

## Humic Acid 분리막의 제조와 이온교환 특성에 관한 연구

이 용 택

경희대학교 공과대학 화학공학과, 재료과학기술연구소  
(1994년 11월 5일 접수)

### Studies on Preparation and Ion Exchange Characteristics of Humic Acid Membranes

Yong Taek Lee

Dept. Chemical Engineering, IMST, Kyung Hee University, Kyungki-do, 449-701, Korea

(Received November 5, 1994)

**요 약** : 토양 유기물에서 생물학적 난분해성인 부식물질을 알카리에서 추출하고 산성영역에서 침전되는 성분인 부식산을 정제, 추출하였다. 부식산의 주성분인 카르복실기가 이온교환 능력을 가지고 있는 것을 이용하여 PVA와의 불균질한 이온교환막을 제조하여 생리활성 이온인  $K^+$ ,  $Na^+$ 의 이동 및 이동속도를 검토하여 보았다. 그 결과 수소이온 농도가 높을수록 이동속도는 빠르게 나타나고, 특히  $10^{-1}$ ,  $10^0$  영역에서 급격한 변화를 보였다. 또한  $K^+$ ,  $Na^+$ 의 농도가 증가함에 따라 그 선택성이 나타났으며, 특히 수소이온농도  $10^0$  일때는  $K^+$ 이 2배정도 빠르게 이동되고 있다. 따라서 이러한 생리활성 이온의 선택성 및 이동속도의 향상으로 부식산이 이온교환막의 새로운 재료로서의 그 가능성을 나타내었다.

**Abstract** : Humic acid has been extracted and purified from biologically nondegradable humic substances. Using the ion exchange capability of carboxylic acids which are the main component of the humic acids, a membrane was prepared with poly(vinyl alcohol). Its transport behavior of biologically active ions,  $K^+$  and  $Na^+$ , were investigated. The ion transport velocity increased with hydrogen ion concentration, especially in the range of  $10^{-1}$ ~ $10^0$ . The selectivity increased with increasing the concentrations of  $K^+$  and  $Na^+$ . In particular, the transport velocity of  $K^+$  increased twice compared to that of  $Na^+$  at the 100 hydrogen ion concentration. In this regards, humic acid may be used as a new material for ion exchange membranes.

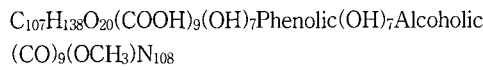
#### 1. 서 론

腐植物質(Humic Substances)은 생물학적 난분해성 물질로서 지구상에 넓게 분포되어 있어 자원 및 환경학적 관점에서 뿐만아니라 그 화학적 구조 및 토양학적인 측면에서도 많은 연구가 행하여 지고 있으며[1, 2], 최근에는 고분자화학적 방법 및 기기분석적 방법이 도입되어 화학적 특성 규명에 관해 커다란 흥미를 가지고 연구 되고 있다[3].

토양유기물에서 腐植物質이란 토양에서 알카리, 중성염용액, 유기용매에 의해 추출되는 갈색의 무정형 고분자로서 잘 알려져 있고, 지표, 바다, 하천, 강, 호수 및 수중에 넓게 분포되어 있어 분석조작상 크게 3가지로 나누어 진다[4]. 즉 알카리 수용액으로 추출되어 산성영역에서 침전되는 성분인 腐植酸(Humic Acid)과 산성영역에서도 용해되는 성분인 Fulvic Acid, 산성, 알카리성 어느것에도 용해되지 않는 Humus로 나누어지나 일반적으로 산불용성인 부식산에 대한 연구

가 활발하다.

부식산의 분자량 분포는 수백에서 수백만의 분포를 가지고 있으며, 지구환경중의 물질의 이동, 분산, 농축 등으로 넓게 연구되어져 생리활성, 계면활성 등 여러기능을 가지고 있다고 보고 되어진다[5]. 또한 생성구조의 복잡함에 따라 완전한 화학구조 및 물성을 측정하는 것은 어렵지만, 여러종류의 기기분석법에 의해 일반적인 조성식은 원소 조성 및 관능기의 정량적인 data로서 다음과 같이 추정되고 있다[6].



이는 Phenol기 및 Carboxyl기가 포함되어 있는 방향족성 고리를 주로 가지는 복잡한 천연고분자 화합물로 알려져 있으며 금속이온과의 착체를 형성하고 이 착체형성은 부식물질의 기원, 추출, 정제방법, 농도, pH, 온도, 이온세기 등에 의해 영향을 받는다고 알려져 있다[7].

그러나 그 구성단위가 어느정도의 단일고리 및 복합고리로 되어있는지 또는 3차원적 구조가 구체적으로 어떻게 조합되어 있는가는 확실히 규명되고 있지 않고 있다. 그 이유는 부식물질 자체를 정의하기가 곤란하고 리그닌과 같이 분자량 분포가 커서 단위구조에서 구성되는 구조체로서의 형태에는 많은 가능성이 추정되고 있기 때문이다.

따라서 본 연구에서는 토양이나 해양 등 지구상 어디든지 존재하고 있는 천연고분자계인 부식물질을 사용하여 산불용성인 부식산을 추출, 정제하였다. 이때 산성 범위에서는 대부분 해리되어 주성분인 Carboxyl기가 되고, 이것이 이온교환 능력을 가지고 있는것에 착안하여 이온교환막으로서의 가능성을 검토하였다. 또한 이온교환 능력을 시험하기위해 생리 활성 물질인 K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>의 이동 및 그 이동속도를 검토하고, 부식산막이 포함하고 있는 구조형성이 이온과의 어떠한 상호작용을 가지고 있나를 고찰하였다.

## 2. 실험

### 2. 1. Humic Acid(HA)의 정제

실험에 사용되는 HA는 토양 및 해양의 일부분에서 채취해야하나 그 범위가 광범위하여 본 실험에서는 시판되는 부식물질(Aldrich Co.)을 가지고 정제 하였다. 우선 정제방법은 Scheme 1에 표시한 것처럼 산과 알칼리를 첨가하여 침전, 용해를 반복한다음 HA에 포함된 점토 성분을 제거시킨후 원심분리 시켜 조



Scheme 1. Extraction and purification procedure of humic acid.

밀한 HA를 얻는다. 계속해서 용해, 침전을 반복하고, 이온교환수지(Amberlite IR-120)를 통과시켜 산형 HA를 회수 시킨다음 동결건조하여 정제된 HA를 얻었다. 또한 정제된 HA의 화학적 구조를 알아 보기위해 원소분석 및 IR 스펙트럼 분석을 행하였고 토양과 해양 HA의 결과와 비교하여 보았다[8, 9].

### 2.2. 분리막의 제조

#### 2.2.1. HA-PVA막의 제조

HA 0.1g에 0.1N-NaOH 수용액 약 1.2ml 를 첨가하여 HA를 용해 시킨다. 이용액에 같은량의 6% Polyvinylalcohol(PVA)수용액을 넣고 2시간 정도 교반후 glassfilter(3G3) 에 여과 시키고, 이용액을 유리판에 casting한후 백열전구로 24시간 가열하면서 건조시켰다. 그 후 80°C, 48시간 진공 건조시키면서 PVA를 지지체로한 불균질한 분리막을 제조하였다. 제조된 막은 미반응물을 제거 시키기위해 다량의 초순수로 세척하여 최종적인 HA-PVA막을 제조하였다. Table 1에 실험에 사용된 HA막의 제반 조건을 나타내었다.

Table 1. Elementary analysis of Humic acid

	C	H	N	O	Ash	H/C
Aldrich Humic Acid	55.2	4.3	1.7	36.3	4.5	0.08
a) Soil Humic Acid	56.7	4.6	3.0	35.6	1.8	0.08
b) Marine Humic Acid	53.0	5.8	5.1	35.0	2.8	0.11

a) Ref. 8

b) Ref. 9

2.2.2. Glutaraldehyde(GA)-PVA막

이온교환 능력을 비교하기 위하여 6%의 PVA수용액과 같은량의 GA수용액을첨가하여 2시간 정도 반응시킨후, HA-PVA막과 동일한 방법으로 제조하였다.

2.3. 이동 실험

Fig. 1에 나타난바와 같이 유리 cell 2개 사이에 HA막 및 GA막을 넣고 교반(80-90 rpm/min)시켜 이온의 이동을 보았다. 사용된 이온교환막이 같은 조건을 유지하기 위하여 24시간 cell I 과 cell II에 수소이온농도 조정수용액을 넣고 교반시킨다. 그 다음 측정 초기조건을 잡기위하여 cell I에 10mM의 KCl또는 NaCl수용액 80ml를 넣고, cell II에 cell I과 같은양의 염을 포함하지않는 수소이온농도 조정수용액을 넣는다. 이때 양 cell중의 수소이온농도는 1N-HCl 수용액을 사용하여  $10^{-5}$ - $10^0$  이 되도록 조정하였다. 실험조건은 cell I에서 cell II로 이동하는 K<sup>+</sup>과 Na<sup>+</sup>을 실험 시작에서 600분까지 0.5ml씩 샘플링하여 5ml 메스프라스크에 10배 희석하여 시료의 용액으로 사용하였다. 샘플의 측정방법으로 수소이온농도  $10^{-1}$ 과 $10^0$  은 원자흡광 및 발광광도기 (JASCO, IL 551)을 사용하여 K<sup>+</sup>과 Na<sup>+</sup>을 정량하고,  $10^{-5}$ ,  $10^{-4}$ ,  $10^{-3}$ ,  $10^{-2}$ 의정량은 이온크로마토 그래피(TOYO SODA, HLC-803D)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. HA막의 구조 분석

실험에 사용한 HA는 Table 2의 원소분석결과 탄소함량이 Aldrich와 토양 HA가 해양 HA보다 높고 수소 함량이 낮은 경향을 나타내고 있으며 각 HA의 원자수의 비 H/C는 해양 HA가 0.11로 Aldrich와 토양의 0.08보다 높은 결과를 나타내었다. 이 결과로서 HA가 그 기원, 채취장소, 추출정제법에 따라 차이를 나타낸다고 보여지며, 일반적으로 토양물질은 방향족

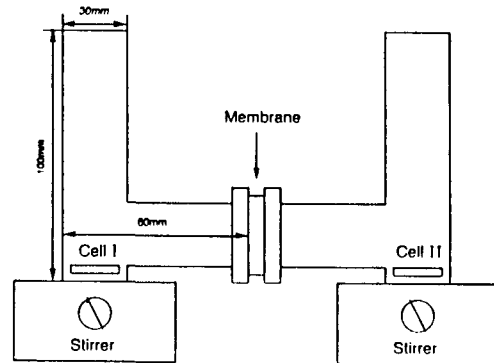


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

Table 2. Experimental conditions of humic acid - PVA membrane

막두께	25 μm (dry)
이온교환용량	$3.3 \times 10^{-3}$ eq. / g
HA의 이온교환용량	$5.8 \times 10^{-3}$ eq. / g
HA 함량	57 wt %
단위면적당 무게	$1.9 \times 10^{-3}$ g / cm <sup>2</sup> (dry)

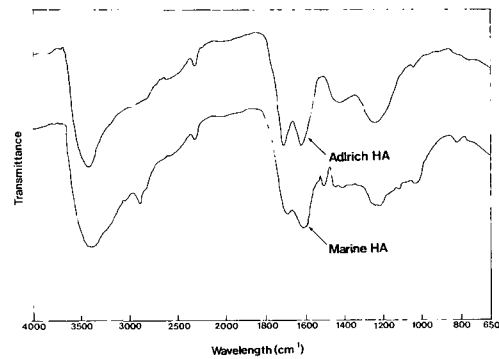


Fig. 2. IR spectra of Aldrich humic acid.

성이 강하고 해양 HA는 지방족성이 강하게 나타나는 경향을 보인다[10, 11].

Fig. 2는 HA의 IR스펙트럼의 결과를 나타내었다.  $1200\text{cm}^{-1}$ 과  $1700\text{cm}^{-1}$ 에 흡수강도가 큰 카르복실기가 나타나고  $3400\text{cm}^{-1}$ 에 OH기가 넓게 분포되어 있다.

$1600\text{cm}^{-1}$ 에 C=C 이중결합과  $2950\text{cm}^{-1}$ 에 C-H aliphatic기가 형성되어 Phenol기 및 Carboxyl기가 포함되어 있는 토양 HA에 가까운 복잡한 천연고분자 화합물로 확인되었다. 또한 토양 HA는 페놀성 수산기를 많이 나타내고 있는 반면 해양 HA는 알코올성 수산기를 나타내는 경향이 있다고 보고되고 있다[6].

3.2. HA막의 이온이동

이동 실험에서 수소이온농도  $10^{-2}M$ 을 선택하여 0.5mM, 1.0mM, 1.5mM 농도의  $K^+$ 에 대한 이온크로마토 그래피를 측정하여 피크 면적을 크로마토팩 (JASCO Co.)을 사용하여 적분하고, 면적치와  $K^+$ 농도와 의 관계를 plot하여 검량선으로 한 결과  $K^+$ 농도와 일직선상에 놓여 미시시료에 대한  $K^+$ 의 정량은 가능하다고 보여지며 다른 범위에서의 수소이온농도와의 관계도 정량이 가능하다. 또한 수소이온농도  $10^{-2} mol/l$ 의  $K^+$ 과  $Na^+$ 의 시간과 이동 농도 변화를 Fig. 3에 표시하였다. 그 결과 시간에 따라 농도의 변화가 조금씩 증가함을 보이고 있다.

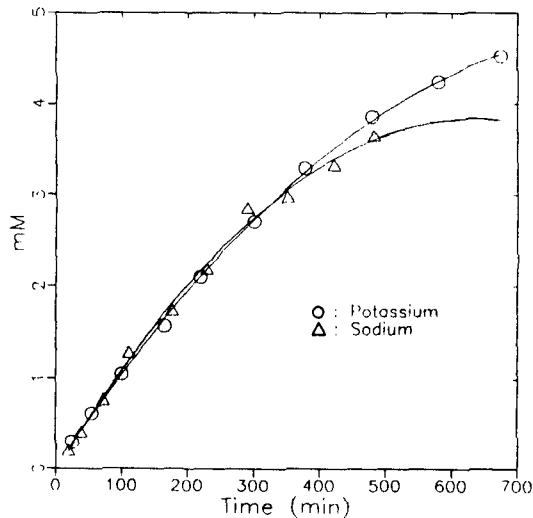


Fig. 3. Plots of transport rate of  $K^+$  and  $Na^+$  vs time.  $[H^+] = 10^{-2} mol/l$

3.3. 이동 속도정수의 해석

Fig. 3에서 이동 속도정수를 구하기 위하여 Fig. 1의 cell I에 10mM의 KCl 또는 NaCl 수용액과 cell II과 같은양의 염을 포함하지않는 수소이온농도 조정수용액의 농도를  $C_I, C_{II}$ 라고 두면 막을 통과하는 이온의 투과속도  $J$ 는 cell I과 cell II의 농도차에 비례하기 때문에 다음식으로 정리된다.

$$J = k(C_I - C_{II}) \tag{1}$$

여기서  $J$ 는 단위시간(min)에 막을 통과하는 이온의 몰수이며, cell I, II의 수용액의 부피는 같고 시간에 대하여 일정하다고 가정한다. 그때의 부피를  $V$ 라 두면

$$J = V \frac{dC_{II}}{dt} \tag{2}$$

가 된다 식 1), 2)로부터

$$\frac{dC_{II}}{dt} = \frac{k}{V}(C_I - C_{II}) \tag{3}$$

가 된다. 또한 전이온량은 일정하기 때문에

$$VC_I + VC_{II} = VC_0 \tag{4}$$

여기서  $C_0$ 는 이동 시작할때 cell의 농도이다. 식 3), 4)에서

$$\frac{dC_{II}}{dt} = \frac{k}{V}(C_0 - 2C_{II}) \tag{5}$$

가 되며 식 5)를 풀면

$$\frac{dC_{II}}{C_0 - 2C_{II}} = \frac{k}{V} dt$$

$$-\frac{1}{2} \ln(C_0 - 2C_{II}) = \frac{k}{V} t + \alpha$$

$t = 0$ 로 두면  $C_{II} = 0$ 가 되므로

$$\alpha = -\frac{1}{2} \ln C_0$$

$$\ln(C_0 - 2C_{II}) = -\frac{2}{V} kt + \ln C_0 \tag{6}$$

$$C_0 - 2C_{II} = C_0 e^{-2kt/V}$$

$$C_{II} = \frac{C_0}{2} (1 - e^{-2kt/V}) \tag{7}$$

로 된다. 따라서 식 7)로부터 cell에 이온의 농도변화가 일어난다고 예측 되어지며 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 또한 식 6)으로부터  $\ln(C_0 - 2C_{II})$ 와 시간  $t$ 를 그래프에 plot하면 직선이 얻어지며, 이 직선의 기울기에서 상수  $k$ 가 결정된다. 그 결과 Fig. 4에 나타내었으며 직선의 기울기에서 얻어지는  $K^+$ 의 이동속도는  $1.28 \times 10^{-4} (l/min)$ 이며,  $Na^+$ 의 이동속도는  $1.08 \times 10^{-4} (l/min)$ 가 된다. 따라서  $K^+$ 의 이동속도가  $Na^+$ 보다 빨리 이동된다는 것을 알수 있다.

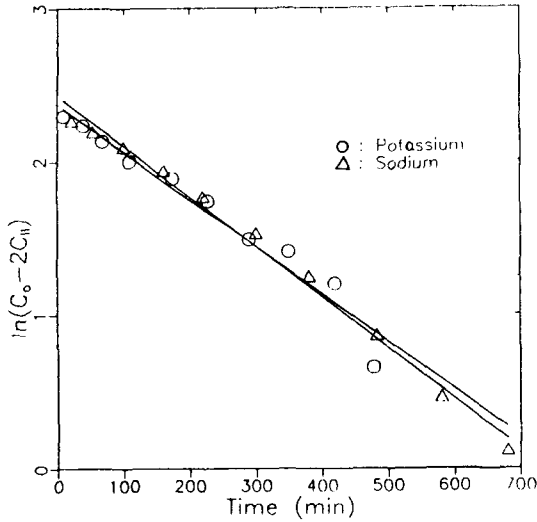


Fig. 4. Plots of  $\ln(C_0-2C_{II})$  of  $K^+$  and  $Na^+$  vs time.  $[H^+] = 10^{-2}$  mol/l

3.4. GA막의 이온 이동

HA막과 같은 수소이온농도에서 GA막을 사용하여  $K^+$ 의 이동실험 결과 이동속도  $k = 6.25 \times 10^{-5}$  으로 계산되어 HA막의  $K^+$ 이동속도의 약 1/2정도로 나타나 PVA는 단지 불균질한 지지체로만 사용될 뿐 이동에는 전혀관여 하지 않은 것을 알수 있었다.

3.5.  $K^+$  과  $Na^+$ 이온의 이동

Fig. 5는 수소이온농도를 변화시켜  $K^+$ 과  $Na^+$ 의 이동실험 결과를 나타내었다. 그 결과 수소이온 농도가 높을수록 양이온의 이동속도는 점점 빨라지고 있으며 수소이온농도  $10^{-1}$ 부근에서는 급격한 변화를 보여준다. 또한  $K^+$ 과  $Na^+$ 의 이동속도에서 수소이온농도 범위가 적을때는 변화가 없으나 수소이온농도가 높을때는 증가하고, 이동속도  $k$ 는  $Na^+$ 와  $K^+$ 의 비인  $T_{Na}^K$ 로 설명 되어 지며 본 실험 결과  $K^+$ 이  $Na^+$ 의 2배 정도 빠르게 나타난다.

일반적으로 음의 고정전하를 가진 이온교환막은 양이온을 선택적으로 통과 시키고 양의 고정전하를 가진 막은 음이온을 선택적으로 통과시키는 성질 가지고 있다. 따라서 Fig. 6a)에 나타난 바와 같이 이온교환막 내부에 해리되어 음전하를 가진 카르복실기가 고분자의 탄소 chain과 연결되어 있어 고정화 되어있고,  $K^+$ 과  $Na^+$ 은 용액중에 녹아서 자유로이 움직이는 이온으로 된다.

음의 고정전하를 가진 막이 양이온 선택성을 가진 것은 잘 알려져 있지만 어느 정도 양이온 선택성을

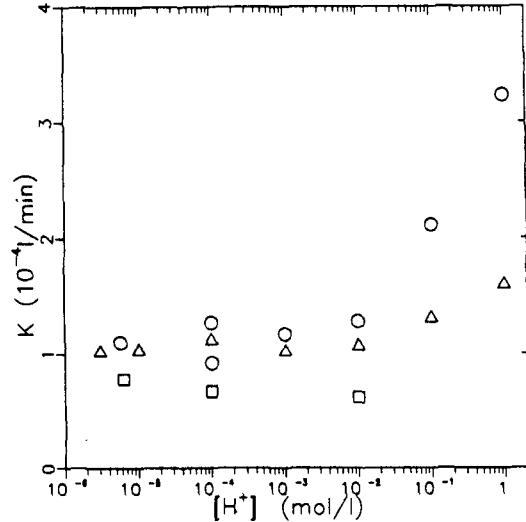


Fig. 5. Effect of hydrogen ion concentration on transport rate constant.  $\circ$  : Potassium ion of humic acid-PVA membrane  $\Delta$  : Sodium ion of humic acid-PVA membrane  $\square$  : Potassium ion of glutaraldehyde-PVA membrane

가지는 가를 알아보기 위해서는 막의 구조와 성질과의 관계를 이론적으로 고찰할 필요가 있다. 우선 막내의 고정전하가 균일하게 분포 되어 있다고 가정 할 때 막 내를 균질한 농도를 가진 농도 전해질 용액이라고 할 수 있다. 이때 막이 외부의 전해질 용액과 평형하게 되며 이 평형상태를 Donnan 평형[12]이라 한다. 실제 카르복실기가 음의 고정전하로 되고 해리된 양이온( $K^+$ ,  $Na^+$ )은 대이온(counterion)으로서 자유로이 이동이 가능하다. 특히 본 실험에서는 Fig. 5과 같이 cell 쪽의 용액농도가 고정이온농도에 비해 아주 작기 때문에 선택적으로 양이온( $K^+$ ,  $Na^+$ )이 이동한다고 보인다. 또한 Fig. 6b)과 같이 수소이온 농도가 높을때는 고정전하가 소멸되어 Fig. 5의 결과에서 나타난 바와같이  $10^{-1}$  과  $10^0$ 의 부근에서 갑작스럽게 상승했다고 판단되며 이는 물에 대한 이온의 친화성에 의한 것으로 수소이온 농도가 높은 상태에서는 막내의 고정이온들에 의해 중화되어 막을 통과하는 양이온들의 이동속도가 증가한다고 보여진다.

또한  $K^+$ 가  $Na^+$ 보다 이동도가 빠른 이유는 이온반경은  $Na^+$ 보다  $K^+$ 이 크나 각 이온은 수화(Hydration)하고 있기 때문에 수화하고 있는 물분자의 수는 용적이 적은  $Na^+$ ,  $K^+$  순으로 적어진다[13]. 그러므로 이온의 이동에 대한 저항은  $Na^+$ 이  $K^+$ 보다 크기 때문에 이온

의 이동도는 K'이 Na'보다 빠르게 나타나고 있다고 예측 되어 진다.

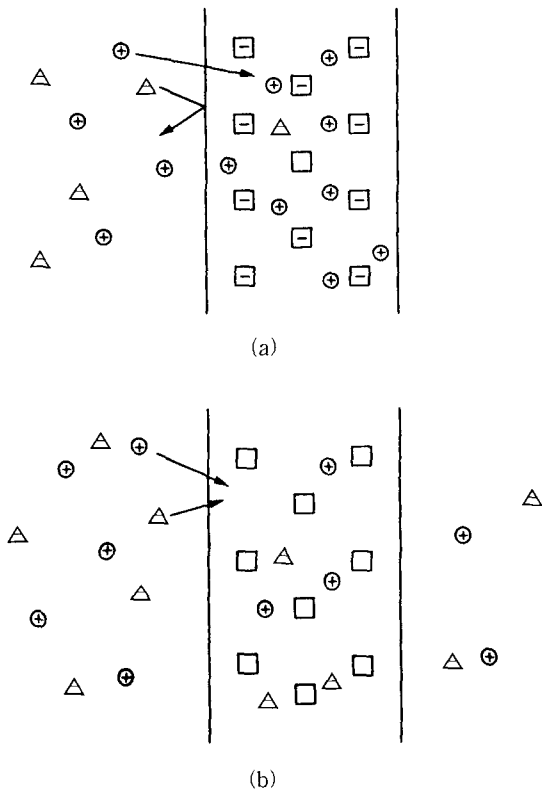


Fig. 6. (a). Donnan equilibrium for the smaller concentration of solution than that of fixed charge. (b). Donnan equilibrium for the higher concentration of hydrogen ion than that of fixed charge. □ : COO △ : Cl ⊕ : K' and Na'

#### 4. 결론

천연고분자계인 부식물질의 응용성을 알아보기 위해서 유기용매에 가용성의 Humic acid를 정제, 추출하여 이온 교환막으로서의 가능성을 검토하여 보았다. 그 결과 HA막을 사용하여 K', Na'이온의 이동실험결과 수소이온농도가 높을수록 이동속도는 빠르게 나타나고, 특히 10<sup>-1</sup>, 10<sup>0</sup> 영역에서 급격한 변화를 보였다.

또한 K', Na'의 농도가 증가함에 따라 그 선택성이 나타났으며, 이동속도 k는 Na' K'의 비인 T<sup>K,Na</sup>로 설명 되어 지며 수소이온농도가 10<sup>0</sup> 일때는 K'이 Na'보다 2배정도 빠르게 이동되고 있다. 따라서 이러한 생리활성 이온의 선택성 및 이동속도의 향상으로 HA가 이온교환막의 새로운 재료로서의 그 가능성을 나타내었다고 보인다.

#### 감사의 글

본 연구는 1993년도 경희대학교 교비에 의하여 지원된 연구이므로 이에 감사드립니다.

#### 참고 문헌

1. M. Schnitzer, S. U. Khan, "Humic Substances in the Environment", p.1, Marcel Dekker, Inc., New York, (1972).
2. S. Kuwatsuka, K. Tsutsuki, K. Kumada, *Soil Sci. Plant Nutr.*, **24**, 337(1978).
3. N. Shinozuka, S. Hayano, *J. Oceanographic Soc. Jpn.*, **38**, 3(1984).
4. M. M. Kononova, "Soil Organic Matter", 2nd ed., p. 544, Pergamon Press,(1966).
5. S. Hayano, N. Shinozuka, M. Hyakutake, *Yukagaku*, **31**, 357(1982).
6. R. F. C. Mantoura, "Marine Organic Chemistry", p. 179, Elsevier Sci. Pub. Co., Amsterdam, (1981).
7. M. A. Rashid, *Soil Sci.*, **111**, 298(1971).
8. Y. Saito, S. Hayano, *J. Oceanographic Soc. Jpn.*, **36**, 59(1980).
9. 巖田恭一, "土壤有機物 化學", 2版, p.49. 學會出版 Center, Tokyo, (1981).
10. O. K. Bordovskiy, *Marine Geology*, **3**, 3(1965).
11. Y. Saito, S. Hayano, *J. Oceanographic Soc. Jpn.*, **36**, 286(1981).
12. 日本膜學會, "膜技術의 基礎", p.23, 喜多見書房, 東京, (1983).
13. J. O'M. Bockris, A. K. N. Reddy, "Modern Electrochemistry", 1. chap. 2, Plenum Press, (1970).