

Laccaic acid A-XAD-2 킬레이트 수지의 합성과 Pb(II)에 대한 킬레이트 특성

정의한 · 정기호
부산대학교 화학과

Synthesis of Laccaic acid A-XAD-2 Chelate Resin and Its Chelate Characteristics to Pb(II)

Eui Han Jung and Gi Ho Jeong

Department of Chemistry, Pusan National University
Kumjeong-gu Jangjeon-dong San-30, Pusan 609-735, Korea

Laccaic acid A was isolated, refined and fixed to XAD-2 resin by the diazo reaction. The chelation between this resin and metals was investigated for Pb(II), K and Mg. Only Pb(II) was selectively chelated with the XAD-2 resin. The total adsorption capacity for Pb(II) was 8.7 mg/g per 1 g of this resin. This resin showed the adsorption equilibrium within 20 min. at pH above 6.3.

Key words : Chelating resin, Laccaic acid A, Pb(II)

1. 서 론

환경오염이 날로 심화됨에 따라 식수 및 산업폐수 중의 중금속에 대한 관심이 높아짐에 따라 미량 또는 극미량의 금속원소를 정확하게 정량할 수 있는 분석법의 개발 필요성이 절실히 요구되고 있다. 각종 시료 중에 극미량으로 존재하는 금속이온을 분리 및 농축하는 방법은 용매추출법, 킬레이트 수지법, 공침법 등 여러 가지가 있다. 킬레이트수지법은 환경오염 분석시 측정하고자 하는 중금속의 농도가 매우 낮고, 분석에 방해작용을 하는 금속염(Ca, Na, Mg 등)의 농도는 상대적으로 높으며, 측정하고자 하는 중금속을 농축해야 하는 등의 목적으로 유용하게 이용되고 있다. 주로 불용성 탄화수소나 Styrene-Divynylbenzene co-polymer에 특정한 금속과 킬레이트를 형성하는 작용기를 화학반응으로 결합시킨 수지를 킬레이트 이온교환수지라 한다. 이런 이온교환수지로 중금속을 분리하거나 농축하는 방법은 적당한 조건에서 특정 금속과 킬레이트 화합물을 형성할 수 있는 적당한

작용기를 이온교환수지에 부착하거나, 용액에서 이온교환수지와 적당한 착물을 형성하게 하는 방법으로 이용되고 있다. 분석에서 킬레이트수지법은 분석대상 물질을 최고 100 배 까지 농축할 수 있고 리간드에 따라 중금속에 대한 선택성이 달라지며 편리하고 회수율이 좋은 장점이 있다. 지금까지 합성되거나 고정화한 킬레이트수지 중 가장 많이 이용되는 킬레이트 수지는 Imminodiacetate 작용기를 가진 수지¹⁻³⁾로서 알칼리나 알칼리 토금속으로부터 전이금속이온을 분리하거나 중금속과 이온쌍을 분리하기 위해 사용되고 있는 Chelex 100(상표명)과 Diethyldithiocarbamate⁴⁾를 고정화한 것이다. 또 Chawastowska⁵⁾은 Pb의 습식분석 방법으로 알려진 Dithizone을 디아조 반응으로 고정화한 수지로 중금속의 킬레이트 특성을 조사하였다.

본 연구에서 사용한 리간드는 패각충과 락크 패각충(Laccifer lacca KERR, Coccidae)의 유충이 분비하는 수지상의 물질을 물로 추출하여 얻어지는 안트라퀴논계의 락색소 중 락카인산 A(이하

Lac A)이다. 락 색소(Lac color)는 이미 식용 색소로서 많이 사용되고 있으며, 색소 성분이 6.5% 정도 함유하고 나머지는 수지, 밀납 등으로 구성되어 있다. 이 중 색소 성분은 Laccic acid A, B, C, D 및 E 등 5 개의 물질로 혼합되어 있다. Burwood의 보고에 의하면 Lac 색소중 색소성분으로는 Lac A가 85%, Lac B가 5.2% 및 기타의 색소성분으로 구성되어 Lac A가 주성분으로 알려져 있다.⁶⁻⁷⁾ Lac A는 구조적으로 -OH기가 많아 물에 잘 녹고, 두개의 벤젠고리를 가진 구조로 열과 빛에 안정하며 Chelex 100과 같이 두 개의 카르복실기를 가지고 있으며, Fig. 1에서와 같이 디아조늄 이온의 친전자성 치환반응인 디아조화 반응으로 고정화가 가능한 자리를 가질 수 있는 구조적인 특징이 있다. Fig. 1에 5 가지의 색소성분에 대한 구조와 분자량을 나타냈다. 이 5 개의 색소성분 중 주성분인 Lac A를 칼럼 크로마토그래피 방법으로 정제하여 얻은 순수한 Lac A만을 XAD-7에 고정화하여 납에 대한 킬레이트 특성을 조사하였다.

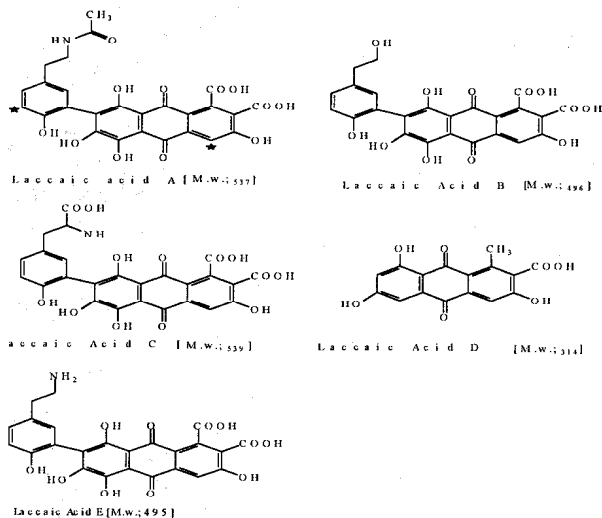


Fig. 1. The structures of Lac Acid and molecular weight (★: The Diazoreaction site)

본 논문에서는 Lac A만을 분리하여 Polystyrene-DVB에 디아조화 반응으로 고정화한 합성 과정과 납 및 알칼리 금속에 대한 흡착 특성을 논하고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1. 측정 및 실험기구

본 연구에서 중금속의 정량은 원자흡광광도계(Perkin-elmer 5100PC)를 사용하였으며, Lac A의 정성 실험에 사용한 FT-IR은 IFS-48(Bruker사, 독일), HPLC는 Waters 600 pump, Waters 486 Turnable absorbance detector로서 column은 Cosmosil 5C₁₈ AR 4.6×150 mm(Nacalai Tesque, Japan), 이동상은 0.01 M Oxalic acid : acetonitrile(4:1) 또는 0.01 M trifluoroacetic acid: acetonitrile(4:1), 유속은 0.7 ml/min, 파장은 UV 280 nm이다. FAB-Mass는 Autospec (Micromass Co. 미국)를 사용하여 확인하였다. 또 Nitropolystyrene-DVB의 질소함량 측정은 자동 단백질분석기(Tecator 1035, Sweden)를 사용하였다.

2.2. 시약

킬레이트수지를 합성하기 위해 킬레이트제는 Lac color(food grade, 중국산)를 Burwood등의 정제법에 따라 정제하여 순수한 Lac A를 얻어 사용하였고 고정상은 Aldrich사의 Amberlite XAD-2 (20~60mesh)를 60°C에서 진공건조 시킨 후 사용하였다. 이 수지의 평균 동공크기와 표면적은 90 Å 및 330 m²/g이다. 중금속의 킬레이트 특성을 조사하기 위해 Pb(NO₃)₂, MgCl₂, 및 KCl을 순수에 녹여 1000 ppm을 만들어 사용하였으며 각 중금속의 표준물질은 AA용 표준용액을 사용하였고, 실험에서 사용한 기타 모든 시약은 특급 또는 일급을 정제하지 않고 사용하였다.

킬레이트제인 Lac color(food grade, 중국산)에 대한 정제방법은 아래와 같다.⁷⁾

칼럼크로마토그래피-Whatman 표준급 셀룰로오스분말 600 g을 큰 평면 그릇에 분산시키고 System III[Ethylacetate : Acetic acid : Water(4:1:5)]의 수용층 120 ml로 적신다. 이 셀룰로오스를 Open Column(153 × 4.8 cm)에 넣고 SystemIII의 유기용매층 100 ml로 신속히 통과시킨다. 또 탈지한 락색소 10 g을 10시간 동안 속슬랫 추출방법으로

메탄올 1 L에 용해한다. 이에 셀룰로오스 분말 70 g을 가한 다음 자석교반기로 교반한다. 용매는 실온에서 감압으로 날려보낸다. 이 고체 잔류물은 미세한 결정으로 진공감압으로 건조하고 System III의 유기용매 약간에 녹여 만들어진 칼럼에 옮긴다. 이 칼럼에 System III의 유기용매로 500 ml/hr의 속도로 용출시킨다. 거의 모든 주 물질이 용출되면 용출액은 색깔이 없어지고 용출액을 질소하의 실온에서 농축하고 항량이 될 때까지 건조한다.

용출액 No(3+4)의 정제

위의 과정으로 얻어진 고체 5.5 g을 환류냉각기를 부착하여 수욕상에서 메탄올 300 ml에 다시 녹이고 뜨거운 상태의 용액을 0.5 μm 여과지로 여과한다. 이 여과물을 약 80 ml로 될 때까지 농축한 후 하룻밤 방치하면 침전물이 생기고 이 침전물 2.4 g을 다시 끓는 메탄올에 녹여 50 ml로 될 때까지 농축하면 결정이 얻어지고 이 물질을 여과하여 에테르 10 ml로 5회 세척하여 Lac A 2.0 g을 얻었다.

2.3. 킬레이트 수지의 합성

킬레이트수지의 합성은 Davis의 방법^{8,9)}을 이용하여 합성하였으며, 그 방법은 다음과 같다

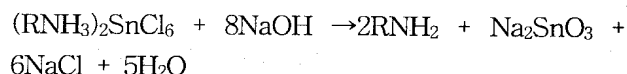
Nitro polystyrene-DVB의 합성

정제한 Amberlite XAD-2(20~80mesh) 5 g을 클로로포름으로 1~2시간 팽윤시킨 후 유리거르개를 사용하여 감압으로 걸렀다. 다음에 수지를 HNO₃ 10 ml와 H₂SO₄ 25 ml가 혼합되어 있는 평저 플라스크에 1시간에 걸쳐 조금씩 가하면서 섞었다. 반응온도는 60℃를 유지하였으며, 이 온도에서 1시간 동안 더 섞은 후 실온으로 식힌 다음, 얼음이 담겨 있는 비이커에 서서히 옮기고 증류수를 가하여 여러 번 씻은 후 과량의 증류수를 가하여 중성이 될 때까지 정치하여 옅은 황색의 Nitro-polystyrene-DVB를 얻었다.

Aminopolystyrene-DVB의 합성

앞에서 얻어진 Nitro polystyrene-DVB를 평저 플라스크에 넣고 SnCl₂ 40 g, 진한 염산 45 ml 및 에탄올 50 ml를 넣은 후 수욕조에서 환류냉각기를

부착하여 10시간 동안 저어주면서 반응시켰다. 이때 수지의 색은 반응이 진행되면서 짙은 갈색으로 변하며 생성된 Aminopolystyrene-주석 착물을 유리거르개를 사용하여 거르고 씻는 액(에탄올: 염산=50:50)으로 과량의 SnCl₂를 제거한 후 과량의 2 M NaOH 900 ml를 넣어 10분간 초음파 세척하여 다음과 같이 반응을 완결시켰다.



생성물을 증류수로 중성이 될 때까지 씻은 후 2 M HCl, H₂O 및 CH₃OH의 순서로 씻어 암갈색의 aminopolystyrene-DVB를 60℃에서 2일간 감압건조시키고 밀봉하여 데시케이터에 보관하였다.

Polystyrene-DVB-diazonium chloride의 합성

앞에서 생성한 aminopolystyrene-DVB를 비이커에 넣고 0℃에서 2M HCl과 2 M NaNO₂를 1 ml씩 번갈아 가며 한방울씩 가하여 디아조화 반응을 시켰으며 반응의 종결은 요오드 전분지에 용액을 묻혔을 때 푸른색을 계속 유지하는 것으로 확인하였다. 얻어진 Polystyrene-DVB-diazonium chloride를 유리거르개로 거르고 0℃로 냉각시킨 1% NaCl 용액으로 pH 4가 될 때까지 빠르게 씻어 자색의 Polystyrene-DVB-diazonium chloride를 얻었다.

Polystyrene-DVB-Lac A의 합성

위의 Polystyrene-DVB-diazonium chloride에 Lac A 5 g을 10% NaOH 100 ml에 녹여 만든 용액에 30분에 걸쳐 조금씩 가해 주었다. 이때 용액은 0℃를 유지하도록 했으며, 수지를 다 첨가한 후에 24시간 동안 저어 주었다. 반응 후 상층액을 버리고 증류수로 씻은 후 0.1 M HCl로 씻고 증류수로 Cl⁻이온이 검출되지 않을 때까지 씻은 후 실온에서 감압건조시켜 갈색의 Polystyrene-DVB-Lac A 킬레이트수지를 얻었다.

2.4. Pb(II), K 및 Mg의 pH에 따른 흡착특성

pH 3~7의 범위에서 배치법으로 흡착특성을 조사하였다. 위에서 합성한 수지 0.1 g씩 삼각플라스

크에 넣고 Pb(II), K 및 Mg 표준용액을 10 ppm 이 되도록 가해준 후 0.01 M 초산염 완충용액에 녹인 후 pH를 조정하여 액 100 ml씩 가한 후 1시간 동안 진탕시킨 후 여과하여 잔류 금속이온의 농도를 원자흡광광도계로 측정하였다.

2.5. Pb(II)의 시간에 따른 흡착곡선

킬레이트수지 약 0.1 g이 들어 있는 삼각플라스크에 납표준용액을 0.01 M 초산염 완충용액에 녹인 후 pH를 6.3으로 조정하여 액 100 ml(10 ppm)를 넣고 교반기로 교반하면서 분당 5 ml씩 취하여 빠르게 여과한 후 원자흡광광도계로 측정하여 시간에 따른 흡착곡선을 구하였다.

2.6. Pb(II)의 최대흡착량측정

pH 6.3 이상에서 Pb(II)표준용액 50 ppm 100 ml에 킬레이트 수지를 0.5 g 가하여 배치법으로 2시간 이상 진탕시킨 후 용액에 남아 있는 납의 농도를 원자흡광광도법으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 킬레이트수지의 안정성

배치법으로 중금속의 흡착실험에 이 수지를 반복적으로 사용하였다. 완충용액으로 중금속을 흡착시킨 후 0.01 N 염산 또는 질산으로 탈착시키고 수지를 회수하여 순수 중에 24시간 이상 방치하여 건조시키는 과정을 25회 이상 반복 사용한 결과 중금속의 흡착률에는 변화가 없었다. 또 합성 후 6개월이 지나도 그 결과는 변화가 없어 이 수지가 매우 안정함을 알 수 있었다.

3.2. Lac A의 분리확인

HPLC에 의한 분리확인

Burwood등의 방법에 따라 3회 추출하여 분리한 Lac A는 Oka등¹⁰⁾의 분석방법과 같이 HPLC로

분리 확인하였다. Fig. 2와 같이 Lac A가 가장 늦게 용리되며, 주성분임을 알 수 있었고 정제한 물질에는 Lac B, C, D, E가 거의 제거되었음을 알 수 있었다.

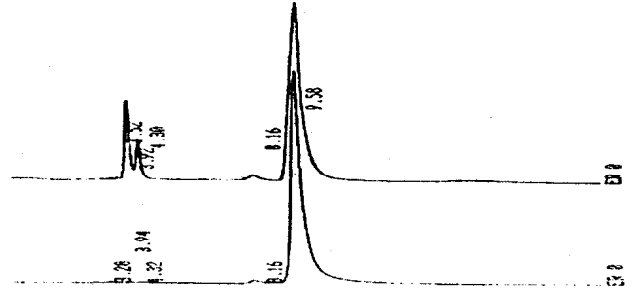


Fig. 2. HPLC Chromatogram of Laccase
Column cosmosil 5C18 4.6×150mm (Nacalai Tesque, Japan) Mobil phase 0.01M Oxalic acid : acetonitrile(4:1) Det. UV 280nm [upper : Lac Color , below ; Lac A]

FAB-Mass(Fast Atom Bombardment)에 의한 분리 확인

Burwood등의 방법에 따라 분리한 Lac A의 FAB-Mass Fig. 3에 나타났다. 분석결과 Lac A의 M+1에 해당하는 m/z 538에서 주 피크가 얻어졌고, Lac B(MW; 496) Lac C(MW; 539), Lac D(MW; 314), Lac E(MW; 495)의 M+1에 해당하는 m/z 497, 540, 314 및 496에서는 피크가 나타나지 않아 Lac A의 분리를 확인할 수 있었다.

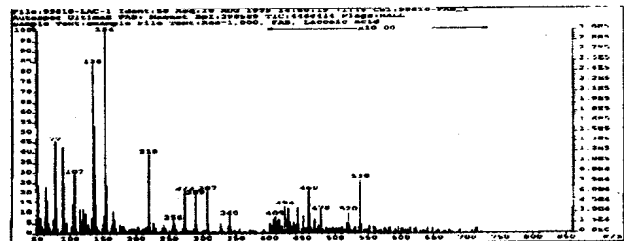
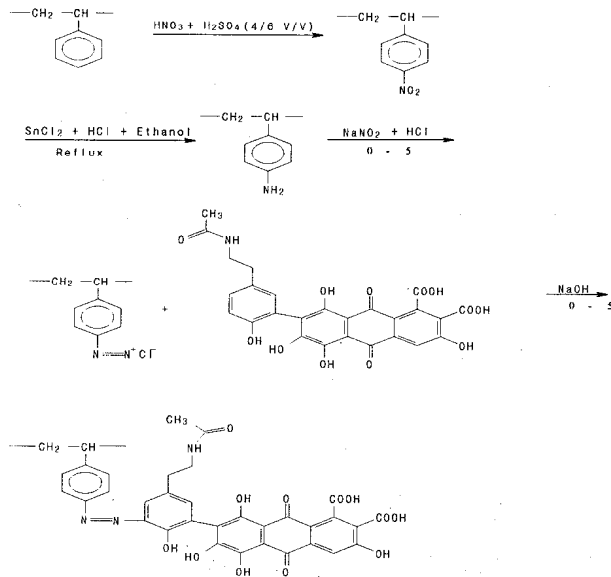


Fig. 3. FAB-Mass spectrum of Lac A.

3.3. Lac A-XAD-2의 합성

본 연구에서 킬레이트 수지는 Polystyrene-DVB co-polymer인 Amberlite XAD-2를 디아조화시킨

후 친전자성 방향족 치환 반응에 의한 Lac A와의 디아조늄 짝지음 반응으로 합성하였으며 합성경로는 다음과 같다.



각 단계별 생성물의 구조는 적외선 분광광도법으로 확인하였으며, 중요한 흡수띠를 Table 1에 나타내었다. 결과에서 보는바와 같이 첫 번째 단계에서 생성된 nitro-polystyrene-DVB의 IR 스펙트럼으로부터 1520 cm^{-1} 과 1348 cm^{-1} 에서 각각 $-\text{NO}_2$ 기의 비대칭 및 대칭 신축진동에 의한 흡수띠가 나타남을 확인할 수 있었다. 또 두 번째 단계에서 생성된 aminopolystyrene-DVB의 IR 스펙트럼에서는 3400 cm^{-1} 근처와 1624 cm^{-1} 흡수띠로부터 $-\text{NH}_2$ 기의 신축진동과 굽힘진동을 확인할 수 있었다.

최종생성물인 polystyrene-DVB-Lac A의 경우는 카르복실기에 의한 흡수띠가 3500 cm^{-1} 에서 나

Table 1. Characterization of NO_2 -XAD-2, NH_2 -XAD-2 and Lac A-XAD-2

| | IR peak (cm^{-1}) | capacity of functional group (mmol/g) |
|----------------------|------------------------------|---------------------------------------|
| NO_2 -XAD-2 | 1525 1348 | 4.51* |
| NH_2 -XAD-2 | 3382 1624 | |
| Laccaic acid | 1684 | |
| A-XAD-2 | 3443 | |

* The result of Auto-Nitrogen Analyzer.

타고 카르보닐기의 특징적인 흡수띠가 1715 cm^{-1} 근처에서 나타남으로써 이 수지 매트릭스에 결합되어 있음을 확인할 수 있었다. 그리고 nitro-polystyrene-DVB의 합성 효율은 총질소 함량을 측정 한 결과 6.32(± 0.15)%의 질소함량을 나타냈고 이는 4.51 mmol/g에 해당된다.

3.4. Pb(II), Mg 및 K의 pH에 따른 흡착특성

pH 3~7의 범위에서 배치법으로 흡착특성을 조사한 결과를 Fig. 4에 나타냈다.

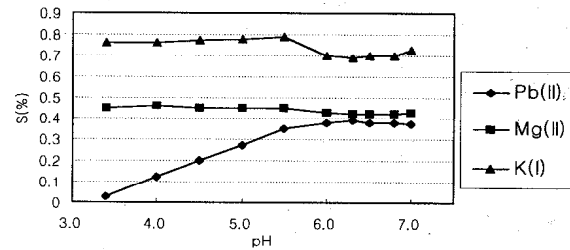


Fig. 4. Sorption curve of Pb(II), Mg, and K as a function of pH.

그 결과 Pb(II)는 수소이온의 농도에 따라 금속 이온의 분포도가 달라지지만 Mg와 K는 변화가 없음을 알 수 있다.

3.5. Pb(II)의 시간에 따른 흡착특성

Fig. 5에 pH 6.3에서 Pb(II)의 시간에 따른 흡착특성을 나타내었다. 그 결과 약 20분에 흡착평형에 도달함을 알 수 있다.

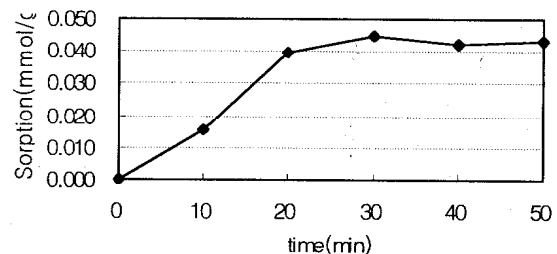


Fig. 5. Sorption Curve of Pb(II) on time (at pH 6.3).

4. 결 론

본 연구에서는 킬레이트제로서 Lac A를 Amberlite XAD-2에 화학결합시켜 합성한 킬레이트 수지를 이용하여 수용액중의 중금속 이온을 흡착시키고 분리·회수하기 위한 최적조건을 조사·검토한 바 다음과 같은 결론을 얻었다.

배치법으로 중금속 이온이 킬레이트 수지에 대해 흡착평형을 이루는 데 필요한 진탕 시간을 측정 한 결과 약 20분의 흡착평형 시간이 소요되어 다른 킬레이트 수지에 비해 빠른 흡착평형을 나타낸다 이는 리간드의 많은 -OH기로 인한 표면장력의 감소로 인한 것임을 알 수 있다. 또 이 수지는 pH 6.3 이상에서 흡착평형을 나타내어 Lac A가 약한 산임을 알 수 있다. Pb(II)에 대한 최대 흡착량을 조사한 결과 0.042 mmole/g(8.7 mg/g)로 나타났고 Pb(II), K, Mg의 혼합용액에서 K와 Mg에 대한 킬레이트 특성을 나타내지 않아 염 중에서 뿐만 아니라 식품등의 전처리 후 잔존하는 Na, K, Mg 및 Ca에 대한 Matrix를 제거하여 미량의 Pb(II) 분석에 응용 가능성이 높다. 킬레이트화 된 Pb(II)의 탈착 조건은 0.01 M 질산으로 95%이상 탈착되었으며, 자연수 중에서의 킬레이트화에 의한 회수율은 95% 이상으로 비교적 높은 회수율을 보였다.

참 고 문 헌

- 1) B. G. Bieckler, *Anal. Chem.*, **1965**, 37, 1054.
- 2) J. P. Riley and Tayler, *Anal. Chim. Acta*, **1968**, 41, 175-178
- 3) A. D. Matthews and J. P. Rieley, *Anal. Chim. Acta*, **1970**, 51, 287.
- 4) A. Townshend **1995**, "Encyclopedia of Anal. Sci.", 4, 2298-2306
- 5) J. Chwastowska, E. Kosiarska *Talanta* **1988**, 35. 6. 439-442
- 6) 谷村顯雄, 片山 脩, 遠藤英美, 黒川和男, 吉積智司 **1979**, "천연착색료 handbook" 光琳 Pres. 381-388
- 7) R. Burwood, G. Read, K. Schofield and D. E. Wright *J. Chem. Soc.* **1965**, 6067-6073
- 8) R. V. Davis, J. Kennedy, E. S. Lane and J. L. Williams, *J. Appl. Chem.*, **1959**, 9, 368-371.
- 9) C. H. Lee, S. E. Lee, J. H. Lim, T. Y. Eom, I. W. Kim, C. H. Kang and W. Lee, *J. Korean Soc. of Anal. Sci.* **1993**, 6. 5. 489-499.
- 10) H. Oka, Y. Ito, S. Yamada, T. Kagami, J. Hayakawa, K. Harada, E. Atsumi, M. Suzuki, M. Suzuki, H. Odani, S. Akahori, K. Maeda, H. Nakazawa and Y. Ito *J. Chromatography A*. **1998**, 813. 71-77.