

하이드로겔 기반 기능성 흡착제 개발기술 동향

정주언* · 송 강** · 강성민*,**,***,†

*상명대학교 그린화학공학과, **상명대학교 건설·환경·의생명공학과,
***상명대학교 미래환경에너지연구소
(2023년 8월 29일 접수, 2023년 9월 14일 수정, 2023년 9월 14일 채택)

Recent Advances in the Development of Hydrogel-Based Functional Adsorbents

Ju-Eon Jung*, Kang Song** and Sung-Min Kang*,**,***,†

*Department of Green Chemical Engineering, Sangmyung University, Cheonan 31066, Republic of Korea

**Department of Civil, Environmental, and Biomedical Engineering, the Graduate School, Sangmyung University, Cheonan 31066, Republic of Korea

***Future Environment and Energy Research Institute, Sangmyung University, Cheonan 31066, Republic of Korea

(Received August 29, 2023; Revised September 14, 2023; Accepted September 14, 2023)

초 록

무분별한 도시화와 산업화로 인해 발생된 수질오염은 국제적으로 심각한 문제 중 하나이다. 지난 몇십 년 동안, 수질 환경 개선과 앞으로의 수질오염으로부터 대처를 위해 다양한 흡착제가 개발되어 왔다. 이 중에서, 하이드로겔 기반 흡착제 개발은 친수성 성질을 바탕으로 3차원 구조를 형성하며 높은 다공성, 무독성, 재사용성, 그리고 다기능성 때문에 많은 관심이 집중되고 있다. 본 총설에서는 흡착제 개발을 수행함에 있어 하이드로겔의 종류 및 특성을 알아보고, 최신연구들을 소개하고자 한다. 추가적으로 하이드로겔 흡착제의 제조, 다양한 오염물질 제거능력, 그리고 다기능성 흡착제에 대해 소개함으로써 앞으로의 첨단 흡착제 개발방향에 대해 논의하고자 한다.

Abstract

Water pollution is one of the serious global issues caused by expanding urbanization and industrialization. Over the last few decades, various adsorbents have been developed to improve water quality and address future challenges of water pollution. Among them, the development of hydrogel-based adsorbents has received significant attention due to their hydrophilic nature, 3D formation, high porosity, non-toxic properties, reusability, and multifunctionality. Therefore, this review provides various types and characterizations of hydrogel and summarizes recent progress in the use of hydrogel adsorbents for the removal of water contaminants. Further, we introduced the preparation of hydrogel-based adsorbents, their adsorption capacity, and the development of multifunctional adsorbents for discussing the future direction of advanced adsorbents.

Keywords: Hydrogel, Adsorbent, Water pollution, Multifunctionality

1. 서 론

수질오염은 국제사회에서의 주요한 환경문제에 속하며 고도의 산업화에 따른 발전과 비례하여 산업 폐기물, 생활 배출물, 농업 및 도시 유출물과 같은 다양한 오염원에 의해 유발되는 수질오염의 심각성은 날이 갈수록 상승되고 있는 추세이다[1-3]. 이러한 수질오염의 심각성은 환경문제뿐만 아니라 사회적 문제를 야기시킬 수 있으며 현대 사회에 이르러 우리 주변에서 쉽게 접할 수 있다. 특히, 무분별한 공

장 폐수의 방출을 통해 염료(dye), 유기물질(organic material), 그리고 중금속(heavy metal)에 대한 수질오염은 지구상의 생명체에게 직접적인 위협을 가하고 있다[4,5]. 뿐만 아니라 2011년 후쿠시마 원전 폭발 사건 이래로 방사성 동위원소(radioactive isotope) 해수유입에 대한 인체의 피폭 가능성 때문에 생태계의 혼란과 더불어 사회적인 문제로 자리 잡을 수 있으며, 방사성 동위원소의 물에 대한 높은 용해도(solubility)와 장기간의 반감기(half-life)를 갖는 특성 때문에 인체 내에 축적되어 유전자 돌연변이 및 다양한 암세포 발현을 통해 다음 세대로 이어져 장기적인 문제를 야기시킬 수 있다[6-8]. 따라서 현재의 수자원 보전 및 수질 환경오염 극복, 그리고 미래의 즉각적인 대처에 대한 수요를 만족시키기 위해 다양한 오염원에 대한 연구와 실질적으로 사용할 수 있는 흡착제의 개발이 필요한 실정이다.

일반적으로 다양한 오염원을 제거하기 위한 수처리를 수행하기 위해 화학적 침전(chemical precipitation)[9-11], 막 여과(membrane filtra-

† Corresponding Author: Sangmyung University, Department of Green Chemical Engineering, Cheonan 31066, Republic of Korea;
Sangmyung University, Department of Civil, Environmental, and Biomedical Engineering, the Graduate School, Cheonan 31066, Republic of Korea
Tel: +82-41-550-5291 e-mail: smkang@smu.ac.kr

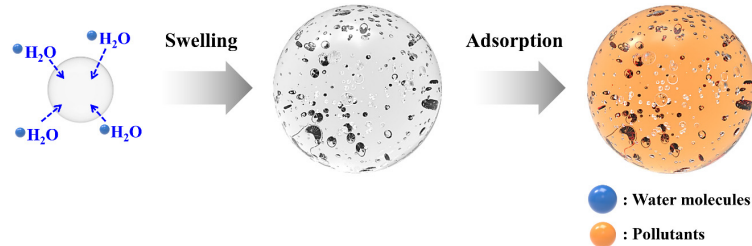


Figure 1. Schematic illustration for the adsorption process of pollutants onto hydrogel-based adsorbent.

Table 1. Hydrogel-based Adsorbents for Removal of Water Pollutants

Conventional techniques	Advantage	Drawbacks	Refs.
Chemical precipitation	- Low cost - Simple process	- Production of sludge - High concentration of samples	[9-11,135]
Coagulation-flocculation	- Low cost & easy to employ - Low energy consumption	- Limitation of complete removal - Generation of large sludge	[136]
Membrane filtration	- Requirement of small space - High efficiency - High selectivity	- Low elimination efficiency - Complex process - Membrane fouling	[12-14,137]
Ion exchange	- Easy regeneration of resins - Does not produce a sludge	- High operation cost - Selective towards metal ions	[20-22,138]
Adsorption	- Low cost process - No waste generation - Easy operation condition	- Low selectivity	[27-29,139]

tion)[12-14], 광촉매(photocatalysis)[15-17], 산화-환원(reduction-oxidation)[18,19], 이온 교환(ion exchange)[20-22], 용매 추출(solvent extraction)[23,24], 전기화학 반응(electrochemical reaction)[25,26], 그리고 흡착(adsorption)[27-29] 등 다양한 시도가 광범위하게 이루어져왔다[Figure 1]. 이 중에서 흡착은 저농도 오염물질의 분리 및 대규모 수처리 공정에 효과적인 방법이며 다른 방법들과 비교하였을 때 상대적으로 경제적이고 환경 친화적이기 때문에 많은 발전이 이루어지고 있는 방법이다[30-32]. 예를 들어 제올라이트(zeolite)[33-35], 활성탄(activated carbon)[36-38], 점토(clay)[39-41], 그리고 이온 교환 수지(ion-exchange resin)[42-44] 등 다양한 경제적 고체 흡착제가 개발되었으며, 총괄 흡착 효율은 개별 소재들의 흡착용량에 의해 결정된다는 특징이 있다[Table 1]. 그리고 흡착용량 개선을 위해서는 흡착이 이루어지는 온도, pH, 용매 조성, 고체-액체 비율, 그리고 접촉 시간과 같은 외부 공정조건뿐만 아니라 사용하는 흡착제의 크기, 표면적, 그리고 내구성과 같은 물리화학적 제어를 통한 성능 향상이 필요하다.

최근 흡착제의 개발은 다공성 구조제어, 미세화, 그리고 기능성 확장 등을 중심으로 이루어지고 있는 추세이며 이를 통해 흡착용량 개선 및 성능 향상을 기대할 수 있다[45,46]. 이를 충족시키기 위한 방법으로 하이드로겔(hydrogel) 기반 흡착제는 좋은 대안책이 될 수 있다. 하이드로겔은 친수성(hydrophilic)을 기반으로 다양한 중합반응을 통해 3차원 망상구조를 형성할 수 있으며 카르복시기(-COOH), 아미노기(-NH₂), 술포기(-SO₃H), 그리고 하이드록시기(-OH)와 같은 기능성 관능기(functional group)의 도입이 용이하다는 장점이 있다[47,48]. 뿐만 아니라 정전기적 상호작용(electrostatic interaction)[49,50], 수소 결합(hydrogen bonding)[51,52], π-π 상호작용(π-π interaction)[53,54], 이온 교환(ion exchange)[55,56], 표면 착물화(surface complexation)

[57,58], 그리고 배위 및 킬레이트화(coordination and chelation)[59]와 같은 흡착 메커니즘을 통해 수질오염물들의 효과적인 흡착을 유도하며 기능성 미세입자 함입을 통해 기능성 확장 및 맞춤형 스마트 흡착제 개발이 이루어지고 있다.

따라서 본 총설에서는 흡착제 개발을 위한 하이드로겔의 종류 및 특성을 서술하고 이에 대한 연구들을 소개하고자 한다. 추가적으로 최신 연구동향 및 향후 미래의 하이드로겔 흡착제 연구개발 방향성에 대해 논의하고자 한다.

2. 하이드로겔 종류

2.1. 하이드로겔의 정의

하이드로겔은 물에 녹을 수 있는 다양한 단량체 및 고분자를 사용하여 물리적(physical) 또는 화학적(chemical) 가교를 통해 3차원 구조를 형성시킬 수 있다[60,61]. 이러한 특성을 바탕으로 하이드로겔은 90% 이상(> 2000 g/g) 물로 구성되어 있는 수화겔을 형성할 수 있으며[62], 특히 하이드로겔을 구성하고 있는 고분자 네트워크의 관능기를 통해 유도되는 삼투압 및 모세관 현상을 통해 팽윤(swelling)이 발생되며 구성하는 고분자 간의 공유결합을 통해 가교결합을 형성함으로써 물에 용해되지 않는 특성이 있다[63,64]. 뿐만 아니라 하이드로겔이 갖는 고유한 유연성, 비독성, 생체적합성, 그리고 생분해능과 같은 친수성(hydrophilic) 기반 특성을 이용해 식품가공[65], 의료 및 의약품[66], 섬유[67], 조직공학[68], 약물전달[69], 그리고 촉매[70]와 같이 응용분야에 대한 스펙트럼을 확장하고 있는 추세이다. 본 챕터에서는 다양한 하이드로겔을 소개하고 흡착제로 개발함에 있어 기능성 및 요구사항에 대해 서술하고자 한다.

Classification of hydrogels

Origin source	Configuration	Preparation	Ionic charge	Cross-linking
Natural	Amorphous	Homopolymer	Cationic	Physical junction
Synthetic	Crystalline	Copolymer	Anionic	Chemical binding
Hybrid (Semi-synthetic)	Semi-crystalline	Interpenetrating network (IPN)	Nonionic	
		Semi-IPN	Ampholytic	

Figure 2. Classification of hydrogels based on the different properties.

2.2. 하이드로겔의 특성

일반적으로 하이드로겔은 팽윤 특성(nature of swelling), 제조방법(preparation), 초기 원료(origin source), 이온 전하(ionic charges), 생분해 속도(rate of biodegradation), 그리고 중합(crosslinking)에 따라 분류된다[71][Figure 2]. 다양한 분류 중에서 본 총설에서는 초기 원료를 기준으로 하이드로겔을 분류하고자 한다. Figure 3과 같이 하이드로겔은 구성되는 원료 고분자의 기원에 따라 천연 하이드로겔(natural hydrogel)과 합성 하이드로겔(synthetic hydrogel)로 나뉘어진다. 세부적으로 천연 하이드로겔은 다당류(polysaccharide) 기반 하이드로겔과 단백질(protein) 기반 하이드로겔로 구분될 수 있으며[72] 대표적인 예로 콜라겐(collagen), 젤라틴(gelatin), 히알루론산(hyaluronic acid), 알긴산(alginic acid), 키토산(chitosan), 그리고 펙틴(pectin) 등이 있다 [Figure 3(a)]. 천연 하이드로겔은 자연계에서 쉽게 대량으로 얻을 수 있으며 높은 경제성과 생체친화성을 바탕으로 흡착제 개발을 통한 2차 오염을 방지할 수 있다는 장점이 있다. 하지만 상대적으로 약한 강도와 내구성, 그리고 생분해성과 같은 고유한 특성으로 인해 흡착제를 개발함에 있어 제한이 되고 있는 실정이다. 합성 하이드로겔은 천연 하이드로겔과 비교하였을 때 쉽게 고분자 설계가 가능하며 다양한 분자구조와 관능기 도입이 용이하다는 장점이 있다[73]. 그림 Figure 3(b)와 같이 합성 하이드로겔은 폴리아크릴산(polyacrylic acid, PAA), 폴리에틸렌 글리콜(polyethylene glycol, PEG), 폴리비닐 알코올(polyvinyl alcohol, PVA), 폴리아크릴아마이드(polyacrylamide, PAAM), 폴리에틸렌 옥사이드(polyethylene oxide, PEO), 그리고 폴리펩타이드(polypeptide) 등이 있으며 수분에 대한 흡수 및 보존, 기계적 특성(mechanical property)이 향상되었지만 개시제(initiator) 및 가교제(cross-linker)와 같은 화학물질 사용으로 인해 흡착공정 후 2차 환경 오염의 위험성이 발생할 수 있다.

최근에는 사용하는 재료의 경제성, 분자구조 설계의 편의성, 그리고 흡착제 제조공정 등을 고려함으로써 천연 하이드로겔과 합성 하이드로겔이 섞여 있는 혼합 하이드로겔(hybrid hydrogel) 합성을 통해 기존 하이드로겔의 단점을 보완하고 더욱 우수한 성능을 갖는 흡착제의 개발이 이루어지고 있다. 예를 들어, R. Amini-Fazl 그룹에서는 콜라겐과 아크릴산의 공중합(copolymerization)을 통해 콜라겐-g-폴리아크릴산 하이드로겔을 제조하였다[74]. 본 연구에서는 합성된 혼합 하이드로겔을 통해 내구성을 향상시키고 2차 부산물의 발생을 최소화시켰다. 그리고 이온 교환을 통한 양이온 중금속인 구리(Cu²⁺), 니켈(Ni²⁺),

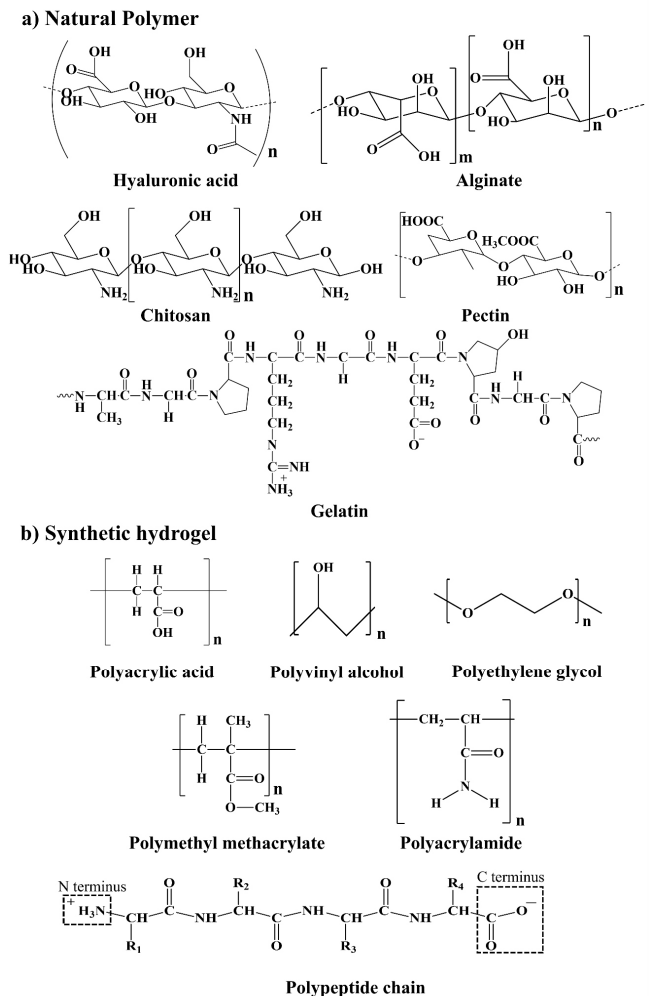


Figure 3. Chemical structures of various (a) natural and (b) synthetic hydrogels that have the potential for application as adsorbent.

아연(Zn²⁺)의 흡착을 확인함으로써 폐수 내에 있는 금속이온 제거가 가능한 하이드로겔 흡착제로 발전가능성을 제시하였다. 뿐만 아니라

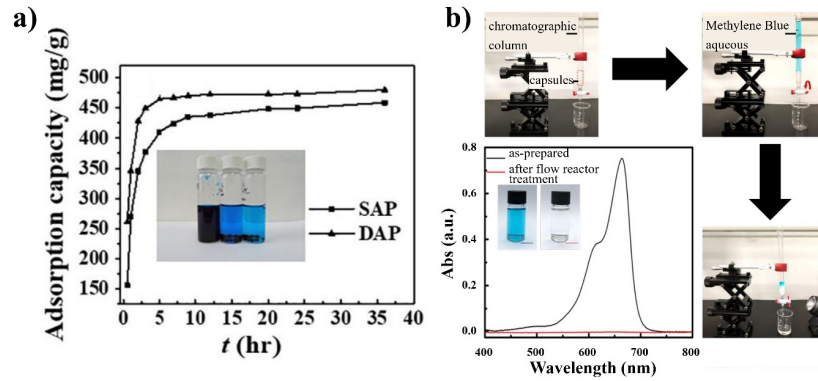


Figure 4. (a) Adsorption kinetics of methylene blue (MB) on adsorption on the single network hydrogel beads (SAP) and double network polymer hydrogel beads (DAP). Reprinted with permission from ref. [104]. Copyright 2019 Elsevier. (b) Cleaning of MB solution by flowing it through the hydrogel microcapsule-based layers, while exposing photocatalytic core to UV light. Reprinted with permission from ref. [105]. Copyright 2020 The Royal Society.

콜라겐, 키토산, 그리고 폴리우레탄으로 구성된 생분해성 혼합 하이드로겔을 합성함으로써 산업에서 쉽게 방출되는 Azo 계열 염료인 비스마르크 브라운(bismarck brown)과 콩고레드(congo red)에 대한 흡착 및 제거를 수행하였다[75]. 본 연구에서는 흡착용량 개선을 위해 마그네슘 금속-유기-골격체(magnesium-metal organic framework, Mg-MOF)를 하이드로겔 내부로 함입을 시켰으며 응결-응집(coagulation-flocculation)을 통한 흡착을 통해 99% 이상의 흡착효율이 가능함을 증명하였다. 따라서 다양한 하이드로겔 개발을 통해 우수한 성능을 갖는 기능성 흡착제로 발전을 기대할 수 있다.

2.3. 하이드로겔 기반 흡착제 제작을 위한 고려사항

흡착에서는 사용하고자 하는 흡착공정의 설계, 수질오염원에 대한 특성분석, 그리고 이에 맞는 흡착제 개발 등이 주요한 고려사항이다. 실제 산업에서는 흡착제를 구성하는 재료비용, 최소한의 환경영향, 안정성, 흡수속도, 그리고 재사용성 등과 같은 요구사항을 충족하는 흡착제가 사용되며 하이드로겔 기반 흡착제는 최선의 선택을 유도할 수 있는 다양한 가능성을 제공한다. 흡착제의 흡착 성능을 향상시키는 방법으로 소형화(miniaturization)와 비표면적(specific surface area) 증가가 대표적이다. 기존에는 유화 중합(emulsion polymerization)[76-78], 현탁 중합(suspension polymerization)[79,80], 분산 중합(dispersion polymerization)[81-83], 그리고 침전 중합(precipitation polymerization)[84-86] 방법을 통해 하이드로겔 흡착제의 소형화 및 대량생산을 수행하였다. 하지만 사용하는 하이드로겔의 종류에 따라 전체적인 제조공정이 바뀌고 미세영역으로 확장함에 대한 한계가 있으며 높은 다분산성(polydispersity)을 바탕으로 흡착제 충전에 대한 유동저항 발생에 문제가 생겨 기존 시스템보다 효과적인 흡착제 제조방법이 필요하였다. 최근에는 미세유체시스템(microfluidics)[87], 미세노즐(micronozzle)[88,89], 미세몰드(micromold)[90], 전기방사(electrospinning)[91], 그리고 3차원 프린팅(3D printing)[92]과 같은 다양한 기술을 도입함으로써 기존문제 해결을 위한 노력이 진행되고 있으며 기계적 강도개선, 기공 및 팽윤제어, 형상제어, 그리고 다기능성 부여 등 흡착성능 개선 뿐만 아니라 흡착공정 이후 필요한 흡착제 회수 및 재생을 통해 첨단 흡착제로써 발전 가능성을 증명하고 있다.

3. 기능성 하이드로겔 흡착제 개발 및 응용

3.1. 염료 및 유기물질 흡착제

염료는 섬유(fabric)[93,94], 가죽(leather)[95], 플라스틱(plastic)[96], 그리고 코팅(coating)[97] 산업의 전반적인 가공 및 처리공정을 수행함으로써 많은 사용이 이루어지며 이러한 공정을 통해 생성된 2차 부산물들은 중금속 및 다양한 유기물질들과 함께 폐수로 배출되어 수질환경 오염을 야기시킨다[98]. 따라서 수질환경 정화를 위한 하이드로겔 기반 흡착제는 카르복실기, 아미노기, 그리고 술폰기와 같은 다양한 기능성 관능기를 도입시켜 주로 설계되며 목표로 하는 염료의 착화제(complexing agent)로 사용함으로써 흡착을 유도시킬 수 있다[99-102]. 뿐만 아니라 하이드로겔의 팽윤 및 다양한 흡착 메커니즘 설계를 통해 제거가 가능하다[103]. 예를 들어 방향족화합물인 메틸렌 블루(methylene blue)를 제거하기 위해 알지네이트와 폴리비닐알콜로 구성되어 있는 혼합 하이드로겔 흡착제를 개발하였다[Figure 4 (a)]. 고효율의 흡착을 유도하기 위해 본 그룹에서는 -40 °C에서 24시간 동안 혼합 하이드로겔 흡착제를 3회 이상 동결건조(freeze-thaw) 시켜 물리적으로 중합이 이루어진 이중 네트워크 기반 하이드로겔 입자(double network hydrogel bead)를 제조하였다[104]. 흡착 등온선은 랭뮤어 모델(Langmuir model)과 일치하는 것을 확인하였으며 염료제거 실험결과 이중 네트워크 구조를 갖는 흡착제의 흡착량은 1437.48 mg/g으로써 단일 네트워크 구조의 흡착량인 1255.75 mg/g와 비교하였을 때 우수한 흡착 효능을 보여주었다. 그리고 [Figure 4(b)]와 같이 미세유체시스템 기반 유리 모세관 장치(glass capillary device)를 통해 이산화티타늄(TiO₂) 및 산화아연(ZnO) 나노입자의 함입이 이루어진 폴리메타크릴산(polymethacrylic acid) 하이드로겔을 자외선 광중합을 통해 합성하였다[105]. 미세유체장치를 통해 단분산성 이중 에멀전(double emulsion)을 형성함으로써 다공성 구조의 얇은 껍질(thin shell)을 갖는 미세입자 제조가 가능하며 이를 통해 빠른 확산을 기반으로 한 흡착이 가능하다. 메틸렌 블루 흡착실험결과 40분 이내에 흡착 평형이 이루어지며 유동 반응기(flow reactor) 실험을 통해 흡착제 내부에 위치한 나노입자들은 자외선 영역에서 광촉매(photocatalyst)로 작용하여 100%에 가까운 제거효율을 확인시켰다. 뿐만 아니라 벤토나이트(bentonite)와 같은 기능성 점토를 알지네이트 하이드로겔 내부로 함

입함으로써 양이온 메틸렌 블루와 음이온 메틸 오렌지에 대한 동시 흡착을 유도할 수 있다[106]. 동시 흡착결과 메틸렌 블루 및 메틸 오렌지에 대해 414 mg/g 및 141 mg/g의 흡착 효율이 있으며, 상관 계수 (coefficient correlation)는 0.99로 자연에서 쉽게 얻을 수 있는 소재를 통해 폐수에서 다양한 전하를 갖는 염료제거가 가능함을 증명하였다. 따라서 하이드로겔 흡착제는 다양한 중합 메커니즘 및 반응기 도입을 통해 기능성 소재의 합성을 통한 흡착을 유도할 수 있으며 광촉매 반응과 같은 외부 에너지원 도입을 통해 흡착 지지체로서 사용이 가능하므로 이에 맞는 맞춤형 반응기 및 대량흡착 유도기술 발전을 통해 실질적 산업으로 응용을 기대할 수 있다.

3.2. 중금속 흡착제

저농도의 중금속은 수중 내에서 강한 독성을 보이는 오염원에 속하며 대표적으로 아연(Zn^{2+}), 수은(Hg^{2+}), 비소(As^{2+}), 카드뮴(Cd^{2+}), 은(Ag^{2+}), 니켈(Ni^{2+}), 납(Pb^{2+}), 그리고 코발트(Sn^{2+})가 있다[107,108]. 중금속의 수중 환경내로 유입은 산업 폐기물 및 도시 폐수와 같이 인공적인 방법으로 배출되며 유입된 중금속들은 이온화(ionization)를 통해 수생 동식물의 먹이 사슬(food chain)을 통해 고농도로 축적(accumulation)되어 생태계 오염을 초래한다[109,110]. 최종 소비자인 인간의 폐(lungs), 신장(kidneys), 중추 신경계(central nervous system), 피부(skin), 위장관(gastrointestinal tract), 그리고 뇌(brain)와 같은 주요 장기로 노출됨으로써 세포손상 및 다양한 질병을 유발할 수 있는 원인을 제공한다[111-113]. 따라서 환경보존과 인간의 건강을 위해 중금속 제거를 위한 흡착제 개발이 필요하며 이를 위해 아크릴산(acrylic acid), 아크릴아미드(acrylamide), 2-아크릴아미도-2-메틸프로판-술폰산(2-acrylamido-2-methyl-1-propane sulfonic acid), 하이드록시 에틸 메타크릴레이트(hydroxyl ethyl methacrylamide), N-비닐 이미다졸(N-vinyl imidazole, 그리고 4-비닐 피리딘(4-vinyl pyridine)과 같은 하이드로겔 흡착제 개발이 활발하게 이루어지고 있다[114-119]. 예를 들어, 카드뮴(Cd^{2+}) 및 납(Pb^{2+}) 이온을 제거하기 위해 황마/폴리아크릴산(jute/polyacrylic acid) 하이드로겔 흡착제를 개발하였다[120]. 본 연구에서 사용한 황마는 자연에서 쉽게 얻을 수 있는 소재이며 다량의 -OH, -NH₂, 그리고 -COOH와 같은 관능기를 갖고 있어 중금속과의 이온결합을 유도할 수 있다. 또한 폴리아크릴산의 자유 라디칼 중합(free-radical polymerization)을 통해 다공성 하이드로겔을 대량으로 제작할 수 있으며 12시간 동안 3 이상의 팽윤비(swelling ratio)를 가지므로 전체 용적의 80% 이상에 해당하는 물을 흡수함으로써 흡착을 유도할 수 있다[Figure 4(a)]. 다양한 중금속에 대한 흡착 실험결과 카드뮴과 납에 대한 선택도는 90% 이상으로써 최대 흡착용량은 각각 401.7 mg/g 및 542.9 mg/g로써 높은 흡착 효율을 확인하였다. 그리고 반복적인 흡착 및 탈착 실험을 통해 개발한 하이드로겔 흡착제의 재사용 가능성을 증명하였다. 그리고 카르복시메틸셀룰로오스(carboxymethylcellulose)와 폴리아크릴산(polyacrylic acid)으로 이루어진 공중합체를 합성해 바이오چار(biochar) 하이드로겔을 개발함으로써 구리와 납 이온에 대한 흡착을 수행하였다[Figure 4(b)]. 셀룰로오스를 도입함으로써 1.06 MPa의 압축력(compression force)을 견딜 수 있는 높은 내구성을 갖는 흡착제를 개발하였으며[121], 푸리에 변환 적외선 분광법(fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)과 X선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)을 통해 -COOH, -OH, 그리고 -NH₂와 같은 관능기를 통한 중금속 흡착이 가능함을 증명하였다. 따라서 하이드로겔의 다양한 관능기 도입과 내구성 증진을 통해 실제 대량으로 배출되는 폐수 내의 중금속 흡착에 대한 가능성을 확인할 수 있으며

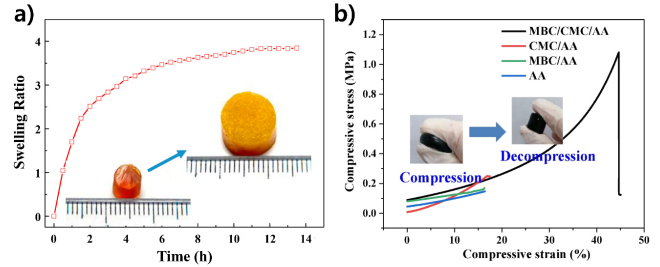


Figure 5. (a) Dynamic swelling profiles of a porous double network Jute/Polyacrylic acid (Jute/PAA) gel. Reprinted with permission from ref. [120]. Copyright 2018 Elsevier. (b) Typical consecutive loading curves with gradient increased strain on biochar /carboxymethylcellulose/polyacrylic acid (MBC/CMC/PAA) gel. Reprinted with permission from ref. [121]. Copyright 2022 Elsevier.

반복 재사용을 통한 하이드로겔 흡착제의 효율성을 통해 경제적인 흡착을 수행할 수 있다.

3.3. 방사성 동위원소 흡착제

2011년 일본 후쿠시마 원자력 발전소 폭발사고와 같은 예측하지 못한 천재지변을 통해 해양 수중내로 아이오딘-131(¹³¹I), 바륨-140 (¹⁴⁰Ba), 세슘-137(¹³⁷Cs), 그리고 스트론튬-90(⁹⁰Sr)과 같은 방사성 동위원소들이 유입되었으며 이들에 대한 제염(decontamination) 및 처리(treatment)에 대해 많은 연구가 진행되고 있다[122,123]. 일반적으로 방사성 동위원소들은 상대적으로 긴 반감기(half-life)를 통해 생명체 내로 유입되어 지속적인 생태계 교란을 유발할 수 있으며, 직접 또는 간접적 경로를 통한 인체 내 유입을 통해 유전적 돌연변이(mutation) 및 각종 암과 같은 다양한 질병(disease)들을 유발시킬 수 있다[124]. 대표적으로 세슘-137은 높은 수용성(water solubility)을 바탕으로 30.2년의 긴 반감기를 가지며 칼륨(0.280 nm)과 비슷한 이온화 반경(0.244 nm)을 갖기 때문에 인체 내 대사과정을 통한 노출에 대해서 각별한 주의가 필요하다[125-127]. 이러한 심각성을 바탕으로 방사성 세슘을 제거하기 위해 폴리에틸렌글리콜 하이드로겔 미세 흡착제 개발 연구가 보고되었다[Figure 5(a)]. 본 연구에서는 세슘에 대해 선택도가 높은 제염제(decontamination agent)인 프러시안 블루(Prussian blue) 기능성 나노입자를 하이드로겔 용액에 분산시켜 유리모세관 장치를 통해 미세액적을 생성시켰으며 광개시제(photo-initiator)를 통한 자외선 중합을 사용함으로써 고품질의 흡착제를 제작하였다[128]. 추가적으로 공침법(coprecipitation)을 통해 하이드로겔 네트워크로 자성 나노입자를 합성함으로써 외부의 자기장에 반응할 수 있는 흡착제를 개발하였다. 미세 흡착제는 중력의 영향이 미미하게 작용하여 외부 자기장에 의한 3차원 거동성을 보이며, 세슘흡착 결과 58.73 mg/g의 높은 흡착능이 확인되었다. 뿐만 아니라 흡착 후 고정 자기장에 의해 99% 이상의 회수가 가능함을 증명하였다. 기능성의 확장은 흡착할 수 있는 방사성 동위원소들의 증가를 의미하며 하나의 흡착제를 통해 스트론튬-90과 세슘-137이 동시 흡착 가능한 야누스 미세 흡착제가 개발되었다[Figure 5(b)]. 스트론튬-90은 알칼리 금속에 속하며 칼슘(0.099 nm)과 유사한 이온 반경(0.112 nm)을 가짐으로써 인체로 유입될 시 체외로 배출이 되지 않는 특성을 갖는다[129]. 특히 높은 이동성 및 반응성을 바탕으로 뼈의 주성분인 수산화인회석(hydroxyapatite) 내 칼슘 이온과 이온 교환이 이루어짐으로써 이를 통해 골육종(osteosarcoma), 유잉육종(Ewing sarcoma), 그리고 연골육종(chondrosarcoma)와 같은

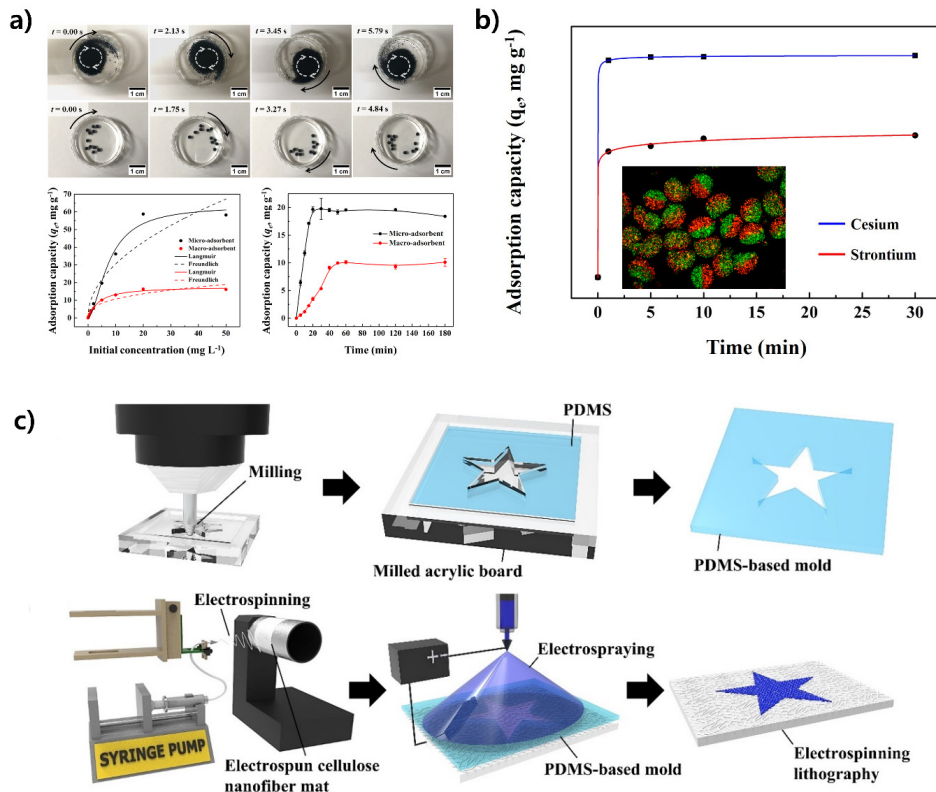


Figure 6. (a) Dynamic magnetic field-induced cesium adsorption of Prussian blue-laden magnetic microadsorbents (PB-MNPs-Mas). Reprinted with permission from ref. [128]. Copyright 2018 Elsevier. (b) Simultaneous removal of cesium and strontium using Prussian blue (PB)- and hydroxyapatite (HAp)-embedded micro-adsorbents. Reprinted with permission from ref. [89]. Copyright 2021 Elsevier. (c) Schematic procedure of electrospinning lithography for generation of dual-functional nanofibrous composite materials. Reprinted with permission from ref. [134]. Copyright 2023 ACS Publications.

암을 발생시킬 수 있다[130-133]. 그러므로 복합체를 이루고 있는 수질환경 내에서 방사성 동위원소에 의한 피폭을 최소화시키기 위해 다양한 동위원소 제거를 수행할 수 있는 다기능성 흡착제 개발은 필수적이며 높은 흡착성능을 바탕으로 안전하게 회수 및 재사용할 수 있는 연구가 수행되어야 한다. 이를 위해 원심력 기반 미세노즐 장치를 사용함으로써 알지네이트 하이드로겔 기반 다중 흡착제가 개발되었다[89]. 알지네이트의 이온 가교(ionic crosslinking) 메커니즘을 바탕으로 미세 노즐에 의해 형성된 야누스 액적은 수소내로 갈슘-알지네이트 고형화를 이루게 되며 프러시안 블루와 수산화인회석을 함유함으로써 동시 흡착이 가능하다. 본 연구에서는 세슘과 스트론튬 흡착을 통해 각각 24.6884 mg/g 및 29.2544 mg/g의 흡착성능을 보여주었으며 자성 나노입자를 도입함으로써 회수 또한 가능하도록 설계하였다. 그리고 최근에는 전기방사 리소그래피(electrospinning lithography)를 이용하여 방사성 동위원소의 센싱과 흡착을 동시에 수행할 수 있는 다기능성 복합소재 개발이 보고되었다[Figure 5(c)]. 본 연구에서는 음각으로 패턴링 되어 있는 폴리디메틸실록산(Polydimethylsiloxane, PDMS) 박막위로 전기방사를 실시함으로써 선택적인 셀룰로오스 패턴링이 가능함을 확인하였으며 이를 통해 프러시안 블루가 함유되어 있는 셀룰로오스 나노섬유 위로 세슘 검출 화학 센서(chemo-sensor)를 패턴링 시켜 복합소재를 개발하였다[134]. 실험결과 1.0 mg/L 농도를

갖는 세슘 이온 검출이 가능하였으며 동시에 흡착을 수행함으로써 스마트 소재로서 발전가능성을 확인하였다. 따라서 기능성의 확장은 합성되는 흡착제의 성능 향상 및 수요자에 대한 다기능성 확장으로 이어질 수 있으며 사용하는 하이드로겔에 대한 합성 프로토콜 적립 및 상업화를 위한 경제적 제조공정 설계를 통해 다양한 수질오염원에 대한 제거를 수행할 수 있다.

4. 결론 및 전망

하이드로겔 기반 기능성 흡착제는 산업화와 도시화의 증가와 더불어 발생하는 부작용 중에 하나인 수질오염에 대한 주요 해결책을 제시할 수 있으며, 앞서 본문에서 언급한 하이드로겔이 갖는 주요 특성들을 바탕으로 흡착용량 개선 및 다기능성 확장과 같은 광범위한 발전을 추구하고 있다. 이를 통해 개발된 흡착제들은 염료 및 유기물질, 중금속뿐만 아니라 방사성 동위원소에 이르는 다양한 수질오염원에 대해 우수한 흡착능을 보여주고 있으며 다양한 새로운 기능성 조합 및 경제적이고 환경 친화적인 접근방식으로 기존 흡착제의 한계를 뛰어넘는 미래지향적 개발로 연구의 흐름이 진행되고 있다.

하지만 하이드로겔 기반 흡착제의 무수한 발전에도 불구하고 앞으로의 첨단 흡착제 개발을 위해 해결해야 할 과제들이 남아있다. 첫째,

현재까지 개발되고 있는 하이드로겔 기반 흡착제들은 실험실 규모의 스케일로 제한되어 있으므로 실제 산업의 수요에 만족시킬 수 있는 대량생산을 위한 확대연구가 필요하다. 둘째, 단일 유형의 오염원에 대한 흡착에서 발전되어 다중 흡착에 대한 성능개선이 수행되어야 한다. 복잡계를 이루고 있는 수질환경 내에서 다양한 오염원을 하나의 흡착제에 다중이온들을 흡착할 수 있는 다기능성 흡착제의 개발이 중요하며 희토류 원소 흡착 및 분리와 같이 응용범위에 대한 스펙트럼을 확장시켜야 할 것이다. 마지막으로 흡착제 재사용을 위한 분리 및 재생에 대한 고강도 하이드로겔 개발에 집중이 필요하다. 여과공정 및 용매추출과 같은 재사용을 위한 후처리 공정을 수행하기 위해서는 현재 사용되고 있는 하이드로겔에 대해 안정성 및 물성 개선이 필수적이며, 흡착공정 이후 대량의 흡착제 회수에 대한 효과적인 시스템 개발도 진행되어야 할 것이다. 따라서 하이드로겔 기반 흡착제들의 실질적 사용 및 응용에 대한 앞으로의 고민이 필요하며 수많은 잠재력을 바탕으로 기술적, 경제적, 상업적 부가가치 산업 창출과 같은 흡착산업의 발전을 기대한다.

감 사

본 연구는 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임 (NRF-2021R1F1A1050753)

References

- Shivam, R. Megha, V. Lakhani, S. Vala, S. Dharaskar, N. Reddy Paluvai, M. Kumar Sinha, and S. S. Jampa, Removal of heavy metals and dyes from its aqueous solution utilizing metal organic Frameworks (MOFs): Review, *Mater. Today Proc.*, **77**, 188-200 (2023).
- H. Zhao and Y. Li, Removal of heavy metal ion by floatable hydrogel and reusability of its waste material in photocatalytic degradation of organic dyes, *J. Environ. Chem. Eng.*, **9**, 105316 (2021).
- S. Khaliha, D. Jones, A. Kovtun, M. L. Navacchia, M. Zambianchi, M. Melucci, and V. Palermo, The removal efficiency of emerging organic contaminants, heavy metals and dyes: Intrinsic limits at low concentrations, *Environ. Sci. Water Res. Technol.*, **9**, 1558-1565 (2023).
- W. S. Choi and H. J. Lee, Nanostructured materials for water purification: Adsorption of heavy metal ions and organic dyes, *Polymers*, **14**, 2183 (2022).
- V. K. Gupta, I. Ali, T. A. Saleh, A. Nayak, and S. Agarwal, Chemical treatment technologies for waste-water recycling-an overview, *RSC Adv.*, **2**, 6380-6388 (2012).
- P. Rauwel and E. Rauwel, Towards the extraction of radioactive cesium-137 from water via graphene/CNT and nanostructured prussian blue hybrid nanocomposites: A Review, *Nanomaterials*, **9**, 682 (2019).
- A. Chakraborty, A. Pal, and B. B. Saha, A critical review of the removal of radionuclides from wastewater employing activated carbon as an adsorbent, *Materials*, **15**, 8818 (2022).
- Y. Cao, L. Zhou, H. Ren, and H. Zou, Determination, separation and application of ¹³⁷Cs: A review, *Int. J. Environ. Res. Public Health*, **19**, 10183 (2022).
- A. Pohl, Removal of heavy metal ions from water and wastewaters by sulfur-containing precipitation agents, *Water Air Soil Pollut.*, **231**, 503 (2020).
- Y. Zhang and X. Duan, Chemical precipitation of heavy metals from wastewater by using the synthetical magnesium hydroxy carbonate, *Water Sci. Technol.*, **81**, 1130-1136 (2020).
- Q. Chen, Z. Luo, C. Hills, G. Xue, and M. Tyrer, Precipitation of heavy metals from wastewater using simulated flue gas: Sequent additions of fly ash, lime and carbon dioxide, *Water Res.*, **43**, 2605-2614 (2009).
- C. Blöcher, J. Dorda, V. Mavrov, H. Chmiel, N. K. Lazaridis, and K. A. Matis, Hybrid flotation-membrane filtration process for the removal of heavy metal ions from wastewater, *Water Res.*, **37**, 4018-4026 (2003).
- D. Q. Cao, X. Wang, Q. H. Wang, X. M. Fang, J. Y. Jin, X. D. Hao, E. Iritani, and N. Katagiri, Removal of heavy metal ions by ultrafiltration with recovery of extracellular polymer substances from excess sludge, *J. Membr. Sci.*, **606**, 118103 (2020).
- K. C. Khulbe and T. Matsuura, Removal of heavy metals and pollutants by membrane adsorption techniques, *Appl. Water Sci.*, **8**, 1-30 (2018).
- S. Panimalar, M. Subash, M. Chandrasekar, R. Uthrakumar, C. Inmozhi, W. A. A. Onazi, A. M. A. Mohaimeed, T. W. Chen, J. Kennedy, M. Maaza, and K. Kaviyarasu, Reproducibility and long-term stability of Sn doped MnO₂ nanostructures Practical photocatalytic systems and wastewater treatment applications, *Chemosphere*, **293**, 133646 (2022).
- M. Shkir, B. Palanivel, A. Khan, M. Kumar, J. H. Chang, A. Mani, and S. AlFaify, Enhanced photocatalytic activities of facile auto-combustion synthesized ZnO nanoparticles for wastewater treatment: An impact of Ni doping, *Chemosphere*, **291**, 132687 (2022).
- B. Hao, J. Guo, L. Zhang, and H. Ma, Cr-doped TiO₂/CuO photocatalytic nanofilms prepared by magnetron sputtering for wastewater treatment, *Ceram. Int.*, **48**, 7106-7116 (2022).
- J. Scaria, P. V. Nidheesh, and M. S. Kumar, Synthesis and applications of various bimetallic nanomaterials in water and wastewater treatment, *J. Environ. Manage.*, **259**, 11011 (2020).
- M. I. Khamis, T. H. Ibrahim, F. H. Jumean, Z. A. Sara, and B. A. Atallah, Cyclic sequential removal of alizarin red S dye and Cr(VI) ions using wool as a low-cost adsorbent, *Processes*, **8**, 556-564 (2020).
- A. Dabrowski, Z. Hubicki, P. Podkościelny, and E. Robens, Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method, *Chemosphere*, **56**, 91-106 (2004).
- A. Bashir, L. A. Malik, S. Ahad, T. Manzoor, M. A. Bhat, G. N. Dar, and A. H. Pandith, Removal of heavy metal ions from aqueous system by ion-exchange and biosorption methods, *Environ. Chem. Lett.*, **17**, 729-754 (2019).
- K. Vaaramaa and J. Lehto, Removal of metals and anions from drinking water by ion exchange, *Desalination*, **155**, 157-170 (2003).
- C. Yang, Y. Qian, L. Zhang, and J. Feng, Solvent extraction process development and on-site trial-plant for phenol removal from industrial coal-gasification wastewater, *Chem. Eng. J.*, **117**, 179-185 (2006).
- L. Zhang, P. Lv, Y. He, S. Li, K. Chen, and S. Yin, Purification of chlorine-containing wastewater using solvent extraction, *J. Clean. Prod.*, **273**, 122863 (2020).

25. T. K. Tran, H. J. Leu, K. F. Chiu, and C. Y. Lin, Electrochemical treatment of heavy metal-containing wastewater with the removal of COD and heavy metal ions, *J. Chin. Chem. Soc.*, **64**, 493-502 (2017).
26. T. K. Tran, K. F. Chiu, C. Y. Lin, and H. J. Leu, Electrochemical treatment of wastewater: Selectivity of the heavy metals removal process, *Int. J. Hydrog.*, **42**, 27741-27748 (2017).
27. H. Zhang, F. Xu, J. Xue, S. Chen, J. Wang, and Y. Yang, Enhanced removal of heavy metal ions from aqueous solution using manganese dioxide-loaded biochar: Behavior and mechanism, *Sci. Rep.*, **10**, 6067 (2020).
28. T. S. Vo, M. M. Hossain, H. M. Jeong, and K. Kim, Heavy metal removal applications using adsorptive membranes, *Nano Converg.*, **7**, 1-26 (2020).
29. O. E. A. Salam, N. A. Reiad, and M. M. ElShafei, A study of the removal characteristics of heavy metals from wastewater by low-cost adsorbents, *J. Adv. Res.*, **2**, 297-303 (2011).
30. Z. Dong, Y. Wang, D. Wen, J. Peng, L. Zhao, and M. Zhai, Recent progress in environmental applications of functional adsorbent prepared by radiation techniques: A review, *J. Hazard. Mater.*, **424**, 126887 (2022).
31. H. Musarurwa and N. T. Tavengwa, Recyclable polysaccharide/stimuli-responsive polymer composites and their applications in water remediation, *Carbohydr. Polym.*, **298**, 120083 (2022).
32. V. Krstić, T. Urošević, and B. Pešovski, A review on adsorbents for treatment of water and wastewaters containing copper ions, *Chem. Eng. Sci.*, **192**, 273-287 (2018).
33. M. Delkash, B. E. Bakhshayesh, and H. Kazemian, Using zeolitic adsorbents to cleanup special wastewater streams: A review, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **214**, 224-241 (2015).
34. M. Irannajad and H. Kamran Haghghi, Removal of heavy metals from polluted solutions by zeolitic adsorbents: A review, *Environ. Process.*, **8**, 7-35 (2021).
35. S. Wang and Y. Peng, Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment, *Chem. Eng. J.*, **156**, 11-24 (2010).
36. Suhas, P. J. M. Carrott, and M. M. L. R. Carrott, Lignin-from natural adsorbent to activated carbon: A review, *Bioresour. Technol.*, **98**, 2301-2312 (2007).
37. S. Moosavi, C. W. Lai, S. Gan, G. Zamiri, O. Akbarzadeh Pivezhani, and M. R. Johan, Application of efficient magnetic particles and activated carbon for dye removal from wastewater, *ACS Omega*, **5**, 20684-20697 (2020).
38. K. Azam, N. Shezad, I. Shafiq, P. Akhter, F. Akhtar, F. Jamil, S. Shafique, Y. K. Park, and M. Hussain, A review on activated carbon modifications for the treatment of wastewater containing anionic dyes, *Chemosphere*, **306**, 135566 (2022).
39. S. Gu, X. Kang, L. Wang, E. Lichtfouse, and C. Wang, Clay mineral adsorbents for heavy metal removal from wastewater: A review, *Environ. Chem. Lett.*, **17**, 629-654 (2019).
40. A. Kausar, M. Iqbal, A. Javed, K. Aftab, Z. i. H. Nazli, H. N. Bhatti, and S. Nouren, Dyes adsorption using clay and modified clay: A review, *J. Mol. Liq.*, **256**, 395-407 (2018).
41. Momina, M. Shahadat, and S. Isamil, Regeneration performance of clay-based adsorbents for the removal of industrial dyes: A review, *RSC Adv.*, **8**, 24571-24587 (2018).
42. S. Rengaraj and S.-H. Moon, Kinetics of adsorption of Co(II) removal from water and wastewater by ion exchange resins, *Water Res.*, **36**, 1783-1793 (2002).
43. M. M. Hassan and C. M. Carr, A critical review on recent advancements of the removal of reactive dyes from dyehouse effluent by ion-exchange adsorbents, *Chemosphere*, **209**, 201-219 (2018).
44. J. O. Ighalo, F. O. Omoarukhe, V. E. Ojukwu, K. O. Iwuozor, and C. A. Igwegbe, Cost of adsorbent preparation and usage in wastewater treatment: A review, *Cleaner Chem. Eng.*, **3**, 100042 (2022).
45. L. Zhang, T. Su, Z. Luo, B. Xu, W. Yao, M. Zhou, W. Yang, and H. Xu, A graphene-based porous composite hydrogel for efficient heavy metal ions removal from wastewater, *Sep. Purif. Technol.*, **305**, 122484 (2023).
46. X. F. Sun, B. Liu, Z. Jing, and H. Wang, Preparation and adsorption property of xylan/poly(acrylic acid) magnetic nanocomposite hydrogel adsorbent, *Carbohydr. Polym.*, **118**, 16-23 (2015).
47. M. A. H. Badsha, M. Khan, B. Wu, A. Kumar, and I. M. C. Lo, Role of surface functional groups of hydrogels in metal adsorption: From performance to mechanism, *J. Hazard. Mater.*, **408**, 124464 (2021).
48. V. Sinha and S. Chakma, Advances in the preparation of hydrogel for wastewater treatment: A concise review, *J. Environ. Chem. Eng.*, **7**, 103295 (2019).
49. W. Wang, J. Hu, R. Zhang, C. Yan, L. Cui, and J. Zhu, A pH-responsive carboxymethyl cellulose/chitosan hydrogel for adsorption and desorption of anionic and cationic dyes, *Cellulose*, **28**, 897-909 (2021).
50. D. Tong, K. Fang, H. Yang, J. Wang, C. Zhou, and W. Yu, Efficient removal of copper ions using a hydrogel bead triggered by the cationic hectorite clay and anionic sodium alginate, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **26**, 16482-16492 (2019).
51. S. Sethi, B. S. Kaith, M. Kaur, N. Sharma, and S. Khullar, A hydrogel based on dialdehyde carboxymethyl cellulose-gelatin and its utilization as a bio adsorbent, *J. Chem. Sci.*, **132**, 1-16 (2020).
52. J. Yuan, C. Yi, H. Jiang, F. Liu, and G. J. Cheng, Direct ink writing of hierarchically porous cellulose/alginate monolithic hydrogel as a highly effective adsorbent for environmental applications, *ACS Appl. Polym. Mater.*, **3**, 699-709 (2021).
53. H. Mittal, A. A. Alili, P. P. Morajkar, and S. M. Alhassan, GO crosslinked hydrogel nanocomposites of chitosan/carboxymethyl cellulose-a versatile adsorbent for the treatment of dyes contaminated wastewater, *Int. J. Biol. Macromol.*, **167**, 1248-1261 (2021).
54. T. Jiao, H. Guo, Q. Zhang, Q. Peng, Y. Tang, X. Yan, and B. Li, Reduced graphene oxide-based silver nanoparticle-containing composite hydrogel as highly efficient dye catalysts for wastewater treatment, *Sci. Rep.*, **5**, 11873 (2015).
55. S. Wu, J. Guo, Y. Wang, C. Huang, and Y. Hu, Facile preparation of magnetic sodium alginate/carboxymethyl cellulose composite hydrogel for removal of heavy metal ions from aqueous solution, *J. Mater. Sci.*, **56**, 13096-13107 (2021).
56. E. S. A. Halim, Preparation of starch/poly(N,N-Diethylaminoethyl methacrylate) hydrogel and its use in dye removal from aqueous solutions, *React. Funct. Polym.*, **73**, 1531-1536 (2013).
57. H. Hou, R. Zhou, P. Wu, and L. Wu, Removal of Congo red dye from aqueous solution with hydroxyapatite/chitosan composite, *Chem. Eng. J.*, **211**, 336-342 (2012).
58. X. Li, X. Wang, T. Han, C. Hao, S. Han, and X. Fan, Synthesis of sodium lignosulfonate-guar gum composite hydrogel for the removal of Cu²⁺ and Co²⁺, *Int. J. Biol. Macromol.*, **175**, 459-472 (2021).

59. C. B. Godiya, S. M. Sayed, Y. Xiao, and X. Lu, Highly porous egg white/polyethyleneimine hydrogel for rapid removal of heavy metal ions and catalysis in wastewater, *React. Funct. Polym.*, **149**, 104509 (2020).
60. S. Tang, J. Yang, L. Lin, K. Peng, Y. Chen, S. Jin, and W. Yao, Construction of physically crosslinked chitosan/sodium alginate/calcium ion double-network hydrogel and its application to heavy metal ions removal, *Chem. Eng. J.*, **393**, 124728 (2020).
61. X. Zhang, I. Elsayed, C. Navarathna, G. T. Schueneman, and E. B. Hassan, Biohybrid hydrogel and aerogel from self-assembled nanocellulose and nanochitin as a high-efficiency adsorbent for water purification, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11**, 46714-46725 (2019).
62. K. Kabiri, H. Omidian, M. J. Zohuriaan-Mehr, and S. Doroudiani, Superabsorbent hydrogel composites and nanocomposites: A review, *Polym. Compos.*, **32**, 277-289 (2011).
63. E. M. Ahmed, Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review, *J. Adv. Res.*, **6**, 105-121 (2015).
64. X. Liu, J. Liu, S. Lin, and X. Zhao, Hydrogel machines, *Mater. Today*, **36**, 102-124 (2020).
65. H. Oh, S. Kim, S. Lee, J. Ha, J. Lee, Y. Choi, Y. Lee, Y. Kim, Y. Seo, and Y. Yoon, Development of hydrogels to improve the safety of yukhoe (Korean beef tartare) by reducing psychrotrophic listeria monocytogenes cell counts on raw beef surface, *Korean J. Food Sci. Anim. Resour.*, **38**, 1189-1195 (2018).
66. J. Zhu and R. E. Marchant, Design properties of hydrogel tissue-engineering scaffolds, *Expert Rev. Med. Devices*, **8**, 607-626 (2011).
67. N. Qiao, Y. Zhang, Y. Fang, H. Deng, D. Zhang, H. Lin, Y. Chen, K. T. Yong, and J. Xiong, Silk fabric decorated with thermo-sensitive hydrogel for sustained release of paracetamol, *Macromol. Biosci.*, **22**, 2200029 (2022).
68. S. V. Vlierberghe, P. Dubruel, and E. Schacht, Biopolymer-based hydrogels as scaffolds for tissue engineering applications: A review, *Biomacromolecules*, **12**, 1387-1408 (2011).
69. Y. Zhang, W. Zhu, B. Wang, and J. Ding, A novel microgel and associated post-fabrication encapsulation technique of proteins, *J. Control. Release*, **105**, 260-268 (2005).
70. A. Döring, W. Birnbaum, and D. Kuckling, Responsive hydrogels—structurally and dimensionally optimized smart frameworks for applications in catalysis, micro-system technology and material science, *Chem. Soc. Rev.*, **42**, 7391-7420 (2013).
71. Y. Qiu and K. Park, Environment-sensitive hydrogels for drug delivery, *Adv. Drug Deliv. Rev.*, **53**, 231-339 (2001).
72. S. Sharma, A. Dua, and A. Malik, Polyaspartic acid based superabsorbent polymers, *Eur. Polym. J.*, **59**, 363-376 (2014).
73. D. Stern and H. Cui, Crafting polymeric and peptidic hydrogels for improved wound healing, *Adv. Healthc. Mater.*, **8**, 1900104 (2019).
74. A. Pourjavadi, H. Salimi, M. S. Amini-Fazl, M. Kurdtabar, and A. R. Amini-Fazl, Optimization of synthetic conditions of a novel collagen-based superabsorbent hydrogel by Taguchi method and investigation of its metal ions adsorption, *J. Appl. Polym. Sci.*, **102**, 4878-4885 (2006).
75. M. C. Villalobos, J. A. C. Rizo, D. A. C. Munguía, and N. G. B. Montemayor, Biobased hydrogels and their composite containing MgMOF74 for the removal of textile dyes and wastewater treatment, *Water Environ. Res.*, **94**, e10785 (2022).
76. H. MacKová, D. Horák, E. Petrovský, and J. Kovářová, Magnetic hollow poly(*N*-isopropylacrylamide-*co*-*N,N'*-methylenebisacrylamide-*co*-glycidyl acrylate) particles prepared by inverse emulsion polymerization, *Colloid Polym. Sci.*, **291**, 205-213 (2013).
77. F. Y. Chou, C. M. Shih, M. C. Tsai, W. Y. Chiu, and S. J. Lue, Functional acrylic acid as stabilizer for synthesis of smart hydrogel particles containing a magnetic Fe₃O₄ core, *Polymer*, **53**, 2839-2846 (2012).
78. R. A. Ramli, S. Hashim, and W. A. Laftah, Synthesis, characterization, and morphology study of poly(acrylamide-*co*-acrylic acid)-grafted-poly(styrene-*co*-methyl methacrylate) “raspberry”-shape like structure microgels by pre-emulsified semi-batch emulsion polymerization, *J. Colloid Interface Sci.*, **391**, 86-94 (2013).
79. Y. Q. Xia, T. Y. Guo, M. D. Song, B. H. Zhang, and B. L. Zhang, Hemoglobin recognition by imprinting in semi-interpenetrating polymer network hydrogel based on polyacrylamide and chitosan, *Biomacromolecules*, **6**, 2601-2606 (2005).
80. M. Annaka, T. Matsuura, M. Kasai, T. Nakahira, Y. Hara, and T. Okano, Preparation of comb-type *N*-isopropylacrylamide hydrogel beads and their application for size-selective separation media, *Biomacromolecules*, **4**, 395-403 (2003).
81. D. Suzuki and S. Yamakawa, Hydrogel particles as a particulate stabilizer for dispersion polymerization, *Langmuir*, **28**, 10629-10634 (2012).
82. B. Gao, Y. C. Wu, Z. G. Zhang, J. J. Hua, K. D. Yao, and X. Hou, Poly(acrylamide-*co*-acrylic acid)/poly(vinyl pyrrolidone) polymer blends prepared by dispersion polymerization, *J. Macromol. Sci., Part B: Phys.*, **47**, 544-554 (2008).
83. W. Shen, Y. Chang, G. Liu, H. Wang, A. Cao, and Z. An, Biocompatible, antifouling, and thermosensitive core-shell nanogels synthesized by RAFT aqueous dispersion polymerization, *Macromolecules*, **44**, 2524-2530 (2011).
84. G. David, B. C. Simionescu, and A. C. Albertsson, Rapid deswelling response of poly(*N*-isopropylacrylamide)/poly(2-alkyl-2-oxazoline)/poly(2-hydroxyethyl methacrylate) hydrogels, *Biomacromolecules*, **9**, 1678-1683 (2008).
85. X. Z. Zhang, G. M. Sun, and C. C. Chu, Temperature sensitive dendrite-shaped PNIPAAm/Dex-AI hybrid hydrogel particles: Formulation and properties, *Eur. Polym. J.*, **40**, 2251-2257 (2004).
86. M. M. Flake, P. K. Nguyen, R. A. Scott, L. R. Vandiver, R. K. Willits, and D. L. Elbert, Poly(ethylene glycol) microparticles produced by precipitation polymerization in aqueous solution, *Biomacromolecules*, **12**, 844-850 (2011).
87. Y. Nemati, P. Zahedi, M. Baghdadi, and S. Ramezani, Microfluidics combined with ionic gelation method for production of nanoparticles based on thiol-functionalized chitosan to adsorb Hg (II) from aqueous solutions, *J. Environ. Manage.*, **238**, 166-177 (2019).
88. J.-E. Jung, K. Song, and S.-M. Kang, Development of a centrifugal microreactor for the generation of multicompartment alginate hydrogel, *Appl. Chem. Eng.*, **34**, 23-29 (2023).
89. B. Park, S. M. Ghoreishian, Y. Kim, B. J. Park, S.-M. Kang, and Y. S. Huh, Dual-functional micro-adsorbents: Application for simultaneous adsorption of cesium and strontium, *Chemosphere*, **263**, 128266 (2021).
90. T. Han, L. Zhang, H. Xu, and J. Xuan, Factory-on-chip: Modularised microfluidic reactors for continuous mass production of functional materials, *Chem. Eng. J.*, **326**, 765-773 (2017).
91. Q. Fu, D. Xie, J. Ge, W. Zhang, and H. Shan, Negatively charged composite nanofibrous hydrogel membranes for high-performance

- protein adsorption, *Nanomaterials*, **12**, 3500 (2022).
92. B. Ding, Z. Wang, X. Wang, W. Yang, S. Wang, C. Li, H. Dai, and S. Tao, Sr²⁺ adsorbents produced by microfluidics, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, **613**, 126072 (2021).
 93. J. S. Gajda, H. S. Freeman, and A. Reife, Synthetic dyes based on environmental considerations. Part 2: Iron complexes formazan dyes, *Dyes Pigments*, **30**, 1-20 (1996).
 94. N. Methneni, J. A. M. González, A. Jaziri, H. B. Mansour, and M. F. Serrano, Persistent organic and inorganic pollutants in the effluents from the textile dyeing industries: Ecotoxicology appraisal via a battery of biotests, *Environ. Res.*, **196**, 110956 (2021).
 95. I. Kabdach, O. Tünay, and D. Orhon, Wastewater control and management in a leather tanning district, *Water Sci. Technol.*, **40**, 261-267 (1999).
 96. M. Farhan Hanafi and N. Sapawe, A review on the water problem associate with organic pollutants derived from phenol, methyl orange, and remazol brilliant blue dyes, *Mater. Today: Proc.*, **31**, A141-A150 (2020).
 97. M. Bohgard and A.-K. Ekholm, A method for the characterization of the aerosols emitted from handling of dye pigments in the paint manufacturing industry, *J. Aerosol Sci.*, **21**, S733-S736 (1990).
 98. I. M. Banat, P. Nigam, D. Singh, and R. Marchant, Microbial decolorization of textile-dyecontaining effluents: A review, *Bioresour. Technol.*, **58**, 217-227 (1996).
 99. E. Makhado, S. Pandey, P. N. Nomngongo, and J. Ramontja, Preparation and characterization of xanthan gum-cl-poly(acrylic acid)/o-MWCNTs hydrogel nanocomposite as highly effective re-usable adsorbent for removal of methylene blue from aqueous solutions, *J. Colloid Interface Sci.*, **513**, 700-714 (2018).
 100. S. Zhao, F. Zhou, L. Li, M. Cao, D. Zuo, and H. Liu, Removal of anionic dyes from aqueous solutions by adsorption of chitosan-based semi-IPN hydrogel composites, *Compos. B: Eng.*, **43**, 1570-1578 (2012).
 101. H. Q. Le, Y. Sekiguchi, D. Ardiyanta, and Y. Shimoyama, CO₂-activated adsorption: A new approach to dye removal by chitosan hydrogel, *ACS Omega*, **3**, 14103-14110 (2018).
 102. F. N. Muya, C. E. Sunday, and P. Baker, Environmental remediation of heavy metal ions from aqueous solution through hydrogel adsorption: A critical review, *Water Sci. Technol.*, **73**, 983-992 (2016).
 103. R. Gong, J. Ye, W. Dai, X. Yan, J. Hu, X. Hu, S. Li, and H. Huang, Adsorptive removal of methyl orange and methylene blue from aqueous solution with finger-citron-residue-based activated carbon, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **52**, 14297-14303 (2013).
 104. Y. Kong, Y. Zhuang, Z. Han, J. Yu, B. Shi, K. Han, and H. Hao, Dye removal by eco-friendly physically cross-linked double network polymer hydrogel beads and their functionalized composites, *J. Environ. Sci.*, **78**, 81-91 (2019).
 105. J. Liu, H. Chen, X. Shi, S. Nawar, J. G. Werner, G. Huang, M. Ye, D. A. Weitz, A. A. Solovev, and Y. Mei, Hydrogel microcapsules with photocatalytic nanoparticles for removal of organic pollutants, *Environ. Sci. Nano*, **7**, 656-664 (2020).
 106. N. Belhouchat, H. Z. Boudiaf, and C. Viseras, Removal of anionic and cationic dyes from aqueous solution with activated organo-bentonite/sodium alginate encapsulated beads, *Appl. Clay Sci.*, **135**, 9-15 (2017).
 107. W. Maret, The metals in the biological periodic system of the elements: Concepts and conjectures, *Int. J. Mol. Sci.*, **17**, 1-8 (2016).
 108. J. Chronopoulos, C. Haidouti, A. C. Sereli, and I. Massas, Variations in plant and soil lead and cadmium content in urban parks in Athens, Greece, *Sci. Total Environ.*, **196**, 91-98 (1997).
 109. M. Hasanpour and M. Hatami, Application of three dimensional porous aerogels as adsorbent for removal of heavy metal ions from water/wastewater: A review study, *Adv. Colloid. Interface Sci.*, **284**, 102247 (2020).
 110. J. Kushwaha and R. Singh, Cellulose hydrogel and its derivatives: A review of application in heavy metal adsorption, *Inorg. Chem. Commun.*, **152**, 721 (2023).
 111. Z. Fu and S. Xi, The effects of heavy metals on human metabolism, *Toxicol. Mech. Methods*, **30**, 167-176 (2020).
 112. P. N. Obasi and B. B. Akudinobi, Potential health risk and levels of heavy metals in water resources of lead-zinc mining communities of Abakaliki, southeast Nigeria, *Appl. Water Sci.*, **10**, 1-23 (2020).
 113. Y. Zhou, X. Hu, M. Zhang, X. Zhuo and J. Niu, Preparation and characterization of modified cellulose for adsorption of Cd(II), Hg(II), and acid fuchsin from aqueous solutions, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **52**, 876-884 (2013).
 114. Z. Ajji and A. M. Ali, Separation of copper ions from iron ions using PVA-g-(acrylic acid/N-vinyl imidazole) membranes prepared by radiation-induced grafting, *J. Hazard. Mater.*, **173**, 71-74 (2010).
 115. A. M. Atta, H. S. Ismail, H. M. Mohamed, and Z. M. Mohamed, Acrylonitrile/acrylamidoxime/2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid-based hydrogels: Synthesis, characterization and their application in the removal of heavy metals, *J. Appl. Polym. Sci.*, **122**, 999-1011 (2011).
 116. Y. Bulut, G. Akçay, D. Elma, and I. E. Serhatli, Synthesis of clay-based superabsorbent composite and its sorption capability, *J. Hazard. Mater.*, **171**, 717-723 (2009).
 117. G. S. Chauhan, S. Chauhan, U. Sen, and D. Garg, Synthesis and characterization of acrylamide and 2-hydroxyethyl methacrylate hydrogels for use in metal ion uptake studies, *Desalination*, **243**, 95-108 (2009).
 118. A. G. Kiliç, S. Malci, Ö. Çelikbiçak, N. Şahiner, and B. Salih, Gold recovery onto poly(acrylamide-allylthiourea) hydrogels synthesized by treating with gamma radiation, *Anal. Chim. Acta*, **547**, 18-25 (2005).
 119. O. Ozay, S. Ekici, N. Aktas, and N. Sahiner, P(4-vinyl pyridine) hydrogel use for the removal of UO₂²⁺ and Th⁴⁺ from aqueous environments, *J. Environ. Manage.*, **92**, 3121-3129 (2011).
 120. G. Zhou, J. Luo, C. Liu, L. Chu, and J. Crittenden, Efficient heavy metal removal from industrial melting effluent using fixed-bed process based on porous hydrogel adsorbents, *Water Res.*, **131**, 246-254 (2018).
 121. Z. Feng, C. Feng, N. Chen, W. Lu, and S. Wang, Preparation of composite hydrogel with high mechanical strength and reusability for removal of Cu(II) and Pb(II) from water, *Sep. Purif. Technol.*, **300**, 121894 (2022).
 122. K. Buesseler, M. Aoyama, and M. Fukasawa, Impacts of the Fukushima nuclear power plants on marine radioactivity, *Environ. Sci. Technol.*, **45**, 9931-9935 (2011).
 123. F. Chen, J. Hu, Y. Takahashi, M. Yamada, M. S. Rahman, and G. Yang, Application of synchrotron radiation and other techniques in analysis of radioactive microparticles emitted from the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant accident-A review, *J.*

- Environ. Radioact.*, **196**, 29-39 (2019).
124. J. P. Christodouleas, R. D. Forrest, C. G. Ainsley, Z. Tochner, S. M. Hahn, and E. Glatstein, Short-term and long-Term health risks of nuclear-power-plant accidents, *N. Engl. J. Med.*, **364**, 2334-2341 (2011).
 125. B. Cordero, V. Gómez, A. E. P. Prats, M. Revés, J. Echeverría, E. Cremades, F. Barragán, and S. Alvarez, Covalent radii revisited, *Dalton Trans.*, 2832-2838 (2008).
 126. D. Ding, Y. Zhao, S. Yang, W. Shi, Z. Zhang, Z. Lei, and Y. Yang, Adsorption of cesium from aqueous solution using agricultural residue-walnut shell: Equilibrium, kinetic and thermodynamic modeling studies, *Water Res.*, **47**, 2563-2571 (2013).
 127. H. Mukai, A. Hirose, S. Motai, R. Kikuchi, K. Tanoi, T. M. Nakanishi, T. Yaita, and T. Kogure, Cesium adsorption/desorption behavior of clay minerals considering actual contamination conditions in Fukushima, *Sci. Rep.*, **6**, 21543 (2016).
 128. S.-M. Kang, M. Rethinasabapathy, S. K. Hwang, G. W. Lee, S. C. Jang, C. H. Kwak, S. R. Choe, and Y. S. Huh, Microfluidic generation of prussian blue-laden magnetic micro-adsorbents for cesium removal, *Chem. Eng. J.*, **341**, 218-226 (2018).
 129. T. Huang, Z. Cao, J. Jin, L. Zhou, S. Zhang, and L. Liu, Hydroxyapatite nanoparticle functionalized activated carbon particle electrode that removes strontium from spiked soils in a unipolar three-dimensional electrokinetic system, *J. Environ. Manage.*, **280**, 111697 (2021).
 130. G. Gürboğa and H. Tel, Preparation of TiO₂-SiO₂ mixed gel spheres for strontium adsorption, *J. Hazard. Mater.*, **120**, 135-142 (2005).
 131. D. V. Marinin and G. N. Brown, Studies of sorbent/ion-exchange materials for the removal of radioactive strontium from liquid radioactive waste and high hardness groundwaters, *Waste. Manag.*, **20**, 545-553 (2000).
 132. A. Ahmadpour, M. Zabihi, M. Tahmasbi, and T. R. Bastami, Effect of adsorbents and chemical treatments on the removal of strontium from aqueous solutions, *J. Hazard. Mater.*, **182**, 552-556 (2010).
 133. M. Caccin, F. Giacobbo, M. D. Ros, L. Besozzi, and M. Mariani, Adsorption of uranium, cesium and strontium onto coconut shell activated carbon, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **297**, 9-18 (2013).
 134. B. Park, J.-E. Jung, H. U. Lee, J. S. Bae, M. Rethinasabapathy, Y. S. Huh, and S.-M. Kang, Generation of controllable patterned nanofibrous networks by electrospinning lithography: Simultaneous detection and adsorption toward cesium ions, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **11**, 3810-3819 (2023).
 135. K. G. Akpomie, S. Ghosh, M. Gryzenhout, and J. Conradie, One-pot synthesis of zinc oxide nanoparticles via chemical precipitation for bromophenol blue adsorption and the antifungal activity against filamentous fungi, *Sci. Rep.*, **11**, 8305 (2021).
 136. L. E. Lan, F. D. Reina, G. E. D. Seta, J. M. Meichtry, and M. I. Litter, Comparison between different technologies (zerovalent iron, coagulation-flocculation, adsorption) for arsenic treatment at high concentrations, *Water*, **15**, 1481 (2023).
 137. E. Çermikli, F. Şen, E. Altuok, J. Wolska, P. Cyganowski, N. Kabay, M. Bryjak, M. Arda, and M. Yüksel, Performances of novel chelating ion exchange resins for boron and arsenic removal from saline geothermal water using adsorption-membrane filtration hybrid process, *Desalination*, **491**, 114504 (2020).
 138. L. Cseri, F. Topuz, M. A. Abdulhamid, A. Alammar, P. M. Budd, and G. Szekeley, Electrospun adsorptive nanofibrous membranes from ion exchange polymers to snare textile dyes from wastewater, *Adv. Mater. Technol.*, **6**, 200955 (2021).
 139. M. Harja, G. Buema, and D. Bucur, Recent advances in removal of Congo Red dye by adsorption using an industrial waste, *Sci. Rep.*, **12**, 6087 (2022).

Authors

Ju-Eon Jung; Undergraduate Student, Department of Green Chemical Engineering, Sangmyung University, Cheonan 31066, Republic of Korea

Kang Song; M.Sc., Graduate Student, Department of Civil, Environmental, and Biomedical Engineering, the Graduate School, Sangmyung University, Cheonan 31066, Republic of Korea

Sung-Min Kang; Ph.D., Assistant Professor, Department of Green Chemical Engineering, Sangmyung University, Cheonan, 31066, Republic of Korea; Department of Civil, Environmental, and Biomedical Engineering, the Graduate School, Sangmyung University, Cheonan 31066, Republic of Korea; smkang@smu.ac.kr