

알긴산칼시움알갱이의 몇가지 제조조건에 따르는 Pb^{2+} 흡착량변화특성

김금혁, 윤학봉

위대한 령도자 김정일 동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《과학을 연구하고 발전시키는 목적은 혁명과 건설에서 나서는 과학기술적문제들을 해결하여 나라의 부강발전과 인민의 유족한 물질문화생활을 보장하는데 있습니다.》(《김정일선집》 증보판 제15권 489페이지)

알긴산칼시움알갱이(Calcium Alginate Beads)는 수용성알긴산염의 겔화특성을 리용하여 쉽게 제조할수 있는 천연고분자흡착재료이다.[1]

지금 세계적으로 여러가지 밤색마름류들로부터 알긴산칼시움알갱이들을 분리제조하여 유독성중금속이온들을 제거하기 위한 연구[2]가 많이 진행되고있다.

우리는 다시마로부터 알긴산나트륨을 분리하여 제조한 알긴산칼시움알갱이의 몇가지 제조조건에 따르는 Pb^{2+} 흡착량변화특성을 론의하였다.

재료 및 방법

알긴산칼시움알갱이의 제조에는 우리 나라의 서해바다에서 수확한 다시마(*Laminaria japonica*)로부터 선행방법[1]에 의하여 제조한 알긴산나트륨(평균분자량 49 600, 순도 96% 이상)을 리용하였다. 자석교반기를 리용하여 100r/min의 속도로 교반하면서 0.2mol/L 염화칼시움용액속에 각이한 농도(w/v)의 알긴산나트륨용액을 한방울씩 떨구고 일정한 시간동안 겔화시켰다. 다음 알긴산칼시움알갱이들을 려과하여 증류수로 여러번 씻어 과잉의 염화칼시움용액을 제거한 후 50℃에서 12h동안 건조시켜 건조상태의 알긴산칼시움알갱이들을 제조하였다.[2]

Pb^{2+} 흡착실험에는 분석순의 $Pb(NO_3)_2$ 을 증류수에 풀어 Pb^{2+} 의 농도가 1g/L인 용액을 제조하고 그 희석액을 리용하였다.

각이한 농도의 Pb^{2+} 용액 100mL(pH 5.0)에 제조한 알긴산칼시움알갱이를 0.1g씩 넣고 교반하면서 일정한 시간동안 흡착시킨 다음 흡착전과 흡착후 용액속에 들어있는 Pb^{2+} 농도를 측정하여 Pb^{2+} 흡착량(Q)을 다음식으로 계산하였다.[2]

$$Q = (C_0 - C_1)V / m$$

여기서 C_0 , C_1 —흡착전과 흡착후 용액속의 중금속이온농도(mg/L), m —흡착제의 질량(g), V —용액의 체적(L)이다.

용액의 pH는 0.1mol/L HNO_3 용액과 0.1mol/L $NaOH$ 용액을 리용하여 조절하였으며 Pb^{2+} 농도는 원자흡광분석법(원자흡광분석기 《PERKIN ELMER 5100PC—ZL》)으로 측정하였다. 알긴산칼시움알갱이의 수화률은 증류수에 6h동안 잠근 후 알긴산칼시움알갱이의 건조질량에 대한 흡수한 물기함량의 비로, 구형도는 직경들의 비로 평가[3]하였다.

결과 및 논의

1) 알긴산나트륨용액의 농도에 따르는 Pb^{2+} 흡착량 변화

알긴산나트륨용액(Na-Alg)의 농도를 1~6% 사이에서 변화시키면서 제조한 알긴산칼시움알갱이들의 직경과 질량, 수화률을 비교한 결과는 표 1과 같다.

표 1에서 보는바와 같이 알긴산나트륨용액의 농도에 따라 제조한 알긴산칼시움알갱이들의 직경은 유의한 차이를 나타내지 않았으며 질량은 알긴산나트륨용액의 농도가 높을수록 증가하였다. 또한 알긴산칼시움알갱이의 수화률은 알긴산나트륨용액의 농도가 높을수록 감소하였다. 이것은 알긴산칼시움알갱이의 밀도가 증가하는 것과 관련된다고 본다.

알긴산나트륨용액의 농도에 따르는 알긴산칼시움알갱이의 Pb^{2+} 흡착량을 비교한 결과는 그림 1과 같다.

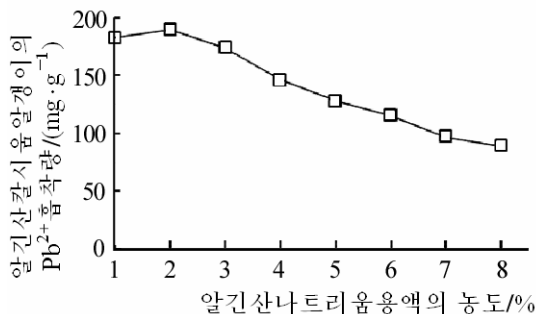


그림 1. 알긴산나트륨용액의 농도에 따르는 Pb^{2+} 흡착량 변화

Pb^{2+} 농도 500mg/L, pH 5.0, 온도 25℃, 흡착 시간 6h, 교반속도 250r/min

표 1. Na-Alg용액의 농도에 따르는 제조한 알긴산칼시움알갱이의 직경, 질량, 수화률 비교

Na-Alg용액의 농도/%	직경 /mm	질량 /mg	수화률 /%
1	1.21±0.03	0.53±0.02	47.82±1.04
2	1.21±0.05	0.62±0.05	35.66±1.16
3	1.21±0.03	0.69±0.03	26.35±2.03
4	1.22±0.02	0.81±0.07	22.74±1.72
5	1.22±0.03	0.85±0.05	19.54±1.54
6	1.22±0.02	0.89±0.03	17.38±0.93

염화칼시움용액의 농도 0.2mol/L, 겔화시간 3h

그림 1에서 보는바와 같이 알긴산칼시움알갱이의 Pb^{2+} 흡착량은 알긴산나트륨용액의 농도가 2%일 때 제일 높았다.

알긴산나트륨용액의 농도에 따르는 알긴산칼시움알갱이의 Pb^{2+} 흡착량 변화는 그것의 밀도에 따르는 흡착표면적의 변화와 관련된다.[1] 알긴산칼시움알갱이 자체의 밀도가 높으면 Pb^{2+} 과 호상작용할 수 있는 기능단들은 더 많아지지만 반대로 단위체적속에 들어있는 알긴산칼시움알갱이의 수가 감소하며 따라서 전체적인 흡착표면적이 감소하게 된다. 반대로 알긴산나트륨용액의 농도가 낮은 경우에는 2%일 때보다 밀도가 훨씬 낮은 것으로 하여 알긴산칼시움알갱이의

표면에 들어있는 기능단들에 의한 Pb^{2+} 흡착량이 낮아진다. 이로부터 알긴산칼시움알갱이의 제조에는 2% 알긴산나트륨용액을 리용하는 것이 합리적이라는 것을 알 수 있다.

2) 겔화시간에 따르는 알긴산칼시움알갱이의 Pb^{2+} 흡착량 변화

2% 알긴산나트륨용액을 0.2mol/L 염화칼시움용액에 방울방울 첨가한 다음 1~24h 사이에서 겔화시키면서 겔화시간에 따르는 제조한 알긴산칼시움알갱이의 Pb^{2+} 흡착량을 비교한 결과는 그림 2와 같다.

그림 2에서 보는바와 같이 알긴산칼시움알갱이의 Pb^{2+} 흡착량은 겔화시간이 1~3h 사이에서 변화될 때에는 유의한 차이가 나타나지 않았지만 6h 이상에서는 감소하는 경향성을 나타냈다. 이것은 겔화시간이 길수록 알긴산칼시움알갱이에 있는 유리카르복실기들이 적어지는 것과 관련된다고 본다.

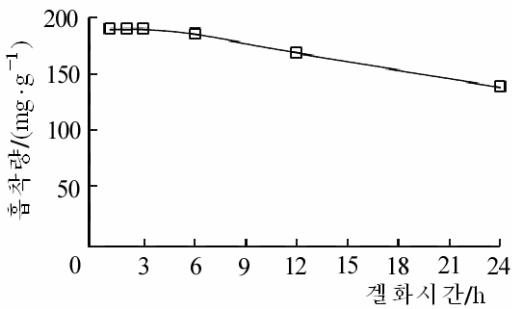


그림 2. 겔화시간에 따르는 알긴산칼시움알갱이의 Pb^{2+} 흡착량변화
 Pb^{2+} 농도 500mg/L, pH 5.0, 온도 25℃, 흡착 시간 6h, 교반속도 250r/min

칼시움알갱이의 직경과 질량이 크게 감소하였는데 건조시킨 알긴산칼시움알갱이의 직경과 질량은 건조시키지 않았을 때보다 각각 42.5, 6.68%로 감소하였다. 알긴산칼시움알갱이는 높은 구형도를 가진 구형의 알갱이였으며 건조과정에 구형도에서의 변화는 유의한 차이를 나타내지 않았다.

건조시키지 않은 알긴산칼시움알갱이와 같은량을 취하여 건조시킨 알긴산칼시움알갱이를 500mg/L Pb^{2+} 용액 100mL에 넣고 흡착시키면서 흡착시간에 따르는 흡착량을 검토한 결과는 그림 3과 같다.

그림 3에서 보는바와 같이 건조시키지 않았을 때보다 건조시켰을 때 알긴산칼시움알갱이의 Pb^{2+} 흡착량이 훨씬 더 높았으며 흡착시간에 따르는 흡착량변화도 다르게 나타났다. 건조시키지 않은 알긴산칼시움알갱이의 Pb^{2+} 흡착량은 흡착시간이 증가하는데 따라 점차 증가하다가 20min부터는 포화되는 경향성을 나타냈는데 이때 Pb^{2+} 흡착량은 $(16.14 \pm 2.36) \text{mg/g}$ 이었다. 그러나 건조시킨 알긴산칼시움알갱이의 Pb^{2+} 흡착량은 훨씬 더 높고 흡착시간에 따라 계속 증가하였는데 그 변화특성은 그림 4와 같다.

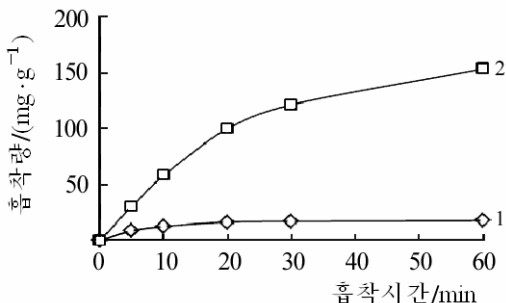


그림 3. 건조전(1)과 건조후(2) 알긴산칼시움알갱이의 Pb^{2+} 흡착량변화
 Pb^{2+} 농도 500mg/L, pH 5.0, 온도 25℃, 교반속도 250r/min

이로부터 0.2mol/L 염화칼시움용액에서 1~3h 동안 겔화시킬 때 제조한 알긴산칼시움알갱이의 Pb^{2+} 흡착량이 높다는 것을 알 수 있다.

3) 건조전과 건조후 알긴산칼시움알갱이의 Pb^{2+} 흡착량변화

2% 알긴산나트륨용액을 0.2mol/L 염화칼시움용액 100mL에 방울방울 첨가하고 3h 동안 겔화시킨 다음 50℃에서 12h 동안 건조시킨 알긴산칼시움알갱이와 건조시키지 않은 알긴산칼시움알갱이의 직경과 질량, 구형도를 측정하였다.

표 2에서 보는바와 같이 건조과정에 알긴산

표 2. 건조전과 건조후 알긴산칼시움알갱이의 직경, 질량, 구형도비교

구분	건조전	건조후
직경/mm	2.85 ± 0.11	1.21 ± 0.09
구형도	0.83 ± 0.02	0.82 ± 0.07
질량/mg	9.28 ± 0.16	0.62 ± 0.03

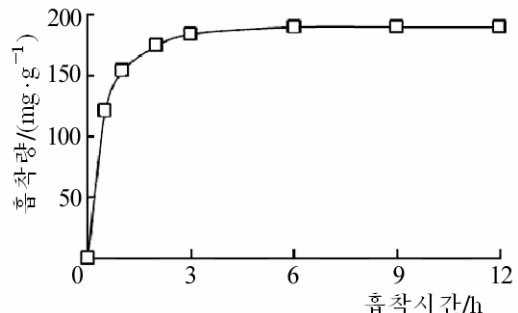


그림 4. 흡착시간에 따르는 건조시킨 알긴산칼시움알갱이의 Pb^{2+} 흡착량변화
 Pb^{2+} 농도 500mg/L, pH 5.0, 온도 25℃, 교반속도 250r/min

그림 4에서 보는바와 같이 건조시킨 알긴산칼시움알갱이의 Pb^{2+} 흡착량은 1h 동안 흡착시

켰을 때 $(153.7 \pm 3.2) \text{ mg/g}$ 였으며 3h 이상 흡착시켰을 때 포화값 $((198.4 \pm 2.8) \text{ mg/g})$ 에 도달하였다.

건조시킨 알긴산칼시움알갱이의 Pb^{2+} 흡착량이 훨씬 높은 것은 건조과정에 겔면에 많은 주름이 형성되고 Pb^{2+} 과 호상작용할 수 있는 표면적이 넓어지는 것과 관련되며 또한 알긴산칼시움알갱이를 건조시킬 때 형성되는 다공성구조와 관련된다.[4, 5] 알긴산칼시움알갱이는 건조과정에 겔구조안에 들어있던 물기가 날아나면서 표면가까이에 많은 기공들이 형성되며 이때 알긴산분자사슬들과 Ca^{2+} 들 사이의 가교결합에 의한 다공성구조가 형성되게 된다. 알긴산칼시움알갱이의 표면특성과 다공성구조에 대하여서는 전자현미경사진에 의한 선행한 연구결과들에서 많이 밝혀졌다.[5] 이로부터 Pb^{2+} 들은 알긴산칼시움알갱이에 흡착될 때 겔면에 있는 기능단들뿐 아니라 내부에 있는 기능단들과도 호상작용할 수 있다고 본다.

맺 는 말

1) 알긴산칼시움알갱이의 Pb^{2+} 흡착량은 2% 알긴산나트륨용액을 리용하여 0.2mol/L 염화칼시움용액속에서 1~3h 동안 겔화시킬 때 제일 높다.

2) 알긴산칼시움알갱이의 Pb^{2+} 흡착량은 건조시켰을 때 $(198.4 \pm 2.8) \text{ mg/g}$ 으로서 건조시키지 않았을 때 $((16.14 \pm 2.36) \text{ mg/g})$ 보다 훨씬 높으며 포화값에 도달하는 시간도 3h 이상으로서 훨씬 길어진다.

참 고 문 헌

- [1] 윤학봉 등; 조선약학, 3, 22, 주체103(2014).
- [2] 김금혁 등; 조선약학, 3, 13, 주체105(2016).
- [3] T. J. Stewart et al.; Colloid Polym Sci., 287, 1033, 2009.
- [4] R. Lagoa et al.; Biochemical Engineering Journal, 46, 320, 2009.
- [5] S. Cataldo et al.; Journal of Colloid and Interface Science, 434, 77, 2014.

주체107(2018)년 1월 5일 원고접수

Change of Pb^{2+} Adsorption Capacity of Calcium Alginate Beads according to Some Preparing Conditions

Kim Kum Hyok, Yun Hak Bong

This paper investigated about the lead adsorption capacity of calcium alginate beads on the some preparing conditions; the concentration of sodium alginate solution and calcium chloride solution, gelling time, dehydrated and hydrated condition. The result indicates that calcium alginate beads have greater lead adsorption capacity on the following preparing condition; 2% sodium alginate solution, 0.2mol/L calcium chloride solution, gelling time 1~3h. And the lead adsorption capacity of dehydrated beads is $(198.4 \pm 2.8) \text{ mg/g}$, which is greater than hydrated beads $((16.14 \pm 2.36) \text{ mg/g})$.

Key words: calcium alginate bead, lead, adsorption, alginate