

알지네이트 비드와 캡슐에서의 납 이온의 흡착거동

신은우 · Nguyen Thi Lien Thuong · 유익근[†]

울산대학교 생명화학공학과
680-749 울산시 남구 무거2동 산 29
(2006년 9월 1일 접수, 2006년 9월 27일 채택)

Adsorption Behavior of Pb²⁺ Ions on Alginate Beads and Capsules

Eun Woo Shin, Nguyen Thi Lien Thuong and Ik-Keun Yoo[†]

School of Chemical Engineering and Bioengineering, University of Ulsan, San 29, Mugeo 2-dong, Nam-gu, Ulsan 680-749, Korea
(Received 1 September 2006; accepted 27 September 2006)

요 약

칼슘 이온에 의해 젤화되는 알지네이트를 내부가 고상인 비드와 내부가 액상인 캡슐 형태로 각각 만들어 납이온 흡착 특성을 비교하여 보았다. 흡착 키네틱과 흡착 등온선 분석을 통해 칼슘-알지네이트 비드와 캡슐의 흡착 특성 차이를 pH 및 경화 시간에 따른 변화, 흡착시 칼슘 이온 방출량의 모니터링을 통해 검토하였다. 비드와 캡슐의 구조적 차이에 상관없이 두 흡착제 모두 표면착화(surface complexation)와 이온교환(ion exchange) 메커니즘에 의해 납 이온을 흡착하였고, 흡착량에 상관없이 두 메커니즘 간의 비율은 유사하였다. 납이온 흡착에 대한 pH 의존성은 비드와 캡슐이 유사하였으며, 이는 두 흡착제에 존재하는 표면 작용기가 유사함을 의미한다. 반면에 흡착 키네틱 분석에서는 캡슐에 비해 비드에서의 납이온 흡착 속도가 느렸으며, 흡착 등온선 분석에서 얻은 납이온의 최대 흡착량(Q_{max})은 알지네이트 비드가 캡슐의 약 49% 정도로 나타났다. 이러한 납이온 흡착 거동의 차이는 비드와 캡슐 간의 구조적 차이에 기인한 것으로, 알지네이트 비드는 확산 저항에 의해 상대적으로 느린 흡착 속도 및 단위 무게당 적은 흡착량을 보이는 것으로 판단된다.

Abstract – The adsorption behavior of Pb²⁺ was compared between calcium alginate beads and capsules, which have different structures of alginate-gel core beads and liquid core alginate-membrane capsules, respectively. In terms of adsorption kinetics and isotherms, adsorption characteristics depending on pH and hardening time were compared for both adsorbents and also released calcium ion during the adsorption process was monitored. The adsorption of Pb²⁺ on both adsorbents was caused by surface complexation and ion exchange mechanisms, both of which have similar effects on adsorption process regardless of the amount of adsorbed Pb²⁺. The dependence of Pb²⁺ adsorption upon pH was also similar for both adsorbents indicating the existence of similar functional groups on the surface of adsorbents. However, a different Pb²⁺ adsorption behavior was observed considering the adsorption kinetics. The adsorption kinetic of Pb²⁺ on alginate beads was slower than on alginate capsules and the maximum adsorption loading (Q_{max}) onto alginate beads was also less than onto alginate capsules by 49%. This drawback of alginate beads compared to capsules were ascribed to a diffusion limitation due to solid gel-core structure of alginate beads.

Key words: Adsorbent, Alginate beads, Alginate Capsules, Pb²⁺ Adsorption

1. 서 론

자연 수계에서 중금속의 독성을 제거하기 위해 폐수 혹은 정수 처리 과정에서 금속 이온을 제거하기 위한 다양한 시도가 이루어지고 있다. 이 중에서 생물 고분자 또는 비활성 생물을 흡착제로 이용하여 금속이온을 제거하는 생흡착(biosorption)이 효율적인 방법으로 제시되고 있다. 알지네이트(alginate)는 수용액에서 금속 이온을

제거하기 위해 검토된 생물 고분자 중의 하나로서 조류 세포벽의 구성 물질이다[1-3]. 주 성분은 β-D-mannuronic acid와 α-L-guluronic acid 사슬로 구성된 알지네 산으로 알려져 있으며, Ca²⁺, Ba²⁺와 같은 다가 양이온과 결합하여 불용성 젤을 형성한다[4]. 생물 고분자에서 흡착 부위로 가능한 기능성 그룹으로는 carboxylate, amine, phosphate, sulfate 등이 알려져 있는데, 각각의 기능성 그룹의 차이 때문에 다양한 생물 고분자들은 금속 이온의 종류에 따라 서로 다른 친화력을 보여 주었다[5]. 알지네이트의 금속 이온 흡착 연구에서는 수용액의 pH, 이온 강도(ionic strength) 등이 주요 변수

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: ikyoo@uou2.ulsan.ac.kr

로 보고되었는데, 일반적으로 pH가 증가할수록, 이온 강도가 낮을수록 금속 이온의 흡착량이 증가하였다[5, 6]. 알지네이트의 금속 이온 흡착 키네틱은 초기에는 빠르게 진행되다가 점차 그 속도가 느려진다고 보고되었는데, 빠른 단계는 수 분에서 수 시간, 후반의 느린 단계는 몇 시간에서 하루 정도까지의 시간이 필요하였다[2, 7].

다가 양이온과 결합한 불용성 알지네이트 젤은 다양한 공정에 쉽게 적용할 수 있고 재사용이 편리하여 범용 흡착제로서 검토되고 있으며, 특히 Ca^{2+} 에 의해 젤화된 구형의 칼슘-알지네이트 비드(bead)가 대표적이다[3, 7-9]. 칼슘-알지네이트 젤을 형성시키는 방법은 크게 두 가지로 구분된다. 알지네이트 용액 방울을 칼슘 수용액에 떨어뜨리면 내/외부가 거의 균일한 알지네이트 젤 형태의 비드(bead) 구조가 형성되는 반면에, 칼슘 용액을 알지네이트 용액에 떨어뜨릴 경우 내부는 액상 공간(liquid-core)이면서 외부는 알지네이트 젤-막의 캡슐(capsule) 구조가 형성된다[10-12]. 따라서 알지네이트 캡슐은 구조상 비드에 비해 넓은 내부 공간, 낮은 물질 전달 저항 등의 장점이 있어, 미생물/효소 고정화, drug delivery 등에 다양하게 활용되어 왔다. 알지네이트 캡슐의 제조 방법, 구조에 영향을 미치는 변수 및 물질 전달 저항 등에 대해서는 비교적 많은 연구가 수행되어 왔다[13-15]. 본 연구에서는 이와 같이 두 가지 구조로 이용될 수 있는 알지네이트 젤을 금속의 흡착제로서 활용하기 위해 비교하였고, 최근 내분비계 장애물질의 하나로 보고되는 납 이온을 모델로 흡착 거동을 살펴보았다. 구체적으로는 흡착 키네틱과 흡착 등온선의 특성을 비교하였고, pH 및 경화 시간(hardening time)에 따른 흡착 특성 변화, 흡착시 칼슘 이온 방출량의 모니터링을 통한 흡착 메커니즘을 비교, 분석하였다.

2. 실험방법 및 분석

2-1. 실험재료

주요 시약은 모두 GR 등급 이상의 것을 사용하였으며, Na-alginate는 Junsei Chemical Co. 제품, Tween 20, Xanthan gum은 Aldrich Chemical Co. 제품을 이용하였다.

2-2. 알지네이트 젤 비드와 캡슐의 제조

알지네이트 비드는 1%(w/v) Na-alginate 용액에 0.1 M CaCl_2 용액에 떨어뜨려 제조되었다. 이때 알지네이트 용액은 peristaltic 펌프에 의해 1000 μl micropipette용 blue tip을 통과하여 CaCl_2 용액에 떨어지도록 했으며, CaCl_2 용액은 250 ml 비이커에서 magnetic bar에 교반되었다. 형성된 비드의 직경은 약 2.5 mm 내외였으며, 정해진 경화 시간(hardening time)에 따라 CaCl_2 용액에서 교반된 후 0.85%(w/v) 증류수로 세척 후 사용하였다. 알지네이트 캡슐은 Yoo 등[10]의 방법에 따라 만들어졌으며 0.1 M CaCl_2 용액에 0.2%(w/v) xanthan gum을 녹인 후 blue tip을 통과시켜 0.1%(v/v) Tween 20이 포함된 Na-alginate 용액에 떨어뜨려 제조하였다. 캡슐의 직경은 3.2~4.0 mm 정도였으며 증류수로 세척 후 다시 0.1 M CaCl_2 용액에서 30분간 경화시킨 후 실험에 사용하였다.

2-3. 납이온 흡착실험 및 농도 분석

플라스크에 약 1.3 ml의 알지네이트 젤 비드 혹은 캡슐을 넣고 냉장 보관된 납이온 농축액을 희석하여 초기 농도를 흡착 키네틱 실험에서는 200 mg/L, 흡착 등온선 실험에서는 50~1,400 mg/L 범

위로 조절하여 50 ml를 추가한 후 회분식으로 실험을 진행하였다. 흡착 키네틱 실험은 총 4시간의 흡착 동안 일정한 시간 간격으로 샘플링을 하였으며, 흡착 등온선 실험에서는 24시간 흡착 후에 샘플링하여 농도를 측정하였다. pH 영향에 대한 실험에서는 초기 pH를 각각 3, 4, 5, 6, 7로 다르게 하였으나 그 외의 실험에서는 모두 초기 pH를 5로 일정하게 했으며, 플라스크는 모두 25 °C shaking water bath에서 150 rpm으로 교반되었다. 흡착이 종료된 후 납 이온이 흡착된 알지네이트 젤은 0.05 M HNO_3 용액에 넣고 교반하여 납 이온을 탈착시킨 후 105 °C에서 4시간 건조한 후 각 흡착 실험에서 사용된 알지네이트의 무게를 배변 측정하였다. 납과 칼슘 이온의 농도는 atomic absorption spectrophotometer(Shimadzu AA-6200)를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 납이온 흡착에 대한 pH의 영향

Fig. 1에 알지네이트 비드와 캡슐의 pH에 따른 납이온의 흡착량을 도시하였다. 용액의 pH를 제외한 나머지 흡착 조건은 흡착 키네틱 실험 조건과 동일하며, 용액의 초기 pH를 각각 3, 4, 5, 6, 7로 조절한 다음 실험을 진행하였다. Fig. 1에서 흡착 실험 후, 용액의 최종 pH는 일부를 제외한 대부분의 경우 초기 pH보다 낮아졌다. 이는 흡착제의 납이온 흡착점으로 부터 수소 양이온이 방출되기 때문이다[16]. 문헌에 따르면, 흡착실험에서 수소양이온의 방출량은 2가의 납이온 흡착량에 두 배에 해당하며, 수소양이온의 생성은 납이온이 인접한 두 알지네이트의 카르복실기와 반응하여 알지네이트를 젤(gel)로 만들면서 일어나는 현상(젤화 현상)과 밀접한 관련이 있다[16]. Egg-box 모델에서 알지네이트의 카르복실기는 CaCl_2 용액의 Ca^{2+} 와 반응하면서 알지네이트의 젤화를 일으킨다. 마찬가지로 수용액에 녹아 있는 납이온은 egg-box 모델의 칼슘이온처럼 작용하여 알지네이트에 흡착하면서 젤화 현상을 일으키고 또한 용액의 pH를 낮추어 준 것으로 보인다. Fig. 1에서 두 흡착제 공히 용액의 pH가 감소함에 따라 납이온 흡착량이 소량 감소하였음이 관찰되었다. 일반적으로 중금속과 같은 양이온이 생흡착제에 흡착될 경우, pH가 감소할수록 중금속이온의 흡착량은 감소된다[16, 17]. 용액의 pH가

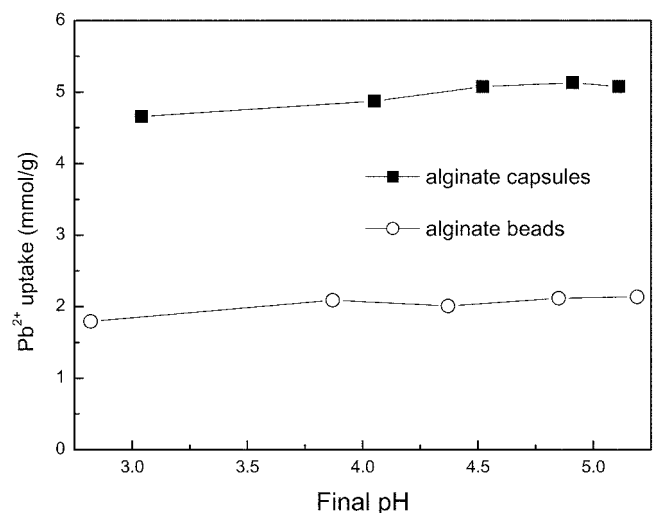


Fig. 1. pH effect on Pb^{2+} adsorption onto alginate beads and capsules.

낮다는 것은 용액 내에 수소 양이온이 많이 증가함을 의미하고 이는 같은 양이온인 중금속 이온의 흡착을 방해한다. 따라서 용액의 pH가 낮을수록 양이온의 흡착량이 줄어드는 것이 일반적인 경향이 다.

한편, 두 흡착제의 납이온 흡착량을 비교해보면, 용액의 pH와는 상관없이 알지네이트 캡슐이 알지네이트 비드보다 약 2.5배 정도 높게 나타났다(Fig. 1). 이는 단위 무게당 흡착점이 알지네이트 캡슐이 알지네이트 비드보다 높다는 것을 의미한다. 두 흡착제의 pH에 따른 흡착량 변화 형태가 거의 유사하므로 두 흡착제에 있는 납이온 흡착점의 특성은 유사한 것으로 추정된다. 카르복실기 이외의 다른 흡착점이 있다면 각 흡착점별로 pK_a 값이 다르기 때문에 pH에 대한 의존도가 다르게 나타나야 하기 때문이다.

3-2. 납이온 흡착 키네틱 및 칼슘-납 이온 교환

알지네이트 비드와 캡슐의 흡착 키네틱과 납이온 흡착 시 방출되는 칼슘이온의 양을 Fig. 2와 3에 도시하였다. 흡착 키네틱은 문헌

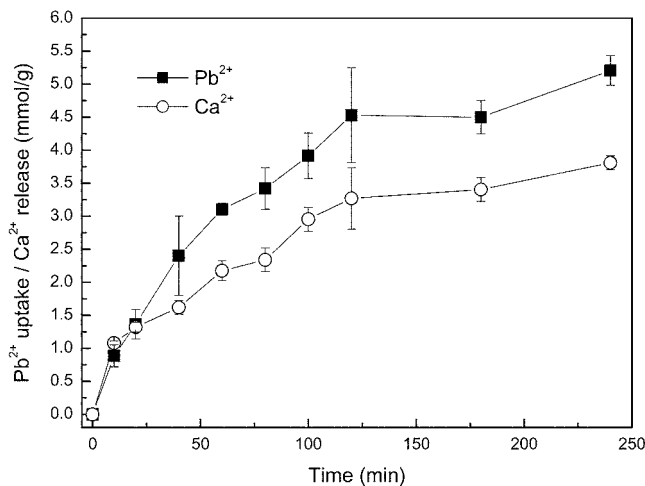


Fig. 2. Amounts of Pb^{2+} adsorbed onto and Ca^{2+} released from alginate capsules as a function of time (Initial pH = 5.0, Initial Pb^{2+} concentration = 200 ppm).

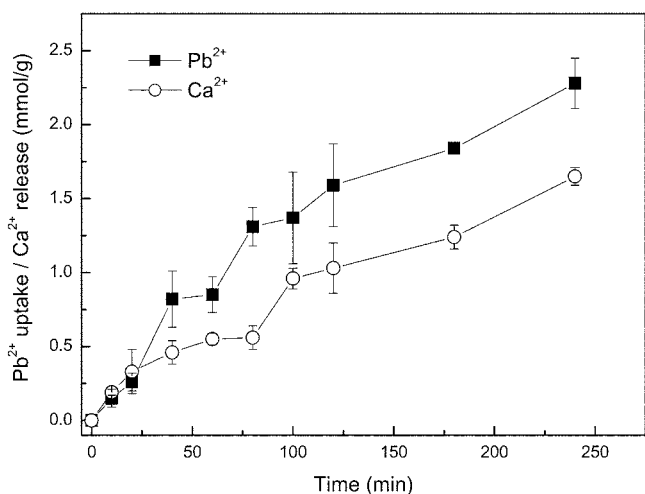


Fig. 3. Amounts of Pb^{2+} adsorbed onto and Ca^{2+} released from alginate beads (hardening time = 30 min) as a function of time (Initial pH = 5.0, Initial Pb^{2+} concentration = 200 ppm).

Table 1. Amounts of Pb^{2+} adsorbed onto and Ca^{2+} released from alginate beads and capsules

Samples	Pb^{2+} adsorbed (mmol/g)	Ca^{2+} released (mmol/g)	Ca^{2+} / Pb^{2+}
Alginate beads	2.46	1.65	0.671
Alginate capsules	5.21	3.81	0.731

과 유사하게 4시간 동안 흡착실험을 진행하였다[18]. 알지네이트 캡슐의 경우, 4시간의 흡착실험에서 평형상태에 도달한 것으로 보이 나 알지네이트 비드의 경우 흡착량이 4시간까지 지속적으로 증가하고 있어 평형상태에 도달하지는 못한 것으로 보인다. 한편, Fig. 2와 3에서 칼슘이온과 납이온의 변화량을 비교하여 보면 방출되는 칼슘이온의 양과 납이온 흡착량이 직접적인 상관이 있음을 알 수 있다. 즉, 납이온 흡착량의 변화에 맞추어서 칼슘이온의 방출량이 함께 변화하고 있다. 이를 정량적으로 확인하고자 각 흡착키네틱의 마지막 포인트를 가지고 흡착되는 납이온량 대비 방출되는 칼슘이온량의 비를 Table 1에 도시하였다. 알지네이트 비드는 약 2.46 mmol/g의 납이온이 흡착되고 1.65 mmol/g의 칼슘이온이 방출되어 납이온 흡착량 대비 칼슘이온 방출비는 0.671이다. 알지네이트 캡슐의 경우, 납이온 흡착량은 5.21 mmol/g으로 알지네이트 비드에 비해 약 2.1배 정도 높았으나 납이온 흡착량 대비 칼슘이온 방출비는 0.731로 알지네이트 비드와 유사하다. 즉, 두 흡착제의 납이온 흡착량은 차이가 있으나 납이온 흡착량 대비 칼슘이온 방출량은 일정하였다. 알지네이트 캡슐의 납이온 흡착량이 높은 이유는 위에서 설명한 바와 같이 단위 무게당 흡착점이 알지네이트 캡슐에 더 많기 때문이고 납이온 흡착량 대비 칼슘이온 방출비가 유사한 것은 두 흡착제의 흡착점 특성 및 흡착 메커니즘이 별다른 차이가 없기 때문이다.

일반적으로 생흡착제에서의 중금속 흡착은 두 가지 메커니즘에 의해 설명된다. 하나는 표면착화(surface complexation) 메커니즘으로 흡착하는 중금속이 흡착제 표면의 작용기와 리간드 결합 혹은 배위 결합을 하는 것이다. 다른 하나는 이온교환(ion exchange) 메커니즘으로 흡착제에 있는 칼슘 등의 양이온과 이온 교환되면서 중금속이 결합하는 것이다. 이 경우에는 중금속 흡착과 동시에 흡착제에 원래 결합되어 있던 양이온이 탈착된다. 사실상, 표면착화와 이온 교환 메커니즘에서 흡착제 표면의 중금속 흡착점은 다르지 않다. 카르복실기와 같은 흡착점에서 작용기가 이미 칼슘과 같은 다른 양이온과 결합하고 있으면 이온교환 메커니즘을 따르고, 작용기와 결합한 양이온이 없으면 표면착화 메커니즘을 따른다. 본 연구에서 사용되는 흡착제의 경우 역시 이 두 가지 메커니즘을 따를 것으로 추정된다. 이온교환 메커니즘을 따를 경우, 납이온이 흡착제의 칼슘이온과 교환되어 납이온은 흡착제에 흡착되고, 반면에 칼슘이온은 방출되어 용액에 녹아 있게 된다. 따라서 칼슘이온의 방출량은 이온교환 메커니즘을 따르는 납이온의 흡착량과 동일하게 취급된다[19-21]. Table 1에 나타나 있는 납이온 흡착량 대 칼슘이온 방출량의 비는 결국 이온교환 메커니즘을 따르는 흡착비율을 나타내고, 두 흡착제 간의 이 비율의 차이가 거의 없다는 것은 두 흡착제의 흡착 메커니즘이 유사함을 암시한다.

이온교환 메커니즘을 따르지 않은 나머지 납이온의 흡착은 표면착화 메커니즘을 따른다고 볼 수 있다[22]. 본 연구에서 표면착화 메커니즘은 알지네이트의 카르복실기에 납이온이 직접 결합되는 것

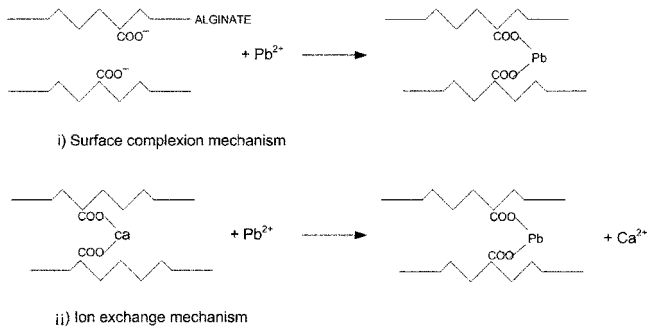


Fig. 4. Proposed mechanisms for surface complexation and ion exchange.

으로 2가의 납이온은 인접한 두 개의 알지네이트와 결합해 알지네이트의 겔화를 유도한다고 볼 수 있다[16]. 각 흡착 메커니즘의 간략도를 Fig. 4에 도시하였다.

3-3. Alginate beads의 납이온 흡착에 경화시간(hardening time)이 미치는 효과

알지네이트의 겔화는 표면착화 메커니즘과 어느 정도 관련성이 있으나, 알지네이트의 겔화 과정은 근본적으로 알지네이트 비드와 캡슐을 만들 때, 칼슘 이온과의 상호작용에 의해 진행된다. Egg-box 모델에서 언급된 것과 같이, 칼슘이온은 인접한 두 알지네이트의 카르복실기와 반응하여 egg-box 구조를 형성함으로 알지네이트를 겔 상태로 만든다. 알지네이트 비드의 경우, 알지네이트 방울이 CaCl_2 용액에 떨어진 후 용액의 Ca^{2+} 이온이 알지네이트 비드 내부로 서서히 침투해 들어가 알지네이트 겔화를 유도한다. 따라서 알지네이트의 겔화는 알지네이트 비드가 CaCl_2 용액 내에 머문 시간의 함수이다. 이 시간을 경화시간(hardening time)으로 정의하고 이를 달리하여 알지네이트 비드를 제조하여 이들의 납이온 흡착 특성을 비교하여 보았다. 경화시간을 달리하여 알지네이트 비드를 제조하면 제조된 알지네이트 비드의 겔화된 정도가 다르기 때문에 이온교환 메커니즘과 표면착화 메커니즘의 비율이 다르게 나타날 것으로 보인다.

Fig. 3에서 보여준 납이온 흡착량과 칼슘 방출량은 경화시간이 30분인 알지네이트 비드의 결과이다. 이와 동일한 실험을 경화시간이 5분과 60분인 알지네이트 비드로 수행하였다. 이들의 납이온 흡착량과 칼슘 방출량의 관계를 정량적으로 파악하고자 역시 각 흡착키네틱 마지막 포인트에서의 납이온 흡착량과 칼슘 방출량 및 이들의 비를 Table 2에 도시하였다. 납이온 흡착량은 경화시간이 5분인 경우 2.98 mmol/g으로 30분의 경우보다 21% 정도 증가하였다. 경화시간이 60분으로 늘어나면 30분의 경우보다 약 8% 정도 납이온 흡착량이 감소하였다. 반면에 칼슘이온 방출량은 각각 1.57, 1.65, 1.42 mmol/g으로 큰 변화가 없었다. 그래서 경화시간 5분인 알지네이트 비드는 납이온 흡착량은 상대적으로 증가하고 칼슘이온 방출량은 줄어들어 칼슘이온 방출량 대 납이온 흡착량의 비가 0.527로 많이

Table 2. Amounts of Pb^{2+} adsorbed onto and Ca^{2+} released from alginate beads prepared with different hardening times

Hardening time (min)	Pb^{2+} adsorbed (mmol/g)	Ca^{2+} released (mmol/g)	$\text{Ca}^{2+} / \text{Pb}^{2+}$
5	2.98	1.57	0.527
30	2.46	1.65	0.671
60	2.28	1.42	0.623

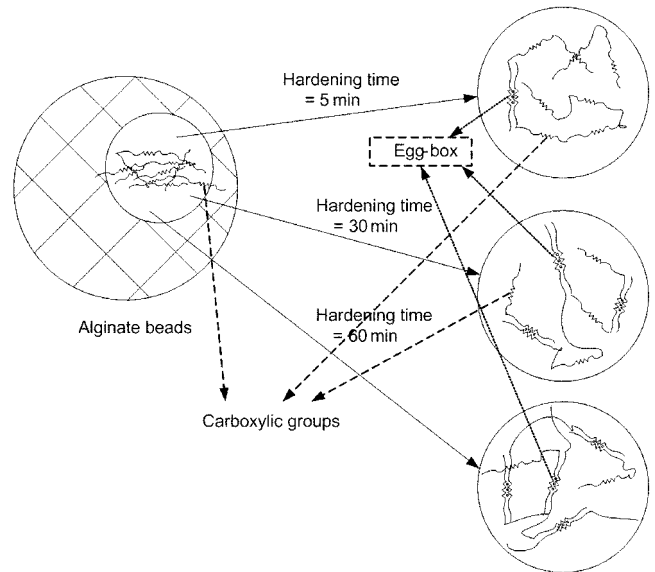


Fig. 5. Schematic diagram for gelation of alginate beads as a function of hardening time.

줄었다. 이는 이온교환 메커니즘에 의한 납이온 흡착 비율이 줄어든 것으로 경화시간에 따른 겔화 감소로 설명이 가능하다. Fig. 5은 경화시간에 따른 각 알지네이트 비드의 차이를 개념도로 표시하였다. 알지네이트 비드 내에 존재하는 카르복실기는 칼슘과 반응하여 알지네이트 겔화를 촉진시킨다. 따라서 경화시간이 길수록 칼슘 이온을 포함한 egg-box 구조가 늘어나고, egg-box 구조의 칼슘이 납 이온과 반응하여 교환되면 이는 곧 이온교환 메커니즘이 된다. 경화시간이 짧으면 알지네이트 비드 내에 겔화현상이 둔화되어 카르복실기 중에 표면착화 메커니즘을 따르는 것이 더 많아진다. 따라서 경화시간이 짧을수록 표면착화 메커니즘에 의한 납이온 흡착량이 상대적으로 많아진다.

경화시간이 증가할수록 전체 납이온 흡착량이 줄어드는데 이는 알지네이트 겔화가 진행됨에 따라 겔화의 조밀도가 증가하여 이온교환 흡착점이 억제되어지기 때문인 것으로 보인다. Fig. 5에 나타나 있듯이 경화시간의 증가는 많은 egg-box 구조를 생성시킨다. 생성된 egg-box가 많아질수록 이들의 간격이 조밀해지고 이들 중 일부는 납이온의 접근이 용이하지 않을 수 있다. 즉 납이온의 접근이 용이하지 않은 egg-box 혹은 이온교환 흡착점은 납이온에 대한 활성을 잃기 때문에 경화시간이 길수록 납이온의 흡착량은 감소한다. 그리고 경화시간과 상관없이 알지네이트 비드의 흡착 키네틱에서는 4시간 동안 흡착실험을 수행하였으나 흡착평형에 도달하지 못하였다. 이러한 결과는 3시간 부근에서 평형상태에 도달하는 알지네이트 캡슐과 다른 것이다. 알지네이트 비드와 캡슐 표면의 작용기 등의 흡착점의 차이는 없으므로 이와 같은 흡착 속도의 차이는 구형 입자 내부로의 확산과 관련이 있을 것으로 보인다.

3-4. 납이온 흡착등온선 및 두 흡착제의 납이온 흡착특성 비교

두 흡착제의 납이온 흡착에 대한 흡착등온선이 Fig. 6에 도시되어 있다. Fig. 6에서 두 흡착제 모두 납이온 흡착이 langmuir isotherm model을 잘 따르고 있음을 알 수 있으며, 그 결과는 Table 3에 정리되었다. 두 흡착제의 최대흡착량(Q_{\max})은 4.99와 10.2 mmol/g으로

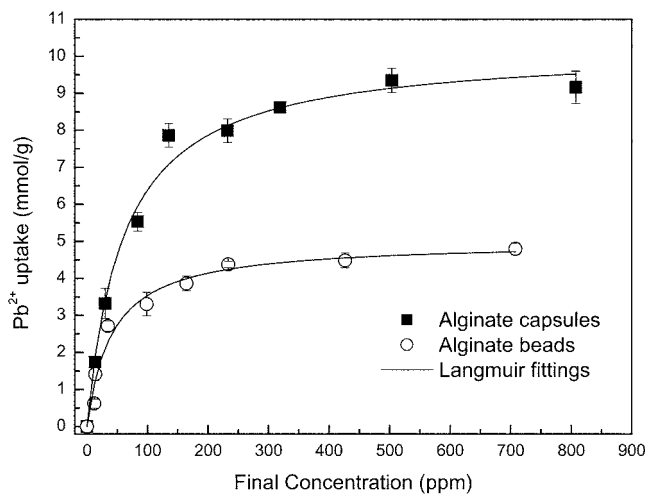


Fig. 6. Adsorption isotherms of Pb^{2+} for alginate beads and capsules.

Table 3. Parameters from the fit to the Langmuir isotherm model

Samples	Parameters		
	Q_{max} (mmol/g)	b (L/mmol)	R^2
Alginate beads	4.99	0.0243	0.977
Alginate capsules	10.2	0.0166	0.989

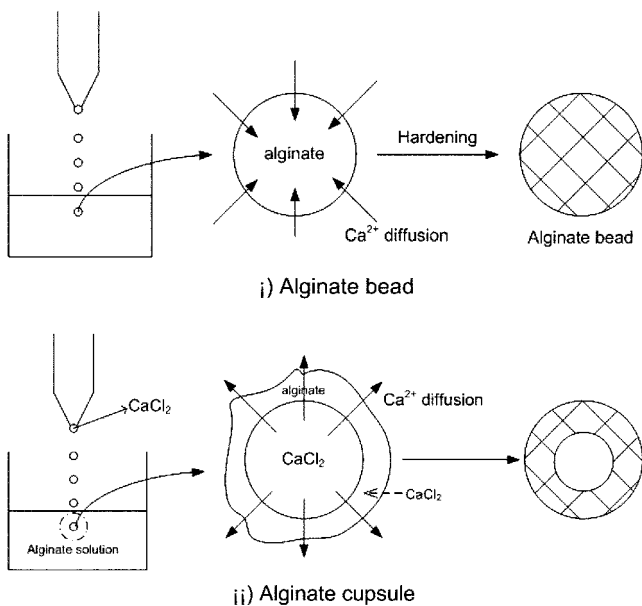


Fig. 7. Schematic diagrams for the preparations of alginate beads and capsules.

알지네이트 캡슐이 약 2배 정도 높게 나왔다. 이는 지금까지 언급된 대로 알지네이트 캡슐이 비드보다 단위 무게당 흡착점의 수가 많기 때문이다. 하지만 단위 무게당 흡착점의 차이는 두 흡착제의 기본적인 특성의 차이가 아니라 형태적인 차이에서 기인된 것이다. Fig. 7에 알지네이트 비드와 캡슐이 제조되는 과정을 간략히 도시하였다. 알지네이트 비드는 알지네이트 방울이 $CaCl_2$ 용액 내로 떨어지고 알지네이트 방울 외부에서 Ca^{2+} 가 확산되어 들어오면서 겔화 현상이 일어난다. 반면에 캡슐은 $CaCl_2$ 방울이 떨어지는 순간 알지네이트가 $CaCl_2$ 방울을 감싼다. 이후 Ca^{2+} 는 알지네이트 방향으로

쉽게 확산되어 나가기 때문에 속이 비어 있는 캡슐 형태의 흡착제가 생성된다. 두 흡착제 공히 알지네이트에 있는 카르복실기가 흡착점이고 칼슘이온에 의해 알지네이트 겔화 현상이 일어나지만, 칼슘이온의 확산방향에 따라 생성되는 흡착제의 형태가 다르다. 즉, 캡슐은 중심부가 알지네이트 겔이 아닌 액상이기 때문에 단위 무게당 흡착제에서 알지네이트 비드보다 상대적으로 높은 수치를 보여주고 있다. 흡착제의 흡착성능을 단위 무게당이 아닌 단위 외부표면적으로 계산하여 보면 다른 양상을 보여준다. 두 흡착제의 남은 흡착량을 단위 외부 표면적을 기준으로 다시 계산하면, 비드의 남은 흡착량이 캡슐의 흡착량과 거의 유사하였다. 즉, 단위 외부 표면적 기준으로 남은 흡착량을 계산하면 두 흡착제의 흡착량은 거의 동일하다. 이러한 이유는 두 흡착제의 형태적인 차이에 기인된 것으로 알지네이트 비드 내부의 흡착점은 남은 이온을 흡착하는데 거의 기여를 못하기 때문이다. 즉, 비드와 캡슐에서 남은 흡착점은 거의 구형 표면에 많이 분포되어 있으며, 내부로 갈수록 흡착 밀도가 급속히 감소된다.

알지네이트 비드와 알지네이트 캡슐의 형태적인 차이는 흡착 속도에도 커다란 영향을 주었다. 캡슐은 흡착점이 구 외부에 치중되어 있는 반면에 알지네이트 비드는 구 중심부까지 흡착점이 존재한다. 따라서 확산으로 인한 제한 때문에 알지네이트 비드는 흡착 평형에 도달하기 위해 많은 시간이 걸릴 것으로 보인다. 흡착 키네틱에서 캡슐은 4시간의 흡착실험에서 거의 평형에 도달하였으나 알지네이트 비드는 평형에 도달하지 못한 점이 이를 증명해준다.

4. 결 론

본 연구에서는 알지네이트 비드와 캡슐의 남은 흡착 특성을 비교하여 보았다. 흡착 pH의 영향과 흡착 메커니즘 분석 결과, 두 흡착제의 흡착점 특성이 거의 유사함을 알 수 있었다. 두 흡착제 모두 pH가 낮아질수록 흡착량이 소폭 감소하였고 이온교환 및 표면착화 메커니즘에 의해 남은 이온이 흡착되는 것으로 나타났다. 반면에 흡착 등온선과 흡착 키네틱 분석에서 나타난 흡착 거동은 두 흡착제가 다른 흡착 특성을 보였다. 흡착 키네틱에서는 알지네이트 비드에서의 남은 흡착 속도가 캡슐에 비해 상대적으로 느렸으며, 흡착 등온선에서 나타난 단위 무게당 남은 이온의 흡착량은 알지네이트 캡슐이 알지네이트 비드보다 약 2배 높았다. 이러한 두 흡착제의 흡착 거동 차이는 두 흡착제 표면의 작용기의 차이가 아닌 두 흡착제의 형태적인 차이에 기인한 것으로 보인다. 즉, 알지네이트 캡슐의 경우 내부가 액상인 캡슐 형태로서 중심부가 겔인 비드에 비해 물질 전달 저항이 작고, 비드의 경우 중심부의 겔이 충분히 흡착에 기여하지 못하는 복합적인 요인으로 판단된다.

감 사

논문은 2006년 정부재원(교육인적자원부 학술연구조성사업비)으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 연구되었음(KRF-2006-211-D00191).

참고문헌

1. Jang, L. K., Nguyen, D. and Geesey, G. G., "Selectivity of Alg-

- inate Gel for Cu over Zn when Acidic Conditions Prevail," *Water Res.*, **33**(12), 2817-2825(1999).
2. Chen, D., Lewandowski, Z., Roe, F. and Surapaneni, P., "Diffusivity of Cu^{2+} in Calcium Alginate Gel Beads," *Biotechnol. Bioeng.*, **41**(6), 755-760(1993).
3. Pandey, A. K., Pandey, S. D., Misra, V. and Devi, S., "Role of Humic Acid Entrapped Calcium Alginate Beads in Removal of Heavy Metals," *J. Hazard. Mater.*, **B98**(1-3), 177-181(2003).
4. Shilpa, A., Agrawal, S. S. and Ray, A. R., "Controlled Delivery of Drugs from Alginate Matrix," *J. Macromol. Sci. Part C.*, **43**(2), 187-221(2003).
5. Xue, H. B., Stumm, W. and Sigg, L., "Binding of Heavy Metals to Algal Surfaces," *Water Res.*, **22**(7), 917-926(1988).
6. Cirst, R. H., Martin, J. R., Carr, D., Watson, J. R., Clarke, H. J. and Crist, D. R., "Interaction of Metals and Protons with Algae. 4. Ion Exchange vs Adsorption Models and a Reassessment of Scatchard Plots; Ion-Exchange Rates and Equilibria Compared with Calcium Alginate," *Environ. Sci. Technol.*, **28**(11), 1859-1866(1994).
7. Konishi, Y., Asai, S., Shimaoka, J., Miyata, M. and Kawamura, T., "Recovery of Neodymium and Ytterbium by Biopolymer Gel Particles of Alginic Acid," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**(10), 2303-2311(1992).
8. Lazaro, N., Sevilla, A. L., Morales, S. and Marques, A. M., "Heavy Metal Biosorption by Gellan Gum Gel Beads," *Water Res.*, **37**(9), 2118-2126(2003).
9. Chen, J., Tendeyong, F. and Yiacoumi, S., "Equilibrium and Kinetic Studies of Copper Ion Uptake by Calcium Alginate," *Environ. Sci. Technol.*, **31**(5), 1433-1439(1997).
10. Yoo, I. K., Seong, G. H., Chang, H. N. and Park, J. K., "Encapsulation of *Lactobacillus casei* Cells in Liquid-core Alginate Capsules for Lactic Acid Production," *Enzyme Microb. Tech.*, **19**(6), 428-433(1996).
11. Chang, H. N., Seong, G. H., Yoo, I. K., Park, J. K. and Seo, J. H., "Microencapsulation of Recombinant *Saccharomyces cerevisiae* Cells with Invertase Activity in Liquid-core Alginate Capsule," *Biotechnol. Bioeng.*, **51**(2), 157-162(1996).
12. Koyama, K. and Seki, M., "Evaluation of Mass-Transfer Characteristics in Alginate-Membrane Liquid-Core Capsules Prepared Using Polyethylene Glycol," *J. Biosci. Bioeng.*, **98**(2), 114-121(2004).
13. Blandino, A., Macias, M. and Cantero, D., "Formation of Calcium Alginate Gel Capsules: Influence of Sodium Alginate and CaCl_2 Concentration on Gelation Kinetics," *J. Biosci. Bioeng.*, **88**(6), 686-689(1999).
14. Chai, Y., Mei, L. H., Wu, G. L., Lin, D. Q. and Yao, S. J., "Gelation Conditions and Transport Properties of Hollow Calcium Alginate Capsules," *Biotechnol. Bioeng.*, **87**(2), 228-233(2004).
15. Cellesi, F., Weber, W., Fussenegger, M., Hubbell, J. A. and Tirelli, N., "Towards a Fully Synthetic Substitute of Alginate: Optimization of a Thermal Gelation/Chemical Cross-Linking Scheme ("Tandem" Gelation) for the Production of Beads and Liquid-Core Capsules," *Biotechnol. Bioeng.*, **88**(6), 740-749(2004).
16. Joen, C. and Holl, W. H., "Chemical Modification of Chitosan and Equilibrium Study for Mercury Ion Removal," *Water Res.*, **37**(19), 4770-4780(2003).
17. Shin, E. W. and Rowell, R. M., "Cadmium Ion Sorption onto Lignocellulosic Biosorbent Modified by Sulfonation: the Origin of Sorption Capacity Improvement," *Chemosphere*, **60**(8), 1054-1061(2005).
18. Park, H. G. and Chae, M. Y., "Novel Type of Alginate Gel-based Adsorbents for Heavy Metal Removal," *J. Chem. Technol. Biot.*, **79**(10), 1080-1083(2004).
19. Crist, R. H., Martin, R. J. and Joseph, C., "Uptake of Metals on Peat Moss: an Ion-Exchange Process," *Environ. Sci. Technol.*, **30**(8), 2456-2461(1996).
20. Crist, R. H., Oberholser, K., McQuarrie, J., Crist, D. R., Johnson, J. K. and Brittsan, J., "Interaction of Metals and Protons with Algae. 3. Marine Algae, with Emphasis on Lead and Aluminum," *Environ. Sci. Technol.*, **26**(3), 496-502(1992).
21. Shin, E. W., Karthikeyan, K. G. and Tshabalala, M. A., "Adsorption Mechanism of Cadmium on Juniper Bark and Wood," *Biore-source Technol.*, in press. **98**(3), 588-594 (2007).
22. Davis, T. A., Mucci, A. and Volesky, B., "A Review of the Biochemistry of Heavy Metal Biosorption by Brown Agae," *Water Res.*, **37**(18), 4311-4330(2003).