

알지네이트계 고분자 계면활성제의 합성

강 현 아 · 신 문 식 · 이 무 열 · 전 규 종 · 양 지 원
한국과학기술원 화학공학과, 동경공대¹
(접수 : 2000. 7. 18., 게재승인 : 2000. 8. 21.)

Synthesis of Alginate-derived Polymeric Surfactants

Hyun-Ah Kang, Moon-Sik Shin, Moo-Yeol Lee¹, Gyu-Jong Jeon, and Ji-Won Yang[†]
Dept. of Chemical Engineering, KAIST, Taejon, 305-701, Korea, TIT(JAPAN)¹
(Received : 2000. 7. 18., Accepted : 2000. 8. 21.)

Alginate derivatives possessing various lengths of alkyl amine (C8, C12, C16) chain were prepared by oxidation followed by reductive amination of alginate, and the products were characterized by spectral analysis. The surface tension, critical micelle concentration (c.m.c.) and solubility of a hydrophobic compound, azobenzene, were examined. Series of synthesized alginate-derived polymeric surfactants (APSs) reduced the surface tension. The dissolving capacity of APSs toward azobenzene was about half that of SDS. In order to investigate the capacity of metal adsorption, Co and Pb were selected as a representative metal. The overall removal efficiency of APSs were high compared with that of alginate at pH 3, 5 and 7 respectively. Major mechanism of the heavy metal removal is the complex of metal with carboxyl group.

Key Words : alginate, polymeric surfactant, azobenzene, heavy metal

서 론

다당류는 자연계에 풍부하게 존재하며 값이 저렴함으로 인해 그 높은 이용가치를 인정받으며 다양한 분야에서 이용되고 있다(1). 특별히 화학적 및 생물학적 방법을 통해 구조가 변형된 다당류는 점도, 겔화, 금속과의 착물 형성 또는 약물 전달 능력 등의 변화된 특이성을 나타냄으로써 새로운 가능성을 보이고 있다(2, 3). 다당류를 변형시키는 데는 여러 가지 방법이 있지만 다당류에 있는 작용기들의 낮은 반응성을 고려해 볼 때, 특정 반응성이 높은 작용기를 먼저 도입한 후에 화학적·생물학적 모사를 하는 것이 바람직하다(4). 물에 녹는 성질을 가진 다당류에 소수성기를 도입함으로써 친수성과 생분해 가능한 특징을 동시에 지닌 고분자 계면활성제를 합성할 수 있을 것이다(5). 이러한 천연 고분자 계면활성제는 환경정화부문 중에서 중금속과 유기물을 동시제거 가능한 세척제로서 응용 가능성이 있다.

지금까지의 오염정화 연구에서는 중금속 또는 유기물 하나에만 초점이 맞추어져 있었지만 오염 실태를 고려해 볼 때 중금속과 유기물의 두 가지가 혼합되어 있는 경우에 대해서

도 많은 연구가 필요하다. 혼합 오염물을 효율적으로 처리하기 위해서는 계면활성제의 친수·소수성을 동시에 이용해야 하는데 이러한 당류계 계면활성제에 의해 형성된 고분자 미셀 구조는 단분자 미셀 구조보다 안정적으로 세정역할을 해 줄 수 있을 것이다. 뿐만 아니라 환경 친화적인 면에서 2차 오염이나 독성을 고려해 볼 때, 화학물이 아닌 자연물 유래의 고분자 계면활성제의 합성은 필요하다. 이러한 범용 화학 계면활성제에 비해 환경친화성이 좋은 당류계 계면활성제에 관한 연구가 아직 미흡한 상태에 있는데, 이것은 당류계 계면활성제가 생분해성이 우수하고 인체에 해가 적지만, 반응조건이 다른 계면활성제에 비해 까다롭고 어렵기 때문인 것으로 보인다.

이러한 자연물유래의 알지네이트계 고분자 계면활성제 (Alginate-derived Polymeric Surfactants, APSs)를 합성하는 방법을 확립할 경우 환경적인 응용 분야로는 대부분의 중금속 함유 폐수·토양의 처리, 유류오염지역의 정화, 지하수나 토양 속의 중금속과 유기물의 동시제거에 응용될 것으로 기대된다. 본 연구에서는 자연계에 존재하는 다당류 중에서 중금속 제거능이 뛰어난 알지네이트(6-8)를 선별하였으며 이의 화학적 수식을 통하여 음이온계 수용성 계면활성제를 합성하여 그 특성을 조사한 후, 수용액에서의 중금속과 유기물의 동시제거 가능성을 확인하였다.

[†]Corresponding Author : Department of Chemical Engineering, KAIST 373-1 Kusung-dong, Yuseong-gu, Taejon 305-701, Korea
Tel : 82-42-869-3924, Fax : 82-42-869-3910
E-mail : jwyang@kaist.ac.kr

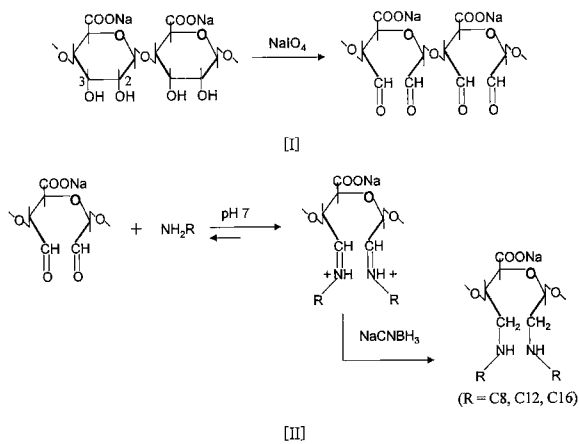


Figure 1. Synthetic mechanism of APSs.

재료 및 방법

시약 및 재료

알지네이트는 Sigma사에서 구입한 것으로 sodium salt 형태이며 *Macrocystis pyrifera* (Kelp) 에서 추출된 것으로 사용하였다. 산화제 NaIO₄, 환원제 NaCNBH₃ 와 세 종류의 알킬 아민 (octyl amine (C8-NH₂), dodecyl amine (C12-NH₂), hexadecyl amine (C16-NH₂))은 Aldrich사에서 구입하여 사용하였다. 유기물인 Azobenzene은 Wako사의 제품을 사용하였으며, 이 Azobenzene이 들어있는 용액을 필터 해 주기 위해 Whatman사의 Glass microfibre filter를 사용해 주었다. 기타 1-propanol, Ethylene glycol, Methanol은 Junsei사에서 구입하였다. 시료를 분리해 내는 과정에서 Specturm사의 Spectra/Por® MWCO 3500을 사용하여 투석을 수행하였으며, 이어서 동결건조기를 이용하여 건조하였다.

2, 3-dialdehydic alginate 합성 [I]

알지네이트가 물에만 용해되는 특성을 고려하여 수용액 상에서 반응을 시키는 것이 유리하다고 판단되며 또한 다양한 반응 가능성을 제공해 주는 방법으로서 알지네이트에 알데하이드 작용기를 도입하였다(9). Figure. 1[I]에서 보는 바와 같이, alginate의 uronic acid unit에서 2번, 3번 탄소 결합이 끊어지면서 알데하이드 기가 생성된다. 이때 산화제인 NaIO₄의 양을 조절함으로써 다양한 산화율을 가진 2,3-dialdehydic alginate를 합성하였으며 이것을 APSs 합성에 있어서의 기초 출발 물질로 사용하였다. 2% (w/v) 농도의 알지네이트 용액 200 mL가 들어있는 플라스크에 1-propanol (물:1-propanol = 4:1) 50mL를 첨가해 주었으며 4℃ 에서 빛이 들어가지 않는 조건하에서 24 hr 동안 교반시켜 주었다. 반응 후 미반응된 NaIO₄를 소멸시키기 위해 Ethylene glycol을 10 mL 첨가해 주었으며 MWCO 3500 membrane을 이용하여 투석시킨 후에 동결건조하여 10%, 20%, 30%, 40%, 50% 산화된 2,3-dialdehydic alginate를 얻었다. 산화율을 달리한 이유는 생성된 알데하이드 기의 양을 달리함으로써 도입할 amine의 양을 다양하기 위해서이다. 분자량 확인은 GPC (gel permeation chromatography) 를 이용하였으며, 용리액의 조건은 0.1N NaNO₃, 유속은 0.5 mL/min이었으며, 칼럼은 Waters Ultrahydrogel column을 사용

하였다. 분자량의 검량 곡선을 얻기 위해 Pullulan (Shodex P-82, 5.9×10³ ~ 78.8×10⁴)을 이용하였다. 그 결과 다음과 같은 검량 곡선을 얻었다.

$$\text{Log } Y = -0.3778 X + 11.1398 \quad (X : \text{min}, Y : \text{MW} \times 10^{-4}, r^2 = 0.9993)$$

또한 시간별로 산화되는 과정을 조사하기 위해 4.92 mmol의 알지네이트와 5 mmol의 NaIO₄ 를 이용하여 동일한 산화 실험을 수행하면서 플라스크 내의 용액 중의 미반응된 NaIO₄의 농도를 UV spectrophotometer를 이용하여 290nm에서 측정하였다. 미반응된 NaIO₄의 농도는 다음과 같은 검량 곡선에 의해 구했다.

$$[\text{Abs. } 290\text{nm}] = 0.23474 \times [\text{미반응된 NaIO}_4 \text{의 농도}] - 3.95 \times 10^{-3} \quad (r^2 = 0.9995)$$

Reductive amination (APSs 합성) [II]

산화된 알지네이트에 있는 알데하이드 기를 모두 reductive amination (Figure. 1[II])에 의해 amine으로 변형시켜 줄 것이며, 이때 알킬 사슬의 길이에 따른 효과를 조사하기 위해 각각의 산화된 알지네이트를 C8-NH₂, C12-NH₂, C16-NH₂와 반응시켰다. 이때 사용되는 환원제로는 선택성이 높아서 알데하이드 기와는 반응하지 않으면서 중간생성물인 imine 탄을 선택적으로 환원시켜 주는 NaCNBH₃를 사용하였다(10-12). APSs의 전반적인 합성 메카니즘은 Figure 1과 같다. 10% 산화된 알지네이트 (10%CHO) 0.404 g (약 2 mmol)을 pH 7 phosphate buffer(13) 20 mL에 녹인 플라스크에 NaCNBH₃ 0.092 g (1 mmol)를 첨가해 준 후, C8-NH₂ 0.083 ml (0.5 mmol)가 들어있는 MeOH 5 mL를 넣어주면서 교반시켜 주었다. 24hr 후에 원심분리를 통해서 플라스크 내의 약간의 침전물을 제거해 준 후, 용액은 MWCO 3500 membrane을 이용하여 dialysis 시킨 후에 동결건조하여 생성물 (10%CHO-C8)을 얻었다. 다른 APSs도 동일한 방법으로 얻었다. APSs에 알킬 기가 도입된 것을 일차적으로 확인하기 위해 IR 스펙트럼을 이용하였으며 합성된 APSs의 표면활성능력은 tensiometer (KRÜSS, Digital Tensiometer K10ST)를 이용하여 ring method로 측정하였다.

Azobenzene 용해 능력

합성된 APSs의 유기물에 대한 용해 능력 (solubilizing capacity)을 확인하고자 유기물 중에서 UV spectrophotometer로 확인이 가능한 azobenzene을 사용하였으며(14), 이것의 특성 파장 420 nm에서 흡광도를 측정하였다. 이 실험에서는 유기물을 용해시키는 능력을 당류계 고분자 계면활성제인 APG(Alkyl polyglycosides)와 비교하였다. APS 용액이 420 nm의 파장을 흡수하는 영향을 상쇄시키기 위해, 먼저 10 g/L 농도의 계면활성제 용액 5mL의 흡광도(a1)를 측정 한 후에 0.1g의 azobenzene을 넣어 주었다. 유리병 속에 든 이 용액을 5일 동안 포화시켜 주었고, 포화용액을 여과한 후 용액의 흡광도(a2)를 측정하였다. 흡광도의 차이 값 (a2-a1)을 비교함으로써 APS에 의해 용해된 azobenzene의 양을 확인하였다.

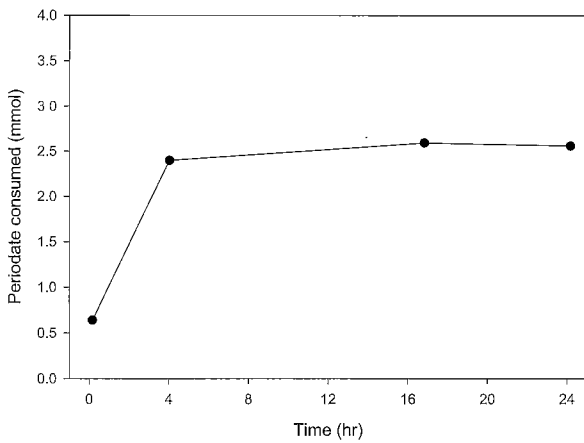


Figure 2. Oxidation of alginate at 4°C in 0.25M NaIO₄.

중금속 흡착 실험

이미 중금속 제거제로서 알려져 있는 알지네이트(15)를 이용하여 만든 고분자 계면활성제 APSs의 중금속 제거 효율을 확인하기 위해 대표적인 중금속으로 납과 코발트를 선택하였다. batch 흡착실험을 하였으며, 이때 각각의 시료에 대해 pH에 따른 중금속 제거율의 변화를 조사하기 위해 용액의 pH 3, 5, 7에 대해서 조사하였다. 실험은 5.0 g/L APS 용액 5mL가 들어있는 유리병에 40 ppm Pb(NO₃)₂ 용액 5mL 넣어 준 후, 12시간 방치하였다. 다시 용액을 MWCO 3500 membrane에 넣어 준 후, membrane의 바깥쪽은 동일한 pH를 가진 금속이 없는 용액 40 mL로 채워주었으며 이 플라스크를 24시간동안 교반시켜 주었다. 그 다음, membrane 바깥쪽 용액 10 mL 취하여 atomic absorption spectrophotometer (AAS, Perkin-Elmer model 3300)를 이용하여 흡착되지 않은 납의 농도를 계산하였다. Pb의 AAS 분석시 air-acetylene flame, wavelength 283.3nm, slit 0.7의 조건을 사용하였다. Co의 경우에는, CoCl₂를 사용하였으며 실험방법은 납의 경우와 동일하며 초기 농도는 60 ppm 이었다. Co 분석을 위해 air-acetylene flame, wavelength 240.7 nm, slit 0.2의 조건을 사용하였다.

결과 및 고찰

2, 3-dialdehydic alginate와 APSs의 합성

첨가되는 metaperiodate의 양을 정량적으로 첨가해 줌으로 10%~50% 산화된 알지네이트를 각각 만들었으며 그 수율은 94~95% 였다. 각각의 분자량은 산화에 의해 34~53% 감소하였으며 GPC 분석결과는 Table. 1과 같다. 산화실험의 결과, Figure. 2에서 보는데와 같이, 소비된 산화제의 양은 넣어 준 산화제의 51.18%였다. 따라서 alginate의 총 uronic acid units의 약 51.18%가 산화되는 것으로 확인되었다. 따라서 10%~50% 사이의 산화는 선형적으로 일어나므로 산화제의 양에 의해서만 조절 가능하다고 볼 수 있다. 표에서 10% oxidation (10%-CHO)은 알지네이트에 있는 총 uronic acid units에서 10% 만 산화되도록 산화제를 넣어 주었다는 것을 의미한다. 이러한 결과는 알지네이트의 분자 구조적인 특성상 metaperiodate 분자가 접근하는 것이 용이하지 않은 부분

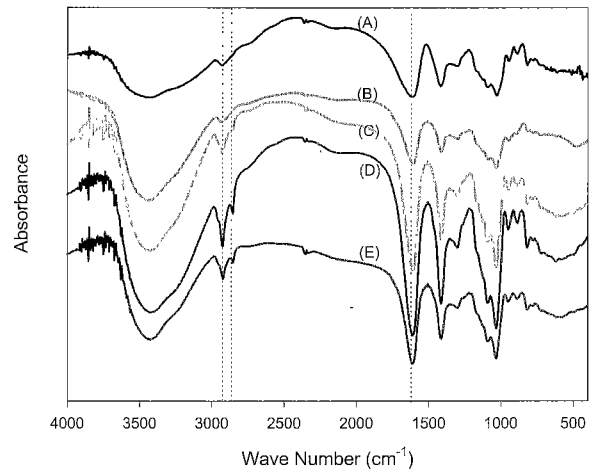


Figure 3. IR spectra (A) Na-alginate (B) 10%-oxidized alginate (10%CHO) (C) 10%CHO-C8 (D) 10%CHO-C12 (E) 10%CHO-C16 (1610cm⁻¹ : C=O stretching band ; 2854, 2917cm⁻¹ : C-H stretching band).

이 존재한다는 연구자들의 결론(16)과 일치한다. 합성된 2,3-dialdehydic alginate의 IR 스펙트럼은 알지네이트의 그것과 별다른 차이를 보이지 않았다. 또한 합성된 APSs의 IR 스펙트럼은 Figure. 3에서 보는 바와 같이 2854, 2917cm⁻¹에서의 C-H stretching band를 확인할 수 있었다.

Table 1. Molecular weight of 2,3-dialdehydic alginate.

Material	MW(×104)	Retention Time(min)
Na-alginate	34.4	25.417
10% oxidation	22.6	25.900
20% oxidation	19.0	26.100
30% oxidation	21.9	25.933
40% oxidation	15.97	26.300
50% oxidation	18.72	26.117

APSs의 표면장력

고분자 계면활성제도 단분자 계면활성제와 같이 미셀을 형성, 표면장력을 낮추어 줄 수 있으므로(14), 합성된 APSs의 표면활성능력을 확인해 보았다. 순수한 알지네이트 (7.55 g/L)의 경우는 증류수의 표면장력 값과 동일하였으며 그 값은 70.4 m.N.m⁻¹ 이었다. 동일한 농도 7.56 g/L에서 APSs의 표면장력 값 (Figure. 4)을 비교해 보면, 알킬 사슬이 20% 이상인 경우에서 C8 (octyl amine)이 치환된 경우가 표면활성능력이 상대적으로 우수하였다. Figure. 5에서 보면, APSs-C8에서 산화도가 높은, 즉 C8 사슬이 더 많이 붙은 경우에 대해서 표면 활성능력이 더 우수하게 나타났다. 전체적으로 볼 때, 알킬 그룹의 치환도가 높아지고 탄소 체인의 길이가 길어질수록 APSs의 표면장력이 증가하거나 감소하며 적절한 농도에서 최소값을 갖는다는 것을 알 수 있었다. 결과에 의하면 APS 30%-C8과 40%-C8가 적은 농도에서 최소값들을 보였으며, 표면활성능력이 우수한 것으로 나타났다. 이것은 단분자 계면활성제와는 달리 고분자 계면활성제의 특징상 고분자 골

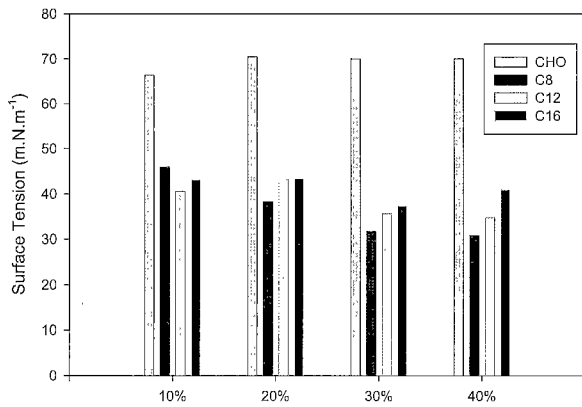


Figure 4. Surface tension of various APSs at the concentration 7.56 g/L.

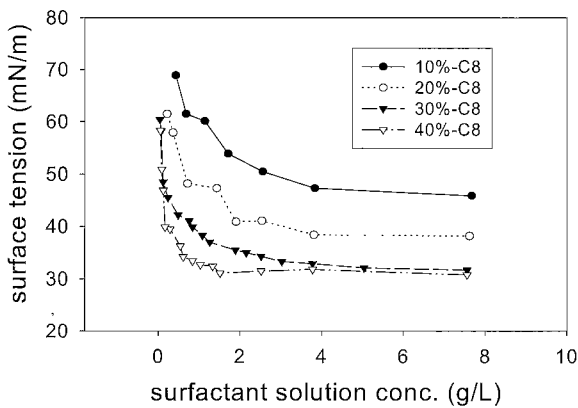


Figure 5. Surface tension vs. the concentration of APSs-C8 (octyl amine).

격이 미셀 형성에 영향을 주기 때문으로 보인다.

유기물 제거

합성된 APSs와 당류계 고분자 계면활성제인 APG의 정성적인 유기물 용해능력을 용해된 azobenzene의 양(a2-a1)을 통해서 조사·비교하였으며 Figure. 6에 나타내었다. 알지네이트와 2, 3-dialdehydic alginate에 의한 결과는 azobenzene으로 포화된 물에 대한 값과 유사하다. 산화된 정도가 10%, 20%인 APSs는 전체적으로 azobenzene을 효과적으로 녹여내지 못했다. 30% 산화된 알지네이트에서는 C12 사슬이 붙은 경우에 우수한 용해능을 보였으며, 40% 산화된 알지네이트의 C8 사슬이 붙은 계면활성제의 경우가 APG와 비교해 볼 때 우수한 용해능력을 나타냈다. 이것으로 알지네이트의 골격에 붙어있는 사슬들이 모여서 미셀을 형성한다는 것을 알 수 있으며 또한 순수한 알지네이트가 유기물 제거능을 갖지 못했던 반면에, 알지네이트에 단순한 알킬기 사슬을 도입해 줌으로써 유기물을 제거할 수 있게 되었다.

용액 중에서의 납 제거

일차적인 중금속 제거 가능성 확인을 위한 실험을 통해 APSs 가 Pb 또는 Co 가 함유된 용액으로부터 중금속을 상당히 우수한 성능으로 제거할 수 있는 것으로 확인되었다. 50% 산화된 경우만을 제외하고는 순수한 알지네이트와 거의

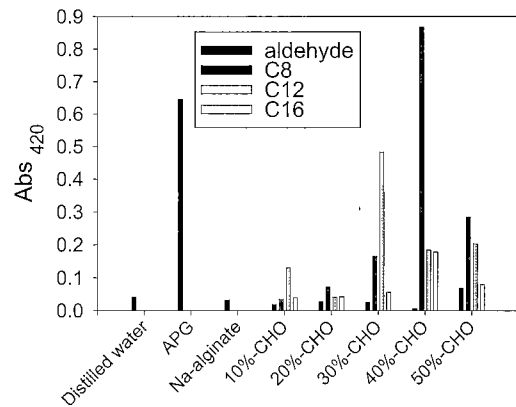
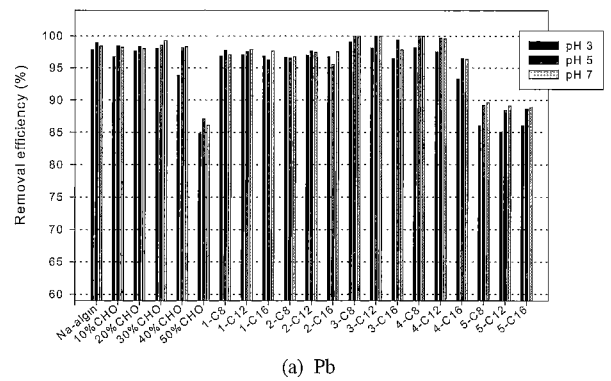
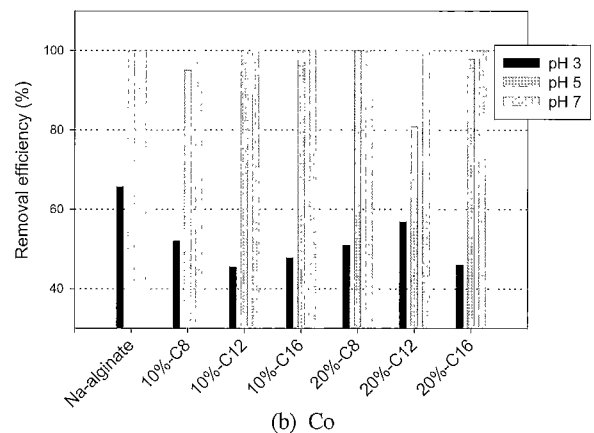


Figure 6. azobenzene solubilizing ability test.



(a) Pb



(b) Co

Figure 7. Removal efficiency of (a) Pb and (b) Co.

유사한 제거율을 보였으며, 이것은 원래의 알지네이트 골격이 가지고 있는 carboxyl 기를 통한 금속과의 착물형성에 기인하는 것으로 보인다. Figure. 7(a)의 결과에서 살펴보면, 10~40% 산화된 APSs 가 pH 3의 산성조건하에서도 용해되어 pH 5, 7에서의 제거율에 비해 2~3%정도만 감소하였다. Co의 경우, pH 3의 조건하에서는 전체적으로 제거율이 낮았으며 APSs의 효율은 전반적으로 우수했다. 이는 알지네이트를 모사하는 과정을 거치더라도 원래 가지고 있던 중금속 제거능은 거의 유지하고 있다는 것을 보여준다. 이 실험에서 사용된 초기 Pb 농도는 20 ppm이었지만, 앞으로 합성된 계면활성제의 최대 금속 제거능을 확인하는 실험을 수행할 것이다.

요 약

자연물 유래의 생고분자 (biopolymer) 인 알지네이트를 이용하여 천연물 소재의 고분자 계면활성제를 합성하고자 하였으며, 이를 위해 알지네이트를 화학반응을 통해 변형시켰다. 합성된 알지네이트계 고분자 계면활성제 (APSs)의 특성을 파악하기 위해 표면장력, 유기물 용해 실험 (azobenzene), 및 회분식 방법에 의한 중금속(Pb, Co) 제거 실험을 수행하였다. 그 결과, APSs는 순수한 알지네이트에는 없었던 표면활성능력을 가지고 있었으며, 또한 Pb, Co 제거율이 순수한 알지네이트와 상응하는 높은 값을 나타냈다. 유기물 제거 실험 결과는 일반적인 경향을 보이지는 않았는데 이는 고분자 골격이 존재함으로 인해 미셀 형성에 영향을 미치는 것으로 보인다. 40%산화된 알지네이트에 C8 (octyl amine)을 도입한 계면활성제의 경우, 상용되고 있는 당류계 고분자 계면활성제인 APG 와 유사한 제거능을 보였다. 결과 APSs 에 의해 유기물과 중금속이 제거되었으며 이것으로 볼 때 순수한 알지네이트에 소수성기를 도입해 줌으로서 새로운 기능이 부여된 세정제로서의 APSs가 합성되었음을 알 수 있었다.

감 사

본 연구는 한국과학재단의 신형원자로 핵주기 및 방사선 관리 연구 (과제번호 1991-G0107)의 연구비 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. R. L. Whistler (*Editor*) (1973), *Industrial gums*. Academic Press, New York
2. R. G. Schweiger (1979), *Carbohydr. Res.*, 70, 185
3. B. Tabushi, Y. Kobuke, and T. Nishiya (1979), *Nature*, 280, 665
4. Yalpani, M. and Hall, L. D. (1981), Some chemical and analytical aspects of polysaccharide modifications. I. Nitroxide spin-labelling studies of alginic acid, cellulose, and Xanthan gum, *Can. J. Chem.*, 59, 3105-3119
5. Yoshioka, H., Nonaka, K., Fukuda, K. and Kazama, S. (1995), Chitosan-derived polymer surfactants and their micellar properties, *Biosci. Biotech. Biochem.*, 59(10), 1901-1904
6. B. Volesky (1990), *Biosorption of Heavy Metals*, CRC Press
7. Grant, G. T., Morris, E. R., Rees, D. A., Smith, P. J. C. and Thom, D. (1973), *FEBS Letter*, 32, 195
8. Schweiger, R. G. (1962), Acetylation of alginic acid. I. Preparation and viscosities of algin acetates, *J. Org. Chem.*, 27, 1786-1791
9. Marie-Christiane Carre (1991), Covalent coupling of a short polyether on sodium alginate : Synthesis and characterization of the resulting amphiphilic derivative, *Carbohydrate Polymers*, 16, 367-379
10. Herbert C. Brown and S. Krishnamurthy (1979), Forty years of hydride reductions, *Tetrahedron*, 35, 567-607
11. Borch, R. F., Bernstein, M. D. and Durst, H. D. (1971), The cyanohydrinborate anion as a selective reducing agent, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93(12), 2897-2904
12. Lane, C. F. (1975), Sodium cyanoborohydride-A highly selective reducing agent for organic functional groups, *Synthesis*, March, 135-146
13. Carré, M. C. (1991), Covalent coupling of a short polyether on sodium alginate : Synthesis and characterization of the resulting amphiphilic derivative, *Carbohydrate Polymers*, 16, 367-379
14. Yoshioka, H., Nonaka, K., Fukuda, K. and Kazama, S. (1995), Chitosan-derived polymer surfactants and their micellar properties, *Biosci. Biotech. Biochem.*, 59(10), 1901-1904
15. Geesey, G. G. and Jang, L. K. (1989), in *Metal ions and Bacteria*, p.325, Wiley, New York
16. Painter, T. and Larsen, B. (1970), Formation of hemiacetals between neighbouring hexuronic acid residues during the periodate oxidation of alginate, *Acta Chem. Scand.*, 24, 813-833