

## 수질계에서의 부식질의 착물거동 (I) - Humic Acid와 금속이온의 착물형성 -

이 동 석<sup>†</sup>

강원대학교 지구·환경공학부

## The Complexation Behavior of Humic Substances in Aquatic System (I) - Complex Formation of Humic Acid with Metal Ion -

Dong Seok Rhee<sup>†</sup>

Division of Environmental and Geosystem Engineering, Kangwon National University, Chunchon, Kangwondo 200-701, Korea

The complexation behavior of humic acid extracted from natural water was investigated by UV/Vis spectroscopy. The complex formation process is described by considering the charge neutralization of trivalent metal ion with three proton exchanging site of humic acid. Prior to evaluating the complex formation constant, the loading capacity, which characterize the binding ability of humic acid to metal ion was quantified at experimental condition. An average complex formation constant of humic acid with  $Am^{3+}$  at pH 7.0 and ionic strength of 0.1 is evaluated to be  $\log\beta = 6.17 \pm 0.15$ .

**Key words:** humic acid, UV/Vis spectroscopy, loading capacity, complex formation constant

### 1. 서 론

부식질은 생물권의 모든 토양, 물 혹은 그 속의 저지 속에 널리 존재하며, 식물이나 동물의 분해 잔류물로부터 유래하여 그보다 더욱 안정한 형태로 변화한 물질이다.<sup>1)</sup> 이 부식질의 구성원소, 크기, 분자량, 구조 및 작용기의 수와 위치 등은 물질의 출처나 생성기간 등에 따라 다르기 때문에, 부식질의 상세한 물리·화학적 성질은 아직 규명되지 않은 부분이 매우 많으며 그에 관한 여러 가지 연구가 진행되고 있다.<sup>2,3)</sup>

부식질의 분류는 다당류, 단백질 등과 같은 정형적인 유기화합물로 분류할 수 없으며, 실험 기술적으로 산·염기 용액 속에서의 용해 성질에 따라 humic acid, fulvic acid 그리고 humin 으로 분류한다. 수질계의 용존 유기화합물의 농도는 작게는 0.1 mg C/L 이하에서부터 100 mg C/L 이상까지 넓은 범위에 걸쳐 분포되어 있으며, 이 용존 유기물 중에서 가장 많은 부분은 여러 자리 전해질 이온(polyelectrolyte)으로 구성되어 있는

고분자 유기산, 즉 humic acid와 fulvic acid 이다.<sup>4,5)</sup> 일반적으로 humic acid 와 fulvic acid의 양성자 교환 능력은 이온교환수지의 범위에 해당하는 1.5~11.2 meq/g에 이르며, 수용성 humic acid와 fulvic acid는 분자크기가 크고 양성자 교환기의 밀도가 높기 때문에 금속이온과 상호 작용하여 안정한 착물을 형성할 수 있으며, 자연 수질계에서 부식질 콜로이드로 존재하면서 중금속 및 유기오염물질의 확산 등에 관여한다.<sup>6,7)</sup>

humic acid와 fulvic acid의 착물안정도가 금속이온의 전하크기에 따라 증가한다는 것은 잘 알려져 있다. 산화수가 큰 금속이온이 일단 용존유기화합물이 포함된 수질계에 유입되면 수용성 humic acid 및 fulvic acid 와 강한 착화합물을 형성할 것으로 예상되는데, 높은 산화수를 갖는 금속이온(예: 전이금속, 란탄족 또는 악틴족 원소)의 착물형성은 수용액중에서의 또 다른 중요한 반응인 가수분해 또는 탄산염착물형성과 경쟁적으로 진행된다.<sup>8,9)</sup> 따라서 산화수가 큰 금속이온의 수질계에서의 거동을 이해하기 위하여 용존유기물인 humic

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

acid 및 fulvic acid와의 착물형성에 관한 정확한 지식이 요구된다.

부식물질의 착물형성 조사방법으로는 용매추출법<sup>10)</sup>과 이온교환수지법,<sup>11)</sup> 흡수분광법,<sup>12)</sup> 크로마토그래피,<sup>13)</sup> 한외여과법,<sup>14)</sup> 투석법<sup>15)</sup> 등이 이용된다. 그 중 분광학적 방법은 직접분석법으로 유리 금속이온과 착화이온을 분리하여 조사하는 크로마토그래피, 한외여과법, 투석법 등에 비해 반응계의 화학적 평형을 유지하면서 착물형성을 조사하는 장점을 지닌다.

이 실험에서는 자연 수질계에서 분리 정제한 humic acid와 수용액 속에서 안정한 3가의 금속이온( $Am^{3+}$ )의 착물형성을 흡수분광법을 이용하여 조사한 후, 착물형성 메카니즘 및 착물형성상수에 관하여 논의하였다.

## 2. 재료 및 방법

실험에 사용된 humic acid는 자연수에서 분리하여 정제한 후 양성자화하고 불성을 조사한 것으로 아르곤 분위기하에서 산-염기적정을 통해 결정된 양성자교환능력(Proton Exchange Capacity: PEC)은  $5.38 \pm 0.20$  meq/g 이었다.<sup>16)</sup>

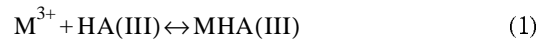
humic acid 모용액은 일정량을 소량의 0.1M NaOH로 용해시키고  $10^{-3}$ M MOPS-Buffer( $\gamma$ -Morpholine-Propane Sulphonic Acid)를 함유한 0.1M  $NaClO_4$ 로 희석한 다음  $HClO_4$ 를 적가하여 pH 7.0의 용액을 만들어 냉장고에 보관하며 사용하였다. humic acid의 불농도는 칭량한 무게농도(g/L)와 PEC(meq/g)를 곱한 후 실험대상 금속이온 전하(Z)로 나눈 값으로 정의하여  $[HA(Z)]$  mol/L로 표시하였다.(이 실험에서 HA(III)로 표시). 3가의 금속이온 모용액은 글로브상자 속에서  $Am_2O_3$ (<sup>241</sup>Am)를 0.1M  $HClO_4$ 에 용해한 후  $10^{-3}$ M MOPS 완충제를 함유한 0.1M  $NaClO_4$ 로 희석한 다음  $CO_2$ -free NaOH 용액을 사용하여 pH 7.0으로 조절하였으며, 그 농도는  $\alpha$ -방출자 측정이 가능한 액체섬광계수기(Liquid Scintillation Counter)를 이용하여 측정하였다.

이 실험에서 humic acid의 농도(HA(III))는 18.47  $\mu$ mol/L로 고정하였으며, 금속이온의 농도는 4.86  $\mu$ mol/L에서 33.03  $\mu$ mol/L 범위로 조절하였다. 금속이온의 농도를 증가시키에 따라 humic acid의 양성자 교환자리는 포화되어 착물은 부분적으로 응집현상을 나타내었으며, 분석할 때 응집물은 원심분리하여 가라앉힌 후 상등액 만을 분광분석법에 적용하였다.

흡수분광광도계(Perkin-Elmer Lambda-9)에 495 nm에서 520 nm 사이에 기록된 유리 금속 이온( $Am^{3+}$ ) 및 이 금속이온과 humic acid의 착화합물( $AmHA(III)$ )의 스펙트럼은 각각 503.0nm와 505.6 nm에서 최대 흡광도를 갖는 흡수곡선을 나타내며, 착물형성 반응의 분석에 필요한 각 화학종 정량은 이 표준스펙트럼을 이용한 봉우리 풀어내기(Peak deconvolution)로 행하였다.

## 3. 결과 및 고찰

3가의 금속이온( $M^{3+}$ )과 humic acid의 착물형성은 각 금속이온이 그의 전하를 중화하기 위해 humic acid의 양성자 교환자리 중 세 개를 결합하는 것으로 가정할 수 있다(전하 중화 모델). 이러한 가정에서 착물형성은 다음과 같은 반응식으로 나타낼 수 있다.



여기서  $M^{3+}$ 은 3가의 금속이온, HA는 humic acid, III은 humic acid의 양성자 교환자리 수를 나타낸다.

이 반응의 착물형성상수  $\beta$ 는

$$\beta = \frac{[MHA(III)]}{[M^{3+}] \cdot [HA(III)]_f} \quad (2)$$

로 표시되고  $f$ 는 착물을 형성하지 않은 유리 humic acid를 나타낸다. 착물형성상수를 나타내는 (2)식은 실험적으로 검증한다. humic acid와 같이 구조가 불규칙하고 매우 복잡한 여러자리 전해질이온이 금속이온과 착물을 형성할 때에는 반응환경에 따라 금속이온을 받아들이는 능력이 제한되므로 양성자 교환자리 중 일정 부분에서만 착물형성 반응이 일어날 것이다. 이와 같이 humic acid가 받아들이는 금속이온의 한계치를 Loading Capacity(LC)라 정의하였으며, 이것은 반응계의 pH 및 이온세기에 따라 변하게 된다.

일정한 pH 및 이온세기에서의  $[HA(III)]_f$ , 즉 착물을 형성하지 않은 humic acid의 농도는 LC와 관계가 있고, 그 정의는

$$LC = \frac{Z \cdot [M-HA]^*}{C_H} \quad (3)$$

로 여기서 Z는 이온전하이고  $[M-HA]^*$ 는 humic acid에 결합한 최대 금속이온 농도이며  $C_H$ 는 양성자 교환능력(Proton Exchange Capacity)이다.

LC를 알면 착물을 형성하지 않은 humic acid의 농

도 $[HA(III)]_f$ 는 다음 식에 의해 계산된다.

$$[HA(III)]_f = [HA(III)]_t \cdot LC - [MHA(III)]_f \quad (4)$$

여기서  $t$ 는 humic acid의 총 초기농도이다. (4)식은 일단 LC 값이 구해지면  $[HA(III)]_f$ 가 계산됨을 보인다. 따라서  $M^{3+}$ 에 대한 humic acid의 LC 값을 현재의 실험조건에서 우선적으로 구해야 한다. (2)식과 (4)식을 묶어 정리하면 다음과 같은 식이 얻어진다.

$$[M^{3+}] = LC \frac{[M^{3+}] \cdot [HA(III)]_f}{[MHA(III)]} - \frac{1}{\beta} \quad (5)$$

$[MHA(III)]_f$ 는 용해된 것과 침전된 것을 합한 총 금속-humic acid 착물농도를 가르키며, 이 식을 단순하게 쓰면

$$[M^{3+}] = LC \cdot F - \frac{1}{\beta} \quad (6)$$

즉  $[M^{3+}]$ 와  $F$ 는 LC를 기울기로  $-1/\beta$ 를 절편으로 하는 1차함수 관계에 놓이며,  $F$ 는 Table 1의 실험 값으로부터 계산할 수 있다.

금속이온 대 humic acid의 농도비를 변화시킨 용액들의 흡수 스펙트럼은 두 개의 용해된 화학종 즉 유리 금속이온( $Am^{3+}$ )와 그의 humic acid 착물이 혼합되어 나타난다. 실험에서의 결과는 금속이온농도가 적은 영역(humic acid의 농도는 일정)에서는 505.6 nm에서 나타나던 최고 흡수봉우리가 금속이온 농도가 증가하여,  $[Am(III)]/[HA(III)] > 1$  이상이 되면 503 nm로 이동하였다. 혼합 흡수봉우리는 따로 기록된 각 화학종,  $Am^{3+}$ 과 그의 humic acid 착물의 표준스펙트럼을 사용하여 산술적 봉우리 풀어내기로 분해하여 주어진 실험

용액 속의 금속이온 대 그의 humic acid 착물 농도비, 즉  $[Am^{3+}]/[AmHA(III)]_s$ 를 구하였다. 초기 금속이온 총 농도,  $[Am]_t$ 와 humic acid의 총 농도,  $[HA(III)]_t$ 는 알고 있으며, 분광학적인 실험방법을 통하여 정량한, 착물형성 반응을 해석하는데 필요한 각 화학종의 농도는 Table 1에 나타내었다.

Fig. 1는 (6)식에 따른 실험결과를 도시한 것으로 pH 7.0, 0.1 M  $NaClO_4$ 에서 humic acid에 대한  $Am^{3+}$ 의 LC 값이  $0.955 \pm 0.005$ 로 나타났다. 이 값을 주어진 실험조건에서 humic acid의 총 양성자 교환자리중 최대 95%가  $Am^{3+}$ 와 착물을 형성할 수 있다는 것을 나타내며 나머지 자리는 양성자와 회합된 채로 남아있거나 고분자내의 내부전하 반발 혹은 기하학적인 방해 작용에 기인하여 금속이온과의 착물형성에 적당치 못한 것으로 설명된다.

LC에 근거하여 착물을 형성하지 않은 humic acid 농도,  $[HA(III)]_f$ 를 결정함으로써 이 착물형성에 가정으

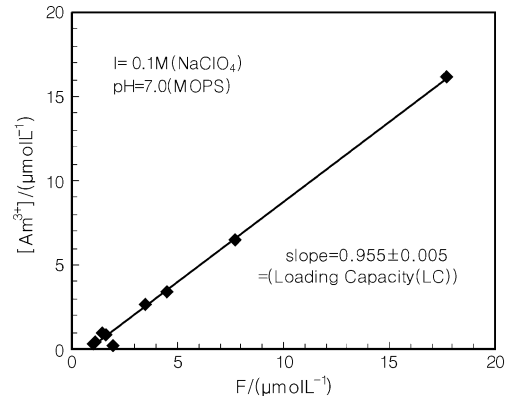


Fig. 1. Evaluation of the Loading Capacity of humic acid for  $Am^{3+}$  ion according to eq. (6).

Table 1. Analytical data and experimental results from the complexation study of  $Am^{3+}$  by UV/Vis spectroscopy at pH 7.0 in 0.1 M  $NaClO_4$

Exp. No.	$[Am(III)]_t$ ( $\mu\text{mol/L}$ )	$[HA(III)]_t$ ( $\mu\text{mol/L}$ )	$[Am(III)]_s$ ( $\mu\text{mol/L}$ )	$[HA(III)]_s$ ( $\mu\text{mol/L}$ )	$\frac{[Am^{3+}]}{[AmHA(III)]_s}$	$[Am^{3+}]$ ( $\mu\text{mol/L}$ )	$[AmHA(III)]_s$ ( $\mu\text{mol/L}$ )	$[AmHA(III)]_t$ ( $\mu\text{mol/L}$ )	$[HA(III)]_f$ ( $\mu\text{mol/L}$ )
1	4.86	18.47	4.03	15.97	0.060	0.23	3.81	4.63	13.23
2	6.22	18.47	5.11	15.48	0.068	0.33	4.79	5.89	11.97
3	8.29	18.47	6.07	15.05	0.081	0.46	5.61	7.83	10.03
4	10.86	18.47	1.86	3.77	0.855	0.86	1.00	10.00	7.86
5	12.71	18.47	1.56	1.77	1.397	0.91	0.65	11.80	6.06
6	16.64	18.47	3.14	0.61	5.507	2.66	0.48	13.99	3.87
7	17.45	18.47	3.84	1.19	8.067	3.42	0.42	14.03	3.83
8	22.18	18.47	7.33	0.91	8.048	6.52	0.81	15.67	2.19
9	33.03	18.47	16.54	0.53	42.210	16.16	0.38	16.87	0.99

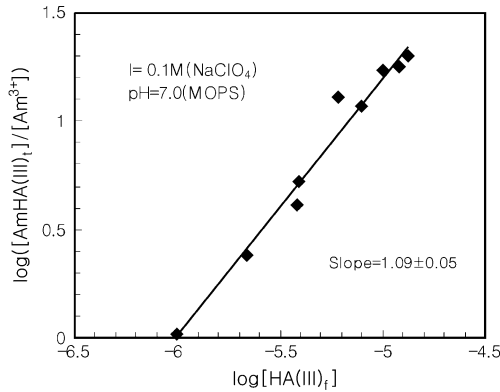


Fig. 2. Validation of the complexation reaction according to eq. (7).

로 도입한 (2)식의 적용 타당성을 다음 식을 사용해 알아볼 수 있다.

$$\log \frac{[\text{AmHA(III)}]_t}{[\text{Am}^{3+}]} = \log \beta + \log [\text{HA(III)}]_f \quad (7)$$

분광학적 화학종 분석을 통해 얻어지는 등호의 왼쪽 값은  $\log [\text{HA(III)}]_f$  값과 상관관계가 있다. (1)식에서 가정한 대로 3가의 금속이온( $\text{Am}^{3+}$ )이 humic acid산의 양성자 교환기 세 개와 결합해 착물을 이룬다면 (7)식은 기울기가 1인 직선을 나타낼 것이다.

Fig. 2는 Table 1의 실험 결과들을 (7)식에 따라 도시한 것으로, 기울기가 1에 가까운  $1.09 \pm 0.05$ 로 이것은 앞에서 설명한 착물 형성 메커니즘에 관한 가정을 뒷받침한다.

3가의 금속이온( $\text{Am}^{3+}$ )과 humic acid의 착물 형성 상수는 Table 1에 주어진 자료를 이용해 (2)식으로부터 계산하였다. 독립된 9개의 실험에서 얻어진,  $\text{pH} = 7.0$ , 이온세기  $0.1 \text{ M NaClO}_4$ 에서의  $\text{Am}^{3+}$ 과 humic acid의 착물 형성 상수,  $\log \beta(\text{Am-humate})$ 의 평균값은  $6.17 \pm 0.15$ 이다. 착물 형성 과정을 humic acid의 전하 중화 모델을 이용하여 결정한 이 값은 실험 조건이 일부 상이함에도 불구하고 V. Moulin이 보고한 착물 형성 상수의 범위,  $\log \beta = 6.0 \sim 7.0$ 와 일치한다.<sup>12)</sup>

#### 4. 결 론

자연 수질계에서 추출한 부식질은 여러자리 전해질 이온이며 용해성 이온교환체 성질을 띠므로,<sup>17)</sup> 그의 금속이온과의 결합은 이온교환 과정과 유사하게 묘사할 수 있다. humic acid의 양성자 교환 작용기의 일정 부

분만이 금속이온과 효과적으로 결합할 수 있다는 Loadig Capacity를 사용하여 humic acid의 착물 형성 반응 메커니즘을 설명하였다.

실험을 통하여 Loading Capacity를 결정하고, 결과를 해석하면서 3가의 금속이온이 세 개의 양성자 교환 작용기와 상호 작용하여 착물을 형성하는, 전하 중화 모델에 따라 착물 형성반응을 설명하는 것이 타당함을 보였다. 이에 따라 본 실험,  $\text{pH} 7.0$  및 이온세기  $0.1 \text{ M NaClO}_4$ 에서 측정된  $\text{Am}^{3+}$ 과 humic acid의 착물 형성 상수,  $\log \beta$ 는  $6.17 \pm 0.15$  이었다.

#### 감사의 글

이 논문은 2001년도 강원대학교 기성회교수 국외과견연구 지원에 의하여 연구되었음에 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. W. Ziechmann, 1996, "Huminstoffe und ihre Wirkungen", Spektrum Akad. Verl., Heidelberg, Germany.
2. E. T. Gjessing, 1976, "Physical and Chemical Characteristics of Aquatic Humus", Ann Arbor Sci. Pub., Michigan, U.S.A.
3. A. C. Stenson, W. M. Landing, A. G. Marshall, W. T. Cooper, *Anal. Chem.*, 2002, 74, 4397-4409.
4. E. M. Thurman, 1985, "Organic Geochemistry of Natural Waters", Martinusa Nijhoffm/Dr. w. Junk Publishers, Dordecht, U.S.A.
5. K. A. Thorn, in "Humic Substances in the Suwannee River, Georgia: Interactions, Properties and Proposed Structures, 1994, R. C. Averett, J. A. Leenheer, D. M. Mcknight, K. A. Thorn (Eds.)", U.S. Geological Survey Water-Supply Paper 2373, U.S.A.
6. G. Buckau (Ed.), "Effects of Humic Substances on the Migration of Radionuclides", 1999, Wissenschaftliche Berichte, Forschungszentrum, Karlsruhe, Germany.
7. M. Schnitzer, "Proc. Symposium on Soil Organic Matter Studies", 1997, Braunschweig, IAEA, Vienna, Austria.
8. S. Stadler, 1989, "Chemishes Verhalten von Americium in natuerlichen waessrigen Loesungen : Hydrolyse, Radioyse and Redoxreaktionen", p.h.D. Dissertation, TU Muenchen, Germany.
9. G. Meinrath, 1991, "Carbonat-Komplexierung des dreiwertigen Americiums unter Grundwasser-Bedingungen", ph.D. Dissertation, TU Muenchen, Germany.

10. R. A. Torres, G. R. Choppin, *Radiochim. Acta*, **1984**, 35, 143.
11. E. Bertha, G. R. Choppin, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1978**, 40, 655.
12. V. Moulin, P. Robouch, B. Allard, *Inorg. Chim. Acta*, 140, 303.
13. J. Lee, *Water Res.*, **1981**, 15, 507.
14. M. S. Caceci, *Radiochim. Acta.*, **1996** 15, 1053 ACS
15. Y. J. Zhang, N. D. Bryan, F. R. Livens, M. N. Jones. in "Humic and Fulvic Acids : Isolation, Structure and Environmental Role, J.S. Gaffney, N.A. Marley, S.B. Clark (Eds.), Chap.12", **1996**, ACS, Washington D.C., U.S.A.
16. 이동석, *분석과학*, **2002**, 15, 36-42.
17. F. Helfferich, "*Ionenaustauscher, Band I*, Chap. 4", **1959**, Verlag Chemie, Weinheim Germany.