

## 운반체를 함침시킨 액막에 의한 아미노산의 이동

우인성\*·강안수

\*삼영전자(주) 삼성연구소  
명지대학교 공과대학 화학공학과  
(1988년 5월 2일 접수, 1988년 7월 25일 채택)

### Transport of Amino Acids through the Immobilized Liquid Membrane Containing Carrier

In-Sung Woo\* and An-Soo Kang

\*Samyoung Electronics Co., Ltd., Samsung Research Institute, Seongnam 461-162, Korea  
Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Myong Ji Univ., Seoul 120-728, Korea  
(Received 2 May 1988; accepted 25 July 1988)

#### 요 약

운반체로 Aliquat 336을 다공성 고체지지막에 함침시킨 액막을 이용하여 아미노산과 첨가전해질의 역방향 이동계에서 아미노산의 이동속도에 대한 모델을 세워 분석하였다. 정상상태의 아미노산의 이동속도 및 농도분포를 Nernst-Planck식을 이용하여 유도하였고 이동속도에 영향을 주는 확산전위계수(osmo-electric coefficient)를 정의하였다. 실험결과 막전위가 커질수록 아미노산의 이동속도는 감소하였고 이론식에서 정의된 확산전위계수는 아미노산의 flux와 선형적 관계를 나타내었다. 첨가전해질의 종류에 따른 아미노산의 이동속도는 수화에너지의 크기와 반대경향을 나타내었고 아미노산도 같은 경향으로 Try>Tyr>Hip의 순서로 감소하였다.

**Abstract**—The transport of amino acids through the immobilized liquid membrane containing Aliquat 336 as a carrier was analyzed by a theoretical model. The flux and concentration distribution of amino acids at steady-state were derived with Nernst-Planck equation in counter-transport system of amino acids and added electrolytes, and the osmo-electric coefficient which affect the flux to a large extent was defined.

It was concluded that the flux of amino acids decreased with increasing membrane potentials and was linear with the osmo-electric coefficient. The transport rate of amino acids had the inverse relation with the magnitude of hydration energy. Also the transport rate according to the amino acids increased in the order: tryptophan > tyrosine > hippuric acid.

#### I. 서 론

함침액막에 의한 막분리공정은 촉진확산에 의하여 물질이 이동하므로 용매추출의 장점을 유지하면서 장치가 간단하고 분리시간이 빠른 효율적인 공정으로서 금속이온 및 방사능원소의 분리, 폐수처리 및 유기물질의 분

리 등 여러 분야에 응용되고 있다[1-3]. 촉진확산(facilitated diffusion)이란 액막내에서 운반체와 용질의 화학반응과 농도차에 의하여 물질이 이동되는 현상이고 복합촉진확산(coupled facilitated diffusion)은 ion pumping 또는 osmo-electric coupling이라고 하여 제2용질의 flux에 의하여 제1용질이 낮은 농도영

역에서 높은 농도영역으로 거슬러 이동( uphill transfer)되는 것이다.

액막을 통한 물질이동에 관한 전달기구 규명은 생화학자인 Scholander[4]에 의하여 생체내의 신진대사를 규명하기 위하여 연구되기 시작하여 처음으로 촉진확산이란 용어를 사용하였으나 체계적인 이동기구의 규명은 Ward[5]가 용질의 촉진이동 flux는 농도차와 선형관계가 성립한다고 보고하였고, Reusch와 Cussler[6]는 농도의 제곱의 차에 비례한다고 보고하였다. 또한 Cussler 등[7]과 Caracciolo 등[8]은 정방향, 역방향 이동시 복합촉진확산에 대한 연구를 하였다. 아미노산의 이동에 관한 연구는 Ring[9]이 아미노산의 능동수송을, Tsukube 등[10, 11]은 Aliquat 336 등을 운반체로 사용하여 아미노산의 능동수송과 촉진수송에 대하여 정성적으로 비교하였다.

막전위(membrane potential)는 주로 액막내에서 이온성용질의 확산속도차와 선택적 투과도에 의하여 발생하므로 액막내의 운반체와 용매, 수용액상의 이온성용질, 외부전기력에 의한 운반체의 재분포 및 제면의 성질 등에 의하여 영향을 받는다. 이에 관한 연구는 Sandblom 등이 전류가 흐르는 경우[12]와 흐르지 않는 경우[13] 및 약하게 이온화하는 경우[14]로 나누어 Nernst-Planck식을 이용하여 실험과 비교 분석하였고 Kimizuka 등[15]은 비평형 열역학으로부터 물질의 이동속도를 유도하여 실험치와 비교하였으나 지금까지의 연구는 분석화학적 관점에서 양수용액의 농도가 같은 경우의 확산전위 즉, bi-ionic potential만 측정하여 양쪽 이온사이에서 선택투과계수에 관심을 두거나 이온 선택성전극에 응용할 수 있는 2성분계만 취급하였다.

본 연구에서는 운반체로 Aliquat 336을 유기용매인 톨루엔에 용해하여 고체 지지막에 함침시켜 알칼리수용액에서 아미노산과 첨가전해질의 역방향이동계에서 농도, 확산계수 및 분배계수 등 기존의 변수 이외에 Nernst-Planck식으로 막전위를 고려하여 아미노산의 이동속도 및 농도분포에 미치는 막전위의 영향을 밝히고자 하였다.

## 2. 이론적 배경

본 실험계에서 역방향이동기구는 Fig. 1과 같이 아미노산 음이온( $A^-$  또는  $i=1$ )과 첨가전해질( $X^-$  또는  $i=2$ )이 음이온교환체인 운반체와 착화합물을 형성하여 서로 반대방향으로 이동한다. 여기서 첨가전해질은 질

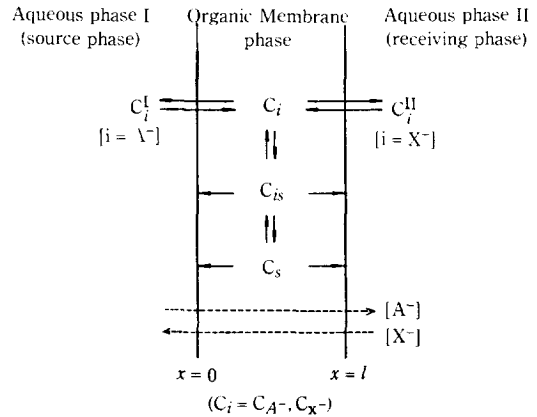
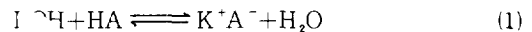


Fig. 1. The counter-transport mechanism.

산기, 시안기 혹은 할로젠족 음이온기이고 양이온으로 칼륨이온은 수용액 I 상과 II 상에 공존하나 운반체(s 또는  $i=3$ )가 음이온교환체이기 때문에 액막에 거의 존재할 수 없다[15].

액막은 자유운반체, 운반체와 이온의 복합체( $C_{is}$ ) 사이에 평형관계에 있고 수산기 이온은 아미노산과 첨가전해질에 비하여 수화에너지가 커서 액막에 용해하지 못할 뿐 아니라 양수용액의 농도가 같으므로 이동하지 못한다.

알칼리수용액 I 상에서 양성물질인 아미노산(HA)은 산으로 작용하여 다음과 같이 염을 형성한다.



액막을 통한 아미노산의 정상상태 flux는 Nernst-Planck의 식을 전개하는 방법, 비가역열역학에서 출발하는 방법 및 반응속도이론 등의 세가지 방법[16]이 있으나 본 연구에서는 첫번째 방법과 다음 가정에 의하여 이론을 전개하였다.

1. 액막내에서 계는 의사정상상태(pseudo-steady state)이다.

2. 용질이온은 분배율에 의하여 액막에 용해하여 운반체와 복합체를 형성한다. 그리고 복합체와 자유운반체(free carrier)는 수용액상에 용해할 수 없기 때문에 액막내에 국한된다.

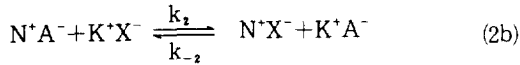
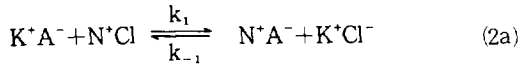
3. 막 양쪽의 수용액에서는 완전혼합이 일어나 물질 전달저항은 무시한다.

4. 액막과 수용액의 계면에서 운반체와 각 이온 사이의 화학반응은 매우 빠르기 때문에 물질이동속도는 확산속도에 의하여 지배된다.

5. 의사정상상태에서 액막 사이의 막전위는 작은 농

도 범위에서 일정하다.

함침액막을 통한 운반체와 용질 1 및 2 사이에는 다음과 같이 복합체를 형성한다.



여기서  $k_1, k_2$ 는 용질  $i$ 의 정반응 속도 상수이고  $k_{-1}, k_{-2}$ 는 역반응 속도 상수이다.

가정 (4)와 같이 화학반응속도가 매우 빠른 경우에는 화학평형에 쉽게 도달하기 때문에 용질이온과 운반체 사이에는 화학평형상수 ( $K_i$ )에 의하여 다음 관계에 있다.

$$C_{is} = K_i C_i C_s \quad (i = 1, 2) \quad (3)$$

각 이온의 정상상태 flux는 Nernst-Planck식에 의하여 이상용액에서 다음과 같다.

$$-j_i = D_i \left[ \nabla C_i + z_i C_i \frac{F(\nabla \phi)}{RT} \right] \quad i = 1, 2, 1s, 2s \quad (4)$$

여기서 하첨자  $i$ 는 이온 1, 이온 2 또는 복합체  $1s, 2s$ 이고  $j_i$ 는 flux,  $z_i$ 는 이온가수,  $F$ 는 Faraday 상수,  $\nabla \phi$ 는 전위구배 (electric potential gradient),  $R$ 은 기체상수 및  $T$ 는 절대온도이다.

정상상태에서 함침액막을 통한 각 성분의 연속방정식은 다음과 같다.

$$\frac{dj_i}{dx} = -r_i \quad (i = 1, 2) \quad (5)$$

$$\frac{dj_{is}}{dx} = r_i \quad (i = 1, 2) \quad (6)$$

$$\frac{dj_s}{dx} = -r_1 - r_2 \quad (7)$$

여기에서  $r_i$ 는 액막내에서 복합체의 생성속도이고  $x$ 는 액막의 두께방향으로의 거리이다.

식 (5)와 (6)을 더하면

$$\frac{d}{dx} (j_i + j_{is}) = 0 \quad (8)$$

식 (6)과 (7)을 더하면

$$\frac{d}{dx} (j_s + \sum_{i=1}^2 j_{is}) = 0 \quad (9)$$

식 (8)과 (9)는 함침액막내에서 다음과 같은 조건을 갖는다.

$$B.C. \quad 1) \quad C_i = k_{\rho i} C_i^I \quad @ \quad x = 0 \quad (10a)$$

$$B.C. \quad 2) \quad C_i = k_{\rho i} C_i^{II} \quad @ \quad x = l \quad (10b)$$

$$B.C. \quad 3) \quad j_s + \sum_{i=1}^2 j_{is} = 0 \quad @ \quad x = 0, l \quad (10c)$$

여기서  $l$ 은 액막의 두께이고,  $C_i^I$  및  $C_i^{II}$ 는 용질  $i$ 의 수용액 I 상 및 II 상에서의 농도이고  $k_{\rho i}$ 는 분배계수이다.

식 (8)과 (9)를 풀기 위하여 액막내에서 운반체의 평균농도 ( $\bar{C}_s$ )는 복합체와 자유운반체의 물질수지에서 다음과 같은 제한조건이 성립한다.

$$\frac{1}{l} \int_0^l (C_s + C_{1s} + C_{2s}) dx = \bar{C}_s \quad (11)$$

역방향이동시 정상상태 확산과정에서 음이온 1과 2의 flux는 일정하므로 실험중 수용액상에서 이온의 농도가 크게 변하지 않는다면 식 (8)을 적분할 수 있고 식 (4)를 이용 정리하면

$$-(j_i + j_{is}) = \frac{d}{dx} (D_i C_i + D_{is} C_{is}) - \frac{F}{RT} (-\nabla \phi) (z_i D_i C_i + z_{is} D_{is} C_{is}) \quad (12)$$

가정 (5)에 의하여  $\nabla \phi$ 를 일정하다고 놓을 수 있고 본 실험계의 용질이온은 모두 음이온으로 복합체와 이온의 하전은 같으므로  $z_i = z_{is} = -z$ 의 실험제한조건에서 식 (12)는 다음 식이 된다.

$$-(j_i + j_{is}) = \frac{d}{dx} (D_i C_i + D_{is} C_{is}) - A (z_i D_i C_i + z_{is} D_{is} C_{is}) = a_i \quad (13)$$

$$\text{단, } A = \frac{F(-\nabla \phi)}{RT}$$

식 (13)을 적분하고 Maclaurin 급수를 이용  $zAx = X$ 로 놓고 간단히 정리하면

$$D_i C_i + D_{is} C_{is} = a_i x e^{-X} \left[ \frac{e^X - 1}{X} \right] + q_i e^{-X} \quad (14)$$

적분상수  $a_i$ 와  $q_i$ 를 구하기 위하여 식 (9)를 경계조건 (10c)를 이용하여 정리하면

$$\frac{d}{dx} (D_s C_s + \sum_{i=1}^2 D_{is} C_{is}) + A (z_s D_s C_s + \sum_{i=1}^2 z_{is} D_{is} C_{is}) = 0 \quad (15)$$

식 (15)를  $D_s = D_{is}$ 로 가정하여 액막의 거리  $x=0$ 에서  $x=l$ 까지 적분하고 액막에서 제한조건 식 (11)을 이용하여  $z_s A l = L$ 이라 놓고 정리하면

$$C_s + C_{1s} + C_{2s} = \frac{\bar{C}_s e^{-X}}{E} \quad (16)$$

$$\text{단, } E = 1 - \frac{L}{2} + \frac{L^2}{6} - \frac{L^3}{24} + \dots = \frac{1 - e^{-L}}{L}$$

식 (14)의 하첨자  $i$  대신 이온 1과 2에 대하여 정리하면

$$D_1 C_1 + D_{1s} C_{1s} = a_1 x \left[ \frac{1 - e^{-X}}{X} \right] + q_1 e^{-X} \quad (17)$$

$$D_2C_2 + D_{2s}C_{2s} = a_2x \left( \frac{1-e^{-x}}{X} \right) + q_2e^{-x} \quad (18)$$

식 (16)에서 복합체 농도  $C_{1s}$ 와  $C_{2s}$  대신 식 (3)을 대입하여 정리하면

$$C_s(1+K_1C_1+K_2C_2) = \frac{\bar{C}_se^{-x}}{E} \quad (19)$$

식 (17)과 (18)을 더하여 복합체 농도  $C_{1s}$ 와  $C_{2s}$  대신 식 (3)을 대입하고  $C_s$ 항 대신 식 (19)를 대입하여 정리하면

$$D_1C_1 - D_2C_2 + D_s(K_1C_1 + K_2C_2) \left\{ \frac{\bar{C}_se^{-x}/E}{1 - K_1C_1 + K_2C_2} \right\} \\ = (a_1 + a_2)x \left( \frac{1-e^{-x}}{X} \right) + (q_1 + q_2)e^{-x} \quad (20)$$

식 (17)과 (18)의  $C_{1s}$ 항에 식 (3)을 대입하고 식 (19)를  $C_s$ 로 정리하여 식 (17)에 대입하면 다음과 같다.

$$D_1C_1 - \frac{K_1C_1}{K_2C_2} \left\{ a_2x \left( \frac{1-e^{-x}}{X} \right) + q_2e^{-x} - D_2C_2 \right\} \\ = a_1x \left( \frac{1-e^{-x}}{X} \right) + q_1e^{-x} \quad (21)$$

아미노산의 이동속도(flux)를 구하기 위하여 식 (20)과 (21)에 경계조건 식 (10a)와 (10b)를 대입하여 적분상수  $a_1$ 을 구하고 식 (12)에 대입하여 정리하면 아미노산(성분 1)의 총 flux( $j_{1T}$ )는 다음과 같다.

$$j_{1T} = j_1 + j_{1s} = -a_1 = \frac{D_1k_{p1}}{lE} (C_1^I e^{-L} - C_1^II) \\ + \frac{D_sK_1k_{p1}\bar{C}_s}{l} \left( \frac{e^{-L}}{E^2} \right) \left\{ \frac{C_1^I}{1 + K_1k_{p1}C_1^I + K_2k_{p2}C_2^I} \right. \\ \left. - \frac{C_1^II}{1 + K_1k_{p1}C_1^II + K_2k_{p2}C_2^II} \right\} \quad (22)$$

물리적 의미를 나타내기 위하여 식 (22)를 다시 정리하고 저농도 범위에서  $K_1k_{p1}C_1^I$ ,  $K_1k_{p1}C_1^II \ll 1$ 이므로 다음 관계를 얻을 수 있다.

$$j_{1T} = j_1 + j_{1s} \\ = \frac{D_1k_{p1}}{lE} (C_1^I e^{-L} - C_1^II) \\ + \frac{D_1s k_{p1}}{l} \left( \frac{e^{-L}}{E^2} \right) [K_1\bar{C}_s \cdot (1 + K_2k_{p2}\bar{C}_2)] (C_1^I - C_1^II) \\ + \frac{D_1s k_{p1}}{l} \left( \frac{e^{-L}}{E^2} \right) [K_1\bar{C}_s \cdot K_2k_{p2}\bar{C}_2] (C_2^II - C_2^I) \quad (23)$$

$$\text{단, } \bar{C}_i = \frac{C_i^I + C_i^II}{2}$$

식 (23)의 물리적 의미는 오른쪽 첫번째 항은 일반화산에 의한 물질이동이고, 두번째 항은 촉진확산 즉,

아미노산이온과 운반체 사이의 화학반응과 아미노산의 농도차에 의한 물질확산이동을 나타낸다. 세번째 항은 첨가 전해질 이온의 농도차에 의한 복합촉진확산 항으로 두 이온이 모두 경쟁적으로 운반체와 반응해야 한다. 즉, 제 2이온의 flux에 의하여 제 1이온(아미노산)의 flux가 coupling된다.

특히 본 연구에서 제안된 식 (23)에서 막전위가 존재하지 않는다고 하면 확산-전위계수( $e^{-L}/E^2$ )항과  $e^{-L}$ 항이 1이 되어 Cussler가 제안한 이론식 (1)과 동일하게 되어 아미노산의 총 flux( $j_{1T}$ )는 식 (24)와 같이 농도차와 화학반응만의 함수로 표시된다. 막전위를 고려하지 않은 Cussler식은 다음과 같다.

$$j_{1T} = j_1 + j_{1s} = \frac{D_1k_{p1}}{l} (C_1^I - C_1^II) \\ + \frac{D_1s k_{p1}}{l} [R' \cdot (1 + K_2k_{p2}\bar{C}_2)] (C_1^I - C_1^II) \\ + \frac{D_1s k_{p1}}{l} [R' \cdot K_2k_{p2}\bar{C}_2] (C_2^II - C_2^I) \quad (24)$$

여기서  $R'$ 은 저농도 범위에서 분모항이 1이 되어  $K_1\bar{C}_s$ 가 된다.

한편 막전위를 고려하여 비평형열역학으로부터 용질의 flux를 구한 Kimizuka와 Kaibara[17]의 식은 다음과 같다.

$$j_{1T} = \frac{D_1s k_{p1}\bar{C}_s}{l} (C_1^I e^{-L/2} - C_1^II e^{L/2}) \quad (25)$$

식 (25)는 전위차와 농도만 고려하였을 뿐 화학반응을 고려하지 않은 단점이 있다.

### 3. 실험장치 및 방법

#### 3-1. 실험장치

함침형 액막 permeation cell은 Fig. 2와 같이 부피가 150cm<sup>3</sup>인 원통형 flask 유리제품으로 두 플라스크 사이에 고체지지형 함침액막을 끼워 넣어 크랩프로 고정시켰다. 플라스크에는 시료의 주입 및 채취와 전위차를 측정하기 위한 주입구 및 교반봉을 설치하였다. 여기에서 사용한 교반날개는 내알카리성, 내산성 및 내용매성이 큰 Teflon으로 만든 반달모양으로 되어 있고 액막을 지지해주는 다공성 고체막(Millipore Co., Fluloropore, FGLP-047 00)의 재질은 공극율 70%, pore size 0.2μm PTFE막을 사용하였다. 그리고 함침형 액막분리장치로 cell의 온도를 일정하게 유지시키기 위하여 항온조에 고정시키고 교반속도를 일정하게 하기 위한 가변모터를 설치하였다.

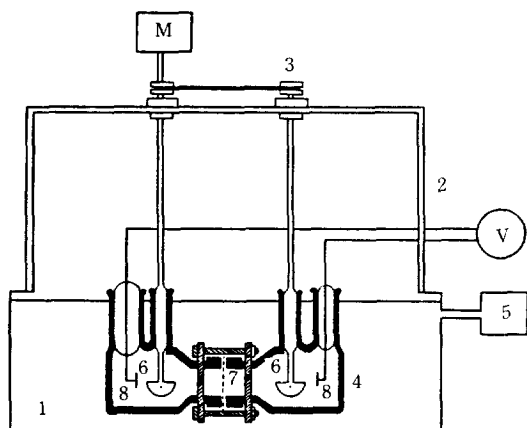


Fig. 2. Schematic diagram of experimental apparatus.

- |                                    |                      |
|------------------------------------|----------------------|
| 1. Thermostatic Vessel             | 6. Stirrer           |
| 2. Acryl Supporter                 | 7. Membrane          |
| 3. Pulley                          | 8. Calomel Electrode |
| 4. Permeation Cell                 |                      |
| 5. Constant Temperature Circulator |                      |

### 3-2. 실험재료

운반체로 액체음이온교환체의 일종인 Aliquat 336{CH<sub>3</sub>N[(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH<sub>3</sub>]<sub>3</sub>Cl, trioctylmethylammoniumchloride, Aldrich Co.}을 사용하였다. 액막을 이루는 유기용매는 운반체는 잘 용해하나 물에는 거의 불용성인 톨루엔(Tedia Co., 99%)을 선택하였다. 제 1이온으로는 필수아미노산인 tryptophan(Merck Co., 98.5%), L-tyrosine(BDH Co., 98.5%) 및 hippuric acid(Aldrich Co., 99%)을 사용하였고 아미노산이 산으로 작용하도록 KOH 수용액에 용해하여 사용하였다. 제 2이온으로 KNO<sub>3</sub>, KF, KCl, KBr, KI 및 KCN 등의 강전해질로 수화에너지 차에 간격을 두고 선택하였다.

### 3-3. 실험방법

#### 3-3-1. 함침형 액막을 이용한 아미노산의 이동속도

수용액 I 상과 II 상의 수용액은 먼저 액막에서 유기용매가 용출되는 것을 방지하기 위하여 용매를 여과증류수에 포화시켜 0.01 N KOH 수용액을 만든 다음 아미노산을 포함한 수용액 I 상의 용액은 아미노산의 농도를 0.2에서 5 mmol로 제조하였다. 첨가전해질을 포함한 II 상의 용액은 0.01 N KOH 수용액에 첨가전해질을 넣어 0에서 0.2 N로 제조하여 사용하였다. 운반체의 함침방법은 톨루엔에 운반체를 용해시켜 0.1에서 5 mmol로 조제한 후 유리로 특별히 만든 진공흡착장치

를 이용하여 고체지지막내의 세공에 함침되도록 하였다.

실험방법은 먼저 함침형 액막셀을 Fig. 2와 같이 조립한 다음 이미 액막에서 증발한 용매를 보충하기 위하여 주사기로 막의 양쪽에 용매를 몇 방울 떨어뜨린 후 I 상과 II 상의 용액을 동시에 채운다. Fig. 2와 같이 25±0.1°C로 유지된 항온조에 셀과 전극을 고정시킨 후 가변모터를 이용하여 최적교반속도 250 rpm에서 교반하면서 실험을 시작하였다.

아미노산 농도의 측정은 일정한 시간간격으로 4 ml의 시료를 채취하여 자외선 분광기(Kontron Co., UVICON-820)로 흡광도를 측정하여 농도로 환산하였다.

첨가전해질이온의 농도는 이온선택성전극(Toyo Seisukusho Co., PT-50)을 직접 셀내에 넣어 전위차를 측정한 다음 농도로 환산하였다. 막전위의 측정은 보정한 칼로멜전극(Fisher Sci. Co., E-6A)을 염다리(salt bridge)와 연결 측정하였다. 그리고 외부회로를 이용한 막전위의 조절은 본 실험에서 제작한 Ag-AgCl 전극[18] 양수용액에 각각 삽입하고 직류전압조절기(Tektronix Co., TM 504)를 이용하여 조절하였다.

#### 3-3-2. 용매중 운반체의 확산계수

운반체의 확산계수는 격막셀(diaphragm cell)방법을 이용하여 25°C에서 측정하여 다음식으로 계산하였다[19].

$$D'_s = \frac{1}{\beta \cdot \Delta t} \ln \frac{\Delta C_{s0}}{\Delta C_s} \quad (26)$$

여기서  $D'_s$ 는 유기용매중 운반체의 확산계수이고  $\Delta t$ 는 확산시간,  $\Delta C_{s0}$ 와  $\Delta C_s$ 는  $t=0$  및  $t=t$ 에서 셀의 상부와 하부의 운반체의 농도차이고  $\beta$ 는 셀상수이다.

#### 3-3-3. 평형상수의 측정

운반체를 함유한 유기용액과 아미노산염 수용액 및 유기용액과 첨가전해질 수용액을 각각 1:1 부피비로 혼합하여 3시간 정도 접촉시킨 후 농도를 측정하여 다음식에 의하여 평형상수( $K_i$ )를 구하였다.

$$K_i = \frac{C_{is}}{C_i \cdot C_s} \quad (27)$$

#### 3-3-4. 분배계수

수용액상과 유기상(톨루엔) 사이의 아미노산(성분 1)과 첨가전해질(성분 2)의 분배계수는 아미노산염 또는 첨가전해질 수용액을 톨루엔과 각각 같은 부피비로 비커에 넣고 약 3일간 방치시킨 후 전자의 경우는 자외

선 분광기로 수용액내에 남아있는 아미노산의 농도를 측정하였고, 후자의 경우는 Mohr 법과 이온선택성전극으로 첨가전해질의 농도를 측정하였다. 성분  $i$ 의 분배계수는 다음식에 의하여 계산하였다.

$$k_{pi} = \frac{C_i}{C_i^w} \quad (28)$$

여기서  $C_i^w$ 와  $C_i$ 는 각각 수용액상과 유기상에서 평형상태의 용질의 농도이다.

## 4. 실험결과 및 고찰

### 4-1. 아미노산의 flux와 막전위

막전위가 생기는 경우와 생기지 않는 경우의 아미노산의 flux,  $j_{as}$ 와  $j_o$ 의 비율을 확산전위계수( $e^{-L/E^2}$ )에 대하여 나타낸 것이 Fig. 3이다. 실험조건은 Fig. 3내의 타원형 cell 모양에 나타낸 것과 같이 양수용액 모두 0.01 N KOH 수용액으로 pH를 같게 하였고 상 I에 1 mmol tryptophan, 상 II에 0.01 N KCl 수용액 및 액막은 1 mmol Aliquat 336 운반체를 사용하였다. 막전위는 3-3절에서 언급한 바와 같이 외부회로를 이용하여 물질이동에 동반되는 막전위를 무시하고 직류전압 조절기로 막전위를 임의로 일정하게 조절하였다. 외부회로에 의하여 0에서 50 mV로 막전위를 조절하였을 때 아미노산의 이동속도는 확산-전위계수에 선형적으로 25% 정도 감소함을 나타내고 있다. 이 경우 계에서 물

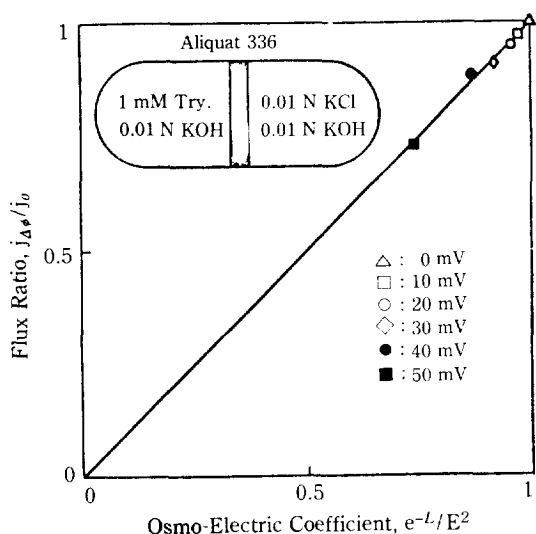


Fig. 3. Comparison of osmo-electric coefficients with flux ratio of tryptophan at various applied electric potential.

질이동에 자연적으로 동반되는 막전위는 20.6 mV로 외부에서 막전위를 0 mV로 조절하면 약 7% 정도 아미노산의 이동속도가 증가됨을 알 수 있다. 다시 말하면 막전위의 발생은 아미노산이온의 이동을 방해한다. 즉, 막전위가 커질수록 이론식 (22)에서 알 수 있는 바와 같이 확산-전위계수가 감소하므로 이온의 flux는 감소하게 된다.

일반적으로 운반체가 이온교환체인 경우 유전상수가 낮은 액막을 통하여 이온이 경쟁적으로 이동할 때 막전위는 본 연구에서와 같이 염교와 표준전극인 칼로멜전극을 사용한 경우 액막내에서 아미노산과 첨가전해질의 이동속도차에 의한 확산전위와 Donnan 전위를 합한 전위이다[20]. 이외에도 계면전위와 분배전위가 작용하나 본 연구계에서는 액막의 양쪽에 수용액이 있는 경우로 무시할 수 있다[20].

Fig. 4에는 1 mmol tryptophan과 tyrosine을 역방향이동시킬 때 확산-전위계수와 이동된 아미노산의 관계를 나타내었다. 실험조건은 타원형 셀로 나타낸 바와 같고 액막은 1 mmol Aliquat 336 운반체를 사용하였다. 여기에서 이동된 아미노산과 확산-전위계수 사이에는 아미노산에 관계없이 Fig. 3과 같이 선형적인 것을 알 수 있다.

결과적으로 Fig. 3의 외부회로에 의한 막전위와 Fig. 4의 물질이동에 자연히 동반되는 막전위는 동일하였고 아미노산의 이동속도에 미치는 영향도 동일하였

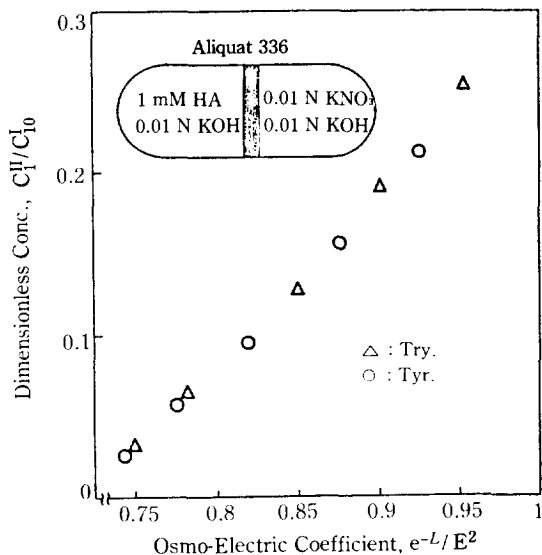


Fig. 4. Comparison of amino acids transferred and osmo-electric coefficients for tryptophan and tyrosine.

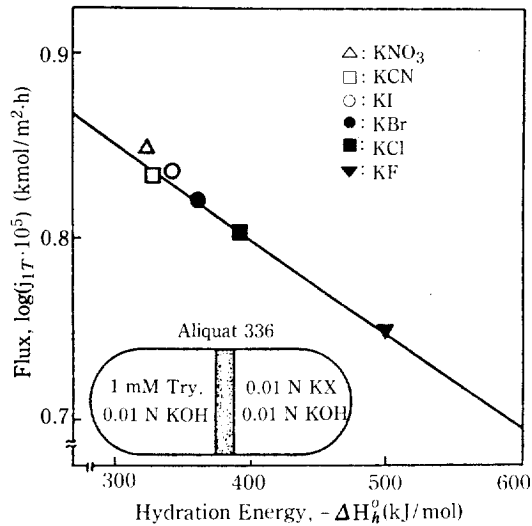


Fig. 5. Flux of tryptophan vs. hydration free energy of potassium anions.

다. 즉, 막전위가 커질수록 아미노산의 이동속도는 감소하였고 확산-전위계수와 선형 관계였다. 막의 양쪽 수용액에 직류전압을 걸어 막전위를 임의로 0으로 한다면 아미노산의 flux를 최대로 증가시킬 수 있었다.

#### 4-2. 첨가전해질의 종류와 농도의 영향

아미노산이온의 복합촉진확산 효과를 크게 하기 위하여  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CN}^-$  이온 및 할로젠족 음이온( $\text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ) 등 여러 첨가전해질을 아미노산과 반대방향으로 이동시킬 때 첨가전해질의 종류와 농도가 아미노산의 이동속도에 미치는 영향을 검토한다.

Fig. 5는 첨가전해질의 종류에 따른 수화에너지와 tryptophan의 flux를 반대수그래프에 나타낸 것이다. 이때 아미노산의 종류에 관계없이 이동속도는 수화에너지와 반대순으로  $\text{NO}_3^- > \text{CN}^- > \text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$  이었다. 이 순서는 막전위의 절대값과 역수관계로 본 이론과 일치하였다.

여기에서 첨가전해질의 수화에너지( $\Delta H_h^0$ )와 이온의 flux는 다음과 같이 설명할 수 있다. 수화에너지는 이온의 결정반경( $r$ ) 또는 분배계수와 다음 관계를 갖는다 [21].

$$\Delta H_h^0 = \frac{700z^2}{r + 0.85} \quad (29)$$

$$k_p = \exp(-\Delta H_h^0/RT) \quad (30)$$

식 (30)에서 알 수 있는 바와 같이 수화에너지가 커질수록 분배계수는 지수함수로 감소한다. 이것은

Smith 등[21]의 결과와 일치한다. 또한 수화에너지가 큰 경우 아미노산과 운반체의 복합체의 표면화전밀도가 커져서 본 실험과 같이 유전상수가 작은 유기용매(toluene,  $\epsilon = 2.379$ ) 내에서는 이온이 이동하기 어렵다. 이것은 윤창주 등[22]에 의한  $\text{K}^+$  이온의 이동속도와 첨가전해질의 수화에너지 관계와 일치하고 있다. 그리고 Yamauchi 등[15]과 Maruyama 등[23]에 의한 여러 무기 및 유기음이온에 따른 농도수송(이동)의 연구결과와 일치한다. 따라서 아미노산의 이동속도를 크게 하기 위하여 가능하면 수화에너지가 작은 첨가전해질을 이용하는 것이 좋다.

첨가전해질의 농도변화에 따른 아미노산의 flux를 Fig. 6에 나타내었다. 첨가전해질의 초기농도가 커짐에 따라 아미노산의 flux가 급격히 증가하여 0.03 N일 때 최대 flux가 된 후 점점 감소하였다. 이것은  $\text{KNO}_3$  등 다른 첨가전해질에서도 거의 비슷한 농도범위에서 볼 수 있는 현상으로 저농도범위에서 증가현상은 이론식 (23)식의 세째 항 즉, 복합촉진확산 항의 농도차( $\Delta C_2$ )가 커지고 Debye-Hückel 이론에 의하면 막전위가 작아지기 때문이다[24]. 그러나 고농도범위에서 감소현상은 첨가전해질의 농도가 아미노산의 농도보다 훨씬 큰 경우로 두 성분의 이동속도차가 커짐에 따라 막전위가 커지고 첨가전해질의 평형상수가 첨가전해질 농도의 증가에 따라 커지기 때문이다.

#### 4-3. 아미노산의 종류 및 농도의 영향

아미노산의 종류에 따른 이동속도를 비교하기 위하여

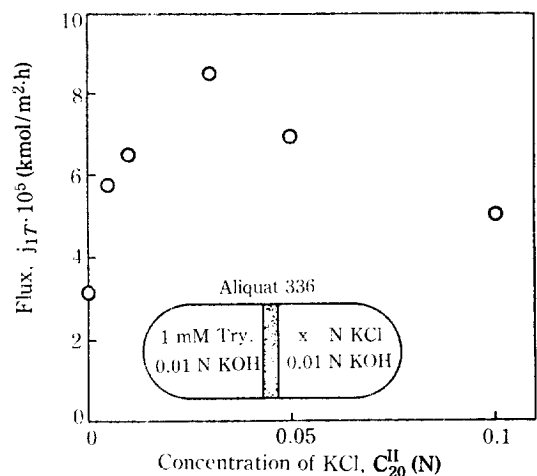


Fig. 6. Effect of potassium chloride concentration on tryptophan flux after 2 hours.

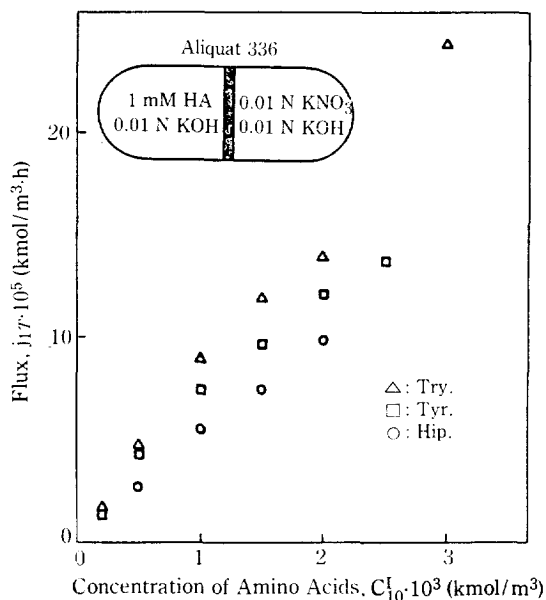


Fig. 7. Effect of initial concentration of amino acids on its flux for counter-transport system.

아미노산의 초기농도에 따른 플럭스를 Fig. 7에 나타내었다. 실험조건은 그림의 타원형 셀에 나타낸 바와 같고 액막은 1mmol Aliquat 336을, 아미노산은 tryptophan, tyrosine 및 hippuric acid를 사용하였다.

여기에서 아미노산의 이동속도는 tryptophan > tyrosine > hippuric acid의 순서로 분자량이 작을수록 이동속도는 적어졌다. 이것은 아미노산의 분자량이 크면 분자반경이 커져서 수화에너지가 작아 친유성이 커지므로 유전상수가 매우 작은 액막내에서 운반체와 착체를 형성하기 쉽게 되기 때문이다.

Fig. 8은 아미노산의 초기농도의 변화에 따른 flux를 나타낸 것이다. 실험조건은 타원형 셀과 같고 아미노산의 농도를 0.2에서 5mmol로 변화시켰다. 여기서 아미노산의 초기농도가 커질수록 아미노산의 flux가 증가하는 것을 알 수 있다. 이것은 이론식 (23)식의 두번째 항에서 쉽게 알 수 있다.

#### 4-4. 이론식의 비교

Fig. 9는 Fig. 8과 같은 조건에서 아미노산의 농도와 flux 관계를 이론식 (23)에서 계산한 값과 실험값을 비교한 것이다. 여기에서 직선은 이론값으로, 실험값과 오차는 저농도범위에서  $KNO_3$ 와  $KI$ 의 경우 모두 13%범위내에서 일치하였고 고농도범위에서는 거의 일

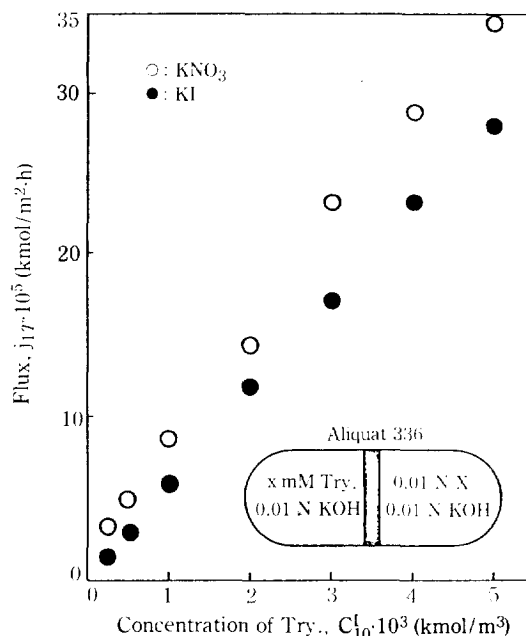


Fig. 8. Effect of initial concentration of tryptophan on its flux for counter-transport system.

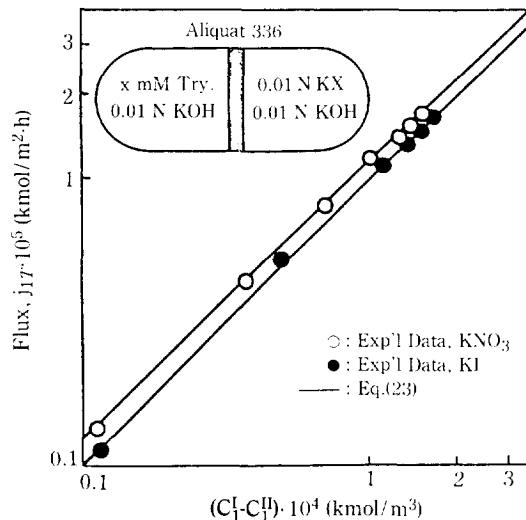


Fig. 9. Comparison of tryptophan flux between theoretical and experimental results for added electrolytes,  $KNO_3$  and  $KI$ .

치하였다. 그리고 직선의 기울기가 tryptophan 0.98 및 tyrosine 0.99로 아미노산의 flux는 아미노산의 농도차에 거의 1승에 비례하므로 아미노산음이온과 운반체가 이온쌍이 아닌 복합된 이온 하나로 반응하는 것을



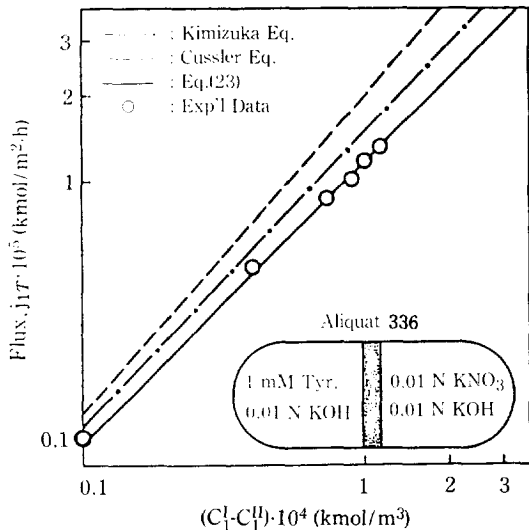


Fig. 10. Comparison of tyrosine flux with Kimizuka, Cussler and this equation.

일 수 있다.

Fig. 10은 본 연구의 이론식, Kimizuka식(17) 및 Cussler의 식(1)을 비교한 것이다. 실험조건은 Fig. 8과 같고 다만 아미노산을 tyrosine으로 선택하였다. 여기서 Cussler식은 막전위를 고려하지 않은 경우 즉, 본 연구의 이론식에서 막전위에 관계되는 확산-전위계수가 1인 경우이고 Kimizuka식은 막전위는 고려하였으나 화학반응을 제외한 식이다. 본 이론식은 13% 오차범위내에서 아미노산의 flux를 예측 가능하였으나 고농도범위에서 Cussler와 Kimizuka의 식은 오차가 커지는 것을 알 수 있다. 이것은 Cussler식은 막전위를 고려하지 않았기 때문이고 Kimizuka식은 화학반응을 제외하고 막전위의 영향을 너무 크게 고려한 때문이다.

결과적으로 본 이론식은 다른 이론식에 비하여 화학반응, 농도차 및 막전위를 모두 고려한 식으로 막전위가 용질의 flux에 미치는 영향을 적절히 나타낸 것으로 생각된다.

## 5. 결 론

1. 아미노산의 이동속도는 역방향이동시 막전위가 커질수록 감소하였고 식 (22)에서 정의된 확산-전위계수는 아미노산의 flux와 선형적 관계를 나타내었다. 그리고 외부회로에 의하여 막전위가 생기지 않도록 조절하여 아미노산의 flux를 증가시킬 수 있었다.

2. 첨가전해질의 종류에 따른 아미노산의 이동속도는

수화에너지의 크기와 반대로  $\text{NO}_3^- > \text{CN}^- > \text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$ 의 순서로 감소하였고 농도에 의한 영향은 저농도범위에서는 농도가 커질수록 급격히 flux가 커지다 0.03 N일 때 최대 flux를 나타내었다.

3. 아미노산의 이동속도는 tryptophan > tyrosine > hippuric acid의 순서로 아미노산의 수화에너지와 반대경향으로 flux가 적어졌고 아미노산의 농도가 커질수록 이동속도도 증가하였다.

4. 아미노산과 첨가전해질을 역방향이동 시킬 때 막전위를 고려한 본 연구의 이론식은 아미노산의 flux를 13% 범위내에서 정확히 예측할 수 있었다.

## 감 사

본 연구의 수행을 위하여 연구비를 지원하여 주신 한국과학재단(1987년도)에 감사드립니다.

## NOMENCLATURE

- $C_i$  : concentration of component i in membrane phase, kmol/m<sup>3</sup>
- $C_i^I$  : concentration of component i in phase I, kmol/m<sup>3</sup>
- $\bar{C}_i$  : average concentration of component i, kmol/m<sup>3</sup>
- $D_i$  : effective diffusivity of component i, m<sup>2</sup>/s
- $D_s$  : diffusivity of carrier in membrane phase, m<sup>2</sup>/s
- $E$  :  $(1-e^{-L})/L$  in Eq. (16)
- $F$  : faraday constant, J/mol-equiv
- $j_i$  : molar flux of component i, kmol/m<sup>2</sup>·hr
- $j_{iT}$  : total molar flux of component i, kmol/m<sup>2</sup>·hr
- $K_i$  : equilibrium constant of component i, m<sup>3</sup>/kmol
- $k_i$  : reaction rate constant of component i,
- $k_{pi}$  : partition coefficient of component i
- $l$  : thickness of immobilized liquid membrane, m
- $L$  :  $z_i A l$  in Eq.(16)
- $r_i$  : rate of formation of component i, kmol/m<sup>3</sup>·h
- $x$  : distance in membrane phase, m
- $X$  :  $z_i A x$  in Eq.(14)
- $z_i$  : ionic charge of component i

## Greek Letters

- $\beta$  : diaphragm cell constant, m<sup>-2</sup>
- $\Delta\phi$  : membrane potential, mV

## Subscripts

- 0 : refers to initial condition

- 1 : refers to amino acid  
 2 : refers to added electrolytes anion  
 s : refers to carrier  
 1s : refers to amino acid-carrier complex  
 2s : refers to added electrolyte anion-carrier complex

## Superscripts

- I : refers to aqueous phase I  
 II : refers to aqueous phase II

## REFERENCES

- Cussler, E.L.: "Multicomponent Diffusion", Elsevier Sci., Amsterdam(1976).
- Marr, R. and Kopp, A.: *Intern. Chem. Eng.*, **22**, 44 (1982).
- 清水 博, et al.: "最新 膜處理技術とその應用", フツ・テワ システム, 東京(1984).
- Scholander, P.F.: *Science*, **131**, 585 (1960).
- Ward III, W.J.: *AIChE J.*, **16**, 405 (1970).
- Reusch, C.F. and Cussler, E.L.: *AIChE J.*, **19**, 736 (1973).
- Cussler, E.L., Evans, D.F. and Matesich, M.A.: *Science*, **172**, 377 (1971).
- Caracciolo, F., Cussler, E.L. and Evans, D.F.: *AIChE J.*, **21**, 160 (1975).
- Ring, K.: *Angew. Chem. Intern. Ed.*, **9**, 345 (1970).
- Tsukube, H., Maruyama, K. and Araki, T.: *Tetrahedron Letters*, **22**, 2001 (1981).
- Maruyama, K., Tsukube, H. and Araki, T.: *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 5197 (1982).
- Sandblom, J., Eisenman, G. and Walker, J.L. Jr.: *J. Phys. Chem.*, **71**, 3871 (1967).
- ibid.*, **71**, 3962 (1967).
- Sandblom, J.: *J. Phys. Chem.*, **73**, 249 (1969).
- Yamauchi, A., Itoh, M., Kaibara, K. and Kimizuka, H.: *J. Chem. Soc. Jpn.*, **6**, 888 (1983).
- Eisenman, G., Sandblom, J.P. and Walker, J.L. Jr.: *Science*, **155**, 965 (1967).
- Kimizuka, H. and Kaibara, K.: *J. of Colloid and Interface Sci.*, **52**, 516 (1975).
- 花井哲也: "膜とイオン: 物質移動の理論と計算", 化學同人, 京都(1978).
- Stokes, R.H.: *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 736 (1950).
- 渡邊昌: "膜系における電位分布と電氣二重層", 中垣正幸編, "膜學入門", Chap VI, 喜多見書房, 東京(1985).
- Smith, D.W.: *J. Chem. Educa.*, **54**, 540 (1977).
- 윤창주·이심성·구창현·김시중: *대한화학회지*, **28**, 163(1984).
- Maruyama, K., Tsukube, H. and Araki, T.: *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 5197 (1982).
- Moore, W.J.: "Physical Chemistry, 4th ed., Prentice-Hall, New Jersey (1972).