Journal of Korean Society on Water Quality, Vol. 21, No. 6, pp.564-568 (2005)

단보

O_3에 의한 아조염료 Acid Red 27의 산화분해시 구조 변화에 관한 연구

백미화 · 김동수†

이화여자대학교 환경학과

Studies on the Oxidative Structural Change of Azo Dye Acid Red 27 by Ozone

Mi-Hwa Baek · Dong-Su Kim†

Department of Environmental Science and Engineering, Ewha Womans University

(Received 8 August 2005, Accepted 1 September 2005)

Abstract

The structural change of azo dye (Acid Red 27) by oxidation with ozone has been investigated using FT-IR and ^{1}H NMR. The solution pH was observed to decrease during oxidation reaction, which was considered to be due to the generation of several organic and inorganic acids as the result of the decomposition of azo compound. The FT-IR analysis showed that changes of specific absorption bands of Acid Red 27 were observed after ozonation. When azo dye was oxidized by ozone, several new peaks were shown to appear by ^{1}H NMR analysis and the peaks were generally shifted to the direction of up field. This was presumably due to the breakage of benzene ring contained in the molecular structure of Acid Red 27 by the oxidation and the shape of peaks was shown to change according to the reaction time.

keywords : Azo dye, Ozone, Oxidative decomposition, FT-IR, ^{1}H NMR

1. 서 론

식품산업에서 color는 아주 중요하기에, color를 내기 위해 여러 가지 합성 착색료를 이용하고 있다. Amaranth (Acid Red 27)은 1878년 Baum에 의해 발견된 모노아조염료로 적갈색을 띄며 물에 용해되면 보라빛을 나타내며, 과자류, 음료, 포도주 등 식품산업에서 착색료로 이용되고 있다. 1970년 Acid Red 27은 발암성이 있다는 연구결과가 발표되어 현재 미국에서는 안정성을 확인할 수 없다는 이유로 사용을 금지하고 있으나, World Health Organization (WHO)와 Food and Agricultural Organization (FAO)는 발암성 물질로 분류하고 있지 않다. 따라서 미국, 태국 등의 일부 국가를 제외하고는 캐나다, 일본, 유럽연합 등 전세계 대부분의 국가에서 amaranth의 사용이 허용되어 있다(Perez-Urguiza et al., 2000). 최근 우리나라에서는 타르계색소인 Acid Red 27의 사용에 대해 논란의 여지가 되고 있다.

식품산업에서는 Acid Red 27뿐 아니라 색깔을 띄는 여러 가지 염료를 사용하게 되는데, 이로부터 방출되는 염색폐수는 높은 색도를 가지고 있어 미관상 좋지 않을 뿐 아니라 부영양화 등 수중생태계를 파괴시키거나 수질을 악화시켜 심각한 환경오염을 유발할 수 있으므로 처리방법이 매우 중요하다. 염료를 포함한 폐수에 함유되어 있는 유기 오염물질을 제거하기 위해 흡착, 미생물을 이용한 생물학적 방법, 화학적 방법 등이 이용되고 있다. 그러나 염색폐수에는 다양하게 치환된 방향족 고리를 가지는 복잡한 유기 화합물이 내포되어 있어 이 방법으로는 난분해성 유기물들을 완전히 처리할 수 없고, 많은 양의 슬러지와 고체 폐기물을 발생하여 처리비용이 많이 소요된다(Karkmaz et al., 2004; Zhao et al., 2004).

최근 수처리 및 폐수처리 분야에서 널리 사용되고 있는 오존은 이러한 문제점을 보완할 수 있다. 오존은 강력한 산화력을 가지고 있어 물속의 착색물질을 산화시켜 탈색하므로 색도제거에 효율적이며 방향족 물질들을 쉽게 공격하여 저분자화 할 수 있다. 또한 오존은 자기분해하여 산소로 되돌아가기 때문에 다른 화학약품들과는 달리 유해한 잔류물질을 남기지 않는다는 장점이 있고(조 등, 1995), 공기 중의 산소를 이용하여 경제적으로 오존을 생산하는 방법이 개발됨에 따라 오존을 이용한 폐수처리공정이 활발하게 연구되고 있다(김 등, 2004). 이 등(1996)은 염색업체에서 많이 사용되고 있는 염료를 선정하여 오존으로 처리하여 색소물질의 탈색과 유해물질의 분해에 필요한 조건을 알아내기 위한 연구를 하여 보고한 바 있고, Koch 등(2002)은 아조염료(Reactive Yellow 84)를 오존으로 처리하여 얻은 반응물을 분석한 결과를 보고하였다. 아조염료인 Cationic Red X-GRL을 오존으로 반응시키고, 이 과정의 반응 메카니즘을 규명한 연구가 보고 되어있다(Zhao et al., 2004). 또한 미생물에 의해 분해되지 않는 8종류의 상업용

† To whom correspondence should be addressed.
dongsu@ewha.ac.kr

아조염료를 O_3과 UV/O_3공정을 이용하여 연구한 결과가 보고된 바 있다(Shu et al., 1995). 오존의 산화반응은 오존분자와 유기물과의 직접반응과 오존 분해로부터 생성된 OH 라디칼의 간접반응에 의한 두 가지 경로에 의해 수중의 유기물과 반응하는 것으로 알려져 있으며 두 반응 경로는 동시에 오존화과정에 기여한다. 유기물과 오존과의 직접산화는 선택적이며 반응속도가 느린 반면 직접반응은 비선택적이며 반응이 빠르게 진행한다고 보고 되어있다(Zhao et al., 2004). 오존은 방향족 고리의 이중결합과 빠르게 반응하여 불완전한 ozonide 화합물을 거쳐 aldehyde, 유기산 등의 작은 분자로 분해된다고 알려져 있다. 또한 아조염료를 오존을 이용하여 반응시킬 경우 -N=N- 결합에 대한 오존의 반응성은 >C=C< 혹은 >C=N-결합에 비해 낮기 때문에 오존은 아조염료의 hydrazone체를 공격하여 diazonium 이온과 ketone으로 변화하는 반응 기구가 알려져 있다고 보고 되어 있다(김 등, 1996). 그러나 오존에 의한 아조염료의 분해과정에서 일어나는 반응 중간체 및 구조 추정 및 확인에 대한 연구는 미흡한 실정이므로 이에 대한 연구의 필요성이 있다.

본 연구에서는 상업용 염료로 많이 사용되고 있는 아조염료의 일종인 Acid Red 27를 선택하여 강력한 산화력을 가지는 오존으로 반응시켜 아조염료의 탈색정도를 알아보고, UV-vis, FT-IR 그리고 ^{1}H NMR 분석을 통하여 오존산화분해 전후의 구조변화를 검토하였다.

2. 재료 및 방법

본 연구에서 이용한 아조염료는 Fisher Scientific Co.에서 구입한 amaranth(Acid Red 27)를 전처리를 하지 않고 사용하였으며, 3차 증류수를 이용하여 10 mM stock solution을 미리 제조하였다. 아조염료의 stock solution은 빛에 의한 분해를 방지하기 위해 어두운 곳에 냉장 보관하여 사용하였다. Table 1은 사용한 아조염료의 특성을 정리하여 나타낸 것이다.

오존의 발생은 공기 중의 O_2를 원료로 하여 방전식으로 구성된 오존발생기 (Ozonia Co., LAB2B)를 이용하였다. Flow meter를 이용하여 산소 유량을 6 L/min로 고정시키고 가변 토출 조절기를 사용하여 전압을 변화시켜 오존 발생량을 0.80 mg/hr로 하였다.

반응기는 pyrex 재질의 flask를 사용하였고 반응용액을 500 mL로 하였으며, 오존의 투입을 균일하게 하기 위해

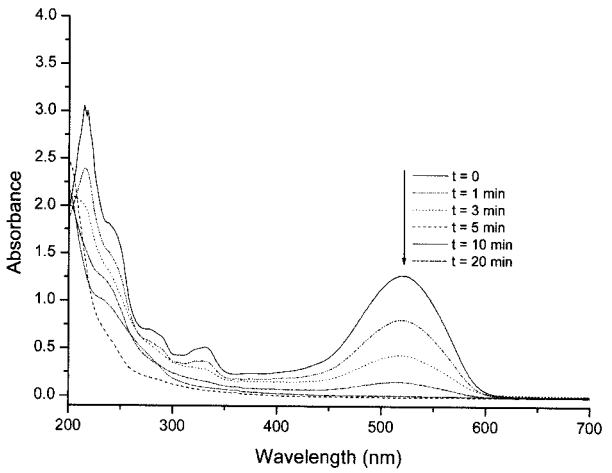


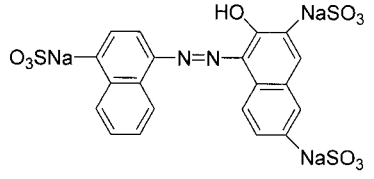
Fig. 1. UV-vis spectra of Acid Red 27 according to the oxidation time by ozone. The initial dye concentration was 0.07 mM and ozone flow rate was 0.80 mg/hr.

diffuser로 미세화시켜 공급하였다. 반응기내의 Acid Red 27의 초기농도는 0.07 mM로 하고, 25°C에서 반응시켜 일정한 시간 간격으로 시료를 20 mL씩 채취하였다. 반응 중 pH변화를 알아보기 위해 pH meter (Orion Co., 710A)를 이용하여 채취한 시료의 pH를 측정하였고, UV-vis spectrophotometer (HP 8452)를 사용하여 UV-vis spectra (Fig. 1)를 얻어 Acid Red 27의 최대 흡광 파장을 파악하였다.

아조염료의 산화분해 전후의 구조변화를 관찰하기 위해 FT-IR과 ^{1}H NMR을 측정하였다. Ge crystal로 background를 설정하고, Ge crystal에 시료 용액을 소량 떨어뜨려 완전히 건조한 후 FT-IR spectroscopy (Jasco, 300E)를 이용하여 4 cm^{-1} resoution으로 1000-1800 cm^{-1} 영역에서 측정하였다. 시료를 NMR spectrometer로 분석하기 위해 50 mL deuterium oxide에 28.2 mg Acid Red 27를 녹여 오존으로 반응시킨 후 일정한 시간 간격으로 시료를 1 mL씩 채취하여 NMR spectrometer (Bruker, 250MHz)로 측정하여 ^{1}H NMR spectrum을 얻었다. 오존으로 반응시키기 전 Acid Red 27의 ^{1}H NMR spectrum은 다음과 같이 분석하였다.

^{1}H NMR (D_2O) = 8.14-7.97 (m, 4H), 7.82 (d, J = 7.5 Hz, ^{1}H), 7.72 (d, J = 7.5 Hz, ^{1}H), 7.59 (s, ^{1}H), 7.38 (s, ^{1}H), 7.22 (s, 2H)

Table 1. The characteristics of azo dye studied in this work

Chemical structure	Azo dye	Formula	MW	Dye content(%)
	C.I. Acid Red 27	$C_{20}H_{11}N_2Na_3O_{10}S_3$	604.49	85

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 오존에 의한 아조염료의 분해반응에 대한 UV-Vis 스펙트럼으로, 반응시간이 증가함에 따라 스펙트럼이 서서히 감소함을 보였다. 반응개시 20분 이내에 반응이 종결되었으며 염료의 색도가 제거되어 무색으로 변하였다.

Acid Red 27의 최대 흡광 파장인 523 nm에서 측정한 absorbance값을 반응시간에 따라 나타낸 것은 Fig. 2와 같다. 반응개시 후 아조염료의 색도제거율을 보면 5분이 경과되었을 때 73%였고, 20분이 경과되었을 때는 98% 색도가 제거되었다. 아조염료는 -N=N- bond와 함께 conjugation bond를 가지기 때문에 색깔을 띄게 된다. 따라서 본 반응에서 색도가 완전히 제거되었다는 것은 -N=N- bond가 분해 되어 conjugation bond가 깨졌기 때문이라는 것을 의미한다.

오존에 의한 산화반응 중 pH 변화를 알아보기 위해 pH를 측정해 본 결과 반응이 진행될수록 pH가 6.7에서 4.2로 감소함을 보였다. 이와 유사한 결과는 다른 연구자들에 의해서도 보고 되었으며(Zhao et al., 2004; Shu et al., 2005; Koch et al., 2002), 이러한 결과의 원인은 Acid Red 27이 오존에 의해 분해 되면서 benzene ring에 있는 sulfate salt group과 -N=N- bond가 분해 되어 수소이온과 결합하여 여러 가지 저분자 유기산 및 무기산이 생성되어 산도가 증가하였기 때문이라 판단되었다.

오존에 의해 분해된 Acid Red 27의 구조변화를 알아보기 위해 FT-IR과 ^{1}H NMR을 측정하였다. Fig. 3은 Ge crystal을 이용하여 오존으로 반응시키기 전의 아조염료용액 (a)과 15분간 오존으로 반응시킨 염료용액 (b)을 FT-IR로 측정하여 얻은 스펙트럼으로, 1000-1800 cm^{-1} 영역에서 여러 가지 band가 나타났다. 기존에 알려져 있는 연구결과를 참고하여 FT-IR을 assign 하였다(Karkmaz et al., 2004). Fig. 3의 (a)를 보면 1180, 1160 cm^{-1}은 SO_3Na group에서 asymmetric stretching vibration에 의한 흡수대이고, 1020 cm^{-1}은 benzene mode와 *vs*(SO_3)의 coupling에 의한 흡수가 일어난 곳이다. 1340 cm^{-1}은 O-H bending vibration 또는 SO_2-O fingerprint에 대한 흡수 봉우리이며, 1490 cm^{-1}은 -N=N- bond, 1370 cm^{-1}은 아조 bond와 aromatic ring의 진동에 의한 흡수가 일어난 곳이다. 1280 cm^{-1}은 C-N bond 그리고 1460, 1520, 1550, 1620 cm^{-1}의 강한 흡수대는 C=C aromatic의 흡수가 일어난 영역이라고 조사되었다. 반응완결 후 FT-IR 스펙트럼인 Fig. 3의 (b)를 살펴보면 몇 개의 흡수 세기가 상당히 감소함을 보였다. Aromatic ring의 SO_3Na group과 C-N bond의 흡수대라고 생각되는 1180, 1160, 1020 cm^{-1}와 1280 cm^{-1}의 흡수 세기가 크게 감소하

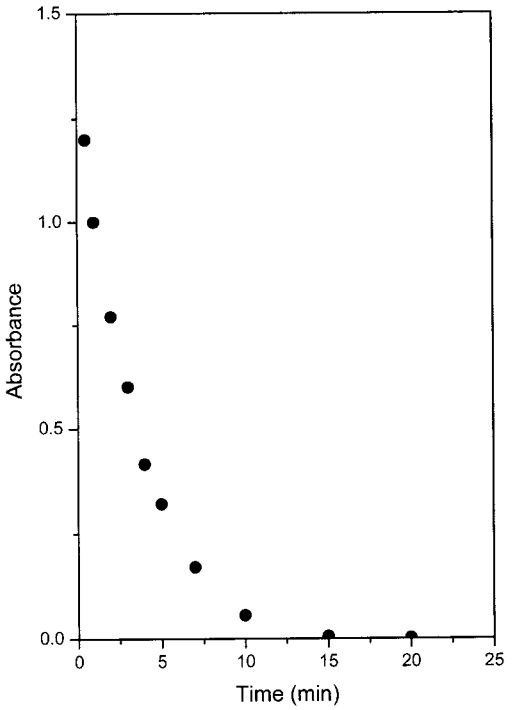


Fig. 2. Variations of the absorbance of Acid Red 27 with the oxidation time by ozone. The initial dye concentration was 0.07 mM and ozone flow rate was 0.80 mg/hr.

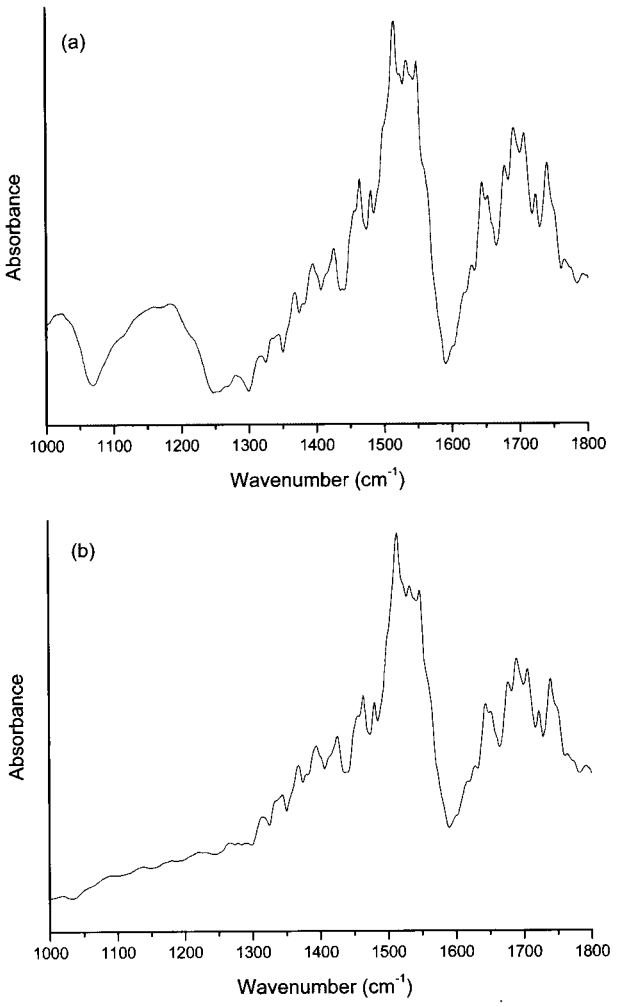


Fig. 3. FT-IR spectra of Acid Red 27 (a) and after the disappearance of color (b). The initial dye concentration was 0.07 mM and ozone flow rate was 0.80 mg/hr.

였고, C=C aromatic의 흡수대 중 1550 cm^{-1} 영역의 흡수대가 조금 감소함을 보였다. 따라서 Acid Red 27 구조내의 benzene ring의 일부가 분해 되었고, benzene ring에 있는 sulfate salt group이 분해 되었으며, -N=N- bond 옆에 있는 C-N bond가 분해 되었다고 판단되었다.

Fig. 4는 deuterium oxide에 녹인 Acid Red 27 용액과 오존으로 반응시킨 후 2시간, 4시간, 6시간, 8시간에 채취한 시료 용액의 ^{1}H NMR 스펙트럼을 나타낸 것이다. 그래프에서 보이는 바와 같이 오존으로 반응시키기 전 Acid Red 27 구조내의 benzene ring에 있는 10개의 H peak는 7-8 ppm에서 나타났으며, 이에 대한 상세한 분석은 실험편에 제시하였다. 오존에 의한 산화반응이 경과함에 따라 이들의 peak는 뚜렷하지 않고 복잡하게 나타났으며, 6.16 ppm에서 새로운 peak가 나타났고, peak가 전체적으로 upfield 쪽으로 shift 되었다. Aromatic ring이 있으면 electron density가 증가하여 peak가 downfield에서 나오나, aromatic ring이 breakage되면 electron density가 감소하게 되어 peak가 upfiled로 shift 하게 된다. 따라서 본 연구에서 Acid Red 27가 오존에 의해 분해 되어 benzene ring의 일부가 breakage되어 peak가 upfiled쪽으로 shift 되었다고 판단되며, 6.16 ppm에서 나온 peak는 benzene ring의 일부가 분해 되어 C=C의 double bond에 있는 H의 peak라고 생각된다. 따라서 FT-IR과 ^{1}H NMR 스펙트럼으로부터 오존에 의한 Acid Red 27의 분해반응에 대한 구조변화는 Fig. 5에서 보는 바와 같을 것이라고 판단되었다.

4. 결 론

오존으로 아조염료 Acid Red 27 용액을 처리하였을 때의 탈색정도 및 산화분해 전후의 반응구조 변화를 알아보았다.

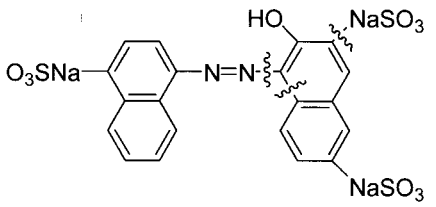


Fig. 5. Suggested breakage of bonds in Acid Red 27 by oxidation with ozone.

오존주입량이 0.80 mg/hr, 아조염료용액의 농도가 0.07 mM이었을 때 처리시간 20분 이내에 무색으로 탈색되었고, 산화반응 동안 아조염료용액의 pH가 감소함을 보였다. 산화분해 전후의 아조염료용액을 FT-IR과 ^{1}H NMR으로 분석해 본 결과 오존산화반응에 의해 Acid Red 27의 구조변화가 일어남을 관찰하였다. 오존산화반응 후 FT-IR 스펙트럼에서 aromatic ring에 있는 SO_3Na group과 C-N bond의 흡수대가 감소함을 보였고, ^{1}H NMR 스펙트럼에서는 peak가 전체적으로 upfield쪽으로 shift되었으며 새로운 peak의 생성을 관찰하였다. 이로부터 오존에 의해 분해된 Acid Red 27의 구조를 예측할 수 있었다.

참고문헌

김삼수, 허반우, 한명호, 윤종호, 조환, 김동권, Ozone 산화처리에 의한 분산염료의 분해성 및 최적처리조건에 관한 연구, *한국염색가공학회지*, **8**, pp. 43-55 (1996).

박아영, 조성훈, 정광덕, 김동수, 오존 산화에 의한 폐수함유 4-클로로페놀 및 휴믹산의 분해 반응과 전이금속성 이온의 영향, *한국폐기물학회지*, **21**, pp. 634-645 (2004).

이수경, 조환, 김삼수, 정희천, Ozone을 이용한 염료용액의 탈색 처리, *한국염색가공학회지*, **8**, pp. 17-24 (1996).

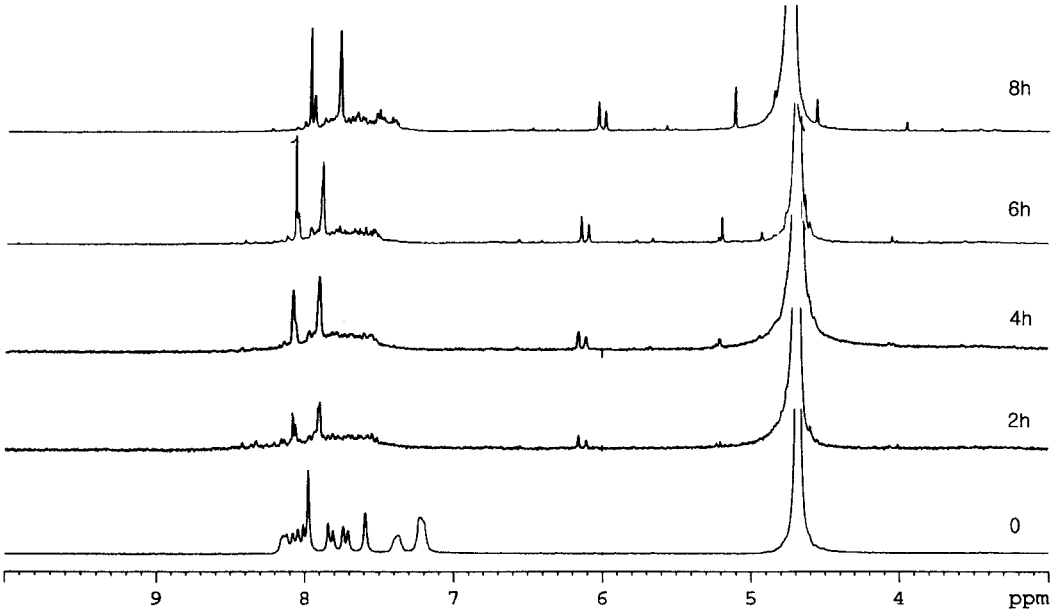


Fig. 4. ^{1}H NMR spectra of Acid Red 27 according to reaction time. The initial dye concentration was 0.07 mM and ozone flow rate was 0.80 mg/hr.

조환, 우현석, 정희천, Ozone을 이용한 성의 표백과 탈색성에 관한 연구, *한국염색가공학회지*, **7**, pp. 32-42 (1995).

Karkmaz, M., Puzenat, E., Guillard, C. and Herrmann, J. M., Photocatalytic Degradation of the Alimentary Azo Dye Amaranth Mineralization of the Azo Group to Nitrogen, *Applied Catalysis B: Environmental*, **51**, pp. 183-194 (2004).

Koch, M., Yediler, A., Lienert, D., Insel, G. and Kettrup, A., Ozonation of Hydrolyzed Azo Dye Reactive Yellow 84(CI), *Chemosphere*, **46**, pp. 109-113 (2002).

Perez-Urquiza, M. and Beltran, J. L., Determination of Dyes in Foodstuffs by Capillary Zone Electrophoresis, *J. Chromatogr. A*, **898**, pp. 271-275 (2000).

Shu, H. Y. and Chang, M. C., Decolorization Effects of Six Azo Dyes by O_3, UV/O_3 and UV/H_2O_2 Processes, *Dyes and Pigments*, **65**, pp. 25-31 (2005).

Shu, H. Y. and Huang C. R., Degradation of Commercial Azo Dyes in Water using Ozonation and UV Enhanced Ozonation Process, *Chemosphere*, **31**, pp. 3813-3825 (1995).

Zhao, W., Shi, H. and Wang, D., Ozonation of Catonic Red X-GRL in Aqueous Solution: Degradation and Mechanism, *Chemosphere*, **57**, pp. 1189-1199 (2004).