

화학적으로 개질된 알긴산의 중금속 제거능

이순홍 · 김광국[†] · 이상훈^{*}

안양대학교 환경공학과
연세대학교 CT연구단^{*}

Heavy Metal Removal Capacity of Chemically Modified Alginic Acid

Soon-Hong Lee · Kwang-Kook Kim[†] · Sang-Hoon Lee^{*}

Department of Environmental Engineering, Anyang University
^{*}Yonsei Center for Clean Technology, Yonsei University
(Received 15 December 2004, Accepted 29 July 2005)

Abstract

In this study, alginic acid that had an high affinity for a heavy metal and was noted for biological adsorbent was modified by an oxidizer, KMnO₄. Chemical modification changed hydroxyl of the alginic acid into carboxyl and compare with alginic acid, modified alginic acid exhibited a characteristics that carboxyl groups are comparatively high. For the use of them as an adsorbent, beads were prepared by dropping alginic acid and modified alginic acid solution in dilute 2 wt% CaCl₂ solution for non water soluble.

The amount of removed Cu²⁺ and Pb²⁺ by modified alginic acid beads showed 84.7 mg and 90.9 mg per gram of beads, respectively. And it showed the amount of adsorbed heavy metal ions 10~20% higher than that of alginic acid beads in range of pH 4~7. In particular, modified alginic acid have a good adsorption capacity for Cu²⁺ and Pb²⁺ by Freundlich adsorption isotherm.

According to this study, it is verified that alginic acid that is a nature high molecular substance improved capacity for actual application by increased heavy metal adsorption capacity by chemical modification.

keywords : Modified alginic acid, Alginic acid, Heavy metal, Adsorption

1. 서론

원수내 함유된 중금속은 환경의 자정작용 능력 저하와 강한 독성으로 인한 심각한 문제를 야기시키고 있다. 일반적인 중금속 처리방법으로는 응집침전, 이온교환 및 흡착 등이 있으나, 응집침전법은 과도한 약품 사용과 중금속이 농축된 슬러지처리의 2차적인 문제를 가지고 있다(Brady et al., 1994). 이온교환법은 알칼리 금속이 폐수 중에 포함되어 있을 경우 이온교환능이 감소되고 대량의 중금속 폐수를 처리하기에는 이온교환수지의 경제성이 떨어지는 문제가 있다. 또한 흡착법은 흡착제로 사용되고 있는 활성탄이나 제올라이트의 경우 중금속에 대한 흡착능이 떨어지는 것으로 알려져 있다. 반면 흡착의 경우 2차처리의 불필요성과 흡착제의 가격 효율성이 높아 중금속에 대한 흡착능이 향상될 경우 효율적인 중금속 처리제로 사용될 것이다.

최근 미생물의 세포벽 성분이나 세포의 고분자가 중금속과 우수한 흡착능을 나타내는 것으로 보고되고 있다

(Alderhold et al., 1996; Costa et al., 1996). 특히 fungal cell wall 성분중 chitin derivative인 chitosan의 amine기에 의한 구리, 은 및 우라늄 등의 양이온 중금속과의 이온교환 및 흡착에 관한 연구가 이루어지고 있다(Kim et al., 1985).

또한 갈조류인 undaria pinnatifida의 중금속 흡착연구가 이루어지면서 algal cell wall 성분인 alginic acid (AA)가 주목받고 있다. Alginic acid에 포함되어 있는 carboxyl기가 중금속과의 이온교환 및 흡착에 관여한다는 연구 결과가 보고되었다(Kim et al., 1995). 이러한 생물학적 흡착(biosorption)은 세포의 생존 여부와 상관없이 중금속과 결합할 수 있는 능력이 있으며, 중금속으로 인하여 생합성이 영향을 받지 않으므로 우수한 중금속 흡착능을 가지고 있으나 실 적용을 위한 효율성이 떨어지는 문제를 지니고 있다(Fujiki et al., 1994; Hamamoto et al., 1998).

본 연구에서는 천연 고분자 물질인 alginic acid의 효율성을 향상시키기 위하여 alginic acid를 산화반응에 의하여 화학적으로 개질하고 중금속 흡착능을 평가하였다.

[†]To whom correspondence should be addressed.
adhesion@empal.com

2. 실험재료 및 방법

2.1. 실험재료

본 연구에 사용된 alginic acid(sodium salt)는 Sigma-Aldrich 사의 특급 시약을 사용하였으며 산화반응에 사용한 산화제 $KMnO_4$ 는 DUKSAN Pure Chemical 사의 1급 시약을 사용하였다. 흡착 실험용 증금속 폐수는 수질 공정 시험법상 표준용액으로 제조 하였으며(환경부, 2000), 그 외 시약은 1급 및 특급시약을 별도의 정제 없이 사용하였다.

2.2. 실험방법

2.2.1. Alginic acid의 화학적 개질

Alginic acid의 구조는 Fig. 1에서와 같이 β -D-mannuronic acid와 α -L-guluronic acid의 β -1, 4 결합되어 있으며 분자 구조내 carboxyl기(-COOH)를 함유하는 고분자 물질이다. 증금속과 친화력이 좋은 carboxyl기를 활용하기 위하여 Alginic acid를 산화시키면 구조내 2개의 hydroxyl기(-OH)를 Fig. 2와 같이 carboxyl기로 변환된다(Jeon, 2002). $KMnO_4$ 를 산화제로 사용하여 0.1 mM 용액 100 mL를 제조하고 alginic acid 2 g을 넣어 30°C에서 산화반응시켰다. 이때 alginic acid와 화학적으로 개질된 modified alginic acid (MAA)를 각각 원소 분석과 FT-IR 분석을 통하여 산화반응에 따른 특성을 비교하였다.

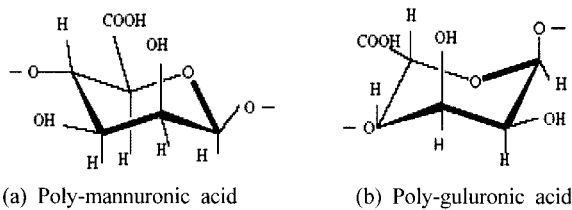


Fig. 1. Structural segments of alginic acid.

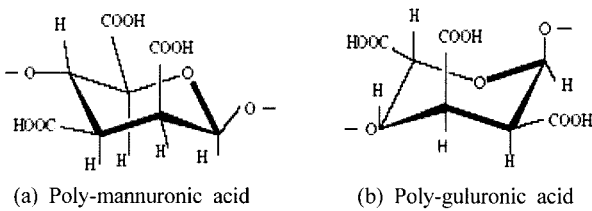


Fig. 2. Structural segments of modified alginic acid.

2.2.2. Alginic acid bead 제조

본 연구에서 사용된 수용성 alginic acid(sodium salt)를 흡착제로 사용하기 위하여 분자구조내 carboxyl기의 Na^+ 이온이 Ca^{2+} 로 치환되면 수불용성이 되는 특성을 이용하여 alginic acid bead를 제조하였다.

Fig. 3과 같이 alginic acid와 modified alginic acid의 2 wt% 수용액을 각각 제조하고 bead 제조기를 이용하여 일정한 크기로 2 wt% $CaCl_2$ 용액에 자유 낙하시켜 Na^+ 이온과 Ca^{2+} 이온이 충분히 치환되도록 일정시간 교반한 후 진공 펌프를 이용하여 고액분리하였고 증류수로 3회 세척한

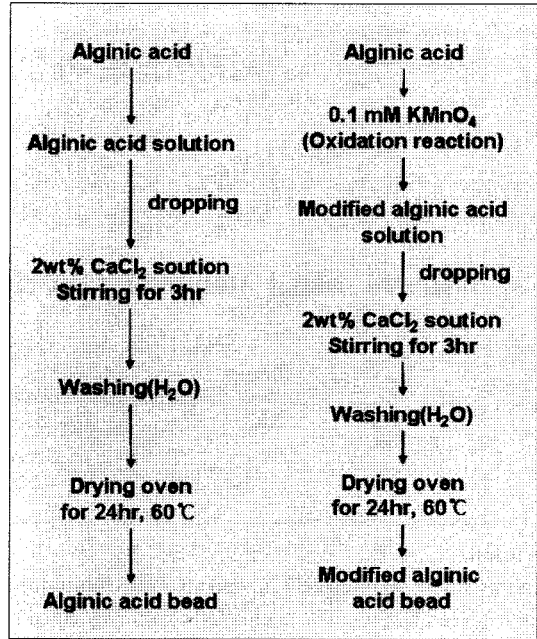


Fig. 3. Schematic diagram for preparation of alginic acid bead.

후 60°C 오븐에서 24시간 건조하여 bead를 제조하였다.

2.2.3. 흡착실험

제조된 alginic acid bead의 흡착제로서의 적용 가능성을 검토하기 위하여 회분식 흡착 실험을 진행하였다. 사용된 증금속 폐수는 수질오염공정시험법상의 표준용액 제조 방법에 의하여 100 mg/L로 제조하여 사용하였다. 회분식 흡착실험은 증금속 폐수를 미리 pH 조정 후 응집효과에 의한 오차를 배제하고자 진공 여과기로 여과하여 삼각플라스크에 각각 100 mL씩 취하여 흡착제 1 g씩 주입하고 shaking incubator에서 25°C, 150 rpm으로 10분에서 24시간으로 흡착 시간을 조절하여 접촉교반 후 진공 여과기를 이용하여 고액분리 하였으며, 여액에 대해서 원자흡광광도계(AA-6601F, Shimadzu)를 이용하여 잔류 증금속 농도를 측정하였다.

2.2.4. Alginic acid bead의 흡탈착실험

흡착실험을 진행한 bead를 실적용성을 확인하기 위하여 흡착된 증금속 탈착실험을 진행하였다. 각각의 bead를 0.1 M HCl 용액 100 mL에 침지하고 30°C에서 1시간 동안 150 rpm으로 교반하여 흡착된 증금속 탈착시켰다. 또한 재사용시의 증금속 흡착능을 평가하기 위하여 상기와 같은 방법으로 pH별 흡착실험을 진행하여 증금속 흡착량을 측정하였다.

2.2.5. 등온흡착실험

증금속 흡착제로서의 흡착능을 평가하기 위하여 증금속 농도를 1~100 mg/L로 제조한 폐수 100 mL에 흡착제 1 g을 넣고 흡착실험을 진행하였으며 Freundlich 등온 흡착식에 의하여 흡착능을 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Modified alginate의 평가

3.1.1. 원소분석

Alginic acid와 modified alginic acid의 화학성분의 차이를 확인하기 위하여 원소분석하여 Table 1에 나타내었으며 각각의 sample은 세 번 측정하여 평균값으로 나타내었다. Modified alginic acid는 alginic acid에 비해 전체 무게 중 탄소 양이 감소하고 산소 양이 증가한 것을 알 수 있었다. 이는 산화반응에 의하여 alginic acid 구조 내 탄소고리의 분리와 탄소원소의 제거가 이루어졌으며 hydroxyl기의 carboxyl기로의 변환과정에 따라 산소 양이 증가되었다고 사료된다. 즉 탄소와 산소의 변화로 산화과정에 의하여 carboxyl기가 생성될 조건이 증가하였음을 확인할 수 있었다.

Table 1. Elemental analysis

Biomass	Elemental analysis (%)			
	C	H	N	O
Alginic acid	37.51	4.86	4.24	53.39
Modified alginic acid	36.04	5.04	4.05	54.87

3.1.2. FT-IR spectrum 분석

FT-IR spectrum 분석에 의한 alginic acid와 modified alginic acid의 화학적 구조를 확인한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. IR peak의 1710 cm⁻¹ 부근에서 carboxyl기의 특성 peak가 나타나며 modified alginic acid가 alginic acid와 비교하여 intense가 보다 높게 나타내었다. 이는 산화반응에 의하여 제조한 modified alginic acid의 carboxyl기가 증가한 것으로 판단되며 중금속과 친화력이 우수한 carboxyl기의 증가는 중금속 흡착력에 영향을 미칠 것으로 사료된다.

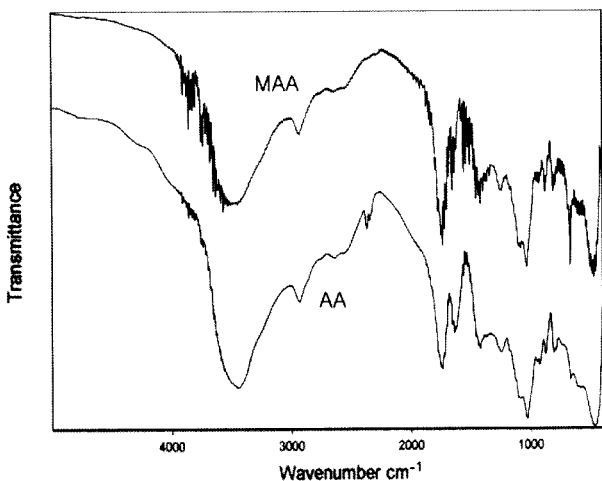


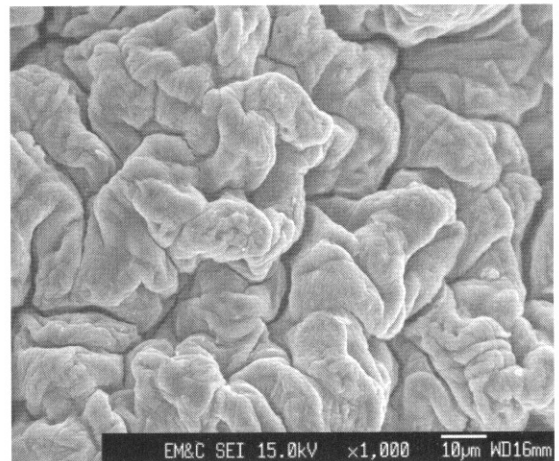
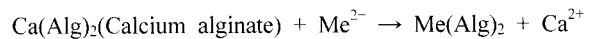
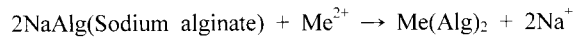
Fig. 4. FT-IR spectrum between alginic acid and modified alginic acid.

3.2. Alginic acid bead의 평가

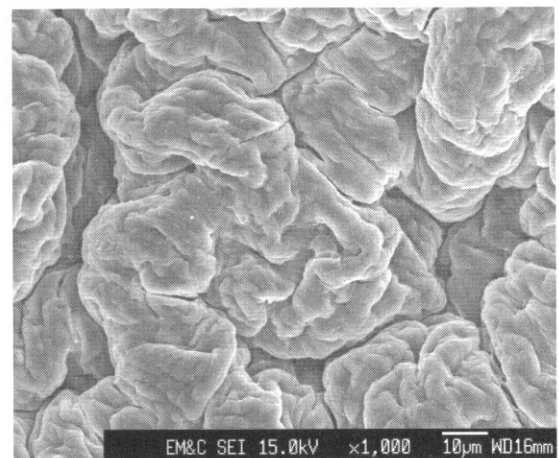
일반적으로 사용되고 있는 활성탄 및 제올라이트 같은

흡착제는 표면의 다공성 구조로 인하여 비표면적과 표면 roughness가 크기 때문에 물리적인 흡착력이 우수한 것으로 알려져 있다. 앞서 제조한 alginic acid와 modified alginic acid를 흡착제로 적용하기 위하여 bead를 제조하고 그 표면구조를 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM)으로 관찰하여 Fig. 5에 나타내었다. 그 결과 alginic acid 및 modified alginic acid bead의 표면구조는 활성탄과 같은 pore의 형성은 없었으나 표면 roughness는 비교적 큰 것으로 나타났다. 반면 alginic acid와 modified alginic acid의 차이는 거의 없어 물리적 흡착력변화에 따른 큰 효과는 기대하기 어려울 것으로 판단된다.

즉 alginic acid와 modified alginic acid의 흡착력의 차이는 활성기 수에 의한 화학적 흡착력이 주요인으로 작용할 것으로 판단된다. 이 때 alginic acid의 중금속 흡착과 관련된 활성기인 carboxyl기의 중금속과의 이온교환성 흡착반응은 다음과 같다.



(a) Alginic acid



(b) Modified alginic acid

Fig. 5. Scanning electron microscope of alginic acid bead surface.

3.3. 중금속 폐수에 대한 흡착능 평가

3.3.1. pH별 중금속 이온의 흡착량

구리와 납 폐수를 대상으로 하여 흡착실험을 진행하였으며 각각의 제조한 폐수의 pH를 2~7까지 변화를 주었으며 충분한 흡착평형이 이루어지도록 흡착시간을 6시간으로 고정하고 bead 1 g을 주입하였다. 구리와 납 이온에 대한 alginic acid bead의 g당 흡착량을 Fig. 6에 나타내었다. 구리와 납 이온에 대한 흡착량을 보면 pH가 증가함에 따라 흡착량의 증가를 나타내었으며 특히 pH 4이후 우수한 흡착량을 나타내었다. 구리 이온의 경우 modified alginic acid는 pH 7에서 최대 84.7 mg의 흡착량을 보였으며 pH 4~7에서 alginic acid와 비교하여 10~20%의 흡착량이 향상되었음을 확인할 수 있었다.

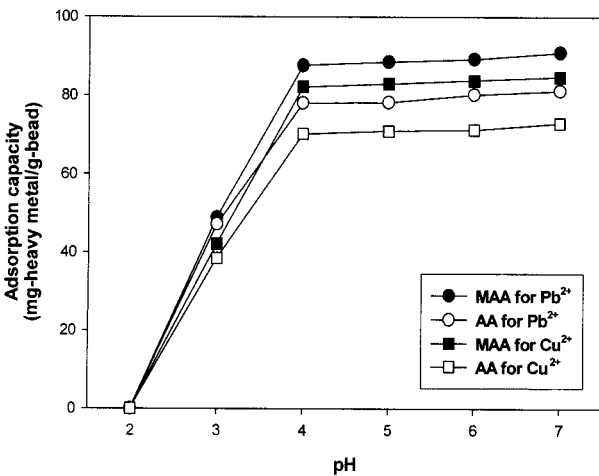


Fig. 6. Amount of adsorbed heavy metal with pH.

또한 납 이온의 경우 modified alginic acid가 최대 90.9 mg의 우수한 흡착량을 보였으며 pH 7을 제외하고 alginic acid와 비교하여 10~15%의 흡착량 향상을 나타내었다. 이는 중금속과 친화력이 높은 carboxyl기의 modified alginic acid 구조내 증가로 인한 흡착량이 향상되었다고 사료된다.

3.3.2. 시간별 중금속 이온의 흡착량

흡착시간을 10분~24시간으로 변화시키고 폐수의 pH를 4로 고정하고 bead 1 g씩을 주입하였다. 그 결과를 구리 및 납 이온에 대한 흡착량을 Fig. 7에 나타내었다. 먼저 alginic acid의 경우 구리와 납 이온에 대한 흡착량을 살펴보면 흡착시간 1시간 이후 불안정하게 증가하여 6시간 이후에 각각 최대 흡착량인 71.3 mg, 81.2 mg으로 흡착평형을 이루었으며 modified alginic acid의 경우 구리와 납 이온에 대하여 1시간 이내에 각각 최대 흡착량인 85.3 mg, 92.0 mg으로 흡착평형을 이루는 것을 알 수 있었다.

흡착반응은 흡착 초기에는 화학적 흡착이 주로 이루어지며 흡착 후기에는 물리적 흡착이 이루어진다. 본 연구에서 제조한 modified alginic acid bead의 흡착평형시간은 1시간

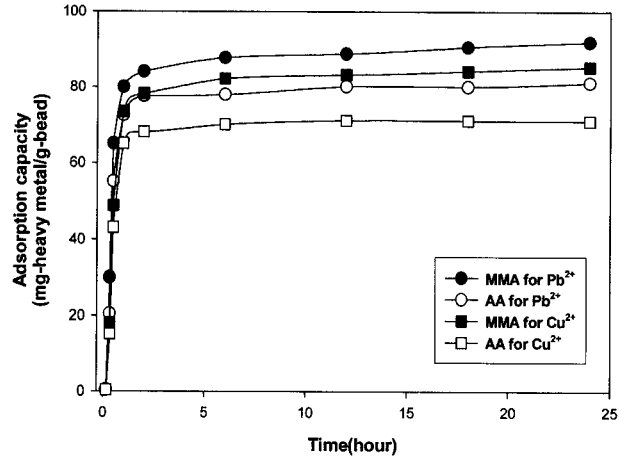


Fig. 7. Amount of adsorbed heavy metal with time.

이내로 화학적 흡착이 주로 관여하는 것으로 판단되며 이후의 물리적 흡착은 거의 이루어지지 않는 것으로 판단된다. 또한 화학적 흡착을 위한 다수의 활성기는 흡착속도의 증가를 보인 것으로 사료된다.

3.3.3. Alginic acid bead의 중금속 탈착 및 재사용

흡착제는 실적용시 한번 사용후 폐기되는 것이 아니라 제거물질의 탈착 후 재사용하게 된다. 이에 본 연구의 흡착실험에서 사용된 bead의 탈착율을 측정하여 Fig. 8에 나타내었다. Modified alginic acid의 탈착율은 구리 이온 81%, 납 이온 90%로 alginic acid의 구리 이온 69%, 납 이온 81%보다 10%정도 우수하게 나타났다.

또한 중금속을 탈착한 bead를 사용하여 중금속 흡착실험을 재진행한 결과를 Fig. 9와 10에 나타내었다. 그 결과 alginic acid bead의 경우 구리와 납 이온에 대하여 15~20% 정도의 흡착량이 저하되었으며 modified alginic acid bead의 경우 구리와 납 이온에 대하여 5~10% 정도의 저하를 나타내었다.

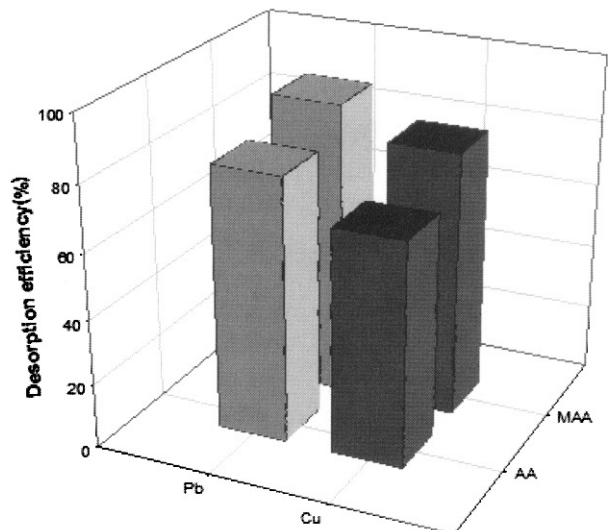


Fig. 8. Desorption efficiency of adsorbates.

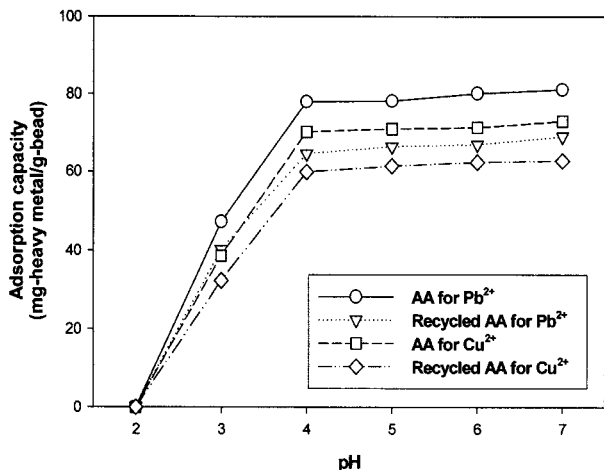


Fig. 9. Amount of adsorbed heavy metal with pH.

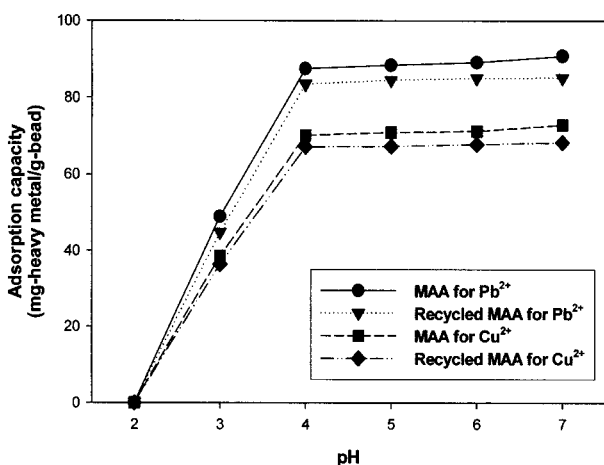


Fig. 10. Amount of adsorbed heavy metal with pH.

3.3.3. Freundlich 등은 흡착식에 의한 흡착능 평가

흡착제의 흡착능을 평가하기 위하여 실측정 값을 이용한 경험식으로 Freundlich 등은 흡착식이 많이 사용되고 있으며 다음식과 같이 나타낸다.

$$\frac{X}{M} = KC \frac{1}{n}$$

X : amount of impurity adsorbed

M : weight of alginate acid

C : equilibrium concentration of impurity in solution

K, n : constant

이 때 실측정된 흡착량과 농도와의 관계를 양대수의 그래프에 plot하고 그래프 상에 도식할 수 있다. 즉 다음과 같은 직선식으로 나타낼 수 있으며 직선의 기울기(1/n)와 y 절편(logK)에 의하여 상수 K 및 n 값을 구하여 흡착제의 흡착능을 평가하는 인자로 사용할 수 있다.

$$\log \frac{x}{M} = \log K + \frac{1}{n} \log C$$

상수 K 값이 클 경우 흡착제의 흡착능이 우수하며 특히 기울기(1/n) 값이 0.1~0.5일 때 흡착이 잘 일어나고 2이상 이면 흡착이 잘 일어나지 않는 것으로 알려져 있다.

본 연구에서는 구리 및 납 이온에 대하여 alginate acid와 modified alginate acid의 흡착능을 평가하였다. Fig. 11에 Freundlich 등은 흡착식을 그래프 상에 plot하여 나타내었으며, 이때의 상수 K와 1/n 값을 Table 2에 나타내었다. 상수 K와 1/n 값을 비교하면 alginate acid의 경우 구리이온에 대하여 0.0146, 2.5278 납이온에 대하여서는 0.2151, 0.4045이었으나 화학적으로 modified alginate acid의 경우 구리이온에 대하여 0.1770, 0.5249 납이온에 대하여서는 0.3567, 0.2758를 나타내었다. 즉 상수 K와 1/n 값에 의하여 alginate acid에 비해 modified alginate acid가 흡착능이 좋은 것을 알 수 있었으며 alginate acid의 경우 기울기 값이 2 이상을 나타내어 흡착제의 사용량이 증가하여도 피흡착질 농도가 저하됨에 따라서 흡착량이 두드러지게 저하된다.

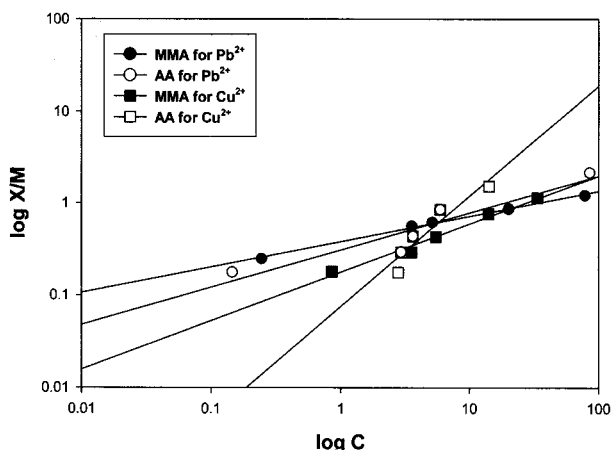


Fig. 11. Freundlich isotherm for adsorption of Cu²⁺, Pb²⁺.

Table 2. Parameters of Freundlich isotherm

	Sample	Alginic acid		Modified alginic acid	
		K	1/n	K	1/n
Cu ²⁺	K	0.0146	2.5278	0.1770	0.5249
	1/n				
Pb ²⁺	K	0.2151	0.4045	0.3567	0.2758
	1/n				

4. 결론

천연 고분자 물질인 alginate acid를 화학적 개질하여 modified alginate acid제조하고 이를 이용하여 구리 및 납 이온의 흡착능에 대하여 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

첫째, 원소분석 및 FT-IR spectrum 분석 결과 산화반응에 의하여 alginate acid의 hydroxyl기가 carboxyl기로 변환된 것을 확인하였다.

둘째, 산화반응에 의하여 생성된 modified alginate acid를 이용하여 bead를 제조하여 흡착제로 사용하였으며 표면관

찰한 결과 활성탄과 같은 pore는 형성하지 못하여 물리적 흡착보다는 화학적 흡착능을 기대할 수 있었다.

셋째, 본 연구에서 사용된 modified alginic acid bead의 경우 구리 및 납 이온에 대하여 pH 4~7에서 우수한 흡착량을 나타내었으며 pH 7에서 최대 흡착량인 84.7 mg, 90.9 mg을 나타내었다. 또한 alginic acid bead와 비교하여 각각 10~20% 정도 높은 흡착량을 나타내었다.

넷째, modified alginic acid bead의 경우 구리와 납 이온에 대하여 1시간 이내 흡착평형에 도달하였으며 alginic acid bead의 경우 시간에 따라 불안정한 흡착을 보였다.

다섯째, 사용한 bead의 중금속을 탈착하여 재흡착실험한 결과 alginic acid bead의 경우 구리와 납 이온에 대하여 15~20%, modified alginic acid bead의 경우 구리와 납 이온에 대하여 5~10% 정도의 저하를 나타내었다.

여섯째, 납 이온에 대하여 Freundlich 등은 흡착식에 적용한 결과 modified alginic acid bead의 경우 상수 K와 기울기 값이 각각 구리이온 0.1770, 0.5249 납이온 0.3567, 0.2758을 나타내었으며 alginic acid bead에 비교하여 높은 K 값과 낮은 기울기 값에 의하여 우수한 흡착능을 확인하였다.

참고문헌

환경부, 수질오염공정시험법, 동화기술 (2000).

Alderhold, D., Williams C. J. and Edyvean R. G. J., The Removal of Heavy-Metal Ions by Seaweeds and Their

Derivatives, *Biosource Technology*, **58**, pp. 1-9 (1996).

Brady, D. and Duncan, J. R., Binding of Heavy Metals by the Cell Walls of *Sacharomyces Cerevisiae*, *Enzyme and Microbial Technology*, **16**(7) pp. 633-638 (1994).

Costa, A. C. A., de mesquita L. M. S. and Tornovsky, Batch and Continuous Heavy Metals Biosorption by a Brown Seaweed From a Zinc-Producing Plant, *Minerals Engineering*, **9**(8), pp. 811-824 (1996).

Fisher, F. G. and Dorfel, H., The Polyuronic Acid of Brown Algae, *J. Physiol. Chem.*, **302**, p. 186 (1995).

Fujiki, K., Matsuyama, H., and Yano, T., Troteective Effect of Sodium Alginates Against Bacterial Infection in Common Carp, *Cyprinus carpio L.*, *J. Fish Diseases*, **17**, pp. 349-355 (1994).

Hamamoto, Y., Hamamoto, N., Nakajima, T. and Ozawa, H., Morphological Changes of Epithelial Rests of Malassez in Rat Molars Induced by Local Administration of N-methylnitro-sourea, *Archives of Oral Biology*, **43**, pp. 899-906 (1998).

Hirst, E. L., Percial, E. and Wold, J. K., The Structure of Alginic Acid, Part IV. Partial Hydrolysis of the Reduced polysaccharide, *J. Chem. Soc.*, **8**, p. 1493 (1964).

Jeon, C., Characteristics of Metal Removal using Carboxylated Alginic Acid, *Water Research*, **36**, pp. 1814-1824 (2002).

Kim, Y. M. and Choi, K. S., Chitosan-based Chelating Polymers; Their Synthesis and Metal Ion Adsorption Characteristics, *Polymer (Korea)*, **9**(5), pp. 417-434 (1985).

Kim, Y. H., Yoo, Y. J. and Lee, H. Y., Characterization of Lead Adsorption by *Undaria Pinnatifida*, *Biotechnol Lett*, **17**, pp. 345-350 (1995).