

패각의 소성 특성 및 지속성 담지체 제조에 관한 연구

김용렬[†] · 윤철훈

대전대학교 공과대학 화학공학과
(2009년 3월 25일 접수 ; 2009년 5월 29일 채택)

A study on the Calcination Characteristics and Supporter for Durability using waste shell such as *Crassostrea gigas*

Yong-Ryul Kim[†] · Cheol-Hun Yoon

[†]Department. of chemical Engineering, University of DeaJin, Pocheon, 487-711, Korea
(Received March 25, 2009 ; Accepted May 29, 2009)

Abstract : Today, wastes of much quantity by fast industrialization and increase in population, population concentration etc. of modern society are increasing. Much oyster shell is breeding by character and conduct of oyster-industry for a long time among them. Oyster shell which breed by-product in oyster cultivating industry that specific gravity of domestic seashore cultivating industry is high is causing environmental problem by problem and so on hindrance, nature spectacle's waste and health hygiene on administration if it is pollution of district along the coast fishing ground, number of public ownership being stored in open area in seashore. About new material just-in-time through recycling and he of oyster shell by these problem wide that study. Go forward more and investigate special quality that is oyster shell's physical chemistry red in this research and oyster shell oyster shell which cause several environmental problems developing ability agricultural chemicals that use this encapsulating micro by ability carrier that is environmentally application possibility examine wish to.

Keywords: waste Oyster shell, Durability, carrier, agricultural chemicals

1. 서론

오늘날 현대사회는 급속한 산업화와 인구증가, 인구집중 등으로 인하여 많은 양의 폐기물이 증가하고 있다. 그 중 오래 전부터 굴 수화양식의 성행으로 다량의 굴 패각이 발생하고 있다. 국내 해안 양식업 중 비중이 높은 굴 양

식업에서 부산물로 발생하는 굴 패각은 해안에 야적되어 연안어장의 오염, 공유수면 관리상의 지장, 자연경관의 훼손 및 보건위생상의 문제 등으로 환경문제를 초래하고 있다. 그러므로 수산 폐기물의 효율적 처리 및 부가가치의 활용면에서 이러한 폐수산물의 자원으로서의 재활용은 환경적으로 큰 의미가 있을 것이다. 우리나라에서 생산되는 각종 수산물에 그 종류가 매우 다양하며, 따라서 이의 처리 과정에서 각

[†]주저자 (e-mail : yrkim@daejin.ac.kr)

종 형태의 폐기물이 발생하고 있다. 이들 가운데 특히 조개 및 굴 등의 가공 시 발생하는 폐각류는 그 양이 상당할 뿐만 아니라 쉽게 퇴비로 재활용할 수도 없으며, 이의 매립 시 장기간에 걸쳐 토양 및 지하수에 영향을 미칠 수 있는 특성을 가지고 있다. 현재 우리나라의 굴 수화양식장의 총면적은 약 3,590ha이며, 2000년 경남 지역만의 굴 폐각 처리 비용이 약 15억원이었다[1]. 이러한 굴 폐각의 발생량은 전국적으로 약 30만 톤으로 생굴발생량의 약 9배에 달하는 것으로 예상되고 있으며 이 중에서 종패 불이용으로 9%, 비료 및 공업원료로 1%, 약 10%만이 재활용되고 있고, 대부분이 공유수면 매립이 39%, 해안 야적 51% 등으로 90%정도는 폐기되고 있는 실정으로서, 이들 굴 폐각의 재활용 방안이 시급한 것으로 생각된다. 이러한 문제로 인해 굴 폐각의 재활용 및 그를 통한 신물질 생산에 관해 폭넓게 연구되어 지고 있는데, 일부는 종묘로 쓰이거나 토마토에 붙은 가루곰팡이의 문제를 해결하는데 이용하고 있으며, 토마토의 칼슘부족으로 발생하는 꽃 끝 썩음 방지 및 치분으로 사용되어 치약을 만드는 재료 등으로 다양하게 사용되고 있다. 또 다른 응용 및 연구 분야를 살펴보면 석회대용의 토양개량 및 과수원의 질소비료로 사용하여 모래 토양의 산성 유발 방지에 관한 연구가 진행되었고[2], 굴 폐각을 이용한 피혁폐수 중의 인 제거 특성에 관한 연구[3]가 수행되었으며, 복토재로 활용하기 위한 중금속과 유기물의 흡착능에 관한 연구[4]도 보고되고 있다. 그 밖에도 굴 폐각을 이용하여 인산칼슘 및 수산화 인산칼슘의 제조에 대한 연구[5]와 중금속 흡착제거에 관한 연구[6] 및 수중에 존재하는 불소처리에 관한 연구[7]가 진행된 바 있다.

본 연구에서는 굴 폐각의 물리화학적 특성을 조사하고 토양에서 잔류 지속성 효과를 나타낼 수 있도록 굴 폐각을 미세코팅 하여 이를 이용한 기능성 응용농약을 개발함으로써 여러 환경문제를 유발하는 굴 폐각을 친환경적인 기능성 담체로의 적용 가능성을 검토해 보고, 한계를 드러내고 있는 농약의 대체 물질에 관해 연구해 보고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 실험 재료

실험에 사용된 폐각은 경남일대 해안에 야적된 폐각을 수거하여 흙과 같은 큰 불순물만 떨어질 정도로 여러 번 세척하였다. 육안으로 식별 가능한 일부 유기물을 떨어내기 위해 약간의 솔질을 하고 자연 건조시켰다. 충분히 자연 건조된 굴 껍질은 막자사발을 이용해 분쇄하고 체를 이용하여 크기별로 분리한 후 사용하였다. 입자의 크기는 대·중·소로 구별하였으며 각각 30~70, 70~100, 100 mesh이하로 구분하여 보관하였다. 크기별로 구분한 폐각은 소성온도 750℃를 선정하여 2시간 동안 회화로에서 소성하였다. 담지화에 내부 담지 물질로는 성장조절제로서 시판되고 있는 포리옥신 분체(동부한농화학)를 구입하여 사용하였으며, 구조는 Fig. 1과 같다. 담지화에 이용된 천연 고분자로는 rosin gum(SIGMA, LOT No. 33H1149)을 이용하였으며 용제로는 비점이 낮은 할로겐화 알칸류, 에틸아세테이트, 디에틸에테르, 시클로헥산 등을 사용하였으며, 단일 혹은 둘 이상의 용제를 혼합하여 사용하였다. 1차 유화에 사용되는 유기용제의 양은 활성성분과 고분자의 총량에 대해서 3 내지 50배의 양을 사용하였으며, 최종 진행과정에서는 7 내지 12배의 양을 사용했다. 실험에 사용한 계면활성제는 비이온성 계면활성제로 Tween 80과 60(Atlas Powder Co.)을 0.5~1.5% 범위에서 사용하였다.

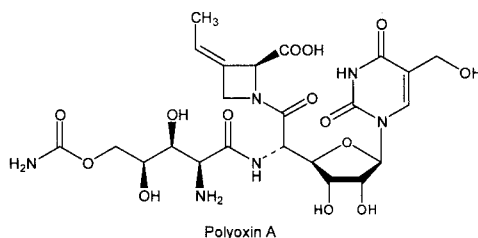


Fig. 1. Chemical structure of Polyoxin.

2.2. 폐각의 물리화학적 측정

폐각이 함유하고 있는 높은 칼슘성분을 이용하기 위해 소성을 실시하였다. 본 실험에서는 자연 상태의 폐각이 함유하고 있는 탄산칼슘을 산화칼슘으로 환원시키면 보다 높은 칼슘 용출을 기대할 수 있을 것으로 예상하였다. 우선 최적의 소성 온도를 파악하기 위하여 시료의 일정량을 취해 열중량 분석기(HP, TGA-21)에

서 1200℃까지 분당 30℃의 승온 조건으로 질소 가스만을 주입시켜 열분해에 따른 각 시료의 소성특성을 파악하였다. 소성 방법은 수세 후 건조한 패각을 입자별로 구분한 후 관형진기(JEON사)에서 소성온도를 750℃ 선정하여 2 시간 동안 소성하였으며 지속적으로 N₂가스를 주입하여 환원분위기를 유지하였다. 또한, 패각의 담지화 전후의 표면을 비교·관찰하기 위하여 최초의 표본준비 상태인 원패각과 담지화 후의 패각을 건조하여 주사전자현미경(JEOL LTD, JSM-6700F)을 이용하여 20kV에서 500~5000배율로 촬영하였다. 편광을 이용한 유기 및 무기 성분의 얇게 가공된 시편의 광학적 성질의 관찰과 시료 특성 파악에 이용되는 편광광학현미경(Leica DM EP사)을 이용해 담지화 전후의 3D사진과 일반사진을 각각 400~1000배율로 관찰 하였다.

원패각의 기본적 물성 조사를 위한 패각내의 성분 중 C, H, O, N 등에 대한 분석은 일정량의 패각 중량을 기준으로 C, H, N, S Elemental Analyzer(CHNS-932)를 이용하여 그 함량을 조사하였다. 원패각의 기본적 물성 조사 중 중금속 및 기타 무기 원소의 함량분석은 패각의 정확한 양을 취하여 염산과 질산을 첨가한 후 가열 농축하여 유기물을 분리[8]하고, 이를 여과하여 여액을 원자흡광광도계(Varian, AAS-220)를 이용하여 분석하고 정량하였다. 그리고 패각의 담지가능 여부를 위한 패각의 표면적은 70~100mesh 크기의 패각분말을 이용해 담지화 전후의 두 가지 표본에 대해 측정하였다. 분석대상의 잔류수분을 제거하기 위해 100℃에서 1시간, 350℃에서 2시간가량 제거 후 질소와 헬륨 가스를 이용한 BET법(Varian, ASAP-2010)으로 측정하였다.

2.3. 패각의 담지 및 용출특성

패각에 생장조절 물질인 포리옥신을 담지시킨 후 담지화하였다. 패각을 이용한 생장조절물질의 담지화는 균일반응기(SSC-811A, National SS motor)를 이용하여 수행[9]하였다. 담지화에 이용된 천연고분자 물질인 rosin gum시약 일정량을 일정량의 용제에 용해시킨 후 패각과 혼합해 균일반응기로 교반하고 증류수와 rosin용액을 첨가하여 일정 시간동안 교반을 지속하였다. 이때 선택한 계면활성제를 0.5~1.5%를 첨가하였다. Gum-rosin 3.0g을 200.0mL의 디에틸

에테르에 용해시킨 후 5.0g의 패각과 혼합 분산되어 있는 증류수 용액에 일정량씩 적정하여 공존 시킨 후 균일반응기로 5000rpm에서 10분간 교반 후 증류수 200mL와 Gum-rosin용액 100mL를 첨가한 후 30분간 추가 교반하였다. 담지화한 표본을 층 분리하여 60℃ dry-oven에서 48 시간동안 건조하여 생성된 분말을 막자사발을 이용해 동일한 입자로 분쇄한 후 Jar-test로 용출실험을 실시하여 원자흡광광도계(Varian, AAS-220)로 분석하여 담지화 과정 전후의 칼슘용출 특성에 대해 고찰하였으며, SEM과 광학현미경을 이용하여 담지화 전후 표면 변화를 확인하였다. 또한 포리옥신의 용출경향을 측정하기 위하여 앞에서의 과정과 동일하게 담지화를 진행하였으며 단, 균일반응기를 이용해 교반하면서 0.1%(W/V)의 포리옥신용액 200mL를 첨가하여 2시간 동안 분산시켰다. 이후 흡광광도계(HP 2101PC, UV-VIS)을 이용한 생장조절물질의 용출특성을 규명하고자, 시간의 흐름에 따라 토양을 분취하여 작성된 검량선에 의해 실험 과정에서 포리옥신의 용출경향 [10,11]을 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 패각 성분조사

3.1.1. CHN분석 결과

패각의 물성을 알아보기 위한 조사 중 유기물에 관한 분석 결과에서 원패각의 경우 식물생장에 영양인자 중 하나인 칼슘 함유량이 높게 나타났다.

Table 1. Organic element investigation of oyster-shell.

element	C	H	N	S	O
Origin-oyster (%)	11.74	0.11	0.20	0.07	-
carbonation (%)	3.05	1.75	0.06	0.09	-
calcination (%)	11.24	0.09	0.08	0.02	-

Table 1은 원폐각, 탄산화, 소성에 의한 유기성분의 분석 결과이다. 폐각 중량 1.0g을 기준으로 유기성분을 측정된 결과, 탄소 11.74%, 수소 0.11%, 질소 0.20%, 황 0.07%로 나타났고, 산소 성분은 존재하지 않는 것으로 나타났으며, 기타 불용성분이나 무기 성분은 88.78%로 나타났다. 탄산화의 경우에는 탄소성분이 3.05%로 줄어들었음을 확인할 수 있었으며, 칼슘용출을 위해 소성 처리한 폐각의 경우는 원폐각과 비슷한 유기성분이었다.

3.1.2. 비표면적

Table 2는 원폐각, 탄산화, 소성에 따른 비표면적과 기공부피 및 기공면적을 측정된 결과이다. 폐각의 비표면적을 확인하기 위한 B.E.T 측정에서, 폐각의 비표면적은 약 3.0932~17.0627m²/g 내외로 나타났으며 원폐각, 소성 및 탄산화에서 비표면적은 오차범위로 본다면 그다지 큰 차이는 없다는 것을 확인할 수 있었다. 표에서 확인할 수 있듯이, B.E.T 측정 결과 비표면적과 기공면적이 존재하므로 목적성분의 담지가 가능할 것으로 판단하였다.

Table 2. B.E.T surface area of oyster-shell.

Section	B.E.T surface (m ² /g)	volume (cm ³ /g)	poresize (Å)
Origin-oyster	4.1875	0.009291	88.7473
carbonation	17.0627	0.046479	108.9599
calcination	3.0932	0.005083	65.7295

3.1.3 무기 성분 조사

Table 3은 폐각이 함유하고 있는 중금속 성분을 조사하기 위해 실험한 결과로서, 금속 성분의 분석결과는 칼슘이 38.09%(wt/v)였다. 이는 탄산칼슘으로 환산하면 약 95.3%에 달하는 수치이며, 기타 무기원소들이 미량 함유되어 있는 것으로 나타났다.

3.2. 용출 특성

3.2.1. 칼슘의 용출 특성

Fig. 2에서는 폐각이 함유하고 있는 칼슘성분

에 대한 용출특성을 규명하기 위한 실험결과를 나타낸 그림이다.

시간대별로 분취하여 분석한 결과, 약 4 hr내에 최대 약 450ppm(mg/L)의 칼슘이온이 용출되었다. 그러나 반응 초기에 대부분의 칼슘이 용출되어 나옴에 따라 적정농도의 지속적인 용출을 위한 방법의 필요성을 인지하게 되었다.

Table 3. Composition of metals in the oyster shells.

Inorganic element	Composition rate(%)
Ca	38.09
Zn	0.0029
Fe	0.0099
Mg	0.3428
Mn	0.0049
Al	0.2087
Na	0.79

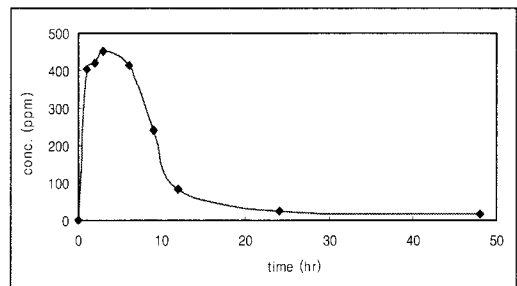


Fig. 2. Eruption tendency that calcium-ion of oyster shell.

3.2.2. 담지 물질의 용출 특성

담지화한 폐각의 칼슘 용출특성을 파악하기 위한 실험결과를 Table 4에 나타내었다.

초기시간으로부터 시간이 지남에 따라 용출된 칼슘의 농도를 비교해 보면 각각의 특징을 파악할 수 있다. 즉, 원폐각의 경우는 초기에 다량의 칼슘이 용출된 후 시간의 경과에 따라 급격히 농도가 떨어지며, 담지화 된 폐각은 원폐각에 비해 비교적 높은 지속성을 보이며 담지체(캡슐)의 갈라진 사이로 꾸준한 칼슘의 용출 경향을 보였다. 폐각에 포리옥신을 담지시킨 후 담지화한 실험군의 경우는 일반 담지화

Table 4. Solubility concentration of calcium ion on capsulated oyster.

(unit : mg/L)

section \ days	7	14	21	28	56	104
blank	10.65	37.05	38.85	34.25	30.45	28.15
origin-oyster	130.8	111.2	107.5	105.4	98.21	32.56
capsulated oyster	102.55	98.99	110.15	120.54	108.23	103.27
capsulated oyster+Polyoxin	94.4	109.21	111.25	114.32	113.25	115.31

패각보다도 높은 지속성을 보이며 최종 분취의 경우에도 계속해서 칼슘이 용출되는 것을 관찰할 수 있는데 이는 패각의 표면 공극에 담지된 폴리옥신의 영향인 것으로 판단된다. 따라서 목적성분을 담지 한 마이크로 담지화 패각은 지속성을 지니는 미소구 담지체로써의 역할을 할 수 있을 것으로 기대된다. Fig. 3은 Table 4의 결과를 그림으로 표현한 것이다.

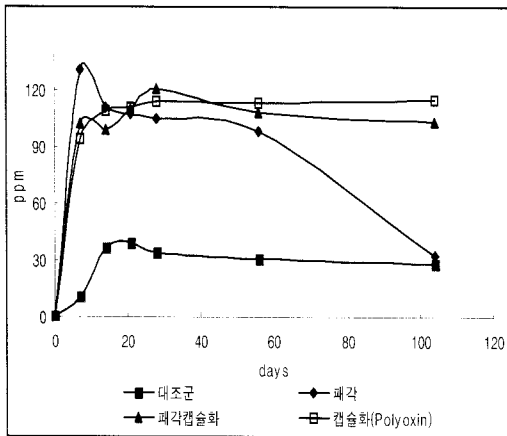


Fig. 3. Eruption concentration of calcium ion

Table 5에서는 용출된 칼슘이온에 의한 pH의 영향을 살펴보면 칼슘이온의 용출에 따른 알칼리도의 증가로 인해 높은 pH를 유지하는 경향을 관찰할 수 있다.

패각의 담지물질로는 농작물의 생리기능을 증진 및 억제하는 데 사용되는 생장조절제 등을 내부에 담지하여 지속성과 효과를 갖는 시너지 효과(synergy effect)를 목적으로 하였다. 또한 담지물질의 효과뿐만 아니라 패각 자체도 지속적으로 농작물과 토양에 공급됨으로서 토양의 산성화방지 및 개량과 농작물의 생육조절이 가능할 것으로 예상된다. 폴리옥신을 담지한 후 담지화 한 패각이 갖는 생장조절제(Polyoxin)의 용출특성을 규명하기 위한 실험결과는 Table 6과 Fig. 4에 정리하였다. 초기 시간부터 반응이 진행될수록 높은 농도는 아니지만, 지속적으로 용출되고 있음을 관찰할 수 있다.

담지시 이용된 폴리옥신 용액은 0.1%(W/V)의 수용액상에서 200mL를 첨가하였으므로, 측정결과와 비교해볼 때 약 30%이상의 회수율을 보이며 지속적으로 용출됨을 관찰할 수 있다. 그러므로 목적 성분을 패각에 담지하면 지속성과 기능성을 갖는 효과적인 기능성 담지체를 제조할 수 있을 것으로 판단된다.

Table 5. Effect for pH of calcium ion on capsulated oyster.

section \ days	0	7	14	21	28	56	104
blank	6.85	7.22	7.31	7.32	7.25	7.11	6.89
origin-oyster	6.85	7.95	8.25	8.45	7.43	7.21	7.01
capsulated oyster	6.85	7.85	8.13	8.34	8.41	8.43	8.36
capsulated oyster+Polyoxin	6.85	7.74	8.01	8.22	8.33	8.39	8.42

on capsulated oyster.

Table 6. Eruption concentration of polyoxin in capsulated oyster. (unit : mg/L)

section \ days	7	14	21	28	56	104
concentration	29.32	32.23	34.68	35.12	35.68	36.78

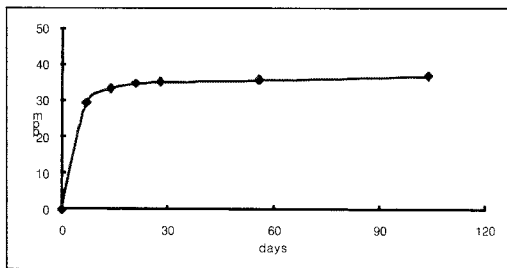
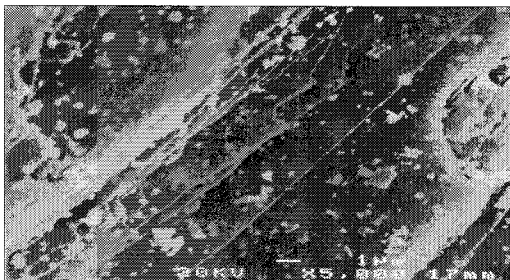


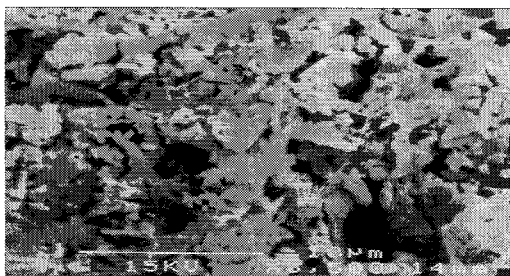
Fig. 4. Trend of Eruption concentration on polyoxin in capsulated oyster.

3.2.3. 표면 특성

담지화 진후의 패각의 표면 구조를 관찰하기 위한 주사전자현미경(SEM)의 사진 촬영 결과는 다음과 같다.



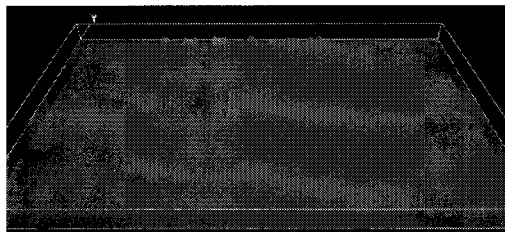
< Before >



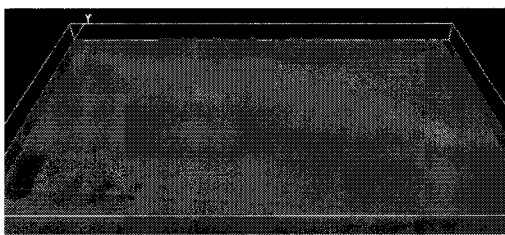
< After >

Fig. 5. SEM photomicrographs of oyster shell powder: magnification factor 5000.

Fig. 5의 이미지에서 관찰되듯 담지화 이전에는 평평한 침상의 구조를 이루고 있다. 그러나 담지화후에는 그 형태가 잘게 분쇄되며, 폴리머로 추정되는 작은 입자들이 패각 표면을 둘러싸고 있는 것을 확인할 수 있다. 동일한 목적으로 배율을 달리하여 촬영을 실시한 광학현미경의 관찰결과는 Fig. 6과 7에서 확인할 수 있다.



< Before >



< After >

Fig. 6. Optical-Analyzer 3D of oyster shell powder : magnification factor 400.

편광 광학 현미경으로 촬영한 Fig. 6과 7의 두 사진을 대조해 보면 사진에서의 색상들의 차이로 담지화 여부를 판가름 할 수 있다. 400 배율로 촬영한 3D 사진에서, 원패각의 경우는 편평한 분포를 나타내는 어두운 부분에 비해 굴곡이 심한 분포를 나타내는 다소 밝은 부분이 많이 관찰되며, 담지화 후의 사진은 굴곡이 심한 다소 밝은 부분보다 대부분 편평한 어두운 부분이 관찰된다. 이는 담지화 과정을 통해 패각의 입자크기가 균일화 되었고 미세한 조개 짐 현상을 보이며 폴리머에 의해 코팅되었음을

입증할 수 있다.

1000배율로 촬영한 사진에서는 원패각의 검고 어두운 부분에 비해 담지화 패각의 맑고 투명한 부분이 관찰된다. 이때의 색의 차이는 코팅의 유무와 관계가 있으며, 또한 담지화시 코팅으로 인한 반사각의 차이로 인한 것이다. 따라서 담지화를 통해 패각이 폴리머들에 의해 코팅되어 있음을 의미한다. 생장조절제인 포리옥신을 담지 시킨 뒤 마이크로 담지화 공정을 실시한 후 주사전자현미경(SEM)의 사진 촬영 결과는 Fig. 8에 나타나 있다. Fig. 8에서는 5000배율로 조사한 것으로, 포리옥신을 담지 한 패각이 담지체화 되어있음을 확인할 수 있었다.

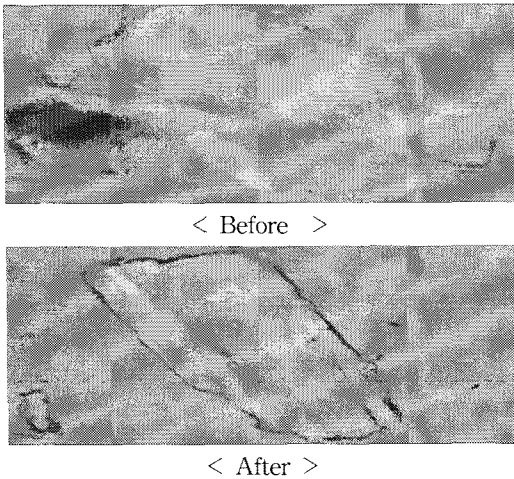


Fig. 7. Optical-Analyzer of oyster shell powder : magnification factor 1000.

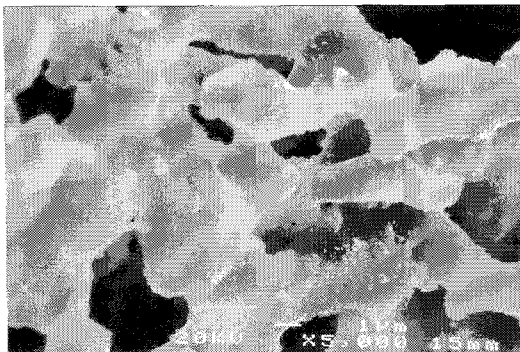


Fig. 8. SEM photomicrographs of capsulated oyster(add polyoxin) : magnification factor 5000.

4. 결론

패각의 물리화학적 특성을 조사하고 토양에서 잔류 지속성 효과를 나타낼 수 있도록 패각을 미세코팅 하여 이를 이용한 기능성 농약을 개발함으로써 여러 환경문제를 유발하는 굴 패각을 친환경적인 기능성 담체로의 적용 가능성을 연구하였다. 본 연구에서 수행한 패각의 성분조사와 담지화 전후의 SEM 및 O. A 촬영 결과에서 표면비교 및 임상실험의 결과에서 관찰한 바, 패각에 유용한 목적 성분을 담지 시킨 후 담지화 공정을 거친다면 현재 패각으로 인한 문제점들을 개선함과 동시에 효과적인 기능성 담지체로의 개발을 이룸으로써 긍정적인 파급효과를 기대할 수 있을 것으로 생각된다.

1. 패각의 성분 조사결과 무기성분의 분석결과는 칼슘이 38.09%(wt/v)였다. 이는 탄산칼슘으로 환산하면 95.3%로 다량의 칼슘을 함유하고 있는 것으로 볼 때 해양 생태계 및 수산업에서 폐기물 처리에 곤란을 겪고 있는 패각에 대한 재활용의 효율성 및 필요성을 확인할 수 있었다.
2. 패각의 비표면적 분석(3.0932 ~ 17.0627m²/g)결과, 목적 성분을 담지 시킬 수 있을 정도의 공극이 관찰되었으므로 패각표면에 유효성분의 담지가 가능할 것으로 판단된다.
3. 패각에 포리옥신을 담지 시킨 후 담지화하여 진행한 칼슘 및 포리옥신의 용출 실험에서 확인할 수 있듯이, 담지화 공정을 거친다면 목적 성분 및 패각이 함유한 칼슘 용출에 최장 90일 이상의 지속성을 부여할 수 있을 것이며, 캡슐의 두께 및 코팅제를 조절한다면 용출 속도를 조정할 수 있을 것으로 판단된다.

감사의 글

이 논문은 2009학년도 대전대학교 학술연구비 지원에 의한 것으로 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. S. S. Park, J. H. Kim, and H. C. Lee,

- Study on the Preparation of Calcium Carbonate from the Waste Solution of Industry, *J. Kor Sol Wastes Eng Soc.*, 2, 199 (2005).
2. C. F. Lin and H. C. Hsi, Resource recovery of waste fly ash : synthesis of zeolite-like materials, *Environ. Sci Technol.*, 29(4), 1109 (2001).
 3. K. Y. Choi, K. S. Min, I. H. Park, K. S. Kim and T. H. Chang, Microencapsulation of Pesticides by Interfacial Polymerization 1. Polyurethane Microcapsules Containing Oil-Soluble Drug, *Polymer.*, 14, 392 (2000).
 4. B. E. Reed, Identification of removal mechanism for lead in granular activated carbon columns, *Separation Sci and Technol.*, 29(1), 1529 (2004).
 5. W. W. James and R. Rustum, Controlled nucleation and Crystal Growth of Various CaCO_3 phases by the Silica Gel Technique, *American Mineralogist.*, 59, 947 (2004).
 6. S. R. Cline and B. E. Reed, Lead removal from soils via bench-scale soil washing techniques, *J. Environ. Eng.*, 121(10), 700 (2005).
 7. K. Kanichi and S. Sumio, Formation of CaCO_3 Polymorphs, *Gypsum and Lime.*, 163, 243 (1999).
 8. R. L. David and H. P. R. Frederikse, Properties of the elements and Inorganic compounds, Handbook of chemistry and physics, 74th ed., Boca Raton, Florida, 48 (1990).
 9. D. B. Lee, K. H. Kwon, W. S. Cha, J. W. Na., "Chitosan Microsphere Preparation" *J. Chitin Chitosan*, 4(2), 288 (2000).
 10. K. Y. Kim, J. K. Kwon, Y. K. Sung., Release of Cytarabine from Biodegradable Poly(benzyl glutamate)/ Poly(ethylene oxide)/ Poly(benzyl glutamate) Block Copolymer Microsphere, *J. Macromol. Sci.-Rev. Macromol. Chem. Phys.*, 15(1) 33 (2001).
 11. A. C. Tanquary, R. E. Lacey, Controlled Release of Biologically Active Agents, Plenum press, 234 (1994).