

피트모스에서 추출한 휴믹물질(휴믹산, 풀빅산, 휴민)의 화학적 및 분광학적 물질특성 규명

이창훈¹ · 신현상^{1*} · 강기훈²

¹서울산업대학교 환경공학과, ²대림산업(주)기술연구소

Chemical and Spectroscopic Characterization of Peat Moss and Its Different Humic Fractions (Humin, Humic Acid and Fulvic Acid)

Chang-Hoon Lee¹ · Hyun-Sang Shin^{1*} · Ki-Hoon Kang²

¹Department of Environmental Engineering, Seoul National University of Technology

²Technology Research Institute, Daelim Industrial Co. Ltd.

ABSTRACT

Peat humin(*p*-Humin), humic acid(*p*-HA) and fulvic acid(*p*-FA) were isolated from Canadian Sphagnum peat moss by dissolution in 0.1 M NaOH followed by acid precipitation. After purification cycles, they are characterized for their elemental compositions and, acid/base properties. Functionalities and carbon structures of the humic fractions were also characterized using FT-IR and solid state ¹³C-NMR spectroscopy. Those results are compared with one another and with soil humic substances from literatures. Main purpose of this study was to present a chemical and spectroscopic characterization data of humic substance from peat moss needed to evaluate its environmental applicability. The relative proportions of the *p*-Humin, *p*-HA and *p*-FA in the peat moss was 76%, 18%, and 3%, respectively, based on the total organic matter content (957±32 g/kg). Elemental composition of *p*-Humin were found to be C_{1.00}H_{1.52}O_{0.79}N_{0.01} and had higher H/C and (N+O)/C ratio compared to those of *p*-HA(C_{1.00}H_{1.09}O_{0.51}N_{0.02}) and *p*-FA(C_{1.00}H_{1.08}O_{0.65}N_{0.01}). Based on the analysis of pH titration data, there are two different types of acidic functional groups in the peat moss and its humic fractions and their proton exchange capacities(PEC, meq/g) were in the order *p*-FA(4.91) > *p*-HA(4.09) > *p*-Humin(2.38). IR spectroscopic results showed that the functionalities of the peat moss humic molecules are similar to those of soil humic substances, and carboxylic acid(-COOH) is main function group providing metal binding sites for Cd(II) sorption. Spectral features obtained from ¹³C-NMR indicated that peat moss humic molecules have rather lower degree of humification, and that important structural differences exist between *p*-Humin and soluble humic fractions(*p*-HA and *p*-FA).

Key words : Peat moss, humin, humin acid, fulvic acid, characterization, Cd(II) binding sites

요 약 문

본 연구에서는 캐나다 산 피트 모스(Canadian Sphagnum peat moss) 시료로부터 산·염기 침전법을 이용하여 휴믹산(*p*-HA), 풀빅산(*p*-FA), 휴민(*p*-Humin)을 순수분리 하였고, 화학적(원소분석, pH 적정) 및 분광학적(적외선 및 핵자기공명 분광분석) 방법을 이용하여 피트모스와 각 휴믹 성분의 특성(원소성분비, 양성자교환용량(PEC), 작용기 및 분자구조)을 규명하였다. 또한, Cd(II)을 흡착시킨 *p*-Humin의 적외선 스펙트럼 분석을 통하여 휴믹분자의 금속이온 결합자리를 확인하였다. 이상에서 얻어진 특성분석 결과는 문헌에 제시된 토양 휴믹물질의 특성과 함께 비교 분석하였다. 본 연구의 주요 목적은 유기물 집적 층인 피트 모스에 존재하는 휴믹물질의 친환경적 응용에 필요한 기초 물질 특성 자료를 제공함에 있다. 순수분리 결과, *p*-Humin 및 *p*-HA와 *p*-FA의 함량은 피트 모스 전체유기물 함량(957±32 g/kg)의 각각 76%, 18%, 3%로 분포하였으며, 원소 성분비는 *p*-Humin이 C_{1.00}H_{1.52}O_{0.79}N_{0.01}로서 *p*-HA

*Corresponding author : hyuns@snut.ac.kr

원고접수일 : 2004. 7. 15 게재승인일 : 2004. 11. 9

질의 및 토의 : 2005. 2. 28 까지

($C_{1.00}H_{1.09}O_{0.51}N_{0.02}$), p -FA($C_{1.0}H_{1.08}O_{0.65}N_{0.01}$)에 비하여 H/C와 (N+O)/C 비가 상대적으로 더 높았다. pH 적정분석을 통한 산/염기 특성 분석결과, 피트 모스 휴믹 분자에는 서로 다른 환경에 있는 두 종류의 산성 작용기가 존재함을 알 수 있었으며, PEC(meq/g) 값은 p -FA(4.91) > p -HA(4.09) > p -Humin(2.38)의 순으로 나타났다. 적외선 스펙트럼 분석 결과, 피트모스 휴믹물질의 작용기 기본 특성은 기존 토양 휴믹물질과 유사하였으며, 금속이온 주요 결합작용기는 -COOH임을 확인하였다. 피트 휴믹 분자의 탄소 골격은 전반적으로 낮은 휴믹화 단계의 물질 특성을 보였으며, ^{13}C -핵자기공명 스펙트럼 분석을 통해 p -Humin과 용해성 휴믹 성분(p -HA, p -FA)의 분자구조 특성의 차이점을 밝힐 수 있었다.

주제어 : 피트모스, 휴민, 휴믹산, 풀빅산, 특성규명, Cd(II) 결합자리

1. 서 론

휴믹물질(humic substances)은 동식물 구성요소들의 분해과정에서 미생물의 작용으로 자연적으로 생성되는 유기 고분자 물질로서 토양과 지하수에 가장 널리 분포하는 대표적인 자연유기물질이다. 토양 휴믹물질은 토양에 존재하는 총 유기탄소(TOC)의 약 >70%를 차지하면서 토양의 형성과정 뿐 만 아니라 탄소의 생물지구화학적 순환(bio-geochemical cycle) 과정에서 중요 탄소저장소로서의 역할을 한다¹⁻²⁾. 특히, 휴믹물질은 토양이나 지하수에 존재하는 유해유기물질(농약류, PAHs 등)과의 흡착이나 비가역적 산화-환원 반응 및 중금속과의 강한 착화합물 형성을 통해 환경 중에서 이들 오염물질의 거동에 중요한 영향을 미친다³⁻⁴⁾. 이러한 중요성에도 불구하고 물질 자체의 복잡성과 생성환경에 따른 불균일성 등으로 인해 아직까지 정확한 분자 구조가 알려져 있지 않고 있다.

휴믹물질은 다양한 자연산 유기물들의 불균질 혼합체로서 수용액에서의 pH에 따른 용해도에 따라, 휴믹산(humic acid: HA), 풀빅산(fulvic acid: FA) 및 휴민(Humin)등으로 구분된다³⁾. 이 중에서도 휴민은 산성과 알칼리성의 모든 pH 조건에서 불용성을 띠는 휴믹 성분으로서 가장 높은 함량분포를 차지할 뿐 아니라, 분자량이 크고 안정화된 물질이어서 오랜 기간 토양에 잔류하며 환경 중으로 노출된 오염물질들의 고정화 반응에 중요한 역할을 하는 것으로 알려져 있다⁵⁻⁶⁾. 그러나 토양 무기물(주로 점토질)과의 강한 결합력으로 인한 순수한 휴믹물질을 분리하는데 있어서의 어려움과 기존 연구가 주로 오염물질의 이동성 평가에 강조를 두고 용해성을 가진 HA과 FA 분야에 집중되어 온 점 때문에, 선진 외국에서조차 휴민의 물질 특성 및 반응성에 대한 연구 결과는 매우 미미한 실정이다.

유기물 집적 층인 이탄(peat)은 배수가 불량한 습지에서 수생식물의 잔여물들이 미분해 상태로 두껍게 퇴적한 토지로서, 다량의 휴믹물질을 포함한다⁷⁾. 따라서 이탄은 중금속 및 염료, 유류 등의 유기물과 높은 흡착능력을 발휘

하는 것으로 알려져 있다. Ho와 McKey는 이탄이 수중 Cu와 Ni의 동시제거 및 Pb이 포함된 폐수처리 시스템에 다양하게 활용될 수 있음을 제시한 바 있다⁸⁻⁹⁾. 또한, Allen 등은 이탄이 공기 중 NOx의 흡착 제거에도 유용하게 활용될 수 있음을 보고하였다¹⁰⁾. 그러나 이러한 연구결과는 대부분 오염물질 제거율을 기준으로 한 이탄 시료 자체의 활용성에만 초점을 두고 있으며, 오염물질의 흡착제거에 중요한 역할을 담당하는 이탄 휴믹 성분의 특성과 반응성에 대한 정보를 충분히 제공하지 못하고 있다. 따라서 보다 다양한 조건에서의 이탄의 활용성을 제고하기 위해서는 이탄 유기물의 대부분을 차지하는 휴믹물질의 성분별 함량과 특성 및 반응성 규명 등에 대한 체계적인 연구가 필요하다.

본 연구에서는 높은 휴믹화 과정을 거친 고위이탄인 피트모스(peat moss)로부터 휴믹물질을 각 성분별로 순수 분리한 후, 각각의 원소성분비와 산성작용기 함량을 조사하였다. 또한 적외선분광법(IR)과 탄소-13 핵자기공명분광법(^{13}C -NMR) 등의 분광학적 방법을 통하여 각 휴믹 성분의 작용기와 구조적 특성을 규명하였다. 특히, 불용성 성분인 휴민의 특성규명에 강조를 두었으며 IR 방법을 이용한 금속이온(Cd(II))과의 주요 결합자리 특성을 제시하였다. 본 연구의 주요 목적은 향후 피트모스 휴믹물질의 환경학적 활용연구에 필요한 기초 자료를 확보함과 동시에, 토양 휴민 관련 연구의 비교자료를 제공함에 있다.

2. 실 험

2.1. Peat moss로부터 휴믹물질의 추출·분리

본 연구에서의 이탄 시료는 ACADIAN PEAT MOSS Ltd.에서 구입한 캐나다 산 Sphagnum peat moss을 사용하였다¹¹⁾. Sphagnum peat moss는 휴믹화가 충분히 진행된 고위이탄으로서 품질이 우수하여 주로 농업과 환경 분야에서 현재 가장 널리 활용되고 있다. 피트모스 원 시료는 건조와 분쇄과정을 거친 후, 체 분리 과정(16-mesh: pore

size 2.0 mm)을 통해 전 처리하여 실험에 사용하였다. 전 처리한 피트모스 시료로부터 휴민(*p*-Humin)을 포함한 휴믹산(*p*-HA)과 풀빅산(*p*-FA) 및 Lipids 성분의 추출 및 분리과정은 Fig. 1에 도표화하여 제시하였다¹²⁾. 요약하면, (i) *Lipid* 성분 분리: 전 처리한 이탄 시료 20 g을 CH₂Cl₂/MeOH(3:1, v/v) 혼합용매와 24 시간동안 반응시켜 free lipids 성분을 추출·분리한다. (ii) *Humin*과 *HA* + *FA* 성분 분리: 잔류물은 0.1 M HCl(10 mL/g 시료)를 사용하여 세척한 후, 0.1 M NaOH를 1 L 가하고 N₂ 분위기 하에서 24 시간동안 shaking함으로써 상등액(*HA* + *FA*)과 침전물(*Humin*)로 나눈다. 이상의 NaOH 추출 과정은 *Humin* 침전물 중에 용해성 부분인 *HA*와 *FA*가 존재하지 않도록 3회 반복하였다. (iii) *HA*와 *FA* 성분 분리: *HA*와 *FA*가 포함된 상등액에 6 N HCl을 미량씩 가하여 pH를 2이하로 조정함으로써 *HA*를 침전·분리한다. 이상의 과정을 통해 분리한 각 휴믹 성분은 정제과정을 거친 후 동결건조를 통하여 분말상태의 최종시료 *p*-Humin, *p*-HA, *p*-FA를 얻었다.

2.2. 피트모스와 휴믹 추출물의 화학적 특성분석

피트모스와 휴믹 추출물(*peat*-Humin, *p*-HA, *p*-FA)의 C, H, O, N, S 원소분석은 EA1110(CE Instrument, Italy)를 사용하여 수행하였다. C, H, N 및 S의 분석은 1.98~2.02 mg의 분말 시료를 주석(Sn) 캡슐에 담아 1,000°C로 가열함으로써 연소 시에 발생하는 CO₂, H₂O, N₂ 및 SO₂ 가스의 양을 IR(infrared detector)과 TCD(thermo-conductivity detector)로 측정하였다. O의 분석은 시료를 은(Ag) 캡슐에 담아 1100°C에서 열분해시켜 유기 산소로부터 전환된 CO 발생량을 정량하는 방법으로 측정하였다.

양성자교환용량(proton exchange capacity: PEC, meq g⁻¹)과 산염기 특성은 pH 적정법을 이용하여 결정하였다¹³⁾. pH 적정을 위한 분석 용액은 건조된 분말시료 ~10 mg을 자켓 형태의 적정 용기에서 직접 0.1 M NaOH(CO₂ free, Yakuri Co.) 1.0 mL에 완전히 녹인 후, 0.1 M NaClO₄, 70 mL로 희석하여 제조하였다. 적정은 디지털 pH-미터(Metrohm 716 DMS Titrino)와 뷰렛(Metrohm, model 665) 및 유리전극(Corning)으로 구성된 자동 적정 장치를 사용하였으며, 0.1 M HClO₄(Merck Co.)를 사용하여 pH 11.0에서 4.0까지 수행하였다. HClO₄의 농도는 적정에 앞서 Na₂CO₃(Merck Co.)를 사용하여 표정 하였으며, NaOH 농도는 표정된 0.1 M HClO₄를 사용하여 결정하였다. 적정조건은 예비실험 결과를 토대로, 0.02 mL의 단

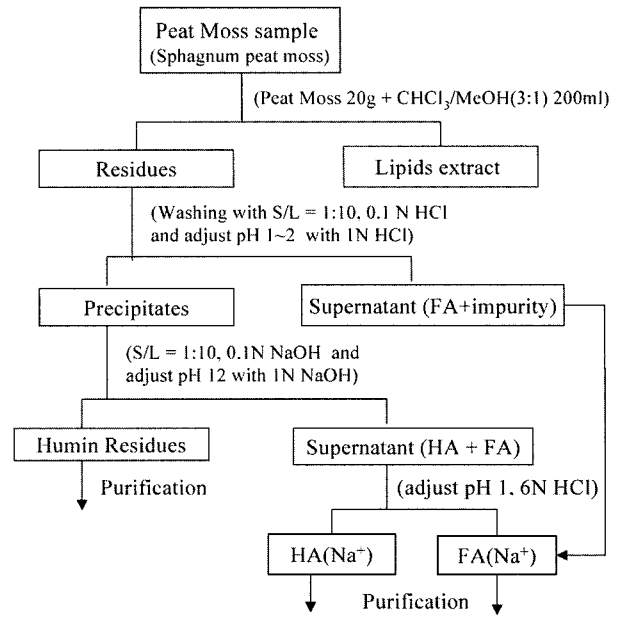


Fig. 1. Extraction and isolation procedure of humic substances from peat moss sample.

위첨가부피(step volume), 60 sec의 평형시간으로 설정하였으며, constant volume-step mode에서 수행하였다. 모든 실험은 N₂ 분위기 하에서 이루어졌으며, 온도는 일정(25°C)하게 유지하였다.

2.3. 피트모스와 휴믹 추출물의 분광학적 특성분석

피트모스와 휴믹 추출물(*p*-Humin, *p*-HA, *p*-FA)의 작용기 특성 분석은 FT-IR-620분광기(Bomen, MB154)를 사용하여 분석하였다. 분석시료는 충분히 건조한 분말 시료를 KBr(FT-IR grade, Aldrich Co.)과 약 1:100의 무게 비율로 섞은 뒤, pellet으로 만들어 측정하였다. 분석 범위는 400~4,000 cm⁻¹의 파수(wavenumber)범위에서 5회 scans하여 측정하였다.

탄소구조 분석은 CPMAS(cross polarization-magic angle spinning)법을 이용한 고체 ¹³C NMR분광기(Varian, UnityInova 200 MHz)를 사용하여 수행하였다. 분석 조건은 90° 펄스(4.5 μs), 1.5 ms의 접촉시간, 3 s의 수집시간(acquisition time), 6 kHz의 로터 회전속도였으며, 정성적으로 양호한 신호 대 잡음비(S/N)를 가진 스펙트럼을 얻기 위해 3×10⁴번의 주사신호(FIDs)와 40 Hz의 선폭 증가 함수(line broadening function)가 곱하여 졌다. 정량분석을 위한 탄소형태별 영역의 설정은 휴믹물질의 ¹³C NMR 분석 관련 문헌자료를 근거로 하여 δ 0~50 (alkyl), δ 50~110 (carbohydrate), δ 110~145 (aromatic), δ 145~165 (phenolic),

δ 165~185 (carboxyl) 등 5개의 영역으로 나누어 실시하였다¹⁴⁾.

2.4. p-Humin의 Cd(II) 결합자리 분석

p-Humin과 중금속과의 흡착실험은 건조된 플라스크(100 mL)에 100 ppm으로 제조한 Cd²⁺ 용액 50 mL(pH 5.0 ±0.1)을 넣고 여기에, p-Humin 0.2 g을 가한 후, 일정한 속도로 3 hr 동안 교반하면서 이루어 졌다. 반응 후 정척하여 슬러리 상태의 Cd(II)-Humin 반응물을 상등액과 분리하였다. Cd(II)-Humin 반응물은 탈이온수(비저항. 14 MΩ cm)를 사용하여 3회 세척한 후 동결 건조하여 분말 상태의 최종시료를 얻었다. Cd(II)이 흡착된 p-Humin 분자의 작용기 변화 특성 분석은 적외선분광법을 사용하여 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 피트모스 시료 내 휴믹 성분의 분포 특성

피트모스로부터 추출·분리하여 결정한 p-Humin, p-HA, p-FA 및 Lipids 추출량(g/kg)과 상대분포함량(%)은 Table. 1에 제시하였다. 강열감량법(450°C, 48 hr)법으로 측정된 피트모스의 총 유기물 함량(TOM)은 957±32 g/kg-Peat moss로서 매우 높게 나타났다. 총 유기물 함량을 기준으로 결정된 휴믹 성분의 분포함량은 p-Humin, p-HA, p-FA이 각각 ~76%, ~18%, ~3%으로 나타났다. 여기서, p-FA의 추출량은 총 유기물 함량 값에서 나머지 유기물 함량(p-Humin + p-HA + Lipids)을 빼어줌으로서 결정하였다. 이상의 결과로부터 피트모스 중 유기물의 대부분은 p-Humin (76%)이 차지하고 있음을 알 수 있었으며, 이러한 함량은 일반 토양유기물 중 휴민의 함량 (ca. 4~65%) 보다도 높은 값이다^{1,15)}. pH 2이상의 수용액에서 용해성을 띠는 휴믹 성분인 p-HA + p-FA의 함량은 약 21% 정도

로 존재하고 있었다. 이는 피트모스 자체를 액상 흡착제로 활용할 경우, 용해성인 p-HA과 p-FA의 용출로 인해 고액 분리를 통한 중금속의 흡착제거에 오차를 유발할 수 있음을 나타낸다.

3.2. 피트모스 및 휴믹 추출물의 원소 구성성분

피트모스와 p-Humin, p-HA, p-FA에 대한 원소분석결과는 Table 2에 나타내었다. 비교를 위하여 일반 토양 휴믹산과 풀빅산에 대한 기존 문헌 값을 함께 제시하였다. 분석 결과, p-Humin은 p-HA과 p-FA에 비하여 C, N, S의 함량은 낮은 반면, H와 O의 함량이 높았다. p-HA과 p-FA의 원소성분 함량은 문헌에서 제시된 일반 토양 휴믹산과 풀빅산의 원소성분 함량 분포 범위 내에 있었다^{1,3)}.

원소 성분비에 대한 보다 정확한 정보를 얻기 위해 탄소에 대한 수소와 산소의 비를 조사하였다. H/C의 경우, p-Humin(1.52)이 p-HA(1.09)와 p-FA(1.08)에 비하여 높았다. 이는 p-Humin 분자가 용해성 부분인 p-HA과 p-FA에 비하여 -CH₂, -CH₃ 등의 지방족 탄화수소 성분을 높게 포함하고 있음을 제시한다¹⁴⁾. 분자의 극성도(polarity index, PI)를 나타내는 (N+O)/C 값은 p-Humin 분자가 0.79로 가장 높았으며, 용해성 휴믹성분 중에서는 p-FA(0.66)이 p-HA(0.54)보다 높게 나타났다. 일반적으로 분자 내에 전기음성도가 높은 산소와 질소원자의 함량이 높을수록 분자의 극성이 높고 친수성 물질과의 반응성이

Table 1. Distributions of different organic fractions extracted from Peat moss

	p-Humin ^b	p-HA	p-FA ^c	Lipids
g/kg Peat moss ^a	724±45	176±11	30±4	27±5
% of TOM	75.7	18.4	3.1	2.8

^aBy performing triplicate experiments

^bAs pure p-Humin (humin extractant, g × organic content %)

^cBy differences[TOM - (p-Humin + p-HA + lipid)]

Table 2. Elemental compositions and atomic ratios of peat moss and its humic fractions

Samples	Elemental composition ^a					Atomic ratios			
	C	H	O	N	S	H/C	(O+N)/C	C/N	(rest)
Peat moss	50.34	6.24	42.28	0.79	0.15	1.49	0.63	74.91	11.15
p-Humin	45.80	5.80	48.12	0.28	0.01	1.52	0.79	190.85	5.12
p-HA	55.55	5.03	37.80	1.61	0.01	1.09	0.51	40.25	4.35
p-FA	50.65	4.54	44.14	0.53	0.13	1.08	0.65	111.08	2.68
<i>Literatures data^b</i>									
Soil Humic acid	53~59(C), 3~6(H), 32~39(O), 0.8~4.3(N), 0.1~1.5(S)								
Soil Fulvic acid	41~52(C), 4~7(H), 40~50(O), 0.9~3.6(N), 0.1~3.6(S)								

^aNormalized to 100% of organic components

^bObtained from ref. [1]

높은 것으로 알려 진다^{3,4}). 이러한 결과는 불용성 물질인 *p*-Humin 분자 내에 극성을 띠는 작용기의 함량이 높음을 나타내며, 용액 중에서는 *p*-FA가 *p*-HA 분자에 비하여 더 높은 용해성(solubility)을 띠는 이유가 된다³). 한편, 유기 물의 휴믹화(humification) 정도를 평가하는데 사용되고 있는 C/N 값은 *p*-Humin에서 190.8로서 용해성 휴믹성분인 *p*-FA(111.1)와 *p*-HA(40.3)에 비하여 매우 높게 나타났으며, 전체적으로 일반 토양 HA(C/N ratio: 10~30)에 비하여 높은 값을 보였다. 문헌에 따르면 낮은 탄화도 특성을 지닌 피트 휴믹물질은 잘 발달된 숲지의 토양 휴믹물질에 비하여 일반적으로 높은 C/N 값을 보이며, 휴믹화가 진행 될수록 탄소 성분의 분해로 인해 분자의 C/N 값이 감소 하는 경향이 있는 것으로 알려진다^{1,3}). Kalbitz 등은 일련 의 피트 휴믹물질에 대하여 측정된 C/N 값과 UV와 형 광분석법을 통하여 평가한 각 휴믹물질의 휴믹화 지수 (humification index) 값의 상관성을 분석한 결과, 휴믹화 지수 값이 높을수록 분자는 낮은 C/N 값을 보임을 밝힌 바 있다¹⁶). 한편, 황의 양이 미량이므로 이를 제외한 나머지 원소들의 원소 비를 쓰면, 각각 *p*-Humin은 C_{1.00}H_{1.52}O_{0.79}N_{0.01}, *p*-HA는 C_{1.00}H_{1.09}O_{0.51}N_{0.02}로 *p*-FA는 C_{1.00}H_{1.08}O_{0.65}N_{0.01} 등으로 표현할 수 있다.

3.3. 피트모스 및 휴믹추출물의 산/염기 특성

피트모스 및 *p*-Humin, *p*-HA, *p*-FA 분자 내 산성의 작용기 특성 및 양성자교환용량(PEC)에 대한 정보를 제공 하는 pH 적정곡선은 Fig. 2에 나타내었다. 휴믹물질은 주로 카르복실기를 포함하는 다양한 산성 작용기가 분자 내의 서로 다른 환경에 존재하기 때문에, 산/염기 특성 해석을 위한 pH 적정곡선은 Fig. 2에서와 같이 단조로운 형태를 나타내는 것이 일반적이다¹⁷⁻¹⁸). 보다 정확한 해석을 위해 pH 적정곡선을 1차 미분하여 얻은 1차 미분곡선 ($\Delta pH/\Delta V$)은 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 볼 수 있듯이 피트모스와 모든 휴믹 추출물에 대하여 미분곡선 상에 두 개의 최대 점이 존재함을 알 수 있다. 이는 피트모스와 휴믹추출물 분자에 두 종류의 서로 다른 이온화 작용기가 존재함을 제시한다. 이러한 결과는 문헌에 보고된 일부 토양 휴믹물질의 pH 적정 결과와도 일치하는 것으로 흔히 낮은 pH 변곡점에서의 strong site와 높은 pH 변곡점에서의 weak site 등으로 분류한다¹⁸⁻¹⁹). Milne 등은 모델 산성 작용기 화합물과의 비교를 통하여 첫 번째 변곡점(first maximum)에 해당하는 이온화기는 강한 H⁺-결합 자리로서 주로 방향족 고리의 페놀 기의 -ortho 위치에 결합된 카르복실 산인 반면, 두 번째 변곡점(second

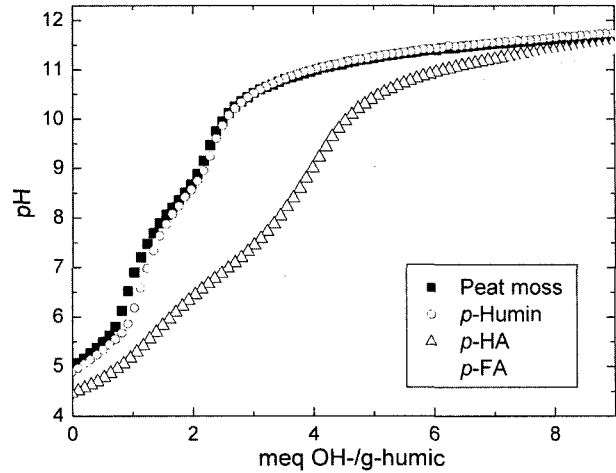


Fig. 2. pH titration curves of peat moss and its humic fractions.

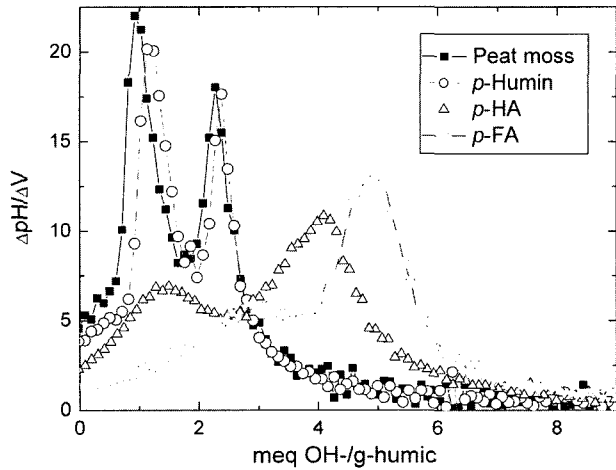


Fig. 3. First derivative curves of the pH titration curves (shown in Fig. 2) for peat moss and its humic fractions.

Table 3. Proton exchange capacities (PEC) and pH values at maximum $\Delta pH/\Delta V$ for peat moss and its humic fractions

Samples	PEC(meq g ⁻¹)		pH	
	first ^a	second ^b	first ^a	second ^b
Peat Moss	0.94	2.33	6.52	9.75
<i>p</i> -Humin	1.13	2.38	6.59	9.60
<i>p</i> -HA	1.50	4.09	5.84	9.22
<i>p</i> -FA	2.87	4.91	5.98	8.92
Soil humic acid	-	3.5±0.3	-	8.3±0.2
Soil fulvic acid	-	5.4±0.4	-	7.8±0.2

^aAt first maximum on the pH titration curve

^bAt second maximum on the pH titration curve

^cObtained from ref. [19]

maximum)은 상대적으로 약한 H⁺-결합자리를 가지는 다른 형태의 카르복실 산에 해당함을 제시하였다¹⁹⁾.

이상의 분석결과를 토대로 피트모스 및 각 휴믹 성분 분자에 대한 PEC와 각 변곡점에서의 pH 값을 얻었고, 국내산 토양 휴믹물질에서 얻어진 결과와 함께 Table 3에 제시하였다. 상대적으로 강한 H⁺-결합자리인 첫 번째 변곡점은 pH 5.8~6.6의 범위이었으며, 두 번째 변곡점은 pH 8.9~9.8의 범위이었다. 휴믹물질의 총 산성작용기 함량은 두 번째 변곡점에서의 PEC 값에 해당하며, *p*-FA와 *p*-HA에서 각각 4.91 meq/g과 4.09 meq/g로 나타났다. 이러한 값은 낮은 pH 변곡점 영역이 명확하게 구분되지 않은 특성을 가진 국내산 토양 휴믹물질과 비교하여 토양 풀빅산 보다는 다소 낮고 토양 휴믹산 보다는 높았다²⁰⁾. 한편, *p*-Humin의 경우에는 2.38 meq/g로서 상대적으로 낮은 산성작용기 함량을 보였다. 앞서 원소분석 결과에서 *p*-Humin이 *p*-FA와 *p*-HA에 비하여 높은 (N+O)/C 값을 가지고 있음을 고려할 때, 이러한 결과는 *p*-Humin 분자 내 산소원자의 많은 부분이 이온화 작용기가 아닌 알콜기(R-OH)나 분자골격 성분(-O-) 등으로 존재함을 제시한다.^{3,17)}

3.4. 피트모스 및 휴믹 추출물의 작용기 특성

Fig. 4은 피트모스 및 *p*-Humin, *p*-HA, *p*-FA에 대하여 얻은 IR 스펙트럼을 나타낸 것이다. IR 스펙트럼의 분석을 통해 피트모스 휴믹물질의 작용기 특성에 대한 정보를 얻을 수 있었다. 모든 스펙트럼에서 토양 휴믹물질의 전형적인 특성 흡수 띠에 해당하는 2,500~3,600 cm⁻¹영역의 hydroxyl(-OH) band(최대피크위치, 3,450 cm⁻¹), 2,890 cm⁻¹에서의 polymethylenic(-CH₂) band, 1,720 cm⁻¹에서의 carboxyl(-COOH) band, 1,640 cm⁻¹에서의 lignite aromatic C=C band 및 carboxylate(COO⁻) band, 그리고 1,050 cm⁻¹에서의 polysaccharides C-O band 등이 관찰되었다^{1,20)}. 따라서 *p*-Humin과 *p*-HA, *p*-FA분자의 기본 작용기 특성은 서로 유사하며, 기존 토양 휴믹물질과도 유사함을 알 수 있다. 그러나 피트모스와 *p*-Humin의 스펙트럼에서는 *p*-HA와 *p*-FA에 비하여 polysaccharides의 존재를 나타내는 C-O 흡수띠(1,050 cm⁻¹)가 특징적으로 높게 나타났다. 이러한 결과는 *p*-Humin 분자에 상대적으로 높은 탄수화물 성분이 함유되어 있음을 나타낸다²¹⁾.

3.5. 피트모스 및 휴믹 추출물의 탄소 구조 특성

Fig. 5은 피트모스 및 *p*-Humin, *p*-HA, *p*-FA에 대하여 얻은 ¹³C NMR 스펙트럼을 나타낸 것이다. 전체적으로 용해성 성분인 *p*-HA와 *p*-FA의 스펙트럼은 서로 유사하

였으며, *p*-Humin과는 다소 다른 형태를 보였다. 문헌자료 및 휴믹물질의 분자구조 모델^{14, 21-23)}을 토대로 NMR 스펙트럼상의 피크위치를 분석함으로써 피트모스와 휴믹 분자의 구조단위 특성에 대한 직접적인 정보를 얻을 수 있었다. 주요 피크 동정결과, 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 있었다^{14,21)}. δ 110~165(aromatic-C)영역에서의 주요 특성

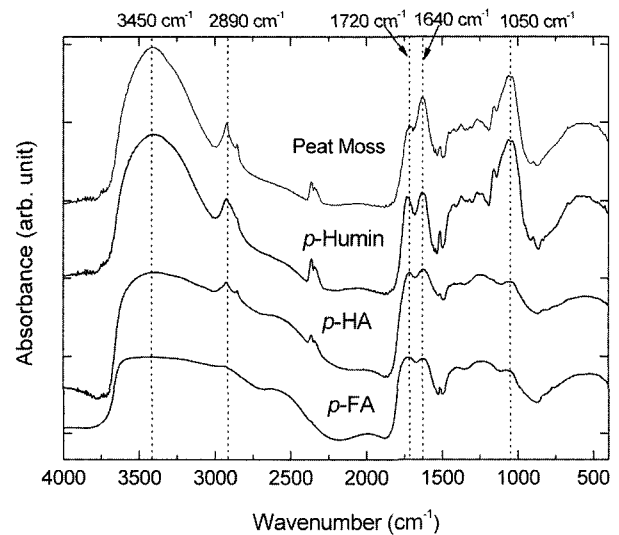


Fig. 4. FT-IR spectra of peat moss and its humic fractions.

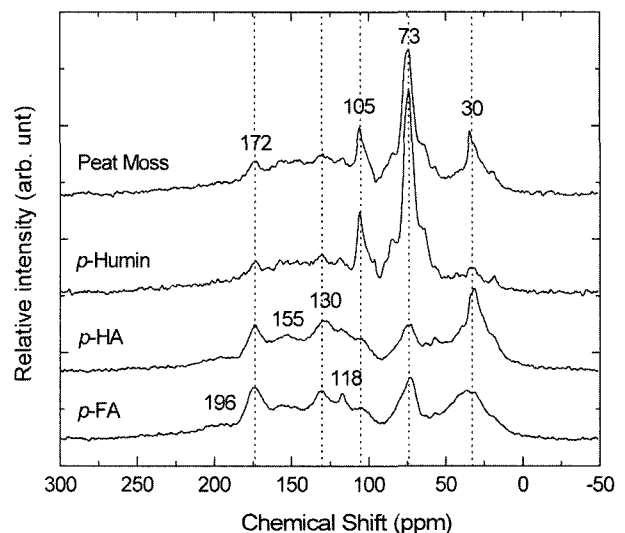


Fig. 5. CPMAS ¹³C NMR spectra of peat moss and its humic fractions.

피크인 130 ppm은 alkyl-substituted 방향족 탄소 구조에 해당하며, 155 ppm은 phenol계, aniline계 등 주로 O-, N-이 치환된 형태의 방향족 탄소 피크위치에 해당한다²²⁾. 172 ppm 피크를 중심으로 한 δ 165~185영역은 ester, carboxylic acid 등의 카르복실기 탄소피크 영역에 해당한다.

분자 구조 내 각 탄소형태의 기여도를 평가하기 위해 각 탄소형태별 정량분석을 실시하였고, 그 결과는 Table 4에 제시하였다. 정량분석 결과, 피트모스와 각 휴믹 성분별 분자 내 각 탄소형태의 기여도 및 *p*-Humin과 *p*-HA 분자구조 사이의 차이점을 밝힐 수 있었다. *p*-Humin 분자의 기본 골격은 알킬 탄소 (δ 0~50) 10%, 탄수화물 탄소 (δ 50~110) 57%, 방향족 탄소(δ 110~165) 25% 등으로 구성되어 있음을 알 수 있다. 반면, *p*-HA분자의 기본 골격은 알킬 탄소 30%, 탄수화물 탄소 27%, 방향족 탄소 33% 등으로 *p*-Humin에 비교해 알킬 탄소와 방향족 탄소 함량이 높고, cellulose와 hemicellulose 등의 탄수화물 탄소 함량이 낮은 분자구조 특성을 보였다. 특히, 금속이온과의 반응성 평가인자로서 분자의 유연성(flexibility)을 나타내는 지표인 방향족성(aromaticity)을 비교한 결과, *p*-Humin이 0.38로 *p*-HA(0.57), *p*-FA(0.59)에 비하여 매우 낮은 값을 나타냈다. 일반적으로 휴믹물질과 같은 다전해질성 고분자 물질은 분자의 유연성이 높을수록 분자의 형태변환(conformational change)이 용이하며, 금속이온과의 킬레이트 결합이 더 용이한 것으로 알려진다²⁴⁻²⁵⁾. 한편, 카르복실 탄소(δ 110~165)함량은 *p*-Humin(7.8%)에 비하여 *p*-HA와 *p*-FA가 각각 10.9%, 13.4%로 높게 나타났다. 이러한 결과는 앞서 휴믹물질의 산성 작용기 함량을 나타

내는 PEC 결과와도 일치하는 것으로서 카르복실 산(-COOH)이 피트모스 휴믹물질의 산도(acidity)를 나타내는 주요 작용기임을 제시한다. 분자의 극성과 금속이온에 대한 반응성을 가질 수 있는 산소포함 탄소골격(C-O 및 C=O: δ 50~110 + δ 145~165)과 산소를 포함하지 않는 단순 탄화수소 형태의 탄소골격(C-H, C-C 및 C=C: δ 0~50 + δ 110~145)의 함량비를 나타내는 $I_{C-O}/I_{C-H,C}$ 값에서 *p*-Humin이 3.10으로 *p*-HA(1.51)과 *p*-FA(1.29)에 비하여 2배 이상 높게 나타났다. 이러한 결과는 앞서 원소분석 [(N+O)/C ratio] 결과와도 일치하는 것으로서 *p*-Humin 분자 내 산소원자의 많은 부분이 탄수화물(C-O)이나 페놀(Ar-OH)의 형태로 존재하고 있음을 알 수 있다.

결과적으로, *p*-Humin의 탄소 골격은 전체적으로 *p*-HA 및 *p*-FA 분자에 비해 방향족 성분보다는 높은 탄수화물 성분을 포함하는 지방족성이 높은 특징을 가짐을 알 수 있었다. 한편, *p*-HA의 경우에도 일반 토양 휴믹산 분자에 비하여 낮은 방향족성을 나타냈다(0.57 vs 0.7~1.0)^{1,20)}. 일반적으로 휴믹화(humification)가 진행될수록 휴믹 분자의 방향족성이 증가하는 것으로 알려져 있다^{1,26)}. 이러한 결과는 피트모스 휴믹물질이 일반 토양 휴믹물질에 비하여 상대적으로 낮은 휴믹화 단계의 물질임을 제시하며, 앞서 원소분석(C/N ratio) 결과와도 일치한다. 피트모스와 휴믹 추출물 분자의 이러한 특성은 피트모스의 생성 기작에 기인한 것으로서, 일반 토양 휴믹물질과는 달리 피트 휴믹물질은 오랫동안 물 속의 지층에 갇힌 채 공기가 차단되어 완전히 분해되지 못하고 부분적으로 탄화되면서 생성되었기 때문에 사료된다^{7,19)}.

Table 4. Interpretation of CPMAS ¹³C NMR of peat moss and its humic fractions

Chemical shift(ppm)	Carbon types	Relative contributions (%) ^a			
		Peat moss	<i>p</i> -Humin	<i>p</i> -HA	<i>p</i> -FA
I (δ 0~50)	alkyl carbons	17.5	10.0	30.0	24.1
II (δ 50~110)	alcohol, amines carbohydrates, acetals	46.4	57.0	27.0	30.4
III (δ 110~145)	aromatic carbons	15.9	14.4	19.9	19.6
IV (δ 145~165)	phenolic carbons	11.8	10.8	12.4	12.5
V (δ 165~185)	carboxyl carbons	8.3	7.8	10.9	13.4
Aromaticity ^b		0.43	0.38	0.57	0.59
$I_{C-O}/I_{C-H,C}$ ^c		1.99	3.10	1.51	1.29

^aDividing of the peak areas was based on the suggestion of Leenheer *et al.* (ref.[14]) and Normalized at 100%

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

^cThe ratio of O-bonded carbon content(δ 50~110 + δ 145~185) over H, C-bonded carbon content (δ 0~50 + δ 110~145)

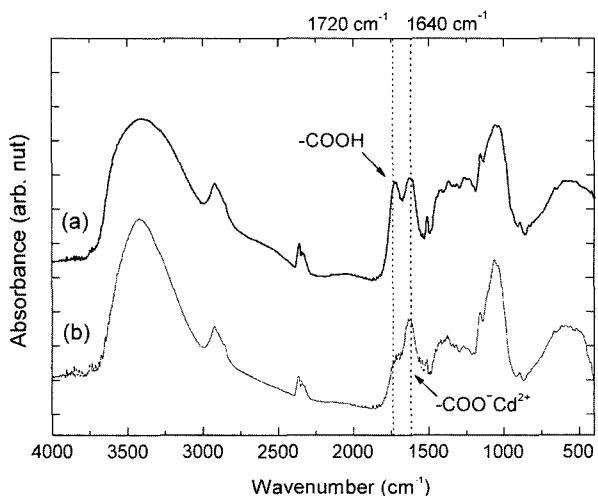


Fig. 6. FT-IR spectra for (a) *p*-Humin only and (b) *p*-Humin with Cd(II) sorption

3.6. *p*-Humin의 Cd(II) 결합자리 특성

Fig. 6은 금속이온의 결합에 따른 휴믹 분자내 작용기의 변화특성을 조사하고자 Cd(II)이 흡착된 *p*-Humin 시료에 대하여 얻은 IR 스펙트럼을 나타낸 것이다. Cd(II) 흡착 전과 후의 스펙트럼을 비교해 보면, 흡착 후에 얻어진 *p*-Humin의 스펙트럼에서 aromatic C=C 및 carboxylate (-COO⁻)에 해당하는 1640 cm⁻¹의 흡수 띠에 비교해 카르복실 산의 C=O 신축에 해당하는 1720 cm⁻¹의 흡수 띠 세기가 크게 감소하였음을 알 수 있다. 이 결과는 *p*-Humin 분자 내 카르복실 산(-COOH)이 중금속 이온과의 결합에 의해 -COO⁻Cd²⁺의 형태로 바뀌었음을 보여주는 것으로, *p*-Humin 분자의 주요 금속이온 결합자리가 카르복실 산임을 실험적으로 입증한다. *p*-HA 및 *p*-FA에서도 위와 유사한 실험결과를 확인하였다.

4. 결 론

본 연구는 유기물 집적 층인 피트모스와 휴믹 추출물(HA, FA, Humin)에 대한 기초 물질 특성 자료를 제공함으로써 친환경적 유기흡착제로서 피트 휴믹물질의 활용도를 높일 수 있는 방안을 모색하고자 수행하였다. 연구를 통하여 피트모스 휴믹물질의 작용기와 분자구조 특성 그리고 주요 금속이온 결합자리 특성을 밝힐 수 있었으며, 피트 휴믹물질의 활용에 필요한 기초 자료를 확보하였다. 얻어진 연구 결과를 요약하면 다음과 같다.

(1) 산·염기 침전법을 이용한 추출·분리 결과, 피트모스 내 유기물 분포는 *p*-Humin, 76%, *p*-HA, 18%, *p*-

FA, 3% 및 Lipid 추출물, 2.8%로서 대부분은 *p*-Humin이 차지하고 있어, 피트모스로부터 불용성의 *p*-Humin 흡착제의 다량 확보가 가능함을 알 수 있었다. 또한, pH 2 이상에서 용해성을 띠어 용액 상에서의 오염물질의 흡착 제거에 방해될 줄 수 있는 *p*-HA와 *p*-FA 성분이 ca. 21% 정도로 나타나 피트모스 자체를 직접 액상 흡착제로 사용하는 경우 이들 성분에 의한 영향을 고려해야 한다.

(2) 원소 분석 결과, *p*-Humin은 *p*-HA와 *p*-FA에 비하여 C, N, S의 함량은 낮은 반면, H와 O의 함량이 높게 나타났다. 원소성분비를 비교한 H/C와 (O+N)/C의 경우, *p*-Humin은 각각 1.52와 0.79로서 *p*-HA(1.09, 0.54) 및 *p*-FA(1.08, 0.66)에 비하여 높았다. 이는 *p*-Humin 분자가 상대적으로 높은 지방족 탄화수소 성분과 극성의 원자단 성분을 포함하며 분자극성(polarity)과 분자의 유연성(flexibility) 관점에서 금속이온의 흡착에 유리할 수 있음을 의미한다.

(3) pH 적정 분석 결과, 피트모스와 휴믹추출물 분자는 서로 다른 H⁺ 결합세기를 가지는 두 종류의 산성 작용기를 가짐을 알 수 있었다. 문헌자료를 토대로 해석한 결과, 이들 산성 작용기는 각각 pH 5.8~6.6의 범위(strong site)와 pH 8.9~9.8의 범위(weak site)의 변곡점 영역에 해당하는 결합세기를 가진 고분자 내 서로 다른 환경에 위치한 카르복실 산에 해당하는 것으로 사료된다. 1차 미분곡선으로부터 얻어진 총 산성작용기 함량(PEC, meq/g)은 *p*-FA(4.91) > *p*-HA(4.09) > *p*-Humin(2.38)의 순이었다.

(4) 적외선 분광 분석결과, 피트모스 휴믹물질의 작용기 기본 특성은 서로 유사하며, 기존 토양 휴믹물질과도 유사하였다. 주요 작용기로 hydroxyl(-OH), polymethylenic (-CH₂) carboxyl(-COOH), lignite aromatic(C=C) 및 polysaccharides C-O 등의 특성 흡수띠가 관찰되었다.

(5) 탄소(¹³C) 핵자기공명 분석 결과, 피트모스 휴믹물질의 탄소골격은 일반 토양 휴믹물질에 비해 방향족 탄소(δ 110~165) 함량이 낮고 탄수화물 탄소함량(δ 50~110)이 높은 상대적으로 낮은 휴믹화도 단계의 물질 특성을 보였다. 특히, *p*-Humin 분자의 탄소 골격은 cellulose와 hemicellulose 등의 탄수화물 탄소 함량이 전체 유기탄소의 57%를 차지하는 지방족 성분이 발달된 분자구조 특성을 보였다. 반면, *p*-HA와 *p*-FA 분자는 *p*-Humin에 비해 상대적으로 높은 방향족성(aromaticity, ca.-0.58 vs 0.43)을 보였다.

(6) Cd(II)이 흡착된 *p*-Humin 분자의 적외선 스펙트럼 분석을 통해 휴믹 분자내 주요 금속이온 결합자리는 카르복실산(-COOH)임을 실험적으로 입증하였다.

이상에서 얻어진 자료를 종합해 볼 때, 수 중 오염물질

의 고정화 제거를 위한 흡착제로서는 *p*-Humin이 효율적이며, 용해 성분인 *p*-HA과 *p*-FA는 용해도 증가를 통한 추출 제거에 유용하게 활용 가능할 것으로 기대된다. 또한 각 휴믹 성분에 대한 물질 특성 자료는 향후 휴믹 물질의 반응성을 평가하고 해석하는데 중요한 자료로 활용될 것이다. 특히, *p*-Humin에 대한 특성 규명 결과는 순수 분리가 어려워 아직까지 충분한 연구결과가 발표되어 있지 않은 토양 Humin의 특성과 토양 화학적 반응성을 연구하는데 유용한 비교자료로 활용될 수 있다.

사 사

본 연구는 2003년도 한국학술진흥재단의 신진교수 연구(과제번호 KRF-2003-003-D00203)지원에 의해 연구되었습니다.

참 고 문 헌

1. Stevenson, F.J., Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions, John Wiley & Sons, New York, (1982).
2. Van Bergen, P.M., Bull, I.D., Poulton, P.R., and Evershed, R.P., "Organic geochemical studies of soils from the Rothamsted Classical Experiments-I. Total lipid extracts, solvent insoluble residues and humic acids from Broadbalk wilderness", *Organic Geochem.*, **26**, pp. 117-135 (1997).
3. 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).
4. Buffle, J., Complexation Reactions in Aquatic Systems, Ellis Horwood Series in Analytical Chemistry, Ellis Horwood, Chichester, England, pp. 185-210 (1988).
5. Rice, J.A., "Humin", *Soil Sci.*, **166**(11), pp. 848-857 (2001).
6. Rice, J.A., and MacCarthy, P., "Isolation of humin by liquid-liquid partitioning", *Sci. Total Environ.*, **81/82**, pp. 61-69 (1989).
7. 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. 53-86 (1985).
8. Ho, Y.S., and McKay, G., "Competitive sorption of copper and nickel ions from aqueous solution using peat", *Adsorption.*, **5**, pp. 409-417 (1999).
9. Ho, Y.S. and McKay, G., "Batch sorption design using equilibrium and contact time data for the removal of lead", *Water, Air, and Soil Pollution.*, **124**, pp. 141-153 (2000).
10. Allen, S.J., Whitten, L.J., Murray, M., and Duggan, O., "The adsorption of pollutants by peat, lignite and activated chars", *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **68**, pp. 442-452 (1997).
11. The Canadian Sphagnum Peat Moss Association (1996-2002), <http://www.peatmoss.com>.
12. MacCarthy, P., "A proposal to establish a reference collection of humic materials from inter-laboratory comparisons", *Geoderma.*, **16**, pp. 179-181 (1995).
13. Kim, J.I., and Buckau, G., "Characterization of reference and site specific humic acids", TU Muenchen Report RCM 01588 (1988).
14. 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).
15. 이창훈, 유지호, 신현상, 정근호, 이창우, "국내 토양 휴믹물질의 특성 규명 및 DB 구축에 대한 연구", 한국지하수토양환경학회 춘계학술대회, pp. 397-400 (2003).
16. Kalbitz, K., Geyer, S., and Geyer, W., "A comparative characterization of dissolved organic matter by means of original aqueous samples and isolate humic substances", *Chemosphere.*, **40**, pp. 1305-1312 (2000).
17. Perdue, E.M., and Gjessing, E.T., "Modeling the acid-base chemistry of organic acids in laboratory experiments and in freshwaters in Organic acids in aquatic ecosystems", John Wiley & Sons, New York, pp. 111-126 (1990).
18. Milne, C.J., Kinniburgh, D.G., De Wit, J.C.M., Riemsduik, W.H., and Koopal, L.K., "Analysis of proton binding by a peat humic acid using a simple electrostatic model", *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **59**(6), pp. 1101-1112 (1995).
19. Marinsky, J.A., and Ephraim, J., "A unified physical description of the protonation and metal ion complexation equilibria of natural organic acids(Humic and Fulvic acids). 1. Analysis of the influence of polyelectrolyte properties on protonation equilibria in ionic media : Fundamental concepts", *Environ. Sci. Technol.*, **20**, pp. 349-354 (1986).
20. Lee, C.H., Shin, H.S., Chung, K.H., Cho, Y.H., and Lee, C.W., "Isolation and characterization of humic acids present in the soils at the vicinity of domestic atomic power plants (NPPs)", *J. Korea Asso. Raidat. Prot.*, **28**(3), pp. 165-172 (2003).
21. Grasset, L. and Ambles, A., "Structure of humin and humic acid from an acid soil as revealed by phase transfer catalyzed hydrolysis", *Org. Geochem.*, **29**(4), pp. 881-891 (1998).
22. Shin, H.S., and Moon, H., "An "Average" Structure Proposed for Soil Fulvic Acid Aided by DEPT/QUAT ¹³C NMR Pulse Techniques", *Soil Science.*, **161**, pp. 250-256 (1996).
23. Wershaw, R.L., and Mikita, M.A., "NMR of humic substances and coa" Lewis Publisher, Michigan, 1987.
24. Marinsky, J.A., and Anspach, W.M., "Complexing of nickel(II) and cobalt(II) by a polymethacrylic acid gel and

- its linear polyelectrolyte analog”, *J. Phys. Chem.*, **79**, pp. 433-439 (1975).
25. Shin, H.S., and Choppin, G.R., “The Study of Eu(III)-Humate Complexation Using Eu(III) Luminescence Spectroscopy”, *Radiochimica. Acta.*, **86**, pp. 167-174 (1999).
26. Inbar Y., Chen, Y., and Hadar, Y., “Humic substances formed during composting of organic matter”, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **54**, pp. 1316-1323 (1990).