담당함을 보고한 바 있다. 이러한 결과는 토양 Hu를 대상으로 한 본 연구결과와도 일치하는 것으로서 토양 Hu의 경우, 방향족 탄소영역(특히, C_{Ar-H,C})이 PHE의 비선형 흡착에 영향을 미치는 주요 물질특성 인자이며, 지방족 탄소 중 파라핀 계열 탄소영역(C_{Al-H,C})은 주로 선형흡착에 기여하는 탄소구조 단위임을 알 수 있다. 그러나 Table 4에서 제시한 바와 같이 O-포함 방향족 탄소(C_{Ar-O})를 포함하는 전체 방향족 탄소함량(ΣC_{Ar})과 n 값과의 상관계수(r²) 값은 -0.69 (p < 0.1)인 반면, O-포함 지방족탄소(C_{Al-O})를 포함하는 전체 지방족 탄소함량(ΣC_{Al})과 n 값과의 상관계수(r²) 값은 0.48 (p, 0.27)로서 유의미한 상관성을 보이지 않았다. 따라서 PHE의 비선형 흡착에 대한 Hu의 지방족 탄소구조의 역할에 대하여는 추가 연구가 필요할 것으로 판단된다.

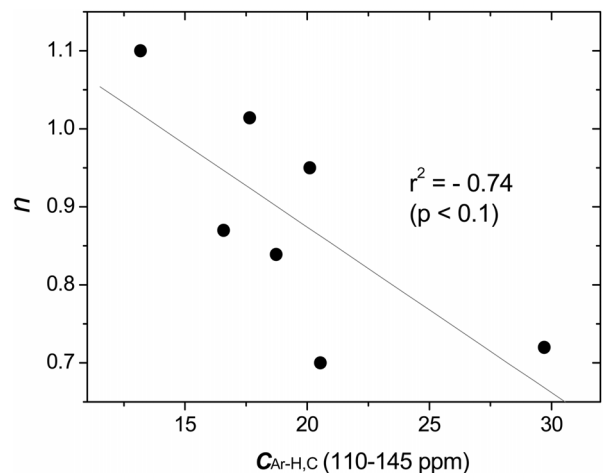


Fig. 6. A relationship between sorption nonlinearity values (n) for phenanthrene and percentage of H,C-substituted aromatic carbon (C_{Ar-H,C}, %) in soil humins.

4. 결론

본 연구에서는 주요 토양유기물(SOM) 성분인 토양 휴민(Hu)을 대상으로 다양한 추출원에 따른 토양 Hu 분자의 구조적 특성분석(원소분석 및 ¹³C NMR 스펙트럼)과 페난트린(PHE)과의 흡착상수(K_{OC} , n)를 조사하였고, 물질특성-흡착상수의 상관성 해석을 통해 PHE 흡착반응에 영향을 미치는 토양 Hu의 주요 물질특성 인자를 도출하였다.

본 연구를 통해 토양 Hu 분자는 기존의 용존성 HS(휴믹산, 풀빅산)과는 달리 파라핀계열의 알킬탄소($C_{Al-H,C}$)를 포함하는 높은 지방족성(aliphaticity)의 분자구조 특성을 가짐을 확인하였다. 이는 불용성 HS인 토양 Hu 분자는 SOM의 전구체인 다양한 생체고분자 물질의 휴믹화(humification) 과정에서 잔류성이 높은 소수성의 지방족 탄소구조 단위(즉, microbial lipid, plant waxes 등)가 주요 구조단위로 포함되어 있음을 제시한다. 토양 Hu의 물질특성-흡착상수의 상관성 해석결과, 알킬탄소 함량($C_{Al-H,C}$) 및 분자극성도(PI, $(N+O)/C$) 등이 흡착친화력(K_{OC} 값)의 예측에 활용될 수 있는 주요 물질 특성인자(즉, molecular descriptors)를 확인하였다. 즉, 토양 Hu 분자 내 알킬탄소함량(%)이 높을수록 그리고 분자극성도가 낮을수록 소수성유기물에 대한 흡착친화력(K_{OC} 값)이 증가하였다. 반면, 토양 Hu의 방향족탄소는 흡착친화력과는 상관성이 낮은 반면, 소수성유기물의 비선형 흡착(non-linear sorption)에 관여하는 주요 물질특성인자로 작용함을 확인하였다. 이러한 토양 Hu 분자에서의 방향족탄소와 지방족 탄소에서의 흡착특성의 차이는 기존에 SOM과 소수성유기물의 흡착해석에 널리 적용된 dual reactive mode 흡착모델의 해석과도 일치하였다.

본 연구에서 제시한 추출원에 따른 토양 Hu의 ¹³C NMR 분석 자료는 추출·분리 등의 어려움으로 기존 연구에서 부족했던 불용성 SOM의 물질특성에 대한 비교자료로 활용가능하며, 페난트린 흡착상수(K_{OC} , n)와 물질특성과의 상관성 해석결과는 기존 문헌에서 발표된 흡착상수 자료와 함께 DB화함으로써 소수성유기 오염물질의 토양흡착과 분포에 SOM이 미치는 영향과 거동 특성 평가에 유용한 기초자료로 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

사사

이 연구는 서울과학기술대학교 교내 학술연구비 지원(2013)으로 수행되었습니다.

KSEE

참고문헌

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), <http://www.epa.gov/ttn/atw/hlthef>, (2003).
4. Guerin, W. F. and Boyd, S. A., "Bioavailability of naphthalene associated with natural and synthetic sorbents," *Water Res.*, **31**, 1504~1512(1997).
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 infrared studies," *Environ. Sci. Technol.*, **35**(6), 1270~1280(2002).
6. Chiou, C. T., Porter, P. E. and Schmedding, D. W., "Partition equilibria of nonionic organic compounds between soil and water," *Environ. Sci. Technol.*, **17**, 227~231(1983).
7. 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).
8. Xia, B., Yu, Z., Huang, W., Song, J. and Peng, P., "Black carbon and kerogen in soils and sediments. 2. Their roles in equilibrium sorption of less-polar organic pollutants," *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 5842~5852(2004).
9. Sun, K., Jin, J., Kang, M., Zhang, Z., Pan, Z., Wang, Z., Wu, F. and Xing, B., "Isolation and characterization of different organic matter fractions from a same soil source and their phenanthrene sorption," *Environ. Sci. Technol.*, **47**, 5138~5145(2013).
10. Burkhard, L. P., "Estimating dissolved organic carbon partition coefficients for nonionic organic chemicals," *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 4663~4668(2000).
11. Perminova I. V., Grechishchev N. Y., Kovalevskii D. V., Kudryavtsev A. V., Petrosyan V. S. and Matorin D. N., "Quantification and Prediction of the Detoxifying Properties of Humic Substance Related to Their Chemical Binding to Polycyclic Aromatic Hydrocarbons," *J. Environ. Sci. Technol.*, **35**, 3841~3848(2001).
12. Xing, B., "Sorption of naphthalene and phenanthrene by soil humic acids," *Environ. Pollut.*, **111**, 303~309(2001).
13. Mao, J., Hundal, L., Thompson, M. and Schmidt-Rohr, K., "Correlation of poly (methylene)-rich amorphous aliphatic domains in humic substances with sorption of a nonpolar organic contaminant, phenanthrene," *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 929~936(2002).
14. Salloum, M. J., Chefetz, B. and Hatcher, P. G., "Phenanthrene sorption by aliphatic-rich organic matter," *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 1953~1958(2002).
15. Aiken, G. R., McKnight, 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).
16. Rice J. A., "Humin," *Soil Sci.*, **166**(11), 848~857(2001).
17. 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).
18. Xia, B., Yu, Z., Haung, W., Song, J. and Peng, P., "Black carbon and kerogen in soils and sediments. 2. Their roles in equilibrium sorption of less-polar organic pollutants," *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 5842~5852(2004).
 19. Hur, J., Lee, D. H. and Shin, H. S. "Comparison of the structural, spectroscopic, and phenanthrene binding characteristics of humic acids from soils and lake sediments" *Org. Geochem.*, **40**(9), 1091~1099(2009).
 20. IHSS (International Humic Substance Society), <http://www.ihss.gatech.edu>, (1981).
 21. Lee, C. H., Shin, H. S. and Kang, K. H., "Chemical and spectroscopic characterization of peat moss and its different humic fractions (humin, humic acid and fulvic acid)," *J. Kor. Soc. Soil Ground. Environ.*, **9**(4), 42~51(2004).
 22. Preston, C. M. and Newman, R. H., "Demonstration of spatial heterogeneity in the organic matter of de-ashed humic samples by solid-state ^{13}C CPMAS NMR," *Can. J. Soil. Sci.*, **72**, 13~19(1992).
 23. Lim, D. M., Lee, S. S. and Shin, H. S., "Sorption of PAHs by soil humins and effect of soil inorganic matrix," *J. Kor. Soc. Environ. Eng.*, **28**(12), 1337~1346(2006).
 24. Chen, B., Johnson, B. J., Chefetz, B., Zhu, L. and Xing, B., "Sorption of polar and nonpolar aromatic organic contaminants by plant cuticular materials: Role of polarity and accessibility," *Environ. Sci. Technol.*, **39**(16), 6138~6146(2005).
 25. Ran, Y., Sun, K., Yang, Y., Xing, B. and Zeng, E., "Strong sorption of phenanthrene by condensed organic matter in soils and sediments," *Environ. Sci. Technol.*, **41**, 3952~3958(2007).
 26. Gunasekara, A. S., Simpson, M. J. and Xing, B., "Identification and characterization of sorption domains in soil organic matter using structurally modified humic acids," *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 852~858(2003).
 27. Kang, S. and Xing, B., "Phenanthrene sorption to sequentially extracted soil humic acids and humins," *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 134~140(2005).
 28. McGlinley, P. M., Katz, L. E. and Weber, W. J., "A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments: 2. Multicomponent systems and competitive effects," *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 1524~1531(1993).
 29. Chefetz, B. and Xing, B., "Relative role of aliphatic and aromatic moieties as sorption domain for organic compounds: A review," *Environ. Sci. Technol.*, **43**, 1680~1688(2009).
 30. Tang, J. and Weber, W., "Development of engineered natural organic sorbents for environmental applications. 2. Sorption characteristics and capacities with respect to phenanthrene," *Environ. Sci. Technol.*, **40**, 1657~1663(2006).