

다량의 붕소원소를 함유하는 식물의 중금속 이온 교환반응

배계선 · 성대동*

동아대학교 천연섬유학과, *동아대학교 화학과
(1996년 11월 10일 접수)

Heavy Metal Ion Exchange Reaction in Boron-Rich Containing Plants

Kae Sun Bae and Dae Dong Sung*

Dept. of Natural Fiber Science, Dong-A University, Pusan, Korea.

*Dept. of Chemistry, Dong-A University, Pusan, Korea.

(Manuscript received 10 November 1996)

The removal effectiveness of various heavy metal ions in boron-rich containing plants has been studied by means of spectroscopic and pH methods. Treatment of the boron-rich containing sample which was collected from cherry and root of cabbage to heavy metal ions is resulted in that an excellent removal effect shows in the case of large ionic size of heavy metal. Stability constants are depended on the variation of pH.

Key words : heavy metal ion exchange reaction, Boron-rich containing plants.

1. 서 론

붕소원소는 호수나 바닷물 그리고 생물계에 널리 분포되어있고 생물체의 생리작용에도 중요한 작용을 한다. 식물에는 벚꽃과 그 열매 및 양배추의 뿌리 등에 많이 함유되어 있다.

붕소원자의 제일 이온화 퍼텐셜은 8.29eV로서 같은 족에 있는 다른 원자들에 비하여 상대적으로 큰 값을 갖는다. 따라서 B³⁺이온이 될 때의 에너지는 이온결합 화합물의 격자에너지를 상쇄할 만큼 보다 더 큰 값이 요구된다.(Cotton, 1988). 붕소원자는 이러한 전자구조상의 특이성 때문에 화합물간의 전이가 잘 일어나고 각 화합물간의 에너지 변환이 불규칙하기 때문에 다양한 격자 화합물을 만든다. 버찌나 양배추 뿌리에 함유된 붕소원자들은 대부분 붕소의 산화물 상태로 존재하고 이들 붕소산화물은 엽록소에서 중금속 이온들과 쉽게 교환반응을 일으킨다.

(Brown, 1975). 엽록소 속에있는 Mg²⁺이온은 4개의 질소원자와 결합되어 있고 Mg²⁺이온은 외부에 있는 물분자중 산소원자와 수직하게 결합한다.(Tsukube, 1990) 그러나 버찌나 양배추 뿌리에 있는 붕소 산화물들은 엽록소 속에있는 물분자와 강한 수소결합을하여 상대적으로 Mg²⁺이온의 결합구조를 변화시킬 것이 예상된다.(Gokel, 1991)

엽록소중 Chlorophyll-a는 분자구조가 바구니 모양을 하면서 바구니 중심부에 있는 4개의 질소원자가 Mg²⁺금속이온과 선택적으로 결합하기 때문에 바구니 구조의 바깥 환경에 따라서 Mg²⁺이 더 큰 중금속이온과 교환될 수 있을 것이다(Baldwin, 1984). 바구니 구조의 바깥에 붕소산화물이 존재하면 일단계 혹은 몇 단계의 반응과정을 거쳐 중금속이온과 교환반응을 일으킬

것이 예상된다(Dehmlow, 1983).

본 연구에서는 비교적 금속이온의 반경이 큰 Ni(II), Pd(II), Bi(II), Pt(II) 및 Zn(II)과 같은 이온들이 물속에서 안정하게 존재(Starks, 1978)할 때 이들을 효과있게 제거할 수 있는 방법을 알아보기 위하여 버찌와 양배추 뿌리속에 들어있는 붕소산화물이 이들 금속이온들과 반응하여 host-guest 반응 생성물을 만들게 한 후 안정도 상수를 결정하여 상대적인 제거 효율을 알아보고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1 실험재료

버찌(cherry)는 냉동식용으로 시판되는 미국 California산을 사용하였고, 양배추 뿌리(root of cabbage)는 김해지역에서 생산하여 시판되는 양배추 뿌리를 사용하였다.

중금속 착물로는 다음 5종류를 미국 Aldrich Chem. Co.로부터 구입하여 사용하였다. Bis(dithiobenzil)nickel(II), Bis(tetra-n-butylammonium), Bis(1,3-dithiol-2-thione-4,5-dithiolate palladium(II), Bis(tetra-n-butylammonium), Bis(1,3-dithiol-2-thione-4,5-dithiolate)platinum(II), Bis(tetra-n-butylammonium), Bis(1,3-dithiol-2-thione-4,5-dithiolate)zinc(II), Bis(tetra-n-butylammonium), Bis(1,3-dithion-4,5-dithiolate)bismuth(II). 이상의 각 중금속 착물을 증류수에 녹여 농도가 $1.50 \times 10^{-4}M$ 정도 되게 한 후 0.01M의 Carbonate로 처리하여 pH가 10.3이 되게 하였다.

2.2 장비 및 기기

UV/vis spectrophotometer는 Shimadzu UV-240기종을 사용하였다.

중금속 산화착물 생성물의 pH의존도 측정은 Orion 611 pH-meter를 사용하였다. 항온조는 Julabo F-20 thermostate를 사용하였다. 기체 크로마토 그래피는 Shimadzu GC-R1A에 불꽃이온화 검출기(flame ionization detector:FID)와 전자포획 검출기(electron Capture detector:ECD) 및 단파유도 플라즈마(microwave induced plasma : MIP)방출 검출기를 기체 크로마토 그래피에 머리 FID와 함께

연결한 후 ECD와 MIP를 교환할 수 있게 하였다. 유리 칼럼은 FID와 MIP에 직접 고정시킬 수 있는 1/16 in. 유리-금속 연결마개로 연결하였다. MIP에 주입되는 헬륨 플라즈마는 별도의 유리관으로부터 이동된 0.2% 수소기체와 함께 연결관에서 혼합되게 하였다.

단파발생 장치는 PHYWE 1FG-1300 Microwave generator를 MIP에 연결시켜 사용하였다. 단색 광원은 Applied Photophysics f/3.4 Monochromator에서 나오는 2479Å과 2497.7Å빔을 시료에 조사하였다.

2.3 안정도 상수의 결정

Ni(II), Pd(II), Pt(II), Ni(III) 및 Bi(II)이온의 착물에 대한 안정도 상수는 25℃로 유지한 항온조 내에서 각 이온의 착물에 0.01M의 Carbonate를 가하여 pH가 10.3이 되게 한 후 이동하는 이온의 농도를 측정하여 결정하였다.

2.4 붕소 산화물의 추출과 상대적 농도 결정

씨를 제거한 버찌와 양배추 뿌리는 각각의 시료를 분쇄한 후 그 즙을 에테르($C_2H_5OC_{25}$)로 추출하고 물 층에 녹아있는 붕소의 산화물을 다시 에탄올 (C_2H_5OH)로 추출하여 붕산에스테르로 만든 후 단파 유도 플라즈마 microwave induced plasma : MIP)에 의한 기체 크로마토 그래피 분석법으로 최종 농도를 확인하였다. MIP-기체크로마토그래피법(Krull, 1981)으로 얻은 피크의 높이와 머무는 시간(retention time)을 컴퓨터의 기록계로부터 면적을 구하여 시료용액의 상대적인 농도를 결정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 중금속 이온착물의 흡착율과 스펙트럼 변화

증류수 속에 존재하는 Ni(II), Pd(II), Pt(II), Ni(III) 및 Zn(II)이온 화합물을 버찌와 양배추 뿌리로부터 조제한 시료용액에 처리한 후 pH 10.3에서 얻은 UV/vis 흡수 스펙트럼중 대표적인 스펙트럼의 변화를 Figure 1.에 나타내었다. Figure 1.에서 가장 밑에 있는 곡선 반응이 일어나기 전의 Bis(dithiobenzil)nickel(II) 착물만의 흡수 스펙트럼이고 시간이 지남에 따라 시료용액이 반응하여 280~620nm의 스펙트럼이 점점 오르는

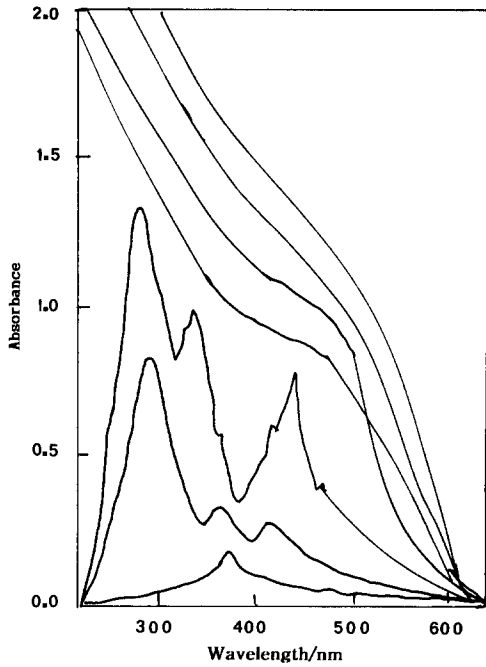


Fig. 1. Spectral change for the formation salt from the reaction of Bis(dithiobenzil) nickel(II) complex with cherry solution at 25°C under the condition of PH10.3 and 0.01M carbonate. The reduce Condition f Cherry solution is 1.50×10^{-4} M. The spectra were measured at intervals of every 5min. The lower first line is for the Bis(dithiobenzil) nickel(II) carbonate salt.

쪽 위로 이동함을 알 수 있었다. 가장 위쪽에 스펙트럼이 도달할 때까지 약 3시간이 걸렸다.

약 3시간이 경과한 후에는 스펙트럼은 더 이상 변하지 않았다. 다른 중금속 이온의 착물과 두 시료 용액의 붕소산화물이 반응할 때대 비슷한 스펙트럼을 보였다. Figure 1.의 맨 위 오른쪽의 흡수스펙트럼은 Carbonate에 전혀 영향을 받지 않는 Ni(II)이온의 새로운 착물에 의한 것임을 알 수 있다. 즉 시료용액의 농도를 7.38×10^{-5} M과 7.40×10^{-5} 까지 더 첨가한 뒤에 여분의 sodium carbonate의 농도가 1×10^{-3} M로 될 때까지 유지시켰더니 맨 위오른쪽의 스펙트럼은 더 이상 영향을 받지 않았다.

중금속 이온의 착물과 시료용액이 반응하여 평형에 도달하였을 때 이 용액 상온에서 3일간 방치하였다

완전 평형이 도달한 후 혼합물에 대한 최대 흡

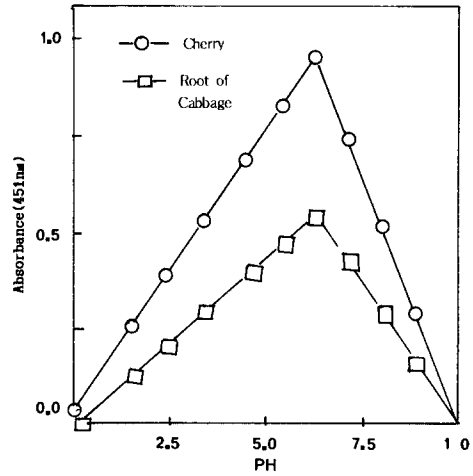


Fig. 2. Continuous variation plots for the formation of Bi(II) ion complexes at 25°C under the condition of pH10.3 including 0.01M carbonate.

수과장(451nm)에서 $[Cherry]/([Cherry]+[Ni^{2+}])$ 의 값을 구하였더니 Figure 2.에서 보는 바와같이 0.47임을 알 수 있었다.

3.2 중금속 흡착율과 pH 의존도

시료용액과 중금속 이온이 반응한 착물의 UV/vis상에서의 흡수스펙트럼을 pH 5.20~13.2범위에서 측정하였다. 평형에 도달하였을 때 최대 흡수과장 451nm에서 pH의존도를 나타내었는데 그 중 대표적인 것을 Figure 3.에 나타내었다.

Fig. 3에서 보면 중금속이온의 착물 생성효율은 pH 8이상의 영역에서 크게 증가한다. 버찌의 중금속이온의 착물 생성효율은 양배추 뿌리의 중금속이온의 착물 생성효율보다 크게 나타났다. 이와같이 pH가 큰 영역에서 중금속이온과 착화합물을 잘 형성하는 것은 버찌와 양배추 뿌리 속에 있는 붕소의 산화물이 수용성용매 속에서 산성을 나타내는데 이를 중화시켜 중금속이온과 가장 결합하기 좋은 다원자 결합의 착물을 안정화시키기 때문일 것이다. (Takeda, 1990) Ni(II)이외의 Pd(II), Bi(II)와 Zn(II)이온들도 약간의 차이가 있지만 비슷한 경향을 보였다.

3.3 안정도 상수와 선택성도

중금속이온의 착물형성에 관여하는 두 시료 용액의 각 농도는 첨가해 준 carbonate착물에

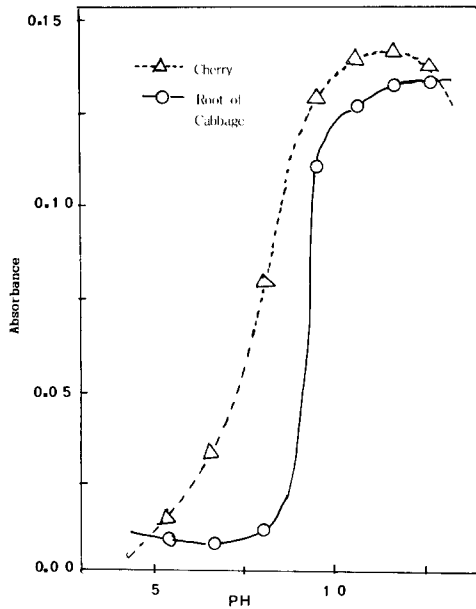
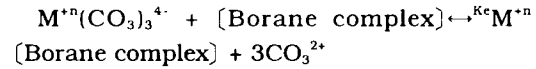


Fig. 3. pH dependence for the formation of the Ni (II) complexes with two samples at 25° C
The reduced concentration of samples are $7.38 \times 10^{-5}M$ for Cherry and $7.40 \times 10^{-6}M$ for root of cabbage.

영향을 받는다. 본 연구에서는 carbonate에 대한 안정도 상수를 다음식으로부터 구하였다. (Truter, 1973)

$$K_{\text{carbonate}} = \frac{[M^{+n}(\text{CO}_3)_3^{4-}]}{[M^{+m}][\text{CO}_3^{2-}]^3}$$

여기서 M^{+n} 과 M^{+m} 은 각각 반응에 참여한 중금속 이온을 나타낸다. 또한 시료용액이 중금속 이온과 충분히 반응한 후의 안정도 상수는 다음식으로부터 구하였다.



여기서 [Borane Complex]는 버찌와 양배추 뿌리에 함유된 붕소화합물의 상대적 농도로서 MIP-기체크로마토그래프 상에서 구하였다. 중금속 이온의 안정도 상수, Km은 다음과 같이 구할 수 있다.

$$K_m = K_e \cdot K_{\text{carbonate}}$$

이와같이 구한 K_e 와 K_m 의 값들을 Table-1에 나타내었다. Table-1에서 [Ch]는 버찌에 포함된 붕소화합물의 상대적 농도이며 [Roo]는 양배추 뿌리에 포함된 붕소화합물의 상대적 농도를 나타낸다. 그리고 각 중금속 이온은 본 연구의 실험부

Table 1. Determination of K_e and K_m for Cherry and rot of cabbage for various heavy metal

Metal	$10^4 K_e(m^2)$	log K_m	$10^4 [Roo] (M)$	$10^3 (M^2)$	log K_m	$10^4 [Ch]$
Ni(II)	8.31	17.79	1.76	1.72	18.4	1.72
	8.33	17.80	3.81	1.73	18.4	3.44
	8.34	17.80	7.23	1.75	18.4	5.16
	8.35	17.81	9.96	1.77	18.5	6.88
	8.35	17.81	10.1	1.80	18.5	8.60
Pd(II)	9.96	18.91	1.77	2.01	18.7	1.72
	9.99	18.92	3.84	2.02	18.7	3.44
	10.1	18.93	7.39	2.02	18.7	5.16
	10.3	18.94	10.1	2.03	18.8	6.88
	10.3	18.94	10.3	2.03	18.8	8.60
Bi(II)	8.56	18.43	1.69	1.73	18.7	1.72
	8.74	18.46	3.37	1.75	18.7	3.44
	8.75	18.47	6.71	1.75	18.7	5.16
	8.76	18.47	10.3	1.76	18.7	6.88
	8.79	18.48	10.5	1.77	18.7	8.60
Pt(II)	9.14	19.20	1.68	2.17	19.0	1.72
	9.18	19.22	3.38	2.18	19.0	3.44
	9.20	19.23	3.39	2.19	19.0	5.16
	9.21	19.24	10.23	2.20	19.1	6.88
	9.21	19.24	11.49	2.20	19.1	8.60
Zn(II)	8.24	17.74	1.67	1.71	18.8	1.72
	8.27	17.80	3.40	1.72	18.8	3.44
	8.29	17.81	6.71	1.72	18.7	5.16
	8.30	17.82	10.1	1.73	18.7	6.88
	8.33	17.83	11.4	1.73	18.8	8.60

Table 1. Determination of Ke and Km for Cherry and rot of cabbage for various heavy metal

Samples	Metal Ion(M ²⁺)	log Km ²⁺	Km ²⁺ /K
Cherry	Ni(II)	2.20	10 ¹⁷
	Pd(II)	18.8	1.75
	Bi(II)	15.7	0.954
	Pt(II)	17.6	0.982
	Zn(II)	4.10	10 ¹⁵
Root of Cabbage	Ni(II)	1.90	10 ¹³
	Pd(II)	19.5	1.54
	Bi(II)	18.4	0.992
	Pt(II)	19.8	0.998
	Zn(II)	2.47	10 ¹⁴

분에서 사용한 중금속 착물시료를 나타낸다.

Table 1에서 보면 중금속이온의 안정도 상수, Km은 버찌시료에서는 Pt(II) >Pd(II) >Bi(II) >Ni(II) ~ Zn(II)순으로 Pt(II)가 가장 크고 반면에 Ni(II)과 Zn(II)은 거의 비슷하게 작은 값을 보인다. 이것은 중금속이온의 이온크기와 양이온의 하전량이 클수록 붕소산화물과 교환반응이 쉽게 일어남을 뜻한다. 그러나 양배추 뿌리의 경우는 중금속이온의 안정도 상수가 큰 차이를 보이지 않는다. 이것은 양배추 뿌리에 존재하는 붕소산화물의 주위환경과 버찌에 존재하는 붕소산화물의 주위환경이 다르기 때문에 나타나는 현상으로 생각된다. Table-1에서 Ke값이 크면 클수록 시료가 중금속이온과 결합하는 효과가 큼을 뜻한다. Ke값의 크기경향도 대체로 Km의 크기순서와 비슷하다. 그리고 시료의 첨가량의 증가에 따라 Ke값과 Km값이 일률적으로 증가하는데 이것은 버찌와 양배추 뿌리속에 있는 붕소산화물이 중금속이온과 교환할 수 있는 능력이 농도에 비례함을 뜻한다. Table-2에는 각 중금속이온이 두 개의 시료와 반응할 때의 선택성도를 나타내었다. Table-2에서 보면 선택성도의 값인 Km²⁺/K는 금속이온의 반경이 작을수록 커지고 반대로 금속이온의 반경이 클수록 작아진다. 이 같은 경향은 중금속이온들이 거대고리 유기화합물의 빈 중심자리에 채워질 때의 일반적인 선택성도와 일치함을 뜻한다. 즉 식물조직에 있는 붕소산화물들은 pH가 큰 쪽에서 식물조직으로부터 쉽게 이탈하면서 빈 공간을 만들고 이 빈 공간에 중금속이온이 쉽게 채워짐을 뜻한다.

4. 결 론

버찌와 양배추 뿌리속에 있는 붕소산화물과 중금속이온의 교환반응을 알아보기 위하여 두 시료와 Bis (dithiobenzil)nickel(II), Bis (tetra-n-butylammonium), Bis(1,3,-dithiol-2-thione-4,5-dithiolate palladium(II), Bis (tetra-n-butylammonium), Bis(1,3-dithiol-2-thione-4,5-dithiolate)platinum(II), Bis(tetra-n-butylammonium), Bis(1,3-dithiol-2-thione-4,5-dithiolate)zinc(II), Bis(tetra-n-butylammonium), Bis(1,3-dithion-4,5-dithiolate)bismuth(II)의 수용액에 반응시키고 UV/vis 스펙트럼과 안정도 상수 및 선택성도를 구하였다.

이들 결과로부터 두 시료용액이 중금속이온과 쉽게 교환함을 알수 있고, 중금속이온의 착물 생성효율은 pH가 큰 영역에서 크게 나타났고 금속이온의 반경이 클수록 선택성도가 작아졌다.

감사의 글

이 연구는 1996년도 동아대학교 교비지원 연구비에 의하여 이루어 졌으며, 이를 감사드립니다.

참고문헌

- Adachi, G.Y. : Hirashima, Y. (1990) Macrocyclic Complexes of Lanthanide Ion, in Cation Binding by Macrocycles, ed Inoue, Y. and Goker, G.W. Marcel Dekker, New York 701-742.

- Baldwin, J.V. and Perlmutter, P.(1984), Bridged, Capped and Fenced Porphyrins, *Top. Curr. Chem.* 121,181.
- Brown, H.C.(1975), *Boranes in Organic Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, New York, 83-189.
- Cotton, F.A. (1988), *Advanced Inorganic Chemistry*, Wiley-Interscience, 162-207.
- Dehmlow, E.V. and Dehmlow, S.S (1983) *Phase Transfer Catalysis*, 2nd Edn. Verlag Chemie, Weinheim 189-211.
- Gokel, G.W(1991), *Crown Ethers & Cryptands*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 53-56.
- Krull, I.S, Jordan, S.W ; Bushee, D. ; Smith, S. B (1981) *The Interfacing GC and HPLC with Plasma Emission Spectroscopy*, ACS Abstracts ANAL 016.
- Starks, C.M. and Liotta, C.(1978) *Phase Transfer Catalysis: Principles and Techniques*, Academic Press, Inc, New York 19-83.
- Takeda, Y.(1990) *The Solvent Extraction of Metal Ions by Crown Compound*, *Top. Curr. Chem.* 121, 1~8.
- Truter, M.R(1973) *Structures of Organic Complexes with Alkali Metal Complexes with Organic Ligands*, Springer Verlag, Berlin, 71-112.
- Tsukube, H. 1990, *Cation Binding by Natural and Modified Ionophores*, in Inoue, Y. and Gokel, G.W (Eds), *Cation Binding by Macrocycles*, Marcel Dekker, New York 497-522.